



**Marta da Silva
Albuquerque**

**Análise da série temporal dos dados de Monitorização
da Qualidade do Ar da LIPOR II: PCDD/F, PAH e metais**



**Marta da Silva
Albuquerque**

**Análise da série temporal dos dados de Monitorização
da Qualidade do Ar da Lipor II: PCDD/F, PAH e metais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sobre orientação científica do Professor Doutor Carlos Borrego, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e sobre coorientação científica do Doutor Miguel Coutinho, Secretário-geral do Instituto do Ambiente e Desenvolvimento (IDAD).

«In the words of Carl Sagan, "The Earth is a very small stage in a vast cosmic arena." But to us, it's everything. The place where we live, love, work and play. The place where we are born and where we die. From space, Earth is big, blue and beautiful, fragile and inspiring. It's the only planet we've ever been to, and the only home we've ever known.»

NASA, 2015

o júri

Presidente

Professora Doutora Maria Teresa Fidélis Da Silva

Professora Auxiliar, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutora Sofia Isabel Vieira de Sousa.

Investigadora de Pós Doutoramento, Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia

Professor Doutor Carlos Alberto Diogo Soares Borrego,

Professor Catedrático, Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Este trabalho marca o final de uma etapa muito importante e gratificante da minha vida. Faz parte de uma trajetória permeada por muito trabalho, inúmeros desafios, incertezas, surpresas, decepções, alegrias e vitórias. Trilhar este caminho só foi possível com a mobilização de uma grande energia, vontade e persistência.

Por isso, gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma decisiva para a sua concretização, pelas suas contribuições críticas, que me ajudaram a enriquecer todo o processo de construção do conhecimento.

Agradeço ao Professor Doutor Carlos Borrego e ao Doutor Miguel Coutinho pelo saber transmitido, pela elevada competência na orientação e confiança depositada, pelo apoio e encorajamento incondicional que ajudou a tornar este trabalho uma válida e agradável experiência de aprendizagem.

Ao IDAD, que me proporcionou esta experiência desenvolvendo o meu conhecimento e a toda a sua equipa estou grata pela forma como me acolheram e me permitiram concretizar este projeto.

Um agradecimento especial aos meus pais e irmã pelo apoio inesgotável, carinho, motivação e força.

A todos os meus amigos e em especial à Melissa, companheira destas lides, um grande obrigada pelos valiosos comentários, pela troca de saberes, pelo apoio e paciência nos momentos difíceis, pelos momentos de descontração e alegria.

Agradeço a Deus por me amparar em todos os momentos e me dar força interior para superar as dificuldades.

palavras-chave

Qualidade do Ar, Monitorização, Dioxinas e Furanos, Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, Metais.

Resumo

O ar é, em geral, o primeiro compartimento ambiental a receber as emissões de poluentes. Este aspeto alerta para a importância da implementação de estratégias ambientais eficazes no combate à poluição atmosférica, as quais só são possíveis, através da avaliação constante da qualidade do ar ambiente. A monitorização da qualidade do ar desempenha um papel extremamente importante na preservação e gestão do recurso ar, permitindo conhecer o nível de poluição atmosférica que ocorre num determinado local e/ou região, e fornecendo pistas importantes para a identificação de fontes de poluição atmosférica.

O conjunto de medições que têm vindo a ser efetuadas desde 1998, no âmbito do Programa de Monitorização Ambiental da Central de Incineração LIPOR II, tem vindo a permitir obter informação, na região do Porto, sobre níveis ambientais de vários poluentes tradicionalmente monitorizados, tal como CO, NO_x, SO_x e Partículas, bem como de outros compostos de medição e análise ainda pouco frequentes no país, nomeadamente as dioxinas e furanos (PCDD/F), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e metais.

O objetivo deste trabalho, que teve lugar no Instituto do Ambiente e Desenvolvimento – IDAD em formato de estágio, foi a análise histórica da longa série de dados de qualidade do ar da região envolvente da LIPOR II, no que diz respeito às PCDD/F, PAH e metais. O trabalho desenvolvido envolveu a revisão da literatura da especialidade para fundamentação teórica; o tratamento e análise estatística dos dados de qualidade do ar da LIPOR II; a análise da tendência evolutiva e das variações sazonais das concentrações de ar ambiente; a comparação dos resultados obtidos dos dados de qualidade do ar com valores legislados e valores de referência encontrados na literatura; a identificação de possíveis fontes de emissão dos poluentes analisados.

Com a realização deste trabalho foi possível aferir sobre o panorama histórico da qualidade do ar na região envolvente da LIPOR II, através da análise dos níveis de poluentes atmosféricos monitorizados. No geral, observou-se uma melhoria da qualidade do ar da região de estudo, sendo que a tendência dos níveis dos poluentes estudados traduzem a crescente preocupação em termos de poluição atmosférica e a aplicação de mecanismos de controlo cada vez mais eficazes. Tendo em conta a metodologia seguida e os resultados obtidos, foi possível contribuir para um conhecimento científico mais aprofundado sobre o comportamento dos poluentes atmosféricos considerados.

Keywords

Air Quality, Monitoring, Dioxins and Furans, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Metals.

abstract

The ambient air is, generally, the first environmental compartment to receive emissions from pollutants. This aspect draws attention to the importance of implementing effective environmental strategies for combating air pollution, this is only possible through constant assessment of ambient air quality. Air quality monitoring plays an extremely important role in the preservation and management of the air resource and allows the identification of the air pollution level that occurs in a particular location and/or region, providing important clues for identifying sources of air pollution.

The set of measurements carried out within the framework of the Incineration Center LIPOR II's environmental monitoring program, which began in 1998, allowed obtaining environmental levels of various pollutants in Portugal that are traditionally monitored, such as CO, NO_x, SO_x and particulate matter, as well as other measurement compounds and analysis that are still infrequent in the country, in particular the dioxins and furans (PCDD/F), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and metals.

The objective of this dissertation, which took place at the Institute of environment and development-IDAD, shaped as an internship, was the temporal analysis of air quality data on the LIPOR II's surrounding region, concerning PCDD/F, PAH and metals. The research work involved the review of specialized literature; processing and statistical analysis of air quality data; analysis of the evolutionary trend and seasonal variations of ambient air concentrations; comparison of the results obtained for the air quality data with legislated values and benchmarks found in literature; identification of possible emission sources.

With the completion of this dissertation it was possible to assess an historical overview of air quality in the surrounding region of LIPOR II. It was possible to know the atmospheric pollutant levels monitored over a long period of time. Overall, there was an improvement of air quality in the region, and the trend in levels of pollutants studied reflect the growing concern in terms of air pollution and the implementation of control mechanisms increasingly more effective. Taking into account the methodology followed, it is clear that through the work done, it was possible to contribute to the in-depth knowledge about the behavior of atmospheric pollutants.

Lista de Artigos em Revistas Científicas Internacionais

M. Coutinho, M. Albuquerque, A. Silva, J. Rodrigues, C. Borrego., *“Long-time monitoring of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans over a decade in the ambient air of Porto, Portugal”*, Chemosphere, 2015, submetido.

ÍNDICE

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	V
Lista de Símbolos e Abreviaturas	vii
Capítulo I. Enquadramento do trabalho	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos e metodologia	2
1.3. Justificação do trabalho	3
1.4. Organização da dissertação	5
Capítulo II. Enquadramento ao caso de estudo	7
2.1. Apresentação da LIPOR II	7
2.2. História do Programa de Monitorização Externa (PMExt) da LIPOR II	8
2.3. Caracterização da região de estudo: fontes de emissão e qualidade do ar	13
2.3.1. Principais fontes de emissões atmosféricas existentes na zona em estudo	14
2.3.2. Qualidade do ar da região: monitorização em contínuo.....	15
Capítulo III. Dioxinas e Furanos (PCDD/F)	19
3.1. Enquadramento teórico	19
3.1.1. Fontes de emissão.....	21
3.1.2. Exposição	22
3.1.3. Efeitos na saúde	22
3.1.4. Toxicidade	23
3.1.5. Níveis de PCDD/F no ar ambiente	24
3.2. Monitorização de PCDD/F no ar ambiente no âmbito do PMExt.....	25
3.3. Análise de resultados	26
3.3.1. Tendência evolutiva das concentrações de PCDD/F	27
3.3.2. Variações sazonais	29
3.3.3. Perfis de homólogos e congéneres	31
3.3.4. Identificação de fontes de emissão.....	34
Capítulo IV. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH)	37
4.1. Enquadramento teórico	37
4.1.1. Fontes de emissão.....	39
4.1.2. Exposição	42
4.1.3. Efeitos na saúde	43
4.1.4. Toxicidade	43
4.1.5. Níveis de PAH no ar ambiente.....	44
4.2. Monitorização de PAH no ar ambiente no âmbito do PMExt	45
4.3. Análise de resultados	46
4.3.1. Tendência evolutiva das concentrações de PAH	47
4.3.2. Variações sazonais	51
4.3.3. Perfis de PAH.....	54
4.3.4. Potencial carcinogénico	56
4.3.5. Correlação entre os PAH	58
4.3.6. Identificação de fontes de emissão: Rácios entre PAH	59
Capítulo V. Metais	63
5.1. Enquadramento teórico	63
5.1.1. Fontes de emissão.....	64
5.1.2. Exposição	66
5.1.3. Efeitos na saúde	67
5.1.4. Níveis de metais no ar ambiente.....	68
5.2. Monitorização de metais no ar ambiente no âmbito do PMExt	69
5.3. Análise de resultados: Metais	71
5.3.1. Tendência evolutiva das concentrações de metais	72
5.3.2. Variações sazonais	77

5.3.3. Correlação entre metais.....	80
5.3.4. Mercúrio Gasoso Total.....	81
5.3.5. Identificação de fontes de emissão.....	83
Capítulo VI. Conclusões e Recomendações.....	87
5.4. Conclusões	87
5.5. Recomendações	89
Anexos.....	103

Índice de Figuras

Figura 1. Posicionamento geográfico da LIPOR (adaptado do relatório LIPOR, 2007).	7
Figura 2. Central de valorização energética da LIPOR II.	8
Figura 3. Localização geográfica dos locais de monitorização (Leça do Balio e Vila Nova da Telha) na área metropolitana do Porto. (Imagem de satélite, Google Earth, 2015).....	13
Figura 4. Evolução temporal dos níveis anuais dos poluentes de monitorização em contínuo, para Leça do Bálío. ...	15
Figura 5. Evolução temporal dos níveis anuais dos poluentes de monitorização em contínuo, para Vila Nova da Telha.	16
Figura 6. Estrutura molecular das dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dos dibenzo-furanos policlorados (PCDF). O número de substituintes cloro é representado por x e y.	19
Figura 7. Mecanismos de formação de PCDD/F em sistemas térmicos (Fonte: Cabrita <i>et al.</i> (2003)).	20
Figura 8. Sven Leckel MVS6.	25
Figura 9. Parâmetros estatísticos de PCDD/F: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.....	29
Figura 10. Variação sazonal entre os períodos de verão e de inverno dos níveis de PCDD/F (média).....	30
Figura 11. Perfis de homólogos nas amostras de ar ambiente.	31
Figura 12. Perfis de congéneres das amostras de ar ambiente.....	32
Figura 13. Diminuição dos congéneres individuais 2,3,7,8 ao longo do período de estudo.	33
Figura 14. Perfis de congéneres de PCDD/F do efluente gasoso da LIPOR II (2006-2014).	35
Figura 15. Mecanismo de formação dos PAH através da pirólise (adaptado de Ravindra <i>et al.</i> , 2008).	37
Figura 16. Parâmetros estatísticos: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.	48
Figura 17. Evolução temporal dos níveis totais de PAH e do benzo[a]pireno.	49
Figura 18. Variação sazonal dos níveis de PAH na atmosfera ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$).	53
Figura 19. Perfis individuais de PAH nas amostras de ar ambiente, para cada ano.	54
Figura 20. Distribuição dos PAH tendo em consideração o número de anéis aromáticos (2 anéis: Naph; 3 anéis: Aci, Ace, Fl, Phe, Ant; 4 anéis: Ft, Pyr, B[a]A, Chr; 5 anéis: B[b]k]F, B[a]P, DB[ah]A; 6 anéis: InP e B[ghi]P.	55
Figura 21. Equivalência tóxica total (média) para cada ano.....	57
Figura 22. Fator de toxicidade equivalente (TEFs) para os cinco PAH mais carcinogénicos.....	57
Figura 23. Gráfico de dispersão com a relação $\text{InP}/(\text{InP}+\text{B[ghi]P})$ e $\text{Ft}/(\text{Ft}+\text{Pyr})$	61
Figura 24. Gráfico de dispersão com a relação $\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Pyr})$ e $\text{InP}/\text{B[ghi]P}$	61
Figura 25. Amostrador de ar de grande volume.	71
Figura 26. Equipamento Gardis-5.....	71
Figura 27. Concentração média anual de Arsénio.....	72
Figura 28. Concentração média anual de Cádmio.....	72
Figura 31. Concentração média anual de Chumbo.	73
Figura 32. Concentração média anual de Cobre.	73
Figura 33. Concentração média anual de Crómio.	73
Figura 34. Concentração média anual de Manganês.	73
Figura 35. Concentração média anual de Mercúrio.	73

Figura 36. Concentração média anual de Níquel.	73
Figura 37. Concentração média anual de Zinco.	73
Figura 38. Perfil mensal de arsénio.	77
Figura 39. Perfil mensal de cádmio.	77
Figura 40. Perfil mensal de chumbo.	77
Figura 41. Perfil mensal de cobre.	77
Figura 42. Perfil mensal de crómio.	78
Figura 43. Perfil mensal de manganês.	78
Figura 44. Perfil mensal de mercúrio.	78
Figura 45. Perfil mensal de níquel.	78
Figura 46. Perfil mensal de zinco.	78
Figura 47. Evolução temporal dos níveis médios de MGT.	81
Figura 48. Perfil mensal de MGT para Leça do Balio e Vila Nova da Telha.	82
Figura 49. Perfil diário do MGT em Leça do Balio.	83
Figura 50. perfil diário do MGT em Vila Nova da Telha.	83

Índice de Tabelas

Tabela 1. Resumo dos principais acontecimentos do Programa de Monitorização Externa da LIPOR II.	12
Tabela 2. Número de excedências aos limiares, valor limite e valor alvo constantes no DL nº 102/2010 para os parâmetros de qualidade do ar, para Leça do Balio.....	18
Tabela 3. Número de excedências aos limiares, valor limite e valor alvo constantes no DL nº 102/2010 para os parâmetros de qualidade do ar, para Vila Nova da Telha.	18
Tabela 4. Sumário dos fatores tóxicos equivalentes (TEF) estabelecidos pela NATO/CCMS e pela WHO.	24
Tabela 5. Níveis de PCDD/F medidos no ar ambiente e informação de outras variáveis.....	27
Tabela 6. Estrutura dos 16 PAH considerados poluentes prioritários pela US-EPA.....	38
Tabela 7. Rácios indicadores utilizados por vários autores com os seus valores típicos reportados para processos específicos.....	42
Tabela 8. Classificação dos PAH considerados poluentes prioritários pela US-EPA e do benzo[<i>a</i>]fluoranteno, quanto à carcinogenicidade e fator de toxicidade equivalente (TEF).	44
Tabela 9. Resumo de concentrações médias anuais de PAH na Europa (posteriores a 1990), em ng.m ⁻³ (Fonte: European Commission, 2001).	45
Tabela 10. Valores inferiores aos limites de quantificação (LQ).	47
Tabela 11. Níveis médios anuais por espécie de PAH e níveis médios totais de PAH, em ng.m ⁻³ . Valor mínimo e máximo anual.	50
Tabela 12. Concentrações médias dos PAH (ng.m ⁻³) ± desvio padrão.	52
Tabela 13. Fatores de toxicidade equivalente (TEF) para cada PAH, ajustado à concentração média detetada.	56
Tabela 14. Matriz de correlação entre as diferentes espécies de PAH analisadas.....	58
Tabela 15. Rácios indicadores entre as concentrações de PAH obtidas.	60
Tabela 16. Resumo dos principais efeitos dos níveis elevados de metais na saúde humana (Fonte: Merian <i>et al.</i> , 2004; EEA, 2013).	67
Tabela 17. Valores limite e valores alvo para os metais definidos no DL nº 102/2010.....	68
Tabela 18. Período de monitorização e total de amostragens de metais.....	70
Tabela 19. Valores inferiores aos limites de quantificação (LQ), para todo o período de monitorização.....	71
Tabela 20. Concentrações médias de metais para Leça do Balio (LB) e Vila Nova da Telha (VNT), para todo o período de monitorização, em ng.m ⁻³	72
Tabela 21. Número de ultrapassagens das concentrações diárias ao valor limite do chumbo e valores alvo do arsénio, níquel e cádmio.....	77
Tabela 22. Valores médios dos metais para os períodos de inverno e de verão durante todo o período de monitorização, para Leça do Balio e Vila Nova da Telha (ng.m ⁻³).	78
Tabela 23. Resultados da aplicação do teste U de Mann-Witney aos períodos de inverno e verão, para um nível de significância de 5%.	79
Tabela 24. Coeficientes de correlação entre os metais para Leça do Balio e Vila Nova da Telha.	80

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Ace	Acenafteno
Aci	Acenaftileno
Ant	Antraceno
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
As	Arsénio
B[a]A	Benz[a]antraceno
B[a]P	Benzo[a]pireno
B[b]F	Benzo[b]fluoranteno
B[ghi]P	Benzo[g,h,i]perileno
B[j]F	Benzo[j]fluoranteno
B[k]F	Benzo[k]fluoranteno
Cd	Cádmio
Chr	Criseno
Cr	Crómio
Cu	Cobre
DB[ah]A	Dibenz[a,h]antraceno
EIA	Estudo do Impacte Ambiental
Fl	Fluoreno
Ft	Fluoranteno
InP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
IDAD	Instituto do Ambiente e Desenvolvimento
LIPOR	Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto
LIPOR II	Central de Valorização Energética do Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
Máx	Máximo
Min	Minímo
Mn	Manganês
MGT	Mercúrio gasoso total
Naph	Naftaleno
Ni	Níquel
OCDD	Octachlorodibenzo-p-dioxin
OCDF	Octochlorodibenzo-p-furano
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
Pb	Chumbo
PCB	Bifenilos policlorados
PCDD	Dibenzo-p-dioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
Phe	Fenantreno
PM	Material particulado
PM _{2,5}	Partículas em suspensão na atmosfera com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm
PM ₁₀	Partículas em suspensão na atmosfera com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm
PMExt	Programa de Monitorização Externa
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PUF	Espuma de poliuretano
Pyr	Pireno
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
2,3,7,8-TCDD	<i>2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin</i>
2,3,7,8-TCDF	<i>2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran</i>
TEF	Fator de toxicidade equivalente

TEQ	Equivalente tóxico
UE	União Europeia
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial de Saúde)

Capítulo I. Enquadramento do trabalho

1.1. Introdução

A poluição atmosférica é um efeito provocado na atmosfera pela presença de substâncias que, quer pela quantidade quer pela duração da sua presença, são responsáveis por efeitos indesejáveis no ser humano, na vida animal, nos materiais e nas estruturas, por alterações do clima e por interferência no conforto, na qualidade de vida e nas atividades humanas (BORREGO *et al.*, 2008).

Em adição aos poluentes atmosféricos mais “tradicionais” (tais como, CO, PM, SO₂, NO_x), um número abrangente de compostos que, embora sejam geralmente encontrados em concentrações relativamente baixas no ambiente, têm o potencial de afetar negativamente a saúde humana e o ambiente através da exposição a longo prazo, têm sido detetados nas últimas décadas, principalmente em atmosferas urbanas (WHO, 2000). Exemplos destes poluentes incluem os metais, tal como o cádmio e o mercúrio, e os compostos orgânicos, como por exemplo o benzeno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, formaldeído, dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados, entre outros.

Estes compostos podem ser emitidos quer por fontes naturais, quer por um número abrangente de fontes antropogénicas incluindo unidades de incineração de resíduos, estações de tratamento de águas residuais, indústrias, tráfego rodoviário, materiais de construção e utilização de solventes (WHO, 2000). Quando libertados para o ambiente, os compostos tóxicos podem ser transportados através de longas distâncias e ser transferidos entre diferentes matrizes ambientais, podendo provocar efeitos adversos nos solos, rios, lagos, vegetação, bem como provocar alterações no clima e prejudicar a vida animal (WHO, 2000).

Os poluentes atmosféricos podem provocar efeitos adversos nos seres humanos e noutros organismos vivos através de três tipos de meios de exposição principais, nomeadamente, através da absorção cutânea, absorção pelos pulmões (inalação) e absorção pelo aparelho digestivo (ingestão) (WHO, 2000). No âmbito da saúde pública, a qualidade do ar ambiente tem suscitado uma elevada preocupação devido à ocorrência de problemas causados pela exposição direta à poluição atmosférica ser uma realidade presente em várias regiões do mundo.

Os níveis mais elevados de poluição atmosférica são normalmente encontrados em áreas urbanas ou industriais. As contribuições de fontes móveis e estacionárias para as concentrações de poluentes na atmosfera diferem significativamente entre regiões e são dependentes de vários fatores, tais como o nível de urbanização, densidade de veículos motorizados e tipos de indústrias presentes na região.

Durante os últimos 50 anos, ocorreu um aumento das emissões associadas ao tráfego rodoviário e aos processos industriais, gerando uma preocupação crescente relativamente à qualidade do ar ambiente. Como resposta a este facto, a monitorização da qualidade do ar exterior tornou-se frequente nos países mais desenvolvidos, quer para verificação do cumprimento dos valores legislados de qualidade do ar, quer para avaliação do risco para os ecossistemas e para a saúde das populações (BORREGO *et al.*, 2008).

Deste modo, a monitorização dos níveis de poluentes na atmosfera é de fundamental importância, uma vez que estes fornecem informação e orientação sobre a eficácia das ações de controlo e indicam onde é necessário aplicar um maior esforço. Normalmente, as decisões regulamentares são concebidas tendo por base séries temporais de dados de longa duração que permitam a construção de tendências temporais e estatísticas.

1.2. Objetivos e metodologia

O principal objetivo da presente dissertação consiste na análise histórica da série temporal dos dados de qualidade do ar de dioxinas e furanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais, obtidos no âmbito do Programa de Monitorização Externa (PMExt) da LIPOR II - Central de Valorização Energética do Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto.

O PMExt entrou em execução em 1998, sendo que ao longo de 16 anos foram obtidas séries de dados de concentrações em ar ambiente de 17 congéneres de dioxinas e furanos (PCDD/F), 17 espécies de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e 9 espécies de metais (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn e MGT). Com este trabalho pretende-se obter uma análise estatística dos dados de qualidade do ar de forma a avaliar a existência de possíveis tendências e identificar possíveis fontes de emissão responsáveis pelos níveis de poluentes na atmosfera.

Tendo presente os objetivos do estágio a metodologia seguida envolveu as seguintes tarefas:

- i. O sumário do programa de monitorização de qualidade do ar da LIPOR II;
- ii. A revisão da literatura da especialidade para fundamentação teórica;
- iii. O tratamento e análise estatística dos dados de qualidade do ar, recorrendo ao Excel e ao SPSS;
- iv. A análise da tendência evolutiva e das variações sazonais das concentrações de ar ambiente;
- v. A comparação dos resultados obtidos para os dados qualidade do ar com valores legislados e valores de referência encontrados na literatura;
- vi. A identificação de possíveis fontes de emissão dos poluentes em estudo.

1.3. Justificação do trabalho

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito de um estágio, com a duração de um ano letivo, realizado no IDAD – Instituto do Ambiente e Desenvolvimento. O IDAD é uma associação científica e técnica sem fins lucrativos que atua ao nível do apoio integrado às necessidades ambientais do mundo das empresas, sendo que apresenta como principais áreas de atuação a poluição atmosférica, a avaliação de impactes e monitorização ambiental e a sustentabilidade. Desde que consolidou a sua presença na área do ambiente, o IDAD tem demonstrado a sua excelência na temática da poluição atmosférica, sendo hoje uma das suas principais áreas de atuação. Fruto deste investimento, o IDAD é, atualmente, uma empresa qualificada a nível de recursos humanos, metodologias e equipamentos para a prevenção, monitorização e resolução de problemas de poluição atmosférica. Com mais de 20 anos de experiência, o IDAD conta com uma equipa multidisciplinar de profissionais altamente competentes nas áreas de engenharia do ambiente, biologia e planeamento regional e urbano. Por ser uma entidade considerada de grande credibilidade, o IDAD encontra-se envolvido em trabalhos e projetos tanto de norte a sul de Portugal, como no estrangeiro.

Ao longo dos anos o IDAD realizou o Estudo de Impacte Ambiental de diversas unidades de incineração de resíduos em Portugal, e tem estado envolvido na conceção de programas de monitorização externa de unidades de incineração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Uma destas unidades é a central de incineração da LIPOR II.

Com o objetivo de avaliar o potencial impacte da operação da central de incineração da LIPOR II sobre o ambiente circundante, o IDAD desenvolveu o Programa de Monitorização Externa (PMExt), o qual teve início em 1998 e se encontra em execução até ao presente.

O PMExt inclui um Plano de Monitorização Ambiental, através do qual se realiza a monitorização regular da qualidade do ar na envolvente da unidade de incineração, recorrendo a um conjunto de estações de monitorização, pertencentes à Rede de Medição da Qualidade do Ar da Área Metropolitana do Porto. As estações estão dotadas de analisadores para medições em contínuo dos principais poluentes atmosféricos e de infraestruturas apropriadas para a realização de medições pontuais para determinação dos níveis atmosféricos de outros poluentes.

Atualmente, o subprograma de qualidade do ar inclui a análise de óxidos de azoto (NO_x), partículas inaláveis (PM₁₀, e PM_{2,5}) e ozono (O₃), sendo estes poluentes alvos de uma monitorização em contínuo. Além disso, no âmbito do programa, são ainda monitorizados de forma pontual outro tipo de compostos mais frequentemente associados à incineração de resíduos sólidos, nomeadamente, dioxinas e furanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais, os quais são alvo de estudo no presente trabalho.

Embora a compreensão científica sobre as características e o risco inerente a estes poluentes tenha vindo a evoluir, o resultado desse conhecimento é ainda limitado. Contudo, é conhecida a relevância da análise de longas séries temporais de dados de concentração em ar ambiente como forma de avaliar a evolução e as tendências dos poluentes na atmosfera e, deste modo, verificar a eficiência de medidas de redução e controlos regulamentares de fontes de emissão.

Neste sentido, tendo em conta a extensa base de dados de qualidade do ar obtidos no âmbito do PMExt é de todo o interesse a realização da análise histórica dos mesmos, mais especificamente dos dados de concentração de dioxinas e furanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais.

Durante o período de estágio no IDAD, para além do desenvolvimento da presente dissertação, foram realizadas outras atividades em paralelo, as quais tiveram incidência nas temáticas da qualidade do ar (incluindo os odores) e do ruído. De seguida são destacadas algumas das atividades realizadas:

- Participação em trabalhos de campo no âmbito de diversos serviços prestados pelo IDAD. No âmbito do Programa de Monitorização Externa foi possível acompanhar o Plano de Qualidade do Ar através da programação dos equipamentos de medição dos níveis de dioxinas e furanos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e metais, no ar ambiente da envolvente da unidade de incineração LIPOR II. Além disso também foi possível acompanhar trabalhos de campo no âmbito

do Plano de Monitorização do Ruído da LIPOR II. Foi ainda prestado auxílio na realização de relatórios de qualidade do ar e de ruído.

- O IDAD possui uma vasta experiência na avaliação da incomodidade de odores, sendo que durante o estágio houve um envolvimento enquanto membro integrante do painel de assessores para avaliação de odores (“painel de narizes calibrados”).

- Participação na Semana Aberta da UA como monitora científica da iniciativa intitulada de “Será que o ar que respiramos está limpo?”, decorrente no Laboratório Móvel da Qualidade do Ar (LabQAr);

- Participação de uma ação de formação interna sobre “Controlo de trabalho não conforme, melhoria, ações corretivas, ações preventivas, auditorias internas”.

As atividades referidas, entre outras desenvolvidas durante o estágio, contribuiram para a consolidação e ampliação de conhecimentos e competências na área de Engenharia do Ambiente.

1.4. Organização da dissertação

A dissertação encontra-se organizada em seis capítulos. O primeiro e presente capítulo é destinado à introdução da temática, definição de objetivos, metodologia e justificação do trabalho no âmbito do estágio no IDAD – Insituto do Ambiente e Desenvolvimento.

O capítulo II diz respeito ao enquadramento do caso de estudo, através da apresentação da LIPOR II e do seu Programa de Monitorização Externa (PMExt). Este capítulo contém ainda uma breve caracterização da região de estudo, incluindo uma síntese das principais fontes de emissões atmosféricas existentes na zona em estudo e uma breve análise do estado da qualidade do ar da região tendo em consideração os poluentes monitorizados em contínuo.

Os capítulos III, IV e V dedicam-se numa primeira fase à introdução teórica dos poluentes em estudo, através da explicação da sua origem e formação, fontes de emissão, exposição, efeitos na saúde e níveis dos poluentes no ar ambiente. É ainda realizado o enquadramento legislativo quando aplicável e no caso dos poluentes não contemplados na legislação nacional, comunitária ou internacional realiza-se o enquadramento em termos de dados bibliográficos. Numa segunda fase é apresentado o tratamento e análise dos dados de monitorização do ar ambiente dos poluentes estudados procurando dar resposta aos objectivos definidos.

No sexto e último capítulo é apresentada uma análise crítica global, bem como as principais conclusões sobre a análise dos resultados obtidos nos capítulos III, IV e V. Por fim, são expostas as recomendações finais, nomeadamente, sugestões para trabalho futuro.

Capítulo II. Enquadramento ao caso de estudo

Neste capítulo procede-se ao enquadramento e à caracterização das matérias colaterais ao objectivo central da tese, mais relevantes para a sua boa compreensão. Foram assim apresentados e caracterizados os seguintes assuntos: unidade de incineração LIPOR II; programa de monitorização externa da LIPOR II; locais de monitorização da qualidade do ar considerados na análise dos níveis de poluentes atmosféricos; principais fontes de poluição atmosférica existentes na região em estudo; histórico de qualidade do ar relativamente aos poluentes monitorizados de forma contínua na região.

2.1. Apresentação da LIPOR II

A LIPOR – Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto – é a entidade responsável pela gestão, valorização e tratamento dos Resíduos Sólidos Urbanos produzidos pelos oito municípios que a integram: Espinho, Gondomar, Maia, Matosinhos, Porto, Póvoa de Varzim, Valongo e Vila do Conde (Figura 1). Constituída como Associação de Municípios em 1982, esta entidade tem vindo a implementar uma gestão integrada de resíduos, recuperando, ampliando e construindo infra-estruturas, complementadas com campanhas de sensibilização junto da população.

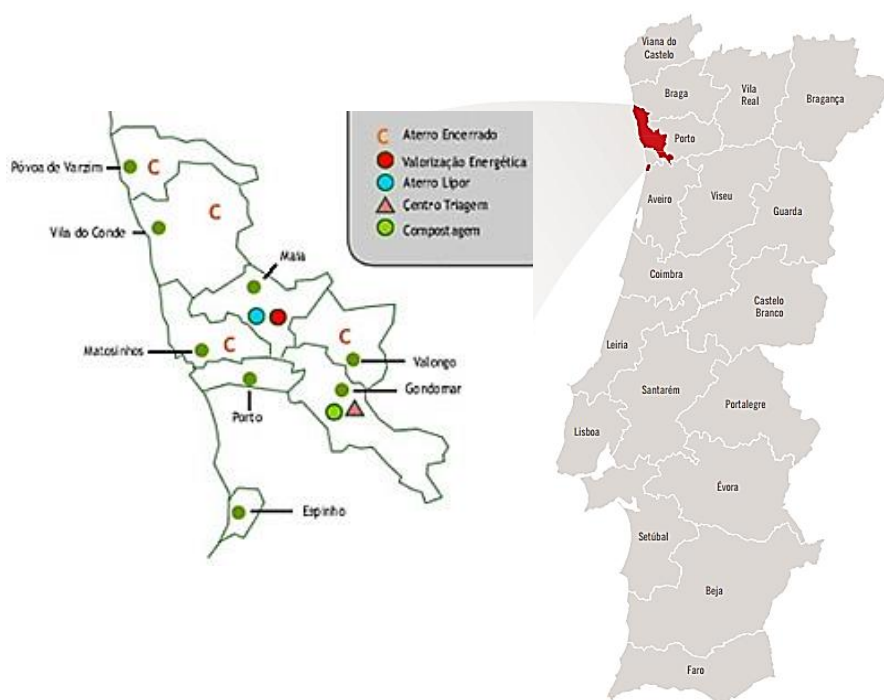


Figura 1. Posicionamento geográfico da LIPOR (adaptado do relatório LIPOR, 2007).

A LIPOR inclui um complexo localizado em Baguim do Monte (Ermesinde), onde é feita a valorização multimaterial e a valorização orgânica, e outro em Moreira da Maia (lugar de Crestins) – LIPOR II – onde é feita a valorização energética (Figura 2).

A Central de Valorização Energética da LIPOR II foi inaugurada em Março de 2000 e tem como principal objetivo o tratamento térmico controlado dos resíduos sólidos urbanos que não apresentam potencialidades de valorização pelos processos de reciclagem orgânica ou multimaterial, recuperando a sua energia endógena para a produção de energia eléctrica. A abertura da Central representou um passo em frente na estratégia global de gestão de RSU do Grande Porto.



Figura 2. Central de valorização energética da LIPOR II.

A Central possui duas linhas de incineração em funcionamento contínuo e tem uma capacidade de tratamento de 400 000 toneladas de resíduos por ano, tratando, em média, cerca de 1 100 toneladas de resíduos por dia e produzindo cerca de 25 MWh de energia eléctrica por dia. Em termos de tratamento de efluentes gasosos, é feita a adição de ureia na câmara de combustão para reduzir as emissões de óxidos de azoto, a passagem posterior do efluente gasoso por carvão ativado para a adsorção de compostos organoclorados, a utilização de leite de cal para a condensação dos metais pesados e a neutralização dos compostos ácidos, e por fim a passagem do efluente gasoso por um filtro de mangas para a redução de partículas.

2.2. História do Programa de Monitorização Externa (PMExt) da LIPOR II

Em 1996 foi realizado um Estudo do Impacte Ambiental (EIA) tendo como objeto o projeto de construção e exploração da Central de Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos da LIPOR II. A LIPOR II veio permitir uma significativa redução do volume de resíduos para aterro, tendo ainda a vantagem de, sendo concebida para valorizar energeticamente os RSU, produzir eletricidade.

No entanto, um processo de incineração não apresenta apenas vantagens, havendo desde o século passado alguma discussão a nível nacional e internacional sobre esta solução. Neste âmbito, a construção da central de incineração da LIPOR II conduziu à elaboração de um plano de monitorização de modo a acompanhar e avaliar os efeitos no ambiente circundante produzidos pela construção e pela operação da unidade.

Com a elaboração do EIA, o IDAD iniciou um conjunto de estudos de enquadramento ambiental, sendo que em 1997 foi concebido o Programa de Monitorização Externa (PMExt) e, em 1998 deu-se início ao desenvolvimento de procedimentos no terreno, desse mesmo Programa (COUTINHO et al., 1998).

Procurando concretizar uma aposta na qualidade de vida das populações e de forma a cumprir os mais exigentes normativos comunitários e nacionais neste domínio, o PMExt foi constituído por três planos de monitorização distintos e complementares: Plano de Monitorização Ambiental, Plano de Monitorização Psicossocial e Plano de Monitorização da Saúde Pública. Centralizadas no IDAD, as atividades de implementação e execução do PMExt envolvem a participação de diversas entidades no estudo das diferentes componentes.

O Plano de Monitorização Ambiental inicialmente incluiu quatro subprogramas funcionais:

- Monitorização da Qualidade do Ar;
- Monitorização da Qualidade dos Recursos Hídricos;
- Monitorização do Biota Terrestre e Aquático (Biomonitorização);
- Monitorização do Ruído.

As diferentes componentes estudadas foram, do ponto de vista da organização e interpretação dos resultados, agrupadas em duas áreas temáticas: a área ambiental, com recolha de amostras de ar, água, sedimentos, solos de utilização agrícola e medição dos níveis de ruído; e a área biológica, onde se incluíram amostras de folhas de couve-portuguesa, milho, batatas, ovos e vísceras de galinha, leite de vaca e azevém, fitoplâncton e macrofauna bentónica (bentos). De forma a permitir o cruzamento da informação recolhida em cada tipo de amostragem foram selecionadas estações de monitorização na envolvente da LIPOR II. A caracterização e avaliação do estado da zona monitorizada é, assim, efetuada de forma a permitir o estabelecimento de relações de “causa-efeito” entre estas duas áreas e entre os três Planos de Monitorização integrados no PMExt da LIPOR II.

O Plano de Monitorização da Qualidade do Ar contempla a medição de diferentes parâmetros, uns monitorizados de modo contínuo, nos quais se incluem dióxido de enxofre, óxidos de azoto, partículas em suspensão, monóxido de carbono e ozono, e outros alvo de uma monitorização pontual como é o caso dos metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, mercúrio gasoso total e dioxinas e furanos. A determinação das concentrações de poluentes tem por base o Decreto-Lei nº 102/2010, bem como as Normas Portuguesas e a Legislação Comunitária aplicável neste domínio. No caso dos poluentes não contemplados na legislação nacional e/ou comunitária são aplicadas as normas/legislação internacionais, sempre que existentes.

O Plano de Monitorização do Ruído destina-se a acompanhar a evolução do ambiente sonoro na zona de implementação da LIPOR II e respetiva envolvente, permitindo avaliar a satisfação dos requisitos legais e evitar eventuais reações negativas por parte das populações. A avaliação do ruído é efetuada com base na medição do nível sonoro contínuo equivalente, LAeq, de acordo com o disposto no Decreto-Lei nº 9/2007 de 17 de janeiro.

O Plano de Monitorização dos Recursos Hídricos foi criado com o intuito de avaliar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas da área envolvente da LIPOR II, bem como avaliar o efeito na qualidade das águas subterrâneas resultante da infiltração de águas lixiviantes em zonas de deposição de partículas, nas áreas identificadas como de maior deposição potencial. A partir de 2014, os parâmetros monitorizados passaram a ser facultados pela LIPOR II semestralmente, e são os considerados na Licença Ambiental nº 412/0.1/2011 de 17 de agosto.

O Plano da Biomonitorização, finalizado em 2007, dividia-se em duas partes: monitorização do biota terrestre e biomonitorização do rio Leça. O objetivo da biomonitorização terrestre consistia na avaliação de espécies biológicas, animais e vegetais, que fossem produzidas na área potencialmente afetada pelas emissões da LIPOR II e que fossem utilizadas na alimentação humana, podendo contaminar o Homem por “ingestão”. Através do plano de biomonitorização do rio Leça tentaram-se detetar eventuais alterações ao nível do leito e das comunidades bióticas, derivadas de contaminação proveniente da LIPOR II. O enquadramento legal dos limites para as emissões de substâncias bioacumuláveis era realizado tendo em conta a Diretiva 76/464/CEE.

De acordo com a reformulação levada a cabo no primeiro semestre de 2007, tendo resultado um novo modelo do PMExt, foi redefinido o Plano de Monitorização dos Solos. Os Solos já haviam sido objeto de monitorização no âmbito do anterior subprograma da Biomonitorização,

embora com menor número de estações e restrito a locais com solos agrícolas. Este subprograma integrou até finais de 2013 a caracterização química de solos, numa perspetiva de acompanhamento ambiental da saúde pública, tendo esta monitorização sido alargada a solos agrícolas e não agrícolas.

O Plano de Monitorização Psicossocial, avalia um conjunto de indicadores psicossociais considerados como o garante da qualidade de vida das populações residentes, tais como, o stress, a ansiedade e a depressão. A aquisição dos dados é efetuada periodicamente mediante um sistema de inquérito dirigido a um painel da população, centralizado em aspetos identificados como problemáticos e com consequências ao nível do bem-estar da população residente, como o ruído, a poluição atmosférica e a perceção de risco.

O PMExt inclui ainda o Plano de Monitorização da Saúde Pública, com o objetivo principal de avaliar os eventuais efeitos na saúde das populações residentes na área de influência da LIPOR II, dirigindo-se a indivíduos de estado normal de saúde. Este plano integra a vigilância biológica das populações, onde são avaliados os níveis de metais pesados e compostos organoclorados nos seus fluidos, e a vigilância de fatores de risco e efeitos adversos, avaliados com o recurso sistemático de inquéritos populacionais relacionados com os hábitos tabágicos, com o nível de incidências de mortalidade por cancro, malformações congénitas e alterações de fertilidade, entre outros.

A realização das ações preconizadas no PMExt, assim como a evolução de aspetos ligados à própria LIPOR II, conduziram a reavaliações dos subprogramas que constituem o Plano de Monitorização Ambiental do PMExt, tendo-se verificado a necessidade de adaptação dos mesmos ao longo dos anos. As adaptações dos termos inicialmente prescritos foram realizadas de acordo com a necessidade de manter a exigência, inerente ao Programa, de uma avaliação integrada dos resultados nas diferentes áreas.

Deste modo, ao longo do período de funcionamento da LIPOR II, foram-se alterando as frequências, parâmetros, localização e número de pontos de amostragens anteriormente assumidos, como consequência da análise dos dados adquiridos ao longo dos anos de historial, bem como da necessidade de responder aos requisitos na aplicação das diretivas comunitárias.

Na Tabela 1 apresenta-se o desenvolvimento do PMExt até ao presente, descrito de um modo abreviado, uma vez que o foco da presente dissertação incide apenas na componente da qualidade do ar.

Tabela 1. Resumo dos principais acontecimentos do Programa de Monitorização Externa da LIPOR II.

Anos	Resumo do Programa de Monitorização Externa (PMExt) da LIPOR II	
1996	Elaboração do Estudo de Impacte Ambiental (EIA).	
1997	Conceção do PMExt da LIPOR II.	
	Início da recolha de dados de cada componente no terreno para análise da situação de referência.	
1998	Início da fase de construção da LIPOR II.	
1999	Final da recolha de dados para análise da situação de referência.	
	Final da fase de construção da LIPOR II.	
	Ruído	Caracterização dos níveis de ruído verificados na zona de implantação da LIPOR II e sua envolvente, a fim de se poderem avaliar as alterações associadas à fase de arranque da LIPOR II. Elaboração de mapas de ruído.
2000	Inauguração da LIPOR II a 3 de Março de 2000.	
	Ruído	Após a eliminação das fontes temporárias relativas à fase de construção, iniciou-se a caracterização dos níveis de ruído, já com a LIPOR II em fase de funcionamento.
2001 - 2003	Recursos Hídricos	Inclusão de 3 piezómetros duplos para controlo da qualidade das águas subterrâneas.
	Ar	Realização de medições de dioxinas e furanos em mais 5 pontos de amostragem, com o objetivo de conhecer os níveis desta classe de poluentes numa área de abrangência regional, envolvendo toda a zona metropolitana do Porto.
	Psicossocial	Realização de 2 avaliações anuais a uma amostra de 300 indivíduos.
2004 - 2007	Ruído	Inclusão de medições de longa duração e novos indicadores de ruído, devido à entrada em vigor do Decreto-Lei nº 9/2007. Realização de um mapa de ruído da área envolvente à LIPOR II.
	Recursos Hídricos	Recolha de amostras de água na coluna de água em 4 pontos de monitorização, incluindo a recolha de sedimentos nos 3 pontos situados no troço do rio Leça que compreende a zona de influência da LIPOR II.
	Ar	Exclusão dos compostos ácidos (HCl, HF), derivados particulados (Cl-, F-) e mercúrio (Hg) do grupo de parâmetros monitorizados. Inclusão dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH).
	Biota	Com a reformulação levada a cabo no primeiro semestre de 2007 o Plano de biomonitorização chega ao fim, passando a estar integrado no Plano de Monitorização dos Recursos Hídricos e no Plano de Monitorização dos Solos.
	Solos	Em outubro de 2007 iniciou-se a caracterização química dos solos (agrícolas e não agrícolas) em 5 locais de monitorização, no âmbito do Plano de Monitorização dos Solos.
2008 - 2010	Ruído	Criação de uma rede de monitorização de ruído em contínuo constituída por pontos selecionados a partir de mapa de ruído da envolvente da LIPOR II.
	Ar	Início da monitorização do Mercúrio Gasoso Total (MGT).
	Psicossocial	Realização de campanhas, através de inquéritos, para o estudo do impacto psicossocial dos residentes. Estudo de monitorização dos impactos psicossociais nas instituições vizinhas, tendo por base uma reunião de grupo das partes interessadas.
2011 - 2013	Ruído	Redução do número de pontos de monitorização pontual de ruído.
	Recursos Hídricos	Exclusão da monitorização dos recursos hídricos na Linha de Água. A monitorização passa a ser focalizada nos recursos hídricos superficiais integrando a componente da biomonitorização do Rio Leça.
	Ar	Fim da monitorização do Zinco (Zn) (por inexistência de limite legal) e dos hidrocarbonetos não-metano voláteis (HCNM) (por inexistência de legislação nacional e comunitária sobre esta matéria, assim como os teores sistematicamente baixos que foram medidos ao longo dos anos).
	Solos	Fim do Plano de Monitorização dos Solos, por não se observar relação entre o histórico de valores obtidos e a atividade da LIPOR II.
2014	Ruído	Redução do número de pontos de monitorização pontual e contínua de ruído.
	Recursos Hídricos	Os parâmetros monitorizados passam a ser facultados pela LIPOR II semestralmente, sendo os considerados na Licença Ambiental nº 412/0.1/2011 de 17 de agosto (Anexo II – Monitorização da instalação e Valores de Emissão, ponto 3).
	Saúde Pública	Avaliação evolutiva do conjunto de dados disponíveis desde o início do Plano de Monitorização sobre níveis de dioxinas e furanos existentes no leite materno e sangue humano.

2.3. Caracterização da região de estudo: fontes de emissão e qualidade do ar

O presente trabalho incide sobre o tratamento e análise de dados de qualidade do ar obtidos em dois postos de amostragem na envolvente da LIPOR II: Leça do Balio e Vila Nova da Telha, localizados a cerca de 3 km em torno da unidade de incineração da LIPOR (Figura 3). Leça do Balio, juntamente com Custóias e Guifões, é uma freguesia do concelho de Matosinhos, com 8,88 km² de área e 17 571 habitantes e Vila Nova da Telha é uma freguesia do concelho da Maia, com 6,06 km² de área e 5 886 habitantes (INE, 2011).

Ambas as regiões onde se realiza a monitorização da qualidade do ar são localizadas nos subúrbios da cidade do Porto, fazendo parte da Área Metropolitana do Porto, a qual contém aproximadamente 1,2 milhões de habitantes e se encontra localizada no estuário do Rio Douro, a norte de Portugal. Topograficamente, esta área é ligeiramente irregular e apresenta uma altitude máxima de cerca de 400 metros.

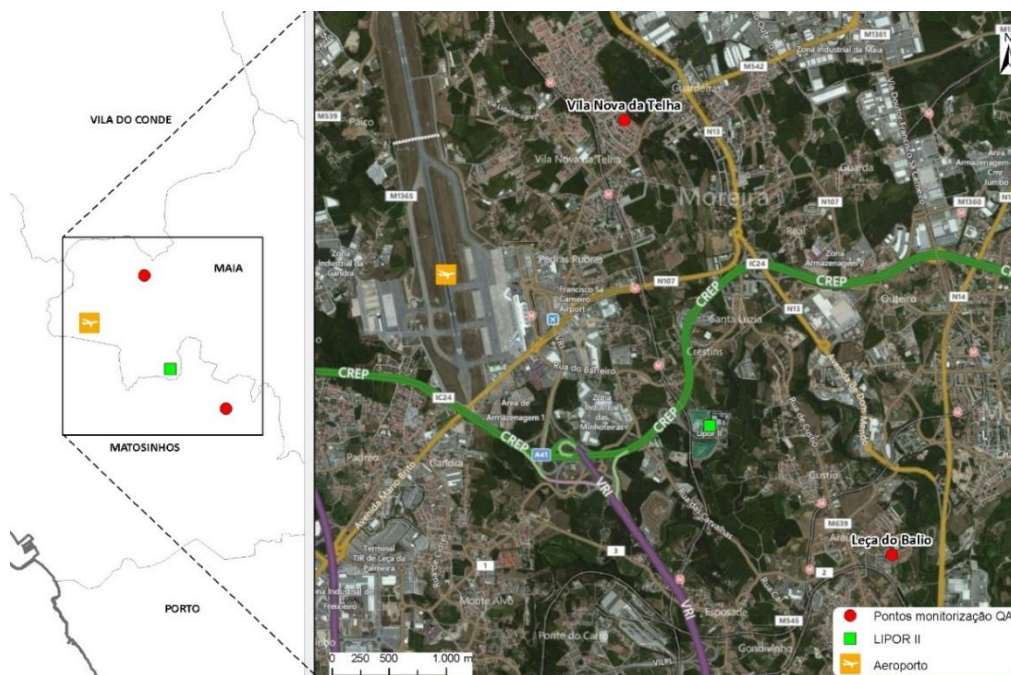


Figura 3. Localização geográfica dos locais de monitorização (Leça do Balio e Vila Nova da Telha) na área metropolitana do Porto. (Imagem de satélite, Google Earth, 2015)

O clima da área metropolitana do Porto é tipicamente mediterrâneo, apresentando verões quentes e secos, invernos ventosos e húmidos e a primavera e o outono como estações de transição. A temperatura média anual é de cerca de 15°C, com uma variação de 10°C entre as temperaturas médias dos meses mais frios e mais quentes. Anualmente a humidade do ar varia entre 75% e 80% e a precipitação total média anual varia entre 1000 e 1200 mm, com cerca de 40% da qual a verificar-se durante o período de inverno (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

2.3.1. Principais fontes de emissões atmosféricas existentes na zona em estudo

O PMExt surgiu para dar resposta ao acompanhamento e avaliação dos efeitos produzidos no ambiente circundante pela operação da unidade de incineração LIPOR II. No entanto, existem outras fontes de emissões de poluentes atmosféricos na envolvente dos pontos de monitorização com capacidade de afetar a qualidade do ar.

O processo de incineração da LIPOR II consiste na queima de substâncias, numa área fechada, sob condições controladas. Durante a queima, a câmara de combustão do incinerador é alimentada com resíduos, os quais à medida que são queimados vão sendo transformados em gases. Estes gases podem atingir uma temperatura tal que os compostos orgânicos existentes podem quebrar as suas ligações, separando-os nos seus constituintes elementares. Estes elementos combinam-se com o oxigénio formando gases estáveis que, por sua vez, são libertados para a atmosfera, após atravessarem sistemas de tratamento (Mata e Coutinho, 2003). Do processo de incineração de resíduos podem resultar: dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), azoto (N), gases ácidos (HCl, HF, SO₂, e NO_x), dioxinas e furanos, partículas, metais e compostos orgânicos não voláteis (Mata e Coutinho, 2003).

A presença de um complexo industrial em Matosinhos com 400 hectares, inaugurado em 1970 e com uma capacidade instalada de refinação de milhões de toneladas de petróleo bruto por ano, é responsável pela emissão de vários poluentes para a atmosfera, tal como o SO_x, NO_x, partículas, CO₂, benzeno, metais pesados, entre outros. Também o tráfego de navios de grande porte, bem como as diversas tipologias de cargas e descargas que ocorrem tendo em conta a existência de uma infraestrutura portuária na região de Matosinhos é um contributo adicional para os níveis globais de poluição. Neste contexto, importa ainda mencionar a existência de um aeroporto localizado na zona de confluência entre os concelhos da Maia, Matosinhos e Vila do Conde, que devido às atividades associadas ao transporte aéreo representa um impacto na qualidade do ar na envolvente. Por último, a presença de uma indústria de siderurgia no concelho da Maia pode ser considerada uma possível fonte de emissão para atmosfera no que diz respeito principalmente a metais.

Em suma, para além de pequenas e médias indústrias locais, as fontes mais relevantes de poluentes atmosféricos na envolvente são a unidade de incineração de resíduos da LIPOR, uma refinaria de petróleo, duas centrais termoelétricas, uma siderurgia, uma infraestrutura portuária e um aeroporto. A presença de uma grande rede de acessos rodoviários e circulação automóvel

é também uma importante fonte de emissão de poluentes para a atmosfera na região envolvente.

2.3.2. Qualidade do ar da região: monitorização em contínuo

O subprograma de qualidade do ar do PMExt inclui a monitorização em contínuo de SO₂, NOx e partículas. A análise destes poluentes permite ainda obter conclusões sobre os níveis de poluentes secundários (tal como o ozono). Os referidos parâmetros são analisados num conjunto de estações de monitorização, pertencentes à Rede de Medição da Qualidade do Ar da Região Norte (RMQA-RN). Neste subcapítulo apresenta-se a evolução temporal dos níveis de poluentes obtidos ao longo dos anos, em duas das estações que compõem a RMQA-RN, bem como a comparação dos resultados com os valores limite, valores alvo, e limiares de informação e de alerta à população, fixados no Decreto-Lei nº 102/2010, de 23 de Setembro. Os resultados apresentados foram obtidos nas estações de qualidade do ar de Leça do Balio e Vila Nova da Telha, as quais são classificadas como suburbanas de fundo. Os dados dos poluentes monitorizados são disponibilizados anualmente pela CCDR-Norte ao IDAD.

A Figura 4 e Figura 5 apresentam, para os poluentes NO₂, PM10, SO₂, e CO, os resultados, no período em análise, da monitorização nas duas estações fixas referidas. Os valores apresentados nas figuras dizem respeito a médias anuais em base horária para o NO₂ e SO₂, base diária para as PM10 e para o caso do CO são apresentados os valores médios de concentração máxima diária das médias octo-horárias. Os dados apresentados correspondem aos que se encontravam disponíveis até à data. As eficiências por analisador e por poluente para cada estação de qualidade do ar encontram-se na Tabela A do Anexo I. Para a análise histórica foram incluídos os resultados dos casos em que foi registada uma eficiência de recolha de dados inferior a 75%.

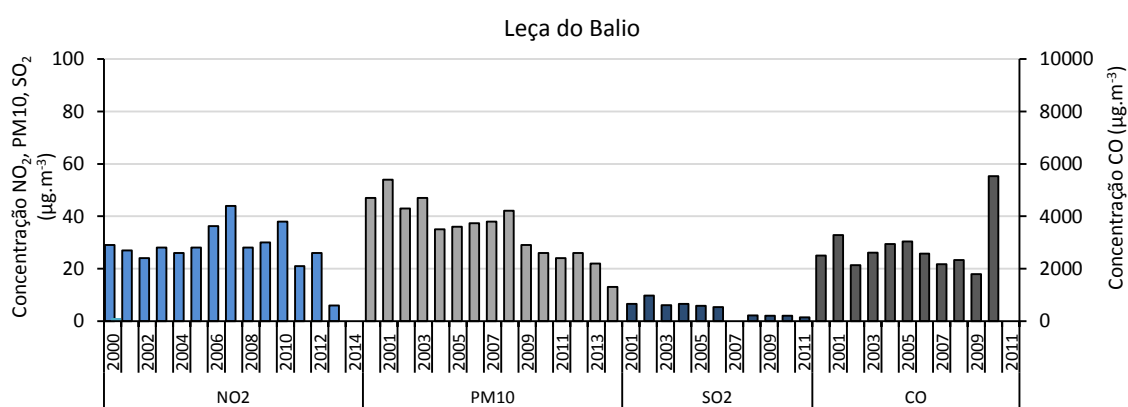


Figura 4. Evolução temporal dos níveis anuais dos poluentes de monitorização em contínuo, para Leça do Bálío.

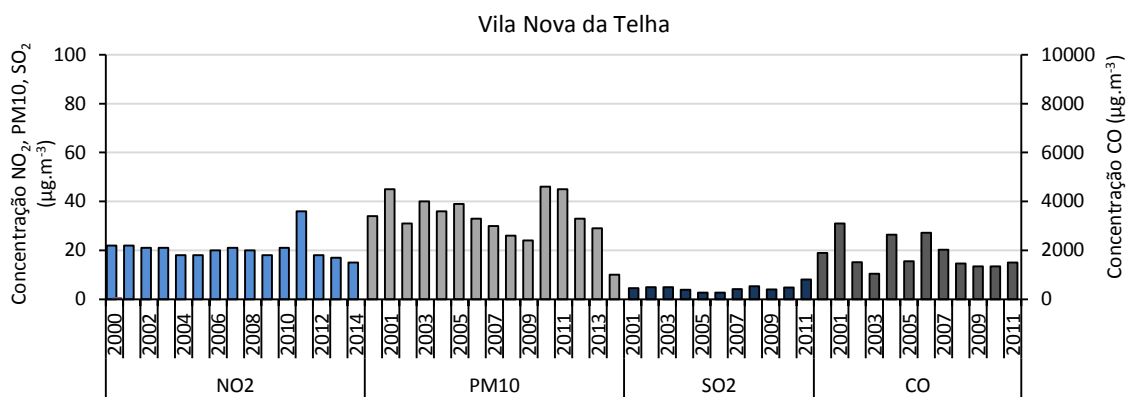


Figura 5. Evolução temporal dos níveis anuais dos poluentes de monitorização em contínuo, para Vila Nova da Telha.

Através da análise das figuras, verifica-se que ocorreu uma diminuição dos níveis de NO₂ ao longo do tempo, para as duas estações. É de notar que os óxidos de azoto têm origem em fontes antropogénicas, principalmente ao nível da combustão de combustíveis fósseis e em fontes naturais tais como as descargas elétricas na atmosfera ou certas transformações microbianas (BORREGO *et al.*, 2009).

O Decreto-Lei nº 102/2010, de 23 de Setembro, fixa para o NO₂ um valor limite para proteção da saúde humana, com base anual de 40 µg.m⁻³, o qual foi acrescido de uma margem de tolerância até 2009. Deste modo, os valores médios anuais para o NO₂ apresentaram apenas uma ultrapassagem ao valor limite legislado, verificada em 2007 na estação de Leça do Balio. Em Leça do Balio notou-se ainda uma leve redução dos níveis de SO₂, tendo estes sido baixos durante os anos considerados. O sector industrial é o principal responsável pelas emissões deste composto.

Também as PM₁₀ apresentaram uma diminuição dos seus valores médios anuais ao longo do tempo, notada principalmente em Leça do Balio. Relativamente ao cumprimento do valor limite anual para proteção da saúde humana ocorreram ultrapassagens para as duas estações de monitorização. Em Leça do Balio o valor limite anual de 40 µg.m⁻³ foi ultrapassado entre 2000 e 2003. Em 2008, o valor médio apresentado também foi superior ao valor limite, no entanto este é apenas indicativo visto a eficiência de recolha de dados ter sido inferior a 75%. Em Vila Nova da Telha ocorreram ultrapassagens ao valor limite em 2001, 2010 e 2011. Os níveis mais elevados de PM₁₀ registados na estação de Vila Nova da Telha em 2010 e 2011 estão relacionados com trabalhos de construção civil que decorreram durante este período, junto a esta estação (CCDR-N, 2012).

Finalmente, para o CO verifica-se que nenhuma das estações registou ultrapassagens ao valor limite para proteção da saúde humana de $10\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, tendo sido registados valores máximos diários das médias octo-horárias inferiores a $6000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. O sector que mais contribui para a emissão de CO e conseqüentemente para a degradação da qualidade do ar ao nível deste poluente é o tráfego rodoviário (CCDR-N, 2012).

Na Tabela 2 e Tabela 3 são apresentados, para cada estação, os números de ultrapassagens aos limiares, valores limite e valores alvo constantes no DL nº 102/2010 de 23 de Setembro, para o O_3 , PM10, NO_2 e SO_2 . Dado que as estações de monitorização consideradas não obedecem aos critérios de localização em macroescala para proteção dos ecossistemas e vegetação, referidos no ponto B-2, do Anexo IV do DL nº 102/2010, não são considerados os níveis críticos para proteção da vegetação para o NO_x e o SO_2 . Por sua vez, o valor alvo e objetivo a longo prazo para proteção da vegetação, definidos para o O_3 , não são determinados, uma vez que este parâmetro é calculado apenas para as estações do tipo rural de fundo.

Ao longo dos anos existiram algumas excedências ao valor alvo para proteção da saúde humana e limiar de informação, definidos para o O_3 . Quanto ao limiar de alerta para O_3 , este foi ultrapassado apenas uma vez, em 2003, em Vila Nova da Telha. Relativamente às PM10, ambas as estações apresentaram um elevado número de excedências ao valor limite diário de PM10, traduzindo-se no incumprimento desse valor limite. É de destacar, ainda, a situação da estação de Vila Nova da Telha que em 2010 e 2011 registou um número bastante elevado de excedências, devido à influência de obras que ocorreram na sua envolvente.

O NO_2 não apresentou nenhuma excedência ao limiar de alerta ($200\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) fixado no DL nº 102/2010. Por último, o SO_2 também não apresentou ultrapassagens ao valor limite diário e horário para proteção da saúde humana, com exceção de uma ultrapassagem ao valor limite horário em 2004, em Vila Nova da Telha.

Da análise dos dados medidos em contínuo nas estações de qualidade do ar, conclui-se que as situações de incumprimento legal verificaram-se maioritariamente para as PM10. Em suma, verifica-se uma diminuição dos níveis de alguns poluentes, indicando uma melhoria dos níveis atmosféricos dos poluentes ao longo dos anos na região de Leça do Balio e Vila Nova da Telha.

Tabela 2. Número de excedências aos limiares, valor limite e valor alvo constantes no DL nº 102/2010 para os parâmetros de qualidade do ar, para Leça do Balio.

	O ₃			PM10	NO ₂	SO ₂	
	Valor alvo para proteção da saúde humana	Limiar de informação	Limiar de alerta	Valor limite diário para proteção da saúde humana	Valor limite horário para proteção da saúde humana	Valor limite diário para proteção da saúde humana	Valor limite horário para proteção da saúde humana
	120 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 25 dias, em média, por ano civil, num período de 3 anos)	180 µg.m ⁻³ para o valor médio horário	240 µg.m ⁻³ para o valor médio horário	50 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 35 vezes em cada ano civil)	200 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 18 vezes em cada ano civil)	125 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 24 vezes em cada ano civil)	350 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 24 vezes em cada ano civil)
2000	4	1	-	75	0	0	0
2001	5	0	0	82	0	0	0
2002	8	2	0	58	0	0	0
2003	0	0	0	93	0	0	0
2004	3	1	0	64	0	0	0
2005	19	27	0	73	0	0	0
2006	18	8	0	39	0	0	0
2007	4	9	0	75	0	0	0
2008	3	0	0	33	0	0	0
2009	4	3	0	38	0	0	0
2010	8	4	0	16	0	0	0
2011	1	0	0	8	0	0	0
2012	0	0	0	24	0	0	0
2013	3	0	0	18	0	-	-
2014	0	0	0	0	0	-	-

Tabela 3. Número de excedências aos limiares, valor limite e valor alvo constantes no DL nº 102/2010 para os parâmetros de qualidade do ar, para Vila Nova da Telha.

	O ₃			PM10	NO ₂	SO ₂	
	Valor alvo para proteção da saúde humana	Limiar de informação	Limiar de alerta	Valor limite diário para proteção da saúde humana	Valor limite horário para proteção da saúde humana	Valor limite diário para proteção da saúde humana	Valor limite horário para proteção da saúde humana
	120 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 25 dias, em média, por ano civil, num período de 3 anos)	180 µg.m ⁻³ para o valor médio horário	240 µg.m ⁻³ para o valor médio horário	50 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 35 vezes em cada ano civil)	200 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 18 vezes em cada ano civil)	125 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 24 vezes em cada ano civil)	350 µg.m ⁻³ (valor a não exceder mais de 24 vezes em cada ano civil)
2000	10	6	-	27	0	0	0
2001	14	3	0	85	0	0	1
2002	8	3	0	22	0	0	0
2003	12	7	1	18	0	0	0
2004	6	4	0	57	0	0	1
2005	17	12	0	86	0	0	0
2006	21	13	0	55	0	0	0
2007	7	5	0	35	0	0	0
2008	4	0	0	17	0	0	0
2009	3	0	0	31	0	0	0
2010	6	1	0	123	0	0	0
2011	2	0	0	115	0	0	0
2012	1	0	0	46	0	0	0
2013	8	1	0	69	0	-	-
2014	0	0	0	0	0	-	-

Capítulo III. Dioxinas e Furanos (PCDD/F)

3.1. Enquadramento teórico

As dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD - polychlorinated-p-dibenzodioxins) e os dibenzofuranos policlorados (PCDF - polychlorinated-p-dibenzofurans), frequentemente denominados de forma coletiva por dioxinas e furanos (PCDD/F), são um subproduto resultante da manipulação, a altas temperaturas, de matéria orgânica contendo cloro, estando associadas às atividades antropogénicas. Devido às suas características, as PCDD/F são reconhecidos por serem substâncias extremamente tóxicas, tendo sido definidas pela Convenção de Estocolmo (2001) como poluentes orgânicos persistentes (POPs).

As PCDD/F abrangem uma família de 210 compostos estruturalmente relacionados, denominados congêneres. A denominação individual de cada congêneres determina-se pelo número e posição dos átomos de cloro (SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998). Os compostos com o mesmo número de átomos de cloro e pertencentes à mesma classe de substâncias denominam-se homólogos.

As PCDD são moléculas compostas por dois anéis benzénicos, unidas por dois átomos de oxigénio, em que alguns átomos de hidrogénio dos anéis podem ser substituídos por átomos de cloro (Figura 6). Os PCDF apresentam uma estrutura semelhante às PCDD, mas a ligação entre os anéis benzénicos é efectuada unicamente por um único átomo de oxigénio, estabelecendo-se outra ligação carbono-carbono (Figura 6). Existem 75 congêneres de PCDD e 135 congêneres de PCDF.

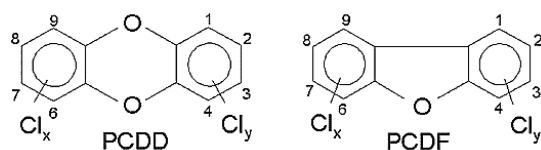


Figura 6. Estrutura molecular das dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dos dibenzo-furanos policlorados (PCDF). O número de substituintes cloro é representado por x e y.

As dioxinas e furanos provêm essencialmente de processos químicos industriais e processos térmicos (de combustão) especialmente quando estão envolvidas temperaturas baixas, entre 250°-350°C, que favorecem a sua formação (BUEKENS *et al.*, 2000).

Para a comunidade científica internacional a emissão de PCDD/F para o ambiente, com origem em processos térmicos, pode ser explicada fundamentalmente através de três mecanismos

primários de formação (CABRITA *et al.*, 2003), que não devem ser encarados isoladamente, nomeadamente:

- I. Material combustível contaminado: o material combustível de alimentação é constituído por PCDD/F e parte deste conteúdo não sofre alteração quando sujeito ao processo de combustão, o que origina a sua emissão.
- II. Formação devida a precursores: formação através de termólise e rearranjo molecular de compostos precursores da formação de PCDD/F; são exemplos de compostos precursores os bifenilos policlorados (PCB), os fenóis clorados e o benzeno clorado. A formação de PCDD/F ocorre numa gama de temperaturas entre 250-450°C.
- III. Síntese “de novo”: a formação de PCDD/F resulta de compostos não precursores (compostos base de formação), que incluem substâncias diversas tais como produtos de petróleo, PVC, celulose, lenhina, coque, carvão, carbono particulado e HCl.

Os processos de formação II e III são os considerados predominantes nos processos térmicos (LEMIEUX *et al.*, 2001). A Figura 7 representa esquematicamente estes dois processos.

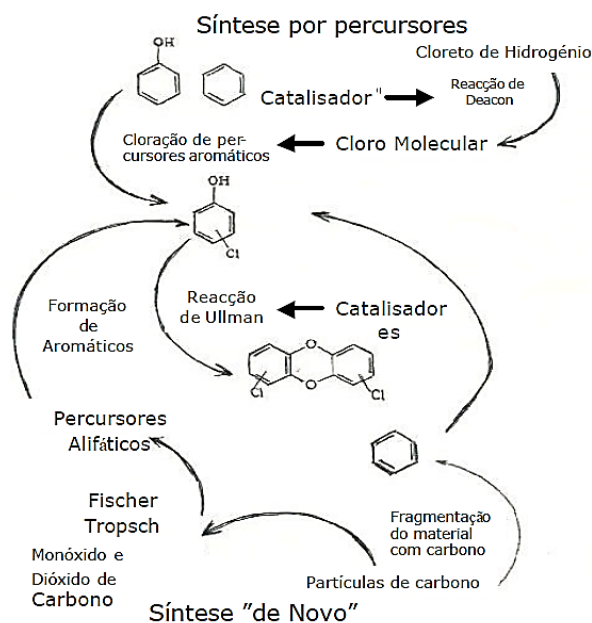


Figura 7. Mecanismos de formação de PCDD/F em sistemas térmicos (Fonte: Cabrita *et al.* (2003)).

A formação de PCDD/F em processos químicos/industriais é muito complexa, no entanto sabe-se que ocorre nos fornos de produção de cimento, na produção de produtos cerâmicos, nos processos de incineração de resíduos e no processo de branqueamento de papel, entre outros (RELVAS, 2011).

3.1.1. Fontes de emissão

As PCDD/F são essencialmente subprodutos de processos de combustão industriais, no entanto processos naturais como erupções vulcânicas e fogos florestais também podem estar na sua origem, embora em menor proporção (WHO, 2000).

A formação destes compostos requer necessariamente uma fonte de cloro, uma fonte de matéria orgânica e um ambiente térmico ou quimicamente reativo. Tais condições encontram-se em várias atividades de combustão, tal como a incineração de resíduos urbanos, incineração de resíduos hospitalares, queima de madeira, incêndios florestais, processos metalúrgicos e siderúrgicos, produção de produtos químicos, processos biológicos e fotoquímicos, e reservatórios de fontes (solos, sedimentos e madeiras) (O'KEEFE *et al.*, 1994; KJELLER e RAPPE, 1995; CASERINI e MONGUZZI, 2002; MCKAY, 2002; GULLETT e TOUATI, 2003; LEE *et al.*, 2004; TAME *et al.*, 2007; HSU *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012).

Nas décadas de 70 e 80 do século XX, a incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU) e resíduos hospitalares representavam o principal contributo à escala mundial para a emissão de PCDD/F, devido ao facto de existirem grandes quantidades de plástico PVC (policlorovinilos) nos resíduos, considerados a maior fonte de cloro (OLIE *et al.*, 1998). Atualmente, a utilização de medidas de controlo, tal como a aplicação da regra dos 3 “Ts” – condições controladas de temperatura, turbulência e tempo de residência e a adição de carvão ativado ao sistema de efluentes gasosos tem sido um aspeto importante na prevenção e minimização da emissão de PCDD/F para o ambiente. Além disso, a aplicação de um valor limite legal para as emissões destes compostos forçou a que as centrais de incineração de RSU deixassem de ser uma fonte significativa de PCDD/F. O valor limite de emissão refere-se à concentração total de PCDD/F calculada com base no conceito de equivalência tóxica (TEQ), sendo este valor de 0,1 ng.Nm⁻³, corrigido para 11% de oxigénio.

Após a realização de acordos globais para minimizar as emissões de PCDD/F e a introdução de estritos limites de emissão na Europa, também as instalações industriais reduziram a emissão destes compostos (Directive 2000/76/EC, 2000; BRUCKMANN *et al.*, 2013). De acordo com a Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2013) entre 1990 e 2011, as emissões de PCDD/F diminuíram em 85% na UE-27. Tendo em consideração o caso específico de Portugal, foi estimada uma redução de 25% nas emissões de 2000 a 2011 pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2013). A eficiência das medidas de controlo aplicadas é sustentada por estudos

publicados sobre as tendências temporais de concentrações de PCDD/F (AUGUSTO et al., 2014; BRUCKMANN *et al.*, 2013).

Relativamente à identificação de possíveis fontes de emissão, é de notar que o conhecimento do perfil de distribuição dos vários congêneres de PCDD/F no ar ambiente permite providenciar informações interessantes relativamente à origem destes compostos (LOHMANN e JONES, 1998; ALCOCK *et al.*, 2001). Por este motivo, os perfis de PCDD/F são frequentemente referidos como “fingerprint” ou “assinatura”, vindo a ser extensamente utilizados na identificação de potenciais fontes emissoras.

3.1.2. Exposição

Após a sua emissão para a atmosfera, as PCDD/F podem ser transportadas através de grandes distâncias e devido à sua grande capacidade de transferência entre diferentes matrizes ambientais podem ser encontradas nos solo, vegetação, ar, água e sedimentos marinhos.

Em 1990, a WHO estimou que mais de 90% da exposição humana às PCDD/F ocorre através da ingestão de alimentos, especialmente dos alimentos que apresentam na sua constituição teores de lípidos elevados (FIEDLER *et al.*, 2000). Pelo facto de as PCDD/F serem lipossolúveis e muito pouco susceptíveis à degradação, têm a capacidade de se bioacumularem ao longo da cadeia alimentar. Outro dos principais meios de entrada das PCDD/F no organismo consiste na respiração. Assim, o ser humano e os animais encontram-se expostos a PCDD/F no seu dia-a-dia tendo em conta que quando respiram podem inalar quantidades mais ou menos elevadas de PCDD/F, dependendo do local onde se encontram. Além disso, a absorção dérmica, por exemplo através do contato com alguns herbicidas e fungicidas, apesar de ocorrer muito lentamente, também representa um importante meio da exposição às PCDD/F.

3.1.3. Efeitos na saúde

As PCDD/F têm sido alvo de especial atenção tendo em conta a sua toxicidade, persistência ambiental e capacidade de bioacumulação, uma vez que algumas PCDD/F podem ter consequências como, causar cancro e afetar o feto em baixas concentrações (EEA, 2013).

Os efeitos das PCDD/F na saúde humana são muito diversificados e podem ser muito variáveis entre os indivíduos da mesma espécie, sugerindo a existência de diferenças genéticas que produzem, uma resposta diferente das células a PCDD/F (OTLES e YILDIZ, 2003).

Segundo a Organização Mundial de Saúde, a exposição a curto prazo dos seres humanos a níveis elevados de PCDD/F pode resultar em lesões cutâneas e alteração da função hepática e a exposição a longo prazo pode resultar na deficiência do sistema imunológico, nervoso, endócrino e reprodutor (WHO, 2000).

3.1.4. Toxicidade

Dos 210 congêneres de PCDD/F existentes, 7 congêneres de PCDD e 10 de PCDF destacam-se sob o ponto de vista toxicológico. O congênere com toxicidade aguda mais elevada é a 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), o qual é ultrapassado apenas por algumas toxinas de origem natural. Para facilitar a interpretação dos resultados analíticos, e com a finalidade de agregar os possíveis efeitos toxicológicos destas misturas de congêneres, desenvolveram-se fatores de toxicidade equivalente (TEF). Os TEF comparam a toxicidade de cada congênere relativamente ao congênere de maior toxicidade (TCDD). A toxicidade global de uma amostra é estimada pela multiplicação da concentração de cada congênere pelo correspondente valor de TEF, obtendo-se a concentração equivalente de TCDD (TEQ) e pela soma posterior dos TEQ dos vários congêneres. Resulta assim, um TEQ total que descreve cada amostra particular.

Os TEF que têm sido mais utilizados a nível mundial são os estabelecidos pelo *Working Group da NATO/CCMS* e definidos como TEF internacionais (I-TEF) (NATO/CCMS, 1988) e mais recentemente os TEF apresentados pela OMS (WHO-TEQ). Desde o início da década de 1990 que a WHO tem organizado reuniões de peritos com o objetivo de harmonizar os TEF de PCDD/F a nível internacional, tendo publicado valores TEF em 1998 e realizado algumas alterações em 2006 (VAN DEN *et al.*, 2006). Na Tabela 4 apresentam-se os TEF propostos para cada um dos 17 congêneres PCDD/F, estabelecidos pela NATO/CCMS e pela WHO.

Deste modo, os resultados analíticos de PCDD/F podem ser representados quer em concentração mássica real, por exemplo em ng.m^{-3} , quer em concentração equivalente (TEQ). Ao representar a quantidade de PCDD/F em massa real identificam-se os compostos presentes numa amostra, enquanto que a representação em TEQ é adequada para avaliar e comparar a toxicidade de várias amostras.

Tabela 4. Sumário dos fatores tóxicos equivalentes (TEF) estabelecidos pela NATO/CCMS e pela WHO.

Composto	I-TEF (NATO/CCMS)	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HexCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,9-HexCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HepCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HexCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HepCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HepCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

Os valores a negrito indicam uma alteração nos valores TEF em relação aos WHO-TEF de 1998.

3.1.5. Níveis de PCDD/F no ar ambiente

Atualmente não existem praticamente dispositivos legais que regulamentem os níveis de PCDD/F no ar ambiente. O governo do Japão estabeleceu um valor limite de 600 fg TEQ.m⁻³ para a média anual de PCDD/F e PCB coplanares em ar ambiente (GOVERNMENT OF JAPAN, 2005). Por sua vez, a Alemanha também definiu um valor alvo de 150 fg TEQ.m⁻³ (LAI, 2004), valor este que também inclui os PCB coplanares.

Apesar da praticamente inexistente legislação para PCDD/F em ar ambiente a nível mundial, têm sido reportados diversos estudos com séries de dados de longos períodos de monitorização que demonstram a tendência e evolução temporal das concentrações de PCDD/F no ar ambiente, em vários países e em diferentes tipos de locais. Uma das mais longas séries de dados de PCDD/F no ar ambiente da Europa começou em 1991, no Reino Unido (KATSOYIANNIS *et al.*, 2010). No início da década de 1990 este estudo apresentou uma média anual de concentrações urbanas de 100 fg TEQ.m⁻³, e em meados da década de 2000 foram reportados valores inferiores a 50 fg TEQ.m⁻³ (KATSOYIANNIS *et al.*, 2010). ABAD *et al.* (2007) também publicaram a tendência das concentrações de PCDD/F no ar ambiente da Catalunha (Espanha) para um período de dez anos e demonstraram uma diminuição de cerca de 70% de 1997 a 2004. Os autores associaram esta diminuição à utilização de sistemas de controlo de efluentes gasosos mais eficientes,

juntamente com a crescente preocupação da população em geral em termos de proteção do ambiente.

Para a avaliação dos níveis de PCDD/F no ar ambiente são frequentemente considerados valores de referência, como por exemplo os definidos pela Organização Mundial da Saúde - OMS (WHO, 1995b) e outros valores constantes em literatura científica. Na Tabela A do Anexo II encontram-se apresentados alguns valores de referência para PCDD/F referentes a várias regiões do mundo.

3.2. Monitorização de PCDD/F no ar ambiente no âmbito do PMExt

A monitorização de PCDD/F no ar ambiente, no âmbito do Programa de Monitorização Externa da LIPOR II, teve início em 1998 e continua a ser efetuada atualmente, em Leça do Balio e Vila Nova da Telha, com recolha de amostras trimestrais. Até ao final de 2014, foram recolhidas um total de 193 amostras de PCDD/F no ar ambiente, fornecendo uma ampla caracterização dos níveis atmosféricos destes poluentes na região envolvente da LIPOR II, bem como informações sobre a evolução temporal das concentrações atmosféricas destes compostos.

O equipamento utilizado na recolha de amostras de ar para determinação de PCDD/F é constituído por uma cabeça de amostragem e um corpo que se encontram ligados por um tubo em forma de U. A cabeça de amostragem serve de suporte ao filtro e à espuma de poliuretano, que se encontra no interior de um tubo de aço inox, onde são retidas as fases particulada e gasosa das PCDD/F. O corpo do amostrador MVS6 (Figura 8) é constituído por uma bomba, um contador de gás e um relógio programável que permite o uso do equipamento sem a presença constante do operador.



Figura 8. Sven Leckel MVS6.

Durante a amostragem são recolhidas partículas em suspensão no ar em filtros de fibra de vidro. As partículas que passam pelo filtro são recolhidas num filtro de absorção de espuma de poliuretano (PU). Para assegurar a eficácia da recolha, é recolhida uma segunda amostra num segundo filtro de espuma de poliuretano encontrado a jusante. O volume de referência é o volume de ar que é extraído através do equipamento de amostragem e é medido com um contador de gás, durante um período de amostragem de 72 horas. Após a amostragem as amostras de PCDD/F são quantificadas num laboratório especializado.

No laboratório, as PCDD/F presentes na amostra são extraídas do filtro e do adsorvente sólido e, após remoção de impurezas, são analisadas através de cromatografia gasosa/espectrometria de massa de alta resolução (GC/HRMS), de acordo com a EN 1948.

3.3. Análise de resultados

Numa primeira fase de pré-tratamento de dados, para os congéneres de PCDD/F com valores de concentração inferiores aos Limites de Quantificação (LQ) dos métodos analíticos, foram assumidos valores de concentração correspondentes a metade dos respetivos LQ (GIBBONS e COLEMAN, 2001).

Para o cálculo das concentrações de congéneres individuais e da sua soma (Σ TEQ) foram utilizados os valores TEF estabelecidos pela WHO (WHO-TEF) em 1998, sendo que os resultados são apresentados em fg TEQ por m³ de ar. Embora a WHO tenha publicado novos valores TEF em 2006, com algumas pequenas alterações (VAN DEN BERG *et al.*, 2006) em relação aos valores de 1998, no presente estudo utilizaram-se os WHO-TEF de 1998 a fim de se poder fazer comparações com um maior número de estudos.

Um estudo realizado por COUTINHO *et al.* (2006), com o objetivo de avaliar o impacto que duas unidades de incineração de resíduos hospitalares tinham na qualidade do ar do Porto, demonstraram que o encerramento dos mesmos em janeiro de 2001 causaram uma diminuição acentuada das concentrações atmosféricas de PCDD/F de cerca de 50%, tanto nos meses de inverno como de verão. Para este estudo foram utilizadas 50 amostras, recolhidas desde o início da amostragem de PCDD/F no ar ambiente do Porto, no verão de 1998, até dezembro de 2000. O efeito do encerramento das instalações foi notado não só na concentração total das PCDD/F mas também no perfil das concentrações de homólogos e congéneres das amostras.

Com o objetivo de dar continuidade à análise da tendência das concentrações de PCDD/F no ar ambiente do Porto após o encerramento das unidades de incineração hospitalares em janeiro de 2001, os dados dos dois locais de monitorização existentes (Vila Nova da Telha e Leça do Balio) foram tratados como um único conjunto de amostras. Esta decisão foi tomada após se verificar que não existe uma diferença com significância estatística entre as medianas dos valores de concentrações dos dois locais de monitorização, através da aplicação do teste de Mann-Whitney (para um nível de significância de 0,05), através do *software* SPSS 22.

3.3.1. Tendência evolutiva das concentrações de PCDD/F

A Tabela 5 resume os dados de concentrações de PCDD/F no ar ambiente, desde 1998 a 2014. A mediana e os valores médios foram calculados como forma de avaliar a tendência de PCDD/F durante o período de estudo e para permitir a comparação com outros estudos. Através da análise dos dados verifica-se que os valores máximos de PCDD/F ocorreram em janeiro de 2000 e outubro de 2001 (1619,6 e 904,4 fg TEQ.m⁻³, respetivamente) e o valor mínimo foi observado em junho de 2010 (8,2 fg TEQ.m⁻³).

Tabela 5. Níveis de PCDD/F medidos no ar ambiente e informação de outras variáveis.

Ano	N	Média		Mediana		Min (TEQ)	Máx (TEQ)
		Rácio D/F (TEQ)	Σ TEQ (fg.m ⁻³)	Σ PCDD/F (pg.m ⁻³)	Σ TEQ (fg.m ⁻³)		
1998	12	0,9	237,1	16,8	210,4	39,7	547,5
1999	27	1,2	189,3	13,1	154,5	19,0	626,3
2000	11	1,3	321,9	17,9	213,3	18,1	1619,6
2001	13	0,95	298,3	12,0	163,7	58,4	904,4
2002	10	1,24	117,0	11,1	110,1	14,0	278,6
2003	15	0,93	135,3	6,5	75,9	10,0	438,9
2004	6	1,13	139,0	8,2	104,3	48,5	369,8
2005	12	0,95	163,7	3,4	42,1	18,0	604,2
2006	8	0,77	74,3	5,0	57,4	9,0	207,5
2007	9	0,68	101,5	3,3	49,8	21,0	285,1
2008	13	0,60	86,3	5,5	70,8	11,7	184,3
2009	13	0,46	52,4	2,8	33,6	13,9	210,7
2010	8	0,68	29,4	1,8	25,3	8,2	49,5
2011	10	0,37	47,9	1,6	24,8	15,6	137,7
2012	10	0,40	42,7	1,3	18,7	11,1	131,4
2013	10	0,58	38,3	2,1	31,5	10,4	111,1
2014	6	0,63	38,1	1,4	23,7	9,1	95,6
1998-2000*	50	1,15	229,9	19,9	155,2	18,1	1619,6
2001-2014**	143	0,74	104,5	4,1	49,8	8,2	904,4

N – Número de amostras.

Rácio D/F - rácio entre as PCDD e os PCDF.

*Período antes do encerramento das unidades de incineração hospitalares.

**Período após o encerramento das unidades de incineração hospitalares.

Tendo em conta o período de monitorização antes e após o encerramento das unidades de incineração hospitalares, obteve-se um valor médio de 229,9 e 104,5 fg TEQ.m⁻³, respetivamente. Relativamente ao valor mediano para os mesmos períodos, este foi de 155,2 e 49,8 fg TEQ.m⁻³, respetivamente. Observando os níveis do ΣTEQ ao longo dos anos é possível verificar que os valores médios são superiores aos valores medianos. A diferença entre a mediana e as concentrações médias analisadas durante todo o período de monitorização é

atribuída ao facto de a mediana não ser influenciada por valores extremos (grande gama de concentrações durante todo o período de estudo) em comparação com a média.

Após o encerramento das unidades de incineração hospitalares continuou a observar-se uma diminuição dos níveis de PCDD/F ao longo dos anos, sendo que comparando o ano 2001 (298,3 fg TEQ.m⁻³) com 2014 (38,1 fg TEQ.m⁻³), se nota um decréscimo de 87% das concentrações médias anuais de PCDD/F. Diminuições similares de concentrações de PCDD/F em ar ambiente foram reportadas noutras regiões, tal como na Catalunha, por ABAD *et al.* (2007) e no Reino Unido por KATSOYIANNIS *et al.* (2010). A tendência apresentada no presente estudo encontra-se deste modo em conformidade com a continua redução dos níveis de PCDD/F que têm sido observados na Europa.

Tendo em consideração os valores de referência definidos por um *Working Group* da WHO sobre poluentes inorgânicos (WHO, 1995), verifica-se que até 2006 os valores médios anuais de concentrações atmosféricas de PCDD/F são semelhantes aos detetados geralmente em áreas urbanas industrializadas. Após 2006, as concentrações passam a apresentar-se abaixo de 100 fg TEQ.m⁻³, sendo comparáveis às encontradas em áreas urbanas rurais e não contaminadas. Desde 2009 que os níveis médios anuais de PCDD/F são próximos ou inferiores a 50 fg TEQ.m⁻³, semelhantes aos encontrados em três locais urbanos do Reino Unido durante o período 2005-2008 (KATSOYIANNIS *et al.*, 2010).

As médias anuais das concentrações de PCDD/F no ar ambiente (gama: 29,4-321,9 fg TEQ.m⁻³), não excederam em nenhum ano o valor limite para ar ambiente de 600 fg TEQ.m⁻³ proposto pelo governo do Japão (GOVERNMENT OF JAPAN, 2005). Contudo, tendo em conta o valor alvo definido para a Alemanha (LAI, 2004) de 150 fg TEQ.m⁻³, houve excedência em 1998, 1999, 2000, 2001 e em 2005.

A fim de se comparar a contribuição relativa dos congéneres de PCDD e PCDF para a concentração total de PCDD/F no ar ambiente, calculou-se o rácio entre as PCDD e os PCDF, denominando-se esta relação de rácio D/F (ver Tabela 5). A contribuição de PCDD é inferior à contribuição de PCDF, com um rácio D/F inferior a 1 durante a maioria dos anos em estudo. Isto demonstra que o perfil de PCDD/F é constituído maioritariamente por PCDF, e indica a presença de fontes de PCDD/F nas proximidades. De modo geral, é também possível observar uma ligeira diminuição do valor do rácio ao longo dos anos.

A Figura 9 apresenta vários parâmetros estatísticos, expressos em TEQ, calculados para todas as concentrações de PCDD/F e considerando os vários anos do período de estudo. É possível observar que apesar de ter ocorrido uma diminuição da mediana das concentrações de PCDD/F após o encerramento das unidades de incineração hospitalares, os níveis destes compostos foram ainda elevados durante o ano 2001, ano em que aproximadamente 75% das amostras de ar ambiente demonstraram que os níveis de PCDD/F se encontravam acima de 100 fg TEQ.m⁻³. De 2002 a 2005 os valores máximos continuaram altos comparando com o resto do período, ainda que a mediana das concentrações tenha diminuído. Desde 2006, três quartos das amostras apresentaram concentrações abaixo dos 100 fg TEQ.m⁻³, exceto em 2007 e 2008, que apresentaram valores de 125 e 112 fg TEQ.m⁻³, respetivamente. De 2009 a 2014, três quartos das amostras apresentaram concentrações de PCDD/F inferiores ou de cerca de 50 fg TEQ.m⁻³. Embora a diferença entre a distribuição estatística calculada para os vários anos seja muito evidente, a alteração nos níveis de PCDD/F ocorreu de um modo gradual durante o período de estudo.

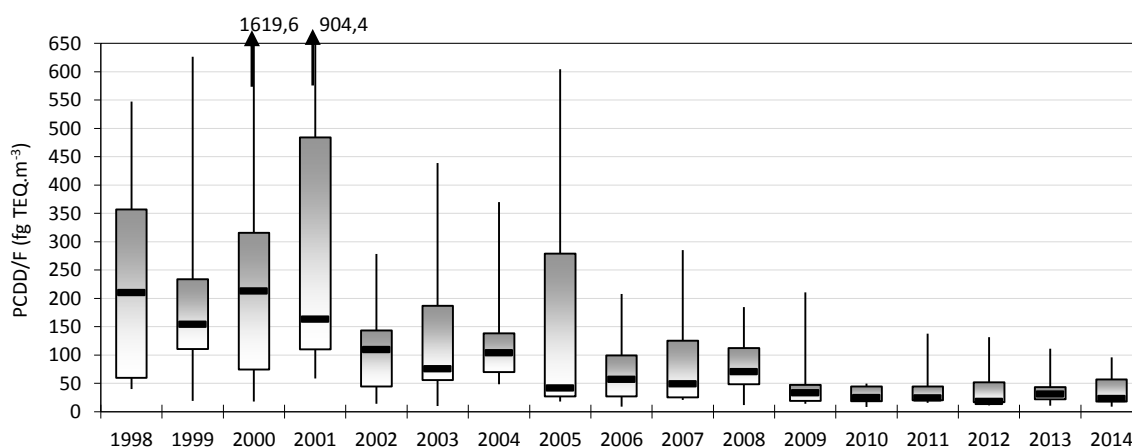


Figura 9. Parâmetros estatísticos de PCDD/F: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

3.3.2. Variações sazonais

Com o intuito de determinar o comportamento sazonal das PCDD/F, foram considerados dois períodos: abril-setembro e outubro-março, referidos como verão e inverno, respetivamente. A Figura 10 apresenta a evolução temporal da média das concentrações de PCDD/F, para os períodos de verão e inverno.

Os dados de concentrações de PCDD/F refletem uma presença evidente de variações sazonais no ar ambiente, com níveis durante o verão claramente menos elevados do que os níveis de

inverno. É ainda possível observar, mais uma vez, um decréscimo gradual da média das concentrações atmosféricas de PCDD/F ao longo dos anos.

O valor médio (72,6 fg TEQ.m⁻³) e a gama de concentrações (8,2-331,9 fg TEQ.m⁻³) para os períodos de verão são distintamente menores do que os valores obtidos para os períodos de inverno (valor médio: 195,6 fg TEQ.m⁻³; gama de concentrações: 9,0-1619,64 fg TEQ.m⁻³). Esta variação sazonal das concentrações de PCDD/F no ar ambiente é consistente com as conclusões obtidas noutros estudos (HIESTER *et al.*, 1997; LOHMANN e JONES, 1998; LEE *et al.*, 1999; ENVIRONMENTAL PROTECTION DEPARTMENT, 2000; KATSOYIANNIS *et al.*, 2010; DING *et al.*, 2012).

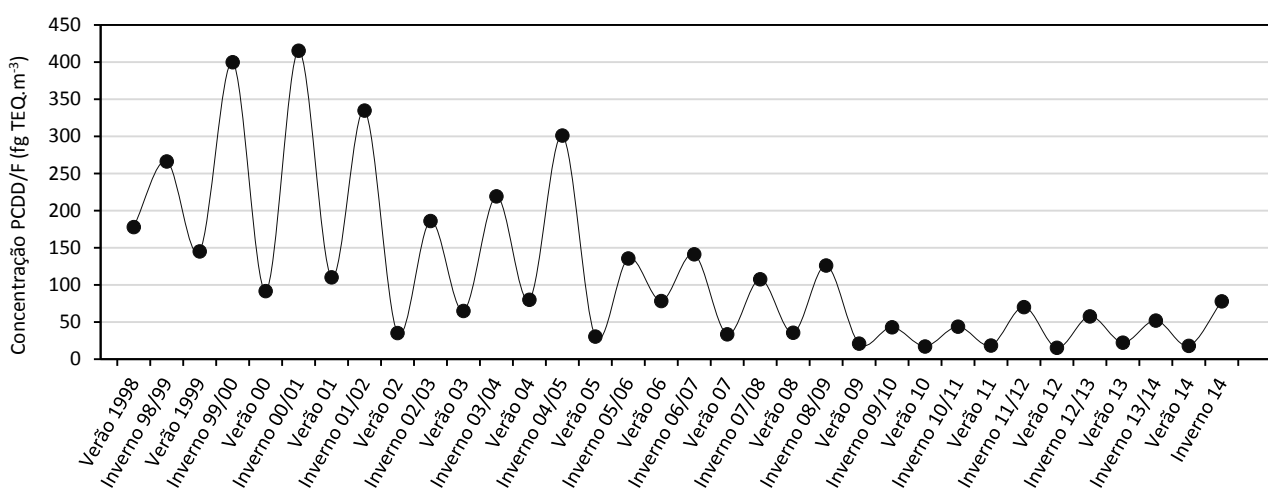


Figura 10. Variação sazonal entre os períodos de verão e de inverno dos níveis de PCDD/F (média).

Tal como explicado por COUTINHO *et al.* (2007), um dos fatores que explica o padrão sazonal obtido é a própria variação sazonal da camada limite atmosférica, geralmente referida como camada de mistura. Durante o verão a altura da camada de mistura encontra-se aproximadamente a 1000-2000 m enquanto que no inverno chega a diminuir centenas de metros. Esta situação é explicada pelo fato de que durante o verão, nas regiões localizadas a latitudes médias, ocorre um aquecimento durante o dia mais elevado do que o arrefecimento que ocorre durante a noite. Em contrapartida, durante o inverno, ocorre frequentemente um arrefecimento mais elevado durante a noite do que aquecimento durante o dia, ocorrendo consequentemente condições de maior estabilidade (STULL, 1995). Deste modo, as emissões de poluentes para a atmosfera serão menos bem dispersas durante o inverno. Este processo ocorre particularmente para as emissões que ocorrem perto do nível do solo, uma vez que a altura reduzida da camada de mistura favorece o acúmulo de poluentes e resulta em crescentes concentrações (LOHMANN *et al.*, 2003).

Outra causa provável para o aumento dos níveis de PCDD/F no inverno consiste no aumento da combustão de biomassa durante os meses frios. Deste modo, a combustão de madeira para aquecimento residencial pode ser uma contribuição adicional para a ocorrência da variação sazonal observada. Vários autores demonstraram ainda que a queima de madeira a baixas temperaturas e com baixa eficiência de combustão pode aumentar as emissões de PCDD/F (DYKE *et al.*, 1997; LAVRIC *et al.*, 2004; VIKELSOE *et al.*, 2004).

3.3.3. Perfis de homólogos e congêneres

Os perfis de homólogos foram analisados de forma a investigar a existência de diferenças entre padrões de concentrações, permitindo ainda a obtenção de indicações sobre as possíveis fontes de PCDD/F ao longo dos anos de estudo.

A Figura 11 permite observar um contraste evidente entre os dados dos primeiros anos de estudo e os dados dos anos mais recentes, enquanto é possível observar que a contribuição de cada homólogo em relação ao total de PCDD/F se alterou através dos anos. Esta mudança é particularmente notável para as duas PCDD de maior cloração, isto é, Heptachlorodibenzo-p-dioxin (HepCDD) e Octochlorodibenzo-p-dioxina (OCDD), assim como também é notável para o Tetrachlorodibenzo furano (TCDF) e Pentachlorodibenzo furano (PentaCDF). Enquanto a contribuição da HepCDD e da OCDD diminuiu ao longo dos anos, a contribuição do TCDF e do PentaCDF aumentou. A contribuição da Tetrachlorodibenzo dioxina (TCDD), ainda que com menor percentagem, também diminuiu.

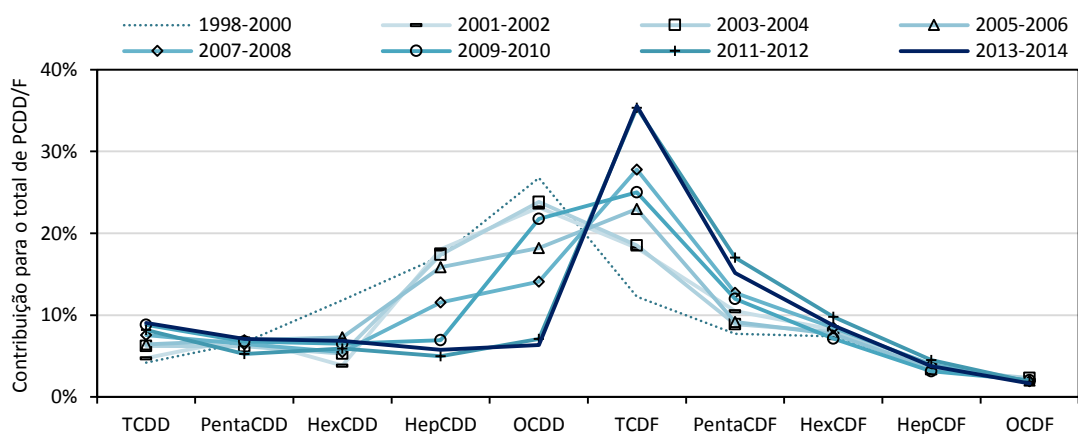


Figura 11. Perfis de homólogos nas amostras de ar ambiente.

Vários estudos a nível mundial têm reportado um consistente padrão de homólogos de PCDD/F no ar ambiente, com concentrações de PCDD a aumentar com o nível de cloração e concentrações de PCDF a diminuir com a diminuição do nível de cloração e ainda com o OCDD

como homólogo mais abundante (LOHMANN e JONES, 1998). Para a região em estudo, verifica-se uma redução das concentrações de PCDF com a diminuição do nível de cloração durante cada ano de estudo. O oposto pode ser visto para os homólogos PCDD, de 1998 a 2008, em que as concentrações aumentam com o grau de cloração. Assim, de 1998 a 2008 o padrão de homólogos obtido coincide com o padrão de homólogos mundial apresentado por LOHMANN e JONES (1998).

Durante o período 2009-2010 parece ocorrer uma transição dos perfis de homólogos, sendo que os últimos anos do período de estudo apresentam uma alteração significativa dos perfis de homólogos. As PCDD de maior cloração começam a demonstrar uma baixa contribuição. A contribuição de OCDD, que no início do período de estudo era o homólogo mais abundante, variou entre um máximo de ~24% em 2003-2004 e um mínimo de ~6% em 2013-2014. Entre 2005-2006 o TCDF começa a ser o principal contribuidor, alcançando uma contribuição aproximada de 36% em relação à soma de PCDD/F, em 2013-2014. Desde 2011 que é possível notar uma homogeneização na contribuição de cada homólogo PCDD com uma certa correlação de diminuição com o aumento da quantidade de cloro. Estudos com padrões similares foram publicados por COLOMBO *et al.* (2009), XU *et al.* (2009) e MANWEN *et al.* (2014).

As amostras de ar também podem ser traduzidas no que é denominado perfil de congêneres, que representa a distribuição dos congêneres de PCDD e PCDF presentes numa mistura. Para cada ano do período de estudo, as contribuições médias, em percentagem, dos congêneres individuais 2,3,7,8 em relação ao total de concentrações em TEQ são apresentadas na Figura 12.

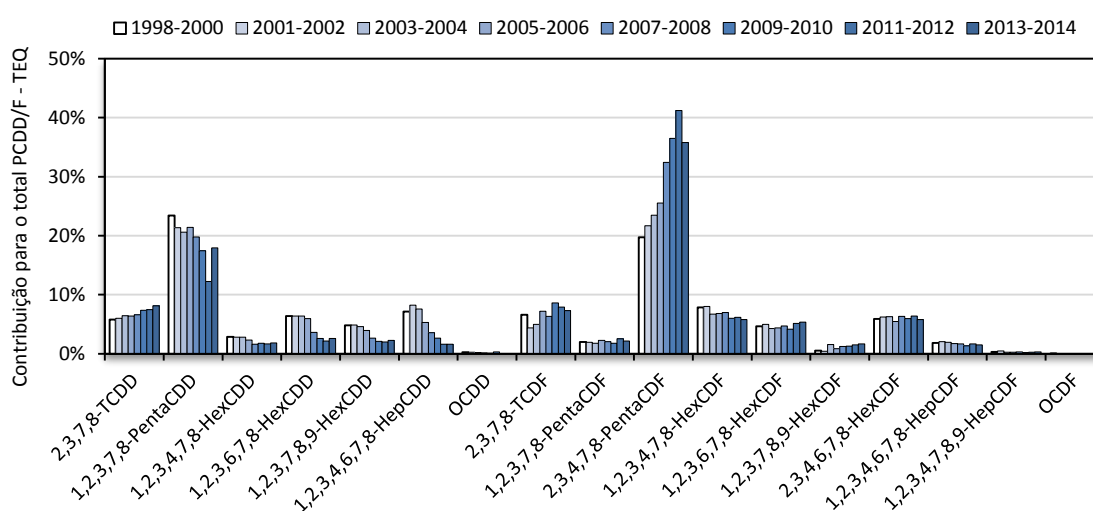


Figura 12. Perfis de congêneres das amostras de ar ambiente.

Os perfis totais de PCDD/F demonstram-se semelhantes independentemente dos anos do período de estudo. No entanto, é notável, comparando os vários anos, que a contribuição de 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PentaCDF e 1,2,3,7,8,9-HexCDF aumentou, enquanto que para os restantes congéneres a contribuição se manteve ou diminuiu. Para todos os anos após 2000, o 2,3,4,7,8-PentaCDF é o congénere que mais contribui para o total de TEQ, com um valor médio de ~31%, seguido do 1,2,3,7,8-PentaCDD (~19%), entre 2001 e 2014. Os congéneres OCDD, 1,2,3,4,7,8,9 HepCDF e OCDF demonstram uma importância insignificante.

Estes resultados encontram-se em concordância com os reportados por KATSOYIANNIS *et al.* (2010), obtidos através de monitorização contínua de amostras de PCDD/F recolhidas na atmosfera de uma zona urbana e uma zona rural/semirural do Reino Unido. Perfis semelhantes também foram encontrados em outros estudos realizados por MARTÍNEZ *et al.* (2006), ABAD *et al.* (2007) e ONOFRIO *et al.* (2011).

A diminuição dos congéneres de PCDD/F em termos de massa ao longo do período de estudo é apresentada na Figura 13. Para cada período de tempo, cada concentração média de cada congénere foi dividida pelo valor mínimo de concentração obtido tendo em conta todos os períodos considerados.

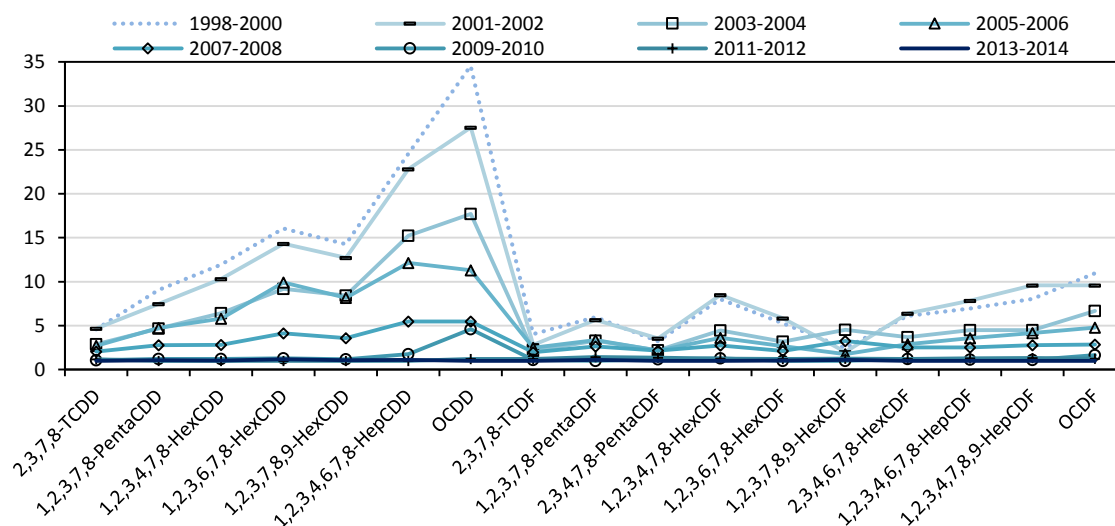


Figura 13. Diminuição dos congéneres individuais 2,3,7,8 ao longo do período de estudo.

Através da Figura 13 observa-se uma diminuição significativa de PCDD ao longo dos anos e uma redução, ainda que menos significativa, de PCDF. Deste modo, é possível constatar que após o encerramento das unidades de incineração hospitalares, a qualidade do ar em termos de PCDD/F tem continuado a melhorar ao longo dos anos. A diminuição mais elevada de

congêneres ocorreu para as PCDD de alta cloração, tal como a OCDD, que teve uma redução de aproximadamente 35 vezes, em termos de TEQ, comparando 1998-2000 e 2013-2014, seguindo-se o 1,2,3,4,6,7,8-HepCDD, que apresentou um decréscimo de aproximadamente 25 vezes entre 1998-2000 e 2013-2014. Em termos de PCDF, o congénere que apresentou uma maior diminuição foi o OCDF, com uma redução de ~ 10 vezes comparando 1998-2000 e 2013-2014.

3.3.4. Identificação de fontes de emissão

Os perfis de PCDD/F, muitas vezes referidos como as “impressões” das concentrações de PCDD/F em ar ambiente têm sido frequentemente utilizados na identificação de fontes. Com a extensa informação dos níveis de PCDD/F durante os vários anos de estudo (1998-2014), é possível especular sobre a causa da sua redução e identificar possíveis fontes responsáveis para a mais recente tendência temporal de PCDD/F no ar ambiente da região de estudo.

Tal como foi demonstrado no presente estudo, as concentrações de PCDD/F no ar ambiente diminuíram ao longo dos anos, seguindo uma tendência que tem sido reportada também em termos de emissões. Durante os três primeiros anos (1998-2000) os níveis de PCDD/F no ar ambiente encontravam-se sobre forte influência das emissões provenientes de duas unidades de incineração hospitalares presentes na região do Porto, tal como havia sido já demonstrado num estudo realizado por COUTINHO *et al.* (2006). Após este período, ou seja, entre 2001-2014, continuou-se a verificar uma redução dos níveis anuais de PCDD/F (87%), redução esta que se encontra em concordância com o valor de 85% reportado para as emissões na UE-27 Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2013). Contudo a diminuição de 87% observada para o caso de estudo é superior ao valor reportado para as emissões de Portugal (redução de 25%) pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2013). O fato da diminuição observada ser superior no caso do ar ambiente da região de estudo pode ser causada quer pela diminuição de outras fontes específicas de PCDD/F, que não as relatadas no inventário de emissões realizado pela APA, quer pela diminuição mais significativa das emissões nesta região particular de Portugal, em comparação com a média nacional.

Um estudo realizado por RELVAS *et al.* (2013) apresentou o inventário de emissões de PCDD/F projetado para o caso de Portugal de 2004 a 2009, incluindo 27 tipos de fontes de emissão e identificando as principais fontes. Os autores concluíram que durante um ano típico como 2009, a produção de eletricidade e calor, a qual inclui a combustão doméstica, indústrias de energia e combustão industrial, foram os maiores contribuintes para as emissões de PCDD/F totais

emitidas em Portugal, seguindo-se os processos de combustão descontrolada, que incluem os incêndios florestais como fonte principal (RELVAS, 2013). Ainda de acordo com este estudo, ao longo dos anos ocorreu uma redução das emissões originadas por combustão residencial devido à construção de casas sem lareira e devido ao uso de sistemas de aquecimento alternativos.

Os perfis de homólogos (Figura 11) apresentados com elevados níveis de PCDF de baixa cloração indicam a presença de fontes de combustão emissoras de PCDD/F nas proximidades, invés do transporte de longo alcance destes poluentes, que geralmente provoca um enriquecimento dos homólogos de maior cloração. A contribuição elevada de PCDF com baixos níveis de cloração também é consistente com os padrões que têm sido associados aos processos metalúrgicos (ANTUNES *et al.*, 2012; BUEKENS *et al.*, 2000; ONOFRIO *et al.*, 2011).

Relativamente à análise dos perfis de congêneres (Figura 12), os congêneres 2,3,4,7,8-PentaCDF e 1,2,3,7,8-PentaCDD foram os principais contribuidores para o total de TEQ. A fim de se averiguar sobre uma possível relação entre as amostras de PCDD/F de ar ambiente e o funcionamento da LIPOR II, é apresentado na Figura 14 o perfil médio de congêneres obtido para as amostras de efluente gasoso da LIPOR II desde 2006. Seguindo o mesmo procedimento de tratamento de dados das amostras de ar ambiente foi atribuído um valor de metade do LQ no caso dos congêneres não quantificados, sendo a contribuição dos congêneres efetuada com base nas concentrações em TEQ (fg TEQ.m⁻³). Os perfis apresentados respeitam a 18 amostras de cada linha de incineração, obtidas entre 2006 e 2014.

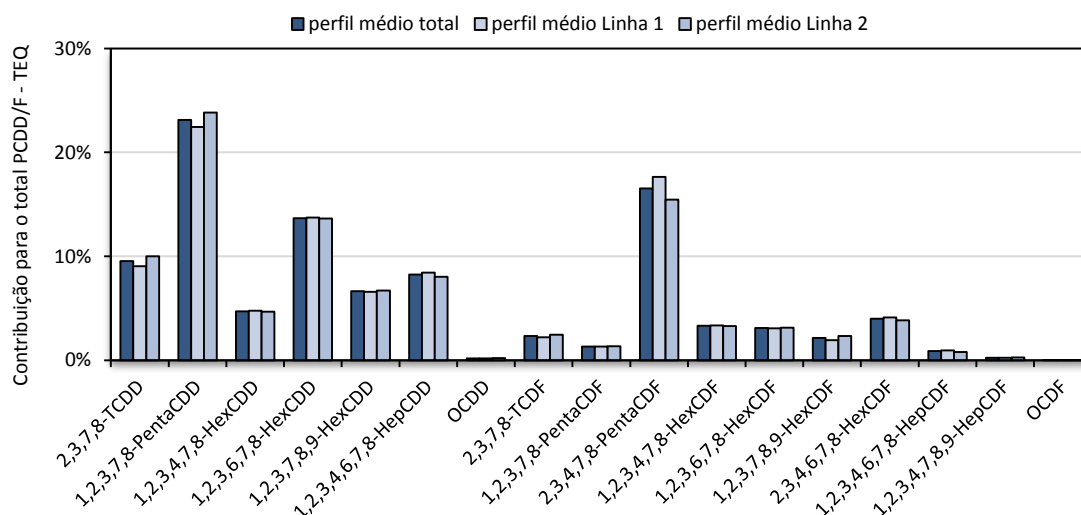


Figura 14. Perfis de congêneres de PCDD/F do efluente gasoso da LIPOR II (2006-2014).

As amostras de ar ambiente (Figura 12) revelaram um perfil idêntico ao obtido para os congêneres de PCDD/F do efluente gasoso da LIPOR II. Atendendo à semelhança de perfis entre os dois tipos de amostras, os perfis das amostras de ar ambiente revelam que não se pode descartar a influência das emissões dos processos de incineração. Contudo, é importante salientar que um estudo realizado por CARDOSO (2010) sobre as emissões gasosas da LIPOR II mostrou que as concentrações de emissão de PCDD/F registadas nas amostragens realizadas anualmente na Linha nº 1 e 2 são muito inferiores ao valor limite de emissão de 0,1 ng TEQ.Nm⁻³. Os valores mais elevados de PCDD/F foram registados nos primeiros anos de funcionamento da Central, sem nunca se ter deixado de cumprir o valor legislado. Além disso, através dos últimos inventários de emissões realizados para Portugal, constatou-se que os processos de incineração representam menos de 1% das emissões totais de PCDD/F no país (RELVAS, 2011).

Através da revisão da literatura da especialidade é possível encontrar perfis idênticos aos encontrados no caso de estudo mas associados a outro tipo de fontes. Por exemplo, tendo em consideração um estudo realizado por LOHMANN *et al.* (2006), a estrutura de congêneres obtida para as amostras de ar ambiente exibe uma impressão digital típica de fontes de combustão de carvão ou madeira. Além disso, um perfil de PCDD/F com o 2,3,4,7,8-PentaCDF como congénere dominante foi apresentado num estudo, realizado por ONOFRIO *et al.* (2011), que mostrou a influência de uma central metalúrgica nas concentrações de PCDD/F no ar ambiente de uma região do nordeste de Itália. ANTUNES *et al.* (2012) estudaram os perfis de emissões de PCDD/F de indústrias de metalurgia secundária em Portugal e concluíram que as fábricas siderúrgicas são as principais contribuidoras das emissões industriais em Portugal.

Capítulo IV. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH)

4.1. Enquadramento teórico

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Polycyclic aromatic hydrocarbon - PAH) são uma família de compostos orgânicos constituídos por carbono e hidrogénio, com uma estrutura que inclui 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estes compostos formam-se durante a combustão incompleta de material orgânico, sendo originados principalmente por fontes associadas às atividades antropogénicas. Nos últimos 30 anos têm recebido especial atenção por constituírem uma ameaça para a saúde, sendo essencial a sua monitorização em matrizes biológicas e ambientais (IARC, 2010).

Os PAH podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados, sob condições de ausência de oxigénio. A pirólise e a pirossíntese são os dois principais mecanismos que explicam a formação destes compostos (RAVINDRA *et al.*, 2008). A Figura 15 esquematiza o mecanismo de formação da generalidade dos PAH, por reacção com o etano.

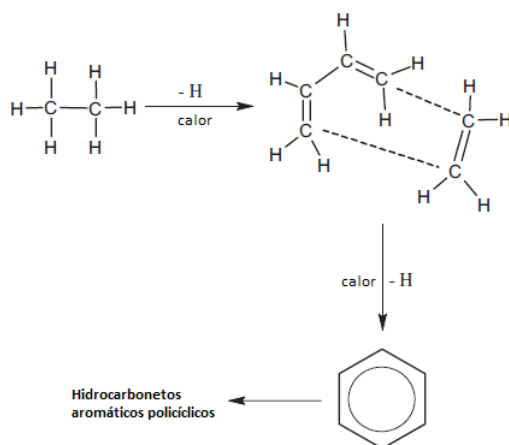


Figura 15. Mecanismo de formação dos PAH através da pirólise (adaptado de Ravindra *et al.*, 2008).

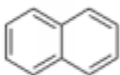
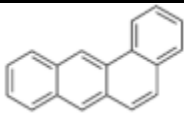
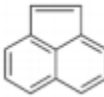
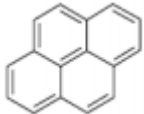
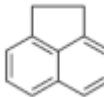
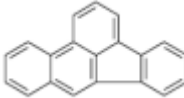
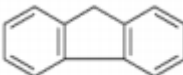
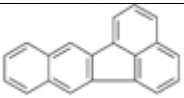
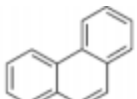
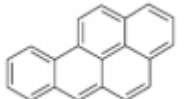
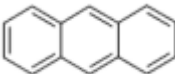
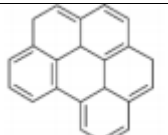
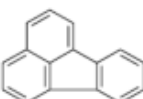
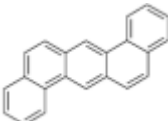
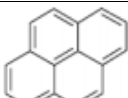
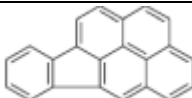
A estrutura química dos PAH varia de acordo com o número de anéis e portanto, com as massas moleculares. Consoante a sua estrutura, os compostos dividem-se em PAH de baixa massa molecular, quando contêm até 4 anéis aromáticos, e em PAH de alta massa molecular, quando possuem mais de 4 anéis aromáticos (CASTRO, 2010).

Os PAH dividem-se em diversas espécies, dependendo do número de anéis de benzeno. Esta diversidade resulta da particularidade das suas ligações e da substituição de um, ou mais, átomos de carbono dos anéis benzénicos por azoto, oxigénio ou enxofre. Por sua vez, a complexidade e a composição das misturas de PAH dependem das suas fontes emissoras

(RAVINDRA *et al.*, 2008). Apesar de terem sido identificados mais de 500 compostos de PAH, a avaliação da exposição a estes compostos é feita com base na selecção dos PAH que geralmente se encontram em concentrações mais significativas no meio ambiente.

Com base nas suas propriedades carcinogénicas e genotóxicas, existem 16 espécies de PAH classificadas pela *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) como poluentes prioritários na lista de poluentes atmosféricos perigosos (US-EPA, 1990). Na Tabela 6 encontra-se representada a estrutura química dessas 16 espécies de PAH. Adicionalmente aos PAH considerados prioritários pela US-EPA, o benzo[*j*]fluoranteno, também é normalmente analisado e incluído em estudos, por ser considerado possivelmente cancerígeno, sendo recomendada a sua monitorização no ar ambiente (Decreto-Lei nº 351/2007 de 23 de Outubro de 2007, Directiva CE, 2004).

Tabela 6. Estrutura dos 16 PAH considerados poluentes prioritários pela US-EPA.

Compostos	Nº de anéis	Estrutura molecular	Compostos	Nº de anéis	Estrutura molecular
Naftaleno (Naph)	2		Benz[<i>a</i>]antraceno (B[<i>a</i>]A)	4	
Acenaftileno (Aci)	3		Criseno (Chr)	4	
Acenafteno (Ace)	3		Benzo[<i>b</i>]fluoranteno (B[<i>b</i>]F)	5	
Fluoreno (Fl)	3		Benzo[<i>k</i>]fluoranteno (B[<i>k</i>]F)	5	
Fenantreno (Phe)	3		Benzo[<i>a</i>]pireno (B[<i>a</i>]P)	5	
Antraceno (Ant)	3		Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno (B[<i>ghi</i>]P)	6	
Fluoranteno (Ft)	4		Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno (DB[<i>ah</i>]A)	6	
Pireno (Pyr)	4		Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno (InP)	6	

Devido à dificuldade da análise individual dos compostos benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno, e dado ao facto de estes três compostos terem características muito semelhantes, quer em termos de estrutura, quer em termos de propriedades (TSAPAKIS e STEPHANOU, 2005; CHIRICO *et al.*, 2007), estes são muitas vezes quantificados e analisados de forma conjunta (Benzo[b+j+k]fluoranteno). A própria legislação refere a dificuldade ou impossibilidade da análise individual destes três poluentes, sugerindo que a mesma seja realizada como sendo o somatório das três espécies de PAH (Decreto-Lei nº 351/2007 de 23 de Outubro de 2007, Diretiva CE, 2004).

4.1.1. Fontes de emissão

Os PAH podem ser emitidos por fontes naturais e antropogénicas. A contribuição das fontes naturais é muito limitada restringindo-se, praticamente, aos incêndios florestais e emissões vulcânicas. As fontes antropogénicas, tais como emissões automóveis, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e atividades industriais, representam o principal processo de produção de PAH. Além disso, o fumo do cigarro também é considerado uma importante fonte de PAH (LOPES e ANDRADE, 1996).

A combustão de combustíveis, tal como o petróleo, carvão e madeira, dá origem à emissão de PAH, sendo que a quantidade e as espécies de PAH formadas dependem das condições específicas do processo e do tipo de combustível. É de notar que processos mais eficientes emitem menores quantidades de PAH.

Os motores de combustão interna, encontrados em veículos de transporte de cargas e passageiros, têm sido considerados por muitos estudos os principais emissores de PAH para o ambiente. As fontes de emissão veiculares têm merecido uma grande importância devido à complexidade e quantidade de compostos lançados para a atmosfera. Em alguns países europeus, como é o caso de Portugal, o número de veículos a diesel tende a aumentar. De acordo com o estudo realizado pelo Observador Cetelem, que se dedica à análise do mercado automóvel, no ano 2006 e 2007, os veículos a diesel contribuíram com 65% do total de veículos vendidos em Portugal, sendo que a venda de veículos a gasolina correspondeu a apenas 34% (OBSERVADOR CETELEM, 2009). A mesma entidade apresentou um novo estudo em 2015, em que foi concluído que os veículos a diesel continuam a ser os mais vendidos em Portugal (OBSERVADOR CETELEM, 2015).

Além das fontes móveis, como os veículos, os PAH são emitidos por fontes estacionárias, as quais são subdivididas entre as utilizadas para geração de energia elétrica e calor e aquelas que se encontram relacionadas com a incineração de resíduos e a atividade industrial (por exemplo, siderúrgias).

Dos PAH listados como poluentes prioritários pela US-EPA, alguns são encontrados em processos de fabrico industrial, nomeadamente: o naftaleno, usado no fabrico de corantes, plásticos e alguns solventes (HAWLEY, 1987); o acenafteno, aplicado como intermediário na produção de alguns corantes e produtos farmacêuticos (HSBD, 1994); o fluoreno, utilizado como intermediário na formação de resinas e também no fabrico de corantes (HSBD, 1994); o antraceno, usado como intermediário na produção de fibras sintéticas e indústria farmacêutica (Hawley, 1987); o fenantreno, usado no fabrico de tintas e explosivos (Hawley, 1987; HSBD, 1994) e por último o fluoranteno, que pode ser aplicado no revestimento de tubagens maleáveis de ferro para água potável e reservatórios (NRC, 1983).

Segundo o inventário anual de emissões da Agência Europeia do Ambiente, entre 1990 e 2012, as emissões na UE-28 diminuíram 60% para o total de PAH, 51% para o benzo[a]pireno, 41% para o benzo[b]fluoranteno, 53% para o benzo[k]fluoranteno e 39% para o indeno[1,2,3-cd]pireno (EEA, 2014). A diminuição das emissões de PAH na europa foi atribuída, em geral, a uma redução da utilização de carvão para combustão residencial, melhorias nas tecnologias de controlo das indústrias, especialmente das siderurgias e implementação de medidas regulamentares mais severas para as emissões do setor dos transportes rodoviários. No entanto, segundo o mesmo relatório entre 2011 e 2012, as emissões dos PAH voltaram a aumentar ligeiramente, resultando principalmente do aumento das emissões da Alemanha (EEA, 2014).

Determinados PAH têm sido sugeridos como indicadores de vários processos ou fontes de emissão responsáveis pela presença de PAH no ambiente, especialmente no que se refere às emissões provenientes do tráfego automóvel e a identificação da predominância do tipo de motor (gasolina ou diesel) (RAVINDRA *et al.*, 2008). DEVOS *et al.* (2006) constataram que o arranque a frio de veículos a gasolina pode provocar a emissão de PAH em cerca de dez vezes mais que os veículos a diesel.

Níveis elevados de benzo[g,h,i]perileno e fenantreno são característicos de veículos a motor (SMITH e HARRISON, 1998; RAVINDRA *et al.*, 2008). Segundo GUO *et al.* (2003), os motores a diesel são responsáveis pela emissão de PAH de menor massa molecular (3-4 anéis), tais como

o fenantreno, fluoranteno, pireno e criseno, enquanto que os motores a gasolina são responsáveis pela emissão de PAH de maior massa molecular (5-6 anéis), tais como o benzo[a]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

Além da análise individual de PAH específicos, o uso de rácios binários entre estes tem sido frequentemente empregue por vários autores na identificação e avaliação das principais fontes de emissão destes compostos (GUO *et al.*, 2003; RAVINDRA *et al.*, 2006; RAVINDRA *et al.*, 2008). Este tipo de análise também tem sido principalmente utilizada na identificação das fontes de emissão relacionadas com os veículos e identificação preferencial do tipo de motor (diesel ou gasolina).

No entanto, apesar dos rácios entre PAH específicos se revelarem apropriados na identificação das principais fontes de emissão de PAH para o ar ambiente, os mesmos devem ser utilizados com alguma cautela, uma vez que, devido à reatividade de alguns destes compostos com outras espécies poluentes também presentes no ar ambiente (O₃, NO_x, etc.), a relação entre os PAH pode ser alterada (ROBINSON *et al.*, 2006a; ROBINSON *et al.*, 2006b). Além disso, durante o processo de amostragem pode ocorrer a degradação dos PAH, a qual pode ser refletida na quantificação dos níveis atmosféricos destes compostos, levando a uma incorreta identificação das fontes de emissão através do valor dos rácios (TSAPAKIS e STEPHANOU, 2005). Outra das limitações do diagnóstico de rácios é que a interpretação depende fortemente do rácio considerado e do perfil de fontes selecionadas.

Tal como se demonstra na Tabela 7, vários estudos têm desenvolvido e recorrido a valores específicos de rácios para diagnosticar diferentes categorias de fontes. Por exemplo, GRIMMER *et al.* (1983) indicou um rácio de indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno+benzo[g,h,i]perileno) de 0,62 para combustão de madeira, ao passo que KAVOURAS *et al.* (2001) apresentou um rácio entre 0,35 e 0,70 indicativo de fontes diesel. Assim, torna-se difícil diferenciar entre fontes de emissão diesel e de biomassa com base em apenas um rácio de referência.

Contudo, a identificação de fontes pode ser efetuada utilizando vários outros rácios, tais como os presentes na Tabela 7 e realizando a sua comparação relativa.

Tabela 7. Rácios indicadores utilizados por vários autores com os seus valores típicos reportados para processos específicos.

Rácios	Valor	Fontes	Referências
InP/(InP+B[ghi]P)	0,18	Gasolina	Grimmer et al. (1983); Kavouras et al. (2001); Guo et al. (2003); Ravindra et al. (2006)
	0,37	Diesel	
	0,56	Carvão	
	0,62	Combustão de madeira	
	0,35-0,70	Emissões diesel	
Fl/(Fl+Pyr)	>0,5	Diesel	Fang et al. (2004); Ravindra et al. (2006)
	<0,5	Gasolina	
B[a]P/(B[a]P+Chr)	>0,5	Diesel	Fang et al. (2004); Ravindra et al. (2006)
	<0,5	Gasolina	
B[a]A/(B[a]A+Chr)	0,2-0,35	Combustão de carvão	Akyüz and Çabuk (2010); Yunker et al. (2002)
	>0,35	Emissões veiculares	
	<0,2	Fonte petrogénica	
B[a]P/B[ghi]P	>0,6	Emissões de tráfego	Katsoyiannis et al. (2007)
InP/B[ghi]P	<0,4	Gasolina	Caricchia et al. (1999)
	~1	Diesel	
Ft/(Ft+Pyr)	0,35-0,70	Emissões diesel	Fang et al. (2004); Guo et al. (2003); Khalili et al. (1995); Ravindra et al. (2006); Mandalakis et al. (2002)
	0,40-0,6	Gasolina	
	0,51	Combustão de madeira	
	0,58	Carvão	
Phe/(Phe+Ant)	>0,7	Motores diesel	Kavouras et al. (2001)

4.1.2. Exposição

Existem diversas formas de exposição associadas aos PAH, resultando da ubiquidade destes compostos, dada a elevada capacidade que têm em se distribuírem e difundirem pelos vários compartimentos ambientais. O ser humano pode sujeitar-se à exposição e contacto com os PAH através de alimentos, água, solo e ar (IARC, 2010).

O ar consiste no principal meio de exposição da população humana e animal às misturas de PAH, uma vez que estes se encontram constantemente expostos aos PAH através da inalação de ar poluído (BOSTROM *et al.*, 2002; RAMESH *et al.*, 2004). Os PAH com elevada massa molecular, classificados como cancerígenos encontram-se presentes no ar ambiente geralmente associados às PM. O conjunto constituído por PAH e PM é considerado uma perigosa combinação para a saúde humana e animal através da exposição atmosférica a estes poluentes (SROGI, 2007).

4.1.3. Efeitos na saúde

Vários estudos têm identificado a exposição prolongada a níveis baixos de alguns PAH (por exemplo, pireno e benzo[a]pireno) como a causa de desenvolvimento de cancro em animais (DIGGS *et al.*, 2011). Além disso, estudos realizados com animais de laboratório demonstraram efeitos adversos no sistema reprodutor e no desenvolvimento de crias de ratos após a exposição a PAH.

Os PAH são poluentes orgânicos capazes de reagir, após transformações metabólicas, com o ácido desoxirribonucleico (ADN), o que os torna compostos potencialmente cancerígenos e mutagénicos (PELUSO *et al.*, 2001; BURGAZ *et al.*, 2002; DIGGS *et al.*, 2011). Os PAH além de potencialmente mutagénicos e cancerígenos são altamente lipofílicos, sendo facilmente absorvidos pelos pulmões, tubo digestivo e pele dos seres humanos.

Existem evidências de que a exposição a PAH pode provocar cataratas, icterícia e danos nos rins e fígado (ATSDR, 1995). Sabe-se também que o contacto prolongado de alguns PAH, como o naftaleno, com a pele pode resultar em vermelhidão e inflamação (SROGI, 2007). Além disso, respirar ou ingerir grandes quantidades de naftaleno pode causar a diminuição de células vermelhas no sangue (SROGI, 2007).

4.1.4. Toxicidade

Algumas entidades estabeleceram critérios de avaliação quanto à classificação carcinogénica dos PAH. A Tabela 8 exhibe a classificação carcinogénica dos 16 PAH considerados poluentes prioritários pela US-EPA e do benzo[j]fluoranteno, segundo os critérios de classificação da US-EPA e da *International Agency for Research on Cancer* (IARC). O fator de toxicidade equivalente (TEF) de cada espécie de PAH, segundo NISBET e LAGOY (1992) também é apresentado.

Dado o seu potencial carcinogénico, o benzo[a]pireno tem sido utilizado como indicador do nível de risco e exposição humana às misturas de PAH no ar ambiente. Contudo, existem estudos que apontam a existência de PAH mais potentes do ponto de vista carcinogénico, como é o caso do dibenz[a,h]antraceno e do dibenzo[a,l]pireno que se estima serem aproximadamente 5 e 100 vezes mais cancerígenos que o benzo[a]pireno, respetivamente (NISBET e LAGOY, 1992).

Tabela 8. Classificação dos PAH considerados poluentes prioritários pela US-EPA e do benzo[j]fluoranteno, quanto à carcinogenicidade e fator de toxicidade equivalente (TEF).

Composto	Abreviatura	US-EPA ¹	IARC ²	TEF ³
Naftaleno	Naph	C	2B	0,001
Acenaftileno	Aci	D	não avaliado	0,001
Acenafteno	Ace	não avaliado	3	0,001
Fluoreno	Fl	D	3	0,001
Antraceno	Phe	D	3	0,01
Fenantreno	Ant	D	3	0,001
Fluoranteno	Ft	D	3	0,001
Pireno	Pyr	D	3	0,001
Benz[a]antraceno	B[a]A	B ₂	2B	0,1
Criseno	Chr	B ₂	2B	0,1
Benzo[b]fluoranteno	B[b]F	B ₂	2B	0,1
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F	B ₂	2B	0,1
Benzo[a]pireno	B[a]P	B ₂	1	1
Dibenz[a,h]antraceno	DB[ah]A	B ₂	2A	5
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InP	B ₂	2B	0,1
Benzo[g,h,i]perileno	B[ghi]P	D	3	0,01
Benzo[j]fluoranteno	B[j]F	Não avaliado	2B	0,1

¹ (US-EPA, 2005): **Grupo A** - cancerígeno para os humanos; **Grupo B** - provavelmente cancerígeno para os humanos (**B1** - baseado em evidências carcinogénicas limitadas no homem e suficientes em animais; **B2** - baseado em evidências carcinogénicas suficientes em animais); **Grupo C** - possivelmente cancerígeno para os humanos; **Grupo D** - não classificável como cancerígeno para os humanos.

² (IARC, 2010): **Grupo 1** - cancerígeno para os humanos; **Grupo 2A** - provavelmente cancerígeno para os humanos; **Grupo 2B** - possivelmente cancerígeno para os humanos; **Grupo 3** - não classificável como cancerígeno para humanos.

³ Fator de toxicidade equivalente, estimado tendo como base o benzo[a]pireno (NISBET e LAGOY, 1992).

4.1.5. Níveis de PAH no ar ambiente

Com o objetivo de minimizar os efeitos nocivos dos PAH na saúde humana e no ambiente, o Parlamento Europeu definiu um valor alvo de 1 ng.m⁻³ para o benzo[a]pireno na fração PM10. Este valor refere-se ao valor médio num ano civil, correspondente a um número mínimo de medições devidamente distribuídas ao longo da semana e do ano, de acordo com a diretiva 2004/107/CE (Directiva CE, 2004). Esta diretiva sugere ainda que se realize a monitorização de outros PAH relevantes, como o benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenz[a,h]antraceno.

No entanto, a legislação em vigor tem suscitado algumas dúvidas, quanto à capacidade de garantir que o nível destes poluentes no ar ambiente seja inofensivo para a saúde pública (PUFULETE *et al.*, 2004). A legislação não inclui as PM2,5, consideradas a fração mais perigosa para a saúde humana, e não inclui a fração gasosa do ar, que é geralmente a fração que mais contribui para a totalidade dos PAH detetados no ar ambiente (CASTRO, 2010).

São vários os países que acrescentaram os PAH às suas listas de compostos perigosos, porém não existe ainda um padrão rigoroso de qualidade do ar para estes compostos (RAVINDRA *et al.*, 2008). No Reino Unido, por exemplo, recomenda-se que a média anual de 0,25 ng.m⁻³ para o benzo[a]pireno não deve ser excedida. Contudo, este valor é ultrapassado na maioria das áreas urbanas e perto de instalações industriais que libertam PAH. MANTSEVA *et al.* (2004) concluíram que na maioria dos países da Europa os níveis médios anuais de benzo[a]pireno no ar ambiente variam entre 0,2 e 2 ng.m⁻³ e em regiões com altos níveis de concentrações, como em algumas regiões da França, Alemanha, Polónia e Lituânia, excedem os 2 ng.m⁻³.

A Tabela 9 apresenta um resumo das concentrações típicas, para a Europa, de várias espécies de PAH, utilizando valores médios anuais de dados posteriores a 1990. É de salientar que os dados de literatura são provenientes de técnicas de medição diferentes e apresentaram, por vezes, qualidade desconhecida. Além disso, os intervalos para compostos diferentes nem sempre são diretamente comparáveis, uma vez que foram comparados diferentes tipos de séries de dados.

Tabela 9. Resumo de concentrações médias anuais de PAH na Europa (posteriores a 1990), em ng.m⁻³ (Fonte: European Commission, 2001).

Espécie	Área remota	Área rural	Área urbana	Área de tráfego	Área industrial
Acenafteno	0,01	0,3-2,6			98
Acenaftileno	0,01				
Antraceno	n.d.	0,04-15		0,2-0,6	1,1
Benz[a]antraceno	0,00-0,02	0,01-0,9	0,2-1,3	0,6-4,2	0,37-42
Benzo[a]pireno	0,02	0,02-1,6	0,4-2	0,7-3,1	0,5-39
Benzo[b]fluoranteno	0,00-0,01	0,04-0,6			0,3-34
Benzo[k]fluoranteno		0,04-0,32	0,2-1		0,3-17
Benzo[ghi]perileno	0,01	0,15-1,0	0,5-2,8	1-4,7	0,7-52
Criseno		0,02-4,4	0,3-2,2		0,3-37
Dibenz[ah]antraceno	n.d.	0,02-1,1	0,06-0,3	0,4-2,5	0,26-5,2
Fenantreno	0,1-0,3	0,42-150			16
Fluoranteno	0,14	0,04-7,4			42
Fluoreno	0,2-0,4	0,3-46		9,9-16,7	
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,02-0,04	0,04-0,21	0,3-2,1	1,3-2,6	0,4-37
Pireno	0,08	0,1-6,1	0,24-1,2	9,2-15	75

n.d. Não detetado

4.2. Monitorização de PAH no ar ambiente no âmbito do PMExt

No âmbito do Programa de Monitorização Externa da LIPOR II, os níveis de PAH têm sido monitorizados desde outubro de 2004 até ao presente. Até dezembro de 2014, foram recolhidas um total de 201 amostras de ar ambiente, em dois locais distintos nas proximidades da LIPOR II,

possibilitando uma ampla caracterização dos níveis atmosféricos destes poluentes na região, bem como informações sobre a evolução temporal das concentrações atmosféricas destes compostos.

Até fevereiro de 2011, a monitorização de PAH foi realizada em dois locais, nomeadamente em Vila Nova da Telha e Leça do Balio. Devido à existência de condições naturais idênticas, fontes de emissão de PAH semelhantes e consequentemente resultados de níveis de concentrações de PAH semelhantes nos dois locais de monitorização, o acompanhamento regular destes compostos foi restrito a um só local desde março de 2011 (Leça do Balio). As amostras de PAH são recolhidas mensalmente, permitindo obter informação sobre as concentrações destes compostos para as quatro estações meteorológicas do ano.

O equipamento e método de amostragem de PAH no ar ambiente são idênticos ao descrito para a amostragem de PCDD/F (ver secção 3.2, Capítulo III), com a exceção de ser utilizado um tubo direito em vez do tubo em forma de U. É ainda acoplada à cabeça de amostragem uma cabeça de pré-separação PM10. O período de amostragem é de 24 horas. Os PAH presentes na amostra são extraídos do filtro e do adsorvente sólido e, após remoção de impurezas, são analisados num laboratório através de cromatografia gasosa/espectrometria de massa de baixa resolução (GC/LRMS), de acordo com a guideline alemã VDI 3874.

A extensa base de dados de concentrações de PAH permite obter uma análise temporal detalhada sobre os níveis totais e individuais das espécies de PAH selecionadas, sendo estas as espécies prioritárias consideradas pela US-EPA.

4.3. Análise de resultados

À semelhança do que foi feito para as PCDD/F, os dados de concentrações de PAH resultantes da monitorização nos dois locais foram tratados como um só conjunto de amostras. Esta decisão foi tomada após se verificar que não existe uma diferença com significância estatística entre as medianas dos valores de concentração das duas estações de monitorização, através da aplicação do teste estatístico de Mann-Whitney (para um nível de significância de 0,05).

Os valores apresentados como “total de PAH” ou Σ PAH nesta dissertação correspondem ao total de PAH encontrados em PM10 e fase gasosa no ar ambiente: naftaleno (Naph), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Fl), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Ft), pireno (Pyr), benz[a]antraceno (B[a]A), criseno (Chr), benzo[b+j+k]fluoranteno (B[bjk]F),

benzo[a]pireno (B[a]P), benzo[ghi]pireno (B[ghi]P), dibenz[a,h]antraceno (DB[ah]A) e indeno[1,2,3-cd]pireno (InP). É de notar que a análise individual do benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e benzo[j]fluoranteno não foi realizada durante a totalidade do período de monitorização (2004-2014), sendo que estes foram quantificados e são apresentados juntos (Benzo[b+j+k]fluoranteno).

Durante o processo de pré-tratamento dos dados e na mesma lógica do que foi feito para as PCDD/F, para os resultados dos compostos de PAH com valores de concentração abaixo dos LQ dos métodos analíticos, foram atribuídos valores correspondentes a metade dos respetivos LQ (GIBBONS e COLEMAN, 2001). Na Tabela 10 apresenta-se a percentagem de valores inferiores aos LQ obtida para cada espécie e para cada ano. Ao longo dos onze anos de monitorização, 11% dos valores de concentração obtidos foram inferiores aos LQ. As espécies de maior massa molecular foram as que apresentaram mais valores inferiores aos LQ, sendo que no caso do dibenz[a,h]antraceno a percentagem total de valores inferiores ao limite foi de 60%, com 100% de valores não detetados em 2011 e 92% em 2013.

Tabela 10. Valores inferiores aos limites de quantificação (LQ).

Espécie	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Total
Naph	0%	17%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	0%	0%	3%
Aci	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	8%	0%
Ace	0%	0%	0%	0%	0%	21%	19%	8%	0%	0%	8%	6%
Fl	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Phe	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	8%	0%
Ant	0%	4%	0%	0%	0%	14%	0%	0%	0%	0%	8%	3%
Ft	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	0%	0%	0%	8%	2%
Pyr	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	0%	0%	0%	8%	2%
B[a]A	20%	4%	0%	0%	0%	36%	19%	38%	0%	25%	8%	13%
Chr	20%	4%	0%	0%	0%	21%	15%	31%	8%	25%	8%	10%
B[bjk]F	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
B[a]P	0%	17%	0%	0%	8%	39%	58%	46%	15%	58%	50%	26%
InP	20%	4%	0%	10%	8%	29%	42%	46%	15%	50%	42%	22%
B[ghi]P	20%	25%	0%	10%	8%	29%	42%	38%	8%	33%	33%	22%
DB[ah]A	40%	71%	29%	20%	25%	79%	88%	100%	38%	92%	83%	60%
Total	8%	10%	2%	3%	3%	18%	21%	21%	7%	19%	18%	11%

Nota: os valores a negrito correspondem aos valores superiores a 50%.

4.3.1. Tendência evolutiva das concentrações de PAH

Na Figura 16 apresentam-se alguns parâmetros estatísticos calculados com as concentrações das várias espécies estudadas. Os retângulos representam o percentil 25 e 75 dos valores

observados e dentro destes encontra-se uma linha horizontal que representa a mediana. Os whiskers representam o valor mínimo e máximo observados durante o período de estudo. A representação dos dados é feita através de escala logarítmica de forma a reduzir a assimetria dos mesmos, uma prática comum na análise de uma base de dados ambientais.

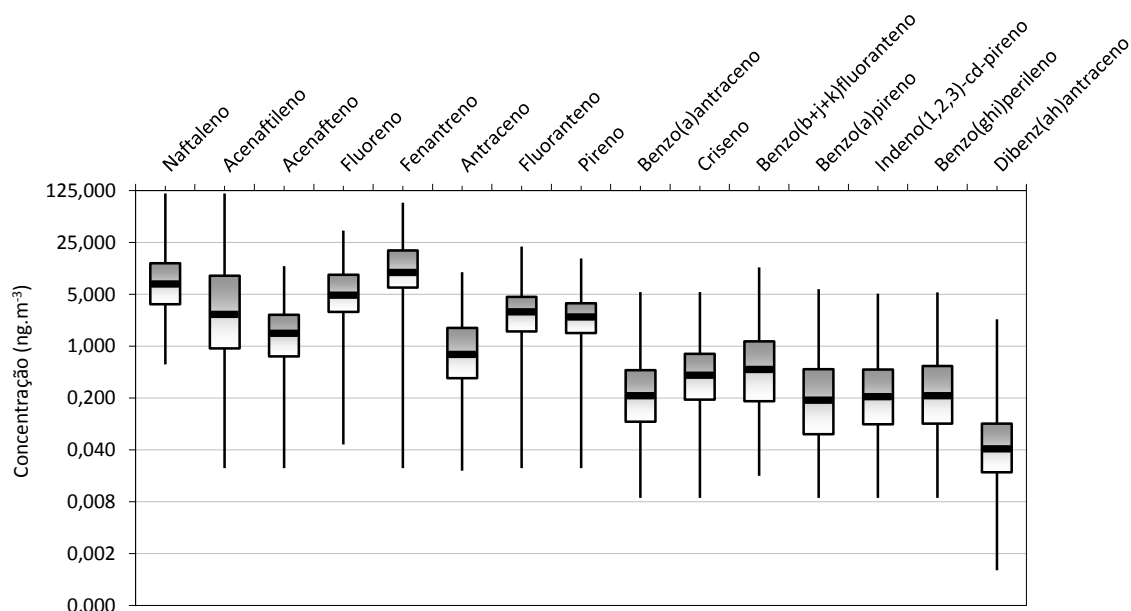


Figura 16. Parâmetros estatísticos: percentil 25, mediana, percentil 75 e whiskers com os valores máximos e mínimos obtidos.

A distribuição dos dados de concentração dos PAH demonstra níveis mais elevados dos compostos de menor massa molecular, nomeadamente o naftaleno e as espécies com 3 anéis aromáticos (acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno). O fenantreno foi a espécie que apresentou um valor mediano mais elevado (10 ng.m⁻³), sendo que cerca de três quartos das suas concentrações se situaram acima dos 5 ng.m⁻³. Por sua vez, as espécies de menor massa apresentaram concentrações menores, com o dibenz[a,h]antraceno a apresentar a mediana mais baixa (0,04 ng.m⁻³), com 75% das suas concentrações abaixo dos 0,09 ng.m⁻³.

Vários autores demonstraram que quantidades mais elevadas de PAH com baixa massa molecular (2-3 anéis) são normalmente detetadas na fase gasosa (CHEN *et al.*, 2007; KISHIDA *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2007), uma vez que quando libertados para a atmosfera reagem com facilidade com outros poluentes, tais como, o O₃ e o NO_x. O facto de estes PAH serem geralmente detetados em quantidades apreciáveis na fase gasosa justifica a necessidade da análise dos PAH não só na fração de PM, mas também e em simultâneo na fração gasosa do ar

ambiente, ainda que apresentem menor toxicidade relativamente aos de maior massa molecular.

A Figura 17 apresenta a evolução temporal das médias anuais do somatório das concentrações das espécies de PAH (Σ PAH) selecionados para este estudo, bem como do benzo[a]pireno.

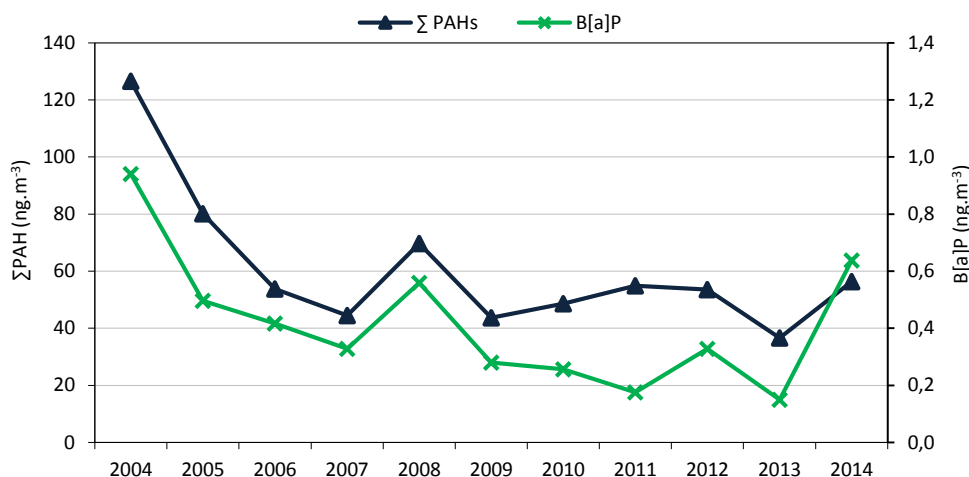


Figura 17. Evolução temporal dos níveis totais de PAH e do benzo[a]pireno.

É possível notar uma certa tendência de diminuição dos níveis totais de PAH e do benzo[a]pireno, sendo que, comparando 2004 com 2013 se verifica uma diminuição de 71% das concentrações do Σ PAH e 84% dos níveis de benzo[a]pireno. Uma tendência de diminuição foi também notada em termos de emissões na Europa (EEA, 2013).

Em 2014, os valores de concentração aumentaram e a média anual obtida para o Σ PAHs foi de 56,4 ng.m⁻³ e para o benzo[a]pireno foi de 0,6 ng.m⁻³. No entanto, deve notar-se que os níveis determinados para as amostras recolhidas em janeiro de 2014 contribuíram fortemente para a obtenção de valores médios mais elevados. O motivo dos registos de concentrações mais elevadas não é conhecido.

Na Tabela 11 é apresentado um resumo da evolução dos níveis de PAH obtidos durante o período de estudo, tendo em conta as médias anuais das concentrações por espécie de PAH e o Σ PAH. São ainda indicados os mínimos e máximos registados.

Em termos totais (Σ PAH), 2004 foi o ano em que se verificou um valor médio anual mais elevado, tendo este sido de 126,5 ng.m⁻³, com uma gama de variação entre 18,6 e 219,6 ng.m⁻³. Em contrapartida, 2013 foi o ano que apresentou um valor médio mais baixo, com um Σ PAH de 36,6 ng.m⁻³ e gama de variação entre 6,0 e 108,3 ng.m⁻³.

Tabela 11. Níveis médios anuais por espécie de PAH e níveis médios totais de PAH, em ng.m⁻³. Valor mínimo e máximo anual.

PAH	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Naph	Média	19,8	13,0	8,8	7,2	15,0	18,5	27,8	13,4	9,3	14,4
	Min-max	2,10-41,0	0,90-88,0	1,51-34,9	3,36-18,0	1,50-94,0	1,50-34,2	0,73-115,0	0,57-113,0	4,46-64,2	2,93-17,3
Aci	Média	39,3	16,4	7,1	6,0	15,0	4,7	3,7	8,5	3,3	10,1
	Min-max	2,50-74,0	0,47-115,0	1,15-21,8	0,27-39,0	0,40-68,0	0,19-44,7	0,23-41,2	0,05-16,8	0,31-46,7	0,33-21,0
Ace	Média	4,2	2,8	2,0	1,6	3,1	1,5	1,5	2,1	1,3	1,8
	Min-max	1,90-7,50	0,35-12,0	0,53-4,01	0,14-5,00	0,16-8,20	0,24-11,4	0,04-6,80	0,05-5,30	0,34-7,90	0,19-4,00
Fl	Média	14,9	9,6	7,2	6,3	7,8	5,0	4,6	6,6	4,4	6,4
	Min-max	2,50-28,0	2,10-32,0	2,32-14,0	1,94-17,0	1,20-23,0	1,20-19,7	1,44-19,2	0,22-12,0	0,88-23,3	0,64-13,3
Phe	Média	26,0	22,0	16,2	13,1	15,7	11,3	10,9	12,7	11,3	12,8
	Min-max	5,10-45,0	4,50-86,0	4,73-40,2	3,37-36,0	4,30-44,0	2,19-45,7	3,62-36,7	0,52-28,4	2,88-38,1	0,93-51,2
Ant	Média	4,0	2,7	1,4	1,5	1,7	0,9	0,9	1,2	0,9	1,1
	Min-max	0,52-6,00	0,05-10,0	0,31-3,40	0,28-8,10	0,33-5,90	0,06-4,30	0,14-5,80	0,02-2,80	0,10-5,00	0,05-5,00
Ft	Média	6,6	5,1	4,2	3,4	4,2	2,6	2,5	3,4	2,5	3,4
	Min-max	1,30-11,0	1,40-22,0	1,41-9,20	1,00-6,80	1,50-9,20	0,56-14,5	0,78-9,00	0,13-6,80	0,73-7,50	0,38-10,5
Pyr	Média	4,7	4,1	3,6	3,1	3,7	2,4	1,9	2,8	2,3	2,8
	Min-max	1,10-7,40	1,20-14,0	1,36-8,10	1,20-5,80	1,30-8,10	0,57-10,3	0,71-9,30	0,11-5,30	0,58-5,70	0,30-10,1
B[a]A	Média	1,0	0,8	0,4	0,3	0,5	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5
	Min-max	0,15-2,10	0,03-5,40	0,06-2,30	0,08-1,00	0,11-1,90	0,03-1,50	0,03-2,00	0,01-0,80	0,04-1,20	0,02-1,10
Chr	Média	1,3	0,9	0,8	0,6	0,9	0,4	0,3	0,4	0,3	0,8
	Min-max	0,10-3,00	0,05-4,00	0,15-3,90	0,16-1,50	0,19-2,70	0,09-2,00	0,04-2,20	0,01-1,00	0,02-1,20	0,05-1,20
B[b]k]F	Média	1,93	1,28	1,11	0,79	1,31	0,68	0,41	0,68	0,38	1,50
	Min-max	0,20-4,40	0,05-6,70	0,15-6,70	0,12-2,50	0,14-4,36	0,06-2,89	0,04-3,60	0,02-1,72	0,06-2,11	0,04-1,17
B[a]p	Média	0,94	0,50	0,42	0,33	0,56	0,28	0,18	0,33	0,15	0,64
	Min-max	0,31-1,70	0,04-2,70	0,07-2,52	0,03-0,91	0,01-2,10	0,02-1,20	0,02-1,89	0,01-0,73	0,02-1,09	0,02-0,50
InP	Média	0,90	0,64	0,42	0,31	0,52	0,30	0,17	0,37	0,14	0,64
	Min-max	0,10-1,80	0,05-3,50	0,06-2,37	0,05-1,00	0,02-2,10	0,02-1,25	0,02-1,79	0,01-0,71	0,02-0,90	0,02-0,46
B[ghi]p	Média	0,86	0,54	0,46	0,36	0,52	0,29	0,19	0,89	0,21	0,68
	Min-max	0,10-1,80	0,05-2,60	0,06-2,43	0,05-1,10	0,02-1,70	0,02-1,17	0,03-1,75	0,01-0,75	0,02-3,11	0,04-0,70
DB[ah]A	Média	0,15	0,093	0,051	0,07	0,07	0,06	0,04	0,41	0,07	0,10
	Min-max	0,10-0,22	0,004-0,410	0,001-0,297	0,01-0,20	0,01-0,25	0,02-0,17	0,01-0,21	0,01-0,10	0,02-2,30	0,02-0,16
ΣPAH	Média	126,5	80,1	53,8	44,4	69,7	48,6	54,9	53,5	36,6	56,4
	Min-max	18,6-219,6	13,8-306,9	18,5-127,9	14,4-138,3	16,2-234,8	9,9-190,4	9,8-160,9	3,6-190,1	10,9-158,4	6,0-108,3

Da comparação com os valores de referência para a Europa segundo o *Position Paper* sobre PAH da Comissão Europeia, verifica-se que os níveis médios anuais das espécies de PAH medidas durante o período 2004-2014 enquadram-se maioritariamente nas gamas de valores encontradas em áreas rurais da Europa (EUROPEAN COMMISSION, 2001).

Os valores médios anuais de benzo[a]pireno para o período de estudo variaram entre 0,15 (2013) e 0,94 ng.m⁻³ (2004), apresentando uma média global para o período 2004-2014 de 0,42 ng.m⁻³. No geral os valores médios anuais encontrados na região em estudo são similares aos valores reportados para algumas cidades de Espanha, como Sevilha e Zaragoza, onde os valores médios anuais do benzo[a]pireno foram, respetivamente, 0,55 ng.m⁻³ (2000-2001) e 0,3 ng.m⁻³ (2003-2004). Por outro lado, os valores obtidos são mais baixos do que os valores encontrados em algumas cidades da China, como por exemplo em Guangzhou (3,7 ng.m⁻³) (BI *et al.*, 2005).

Considerando os valores médios anuais do benzo[a]pireno, verifica-se que estes foram inferiores ao valor alvo de 1 ng.m⁻³, definido no Decreto-Lei nº 102/2010 de 23 de setembro, ao longo de todo o período de estudo. No entanto, em termos de concentrações diárias (Figura L do Anexo III), foram registadas ocorrências de picos de valores mais elevados que o valor alvo de 1 ng.m⁻³. No total, os níveis diários de benzo[a]pireno detetados excederam o valor limite legal em 18 dias de amostragem, sendo que o valor de concentração mais elevado (5,9 ng.m⁻³) foi registado em janeiro de 2014. Geralmente, os picos de concentrações de benzo[a]pireno são medidos em locais urbanos perto de instalações industriais e na influência do tráfego rodoviário. Além disso, durante todo o período de estudo, exceto para os anos 2011 e 2013, os valores médios anuais de benzo[a]pireno foram superiores ao valor standard de qualidade do ar (0,25 ng.m⁻³) recomendado para o ar ambiente do Reino Unido (EPAQS, 1999).

4.3.2. Variações sazonais

Estudos realizados, no sentido de avaliar os níveis e o perfil de variação dos PAH em algumas das maiores cidades do mundo, evidenciaram que as concentrações de PAH são mais elevadas durante a época de Inverno, comparativamente com outras épocas do ano (RAVINDRA *et al.*, 2001).

A média sazonal das concentrações de PAH e o respetivo desvio padrão, para cada estação meteorológica do ano, são apresentados na Tabela 12. As estações meteorológicas

apresentadas correspondem ao outono (março-maio), inverno (dezembro-janeiro), primavera (setembro-novembro) e verão (junho-agosto).

Através da Tabela 12 é possível verificar que as concentrações das várias espécies selecionadas foram mais elevadas durante o período de inverno/outono. Todas as espécies, excetuando o benzo[b+j+k]fluoranteno, apresentaram concentrações médias mais elevadas durante o inverno, seguindo-se o outono, a primavera e por fim o verão com as concentrações mais baixas obtidas. O naftaleno foi a espécie que apresentou o valor de concentração média ($29,4 \text{ ng.m}^{-3}$), e o desvio padrão ($30,6 \text{ ng.m}^{-3}$) mais elevados. É de notar que o desvio padrão foi mais elevado que a média em vários casos, especialmente no caso do outono e inverno, demonstrando uma grande variabilidade das concentrações de PAH nas amostras de ar ambiente.

Tabela 12. Concentrações médias dos PAH (ng.m^{-3}) \pm desvio padrão.

Espécie	Outono	Inverno	Primavera	Verão
Naph	10,6 \pm 9,3	29,4 \pm 30,6	6,4 \pm 4,7	5,1 \pm 4,4
Aci	11,6 \pm 22,7	19,9 \pm 20,2	2,6 \pm 3,1	1,7 \pm 1,6
Ace	2,3 \pm 2,3	3,5 \pm 2,4	1,5 \pm 1,1	1,0 \pm 0,9
Fl	7,4 \pm 6,7	11,5 \pm 6,6	4,4 \pm 2,6	3,5 \pm 2,4
Phe	16,0 \pm 16,7	24,9 \pm 12,9	9,2 \pm 5,5	7,0 \pm 4,7
Ant	1,4 \pm 2,1	2,7 \pm 2,1	1,0 \pm 1,4	0,5 \pm 0,4
Ft	3,3 \pm 2,5	6,2 \pm 3,8	2,6 \pm 1,5	2,1 \pm 1,5
Pyr	2,8 \pm 2,1	4,9 \pm 2,8	2,2 \pm 1,3	2,0 \pm 1,5
B[a]A	0,5 \pm 1,0	0,8 \pm 0,7	0,2 \pm 0,2	0,1 \pm 0,1
Chr	0,6 \pm 0,8	1,1 \pm 0,9	0,5 \pm 0,4	0,3 \pm 0,2
B[bjk]F	0,9 \pm 1,0	0,8 \pm 0,6	0,3 \pm 0,2	0,2 \pm 0,1
B[a]P	0,2 \pm 0,4	0,5 \pm 0,6	0,1 \pm 0,2	0,1 \pm 0,1
InP	1,0 \pm 1,4	1,8 \pm 1,8	0,5 \pm 0,6	0,3 \pm 0,4
B[ghi]P	0,4 \pm 0,5	0,8 \pm 0,9	0,2 \pm 0,2	0,1 \pm 0,1
DB[ah]A	0,4 \pm 0,7	0,8 \pm 0,8	0,2 \pm 0,2	0,2 \pm 0,2

A variação de sazonalidade também se verifica através da análise dos valores médios correspondentes ao total de PAH (Σ PAH), representados na Figura 18, desde o início da sua monitorização. Em termos de valor médio do Σ PAH, para os períodos de inverno este foi 111 ng.m^{-3} ; para os períodos de outono foi 49 ng.m^{-3} ; para os períodos de primavera foi 31 ng.m^{-3} e para os períodos de verão foi 24 ng.m^{-3} . O rácio inverno/verão obtido tendo em conta os onze anos de estudo corresponde a 4,7, ou seja a concentração média do total de PAH no inverno foi 4,7 vezes mais elevada do que no verão, comprovando a variação sazonal dos PAH. Este padrão de sazonalidade é consistente com os resultados reportados por outros autores (AGUDELO-CASTAÑEDA e TEIXEIRA, 2014; MASTRAL *et al.*, 2003; THAM *et al.*, 2008).

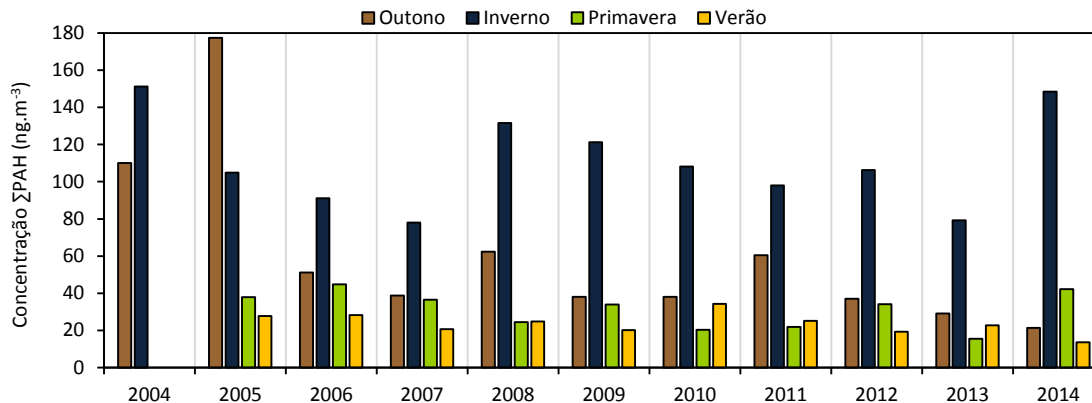


Figura 18. Variação sazonal dos níveis de PAH na atmosfera (ng.m⁻³).

Embora a concentração de PAH no ar ambiente dependa de um vasto conjunto de fatores, tal como fontes secundárias e processos de remoção, o aumento da concentração no inverno sugere que, para além do tráfego automóvel e das indústrias, as fontes sazonais, como por exemplo a combustão residencial, assumem uma importância significativa. Tipicamente no período de inverno é utilizada uma maior quantidade de combustíveis para aquecimento, fazendo com que os níveis de PAH no ar ambiente sejam mais elevados. Outro motivo possível para os níveis mais elevados de PAH prende-se com a baixa eficiência de combustão dos combustíveis fósseis durante o inverno. DENG *et al.* (2011) concluiu que baixas temperaturas ambiente estão associadas a mais emissões de PAH provenientes de motores de veículos.

Além das fontes de emissão, existem outros fatores que podem contribuir para concentrações elevadas de PAH durante o inverno (EPA, 2001). Tal como foi explicado para o caso das PCDD/F no Capítulo III (secção 3.3.2), durante os meses frios verifica-se uma maior estabilidade da atmosfera, o que é provocada pelas inversões de temperatura mais fortes e mais frequentes. Como resultado, os poluentes permanecem numa camada superficial ao nível do solo, o que é muitas vezes agravado pelas condições de calma, limitando ainda mais a dispersão de poluentes. Por outro lado, durante o período dos meses mais quentes, como o verão, as temperaturas mais elevadas e o aumento da oxidação fotoquímica são favoráveis ao decréscimo de PAH no ar ambiente (LIU *et al.*, 2007), atingindo os valores considerados mínimos durante este período.

Outra razão possível para a alta concentração de PAH durante o período de inverno pode estar relacionada com o facto de a temperatura muito baixa que se verifica durante os períodos de inverno, provocar condições favoráveis para a condensação/sorção destas espécies em

partículas em suspensão no ar. A condensação/sorção influencia principalmente os PAH com uma concentração significativa em fase gasosa e não os PAH com 5 anéis aromáticos.

4.3.3. Perfis de PAH

Os perfis de PAH têm sido utilizados para determinar a contribuição de diferentes fontes nos níveis de concentração em ar ambiente. Na Figura 19 apresenta-se a contribuição de cada uma das espécies individuais de PAH, para cada ano. Tal como já era esperado, na generalidade, observa-se uma grande contribuição anual do naftaleno e das espécies constituídas por 3 anéis aromáticos, mais especificamente do acenaftileno, fluoreno e fenantreno. No entanto, também é possível observar uma importante contribuição de fluoranteno e pireno, o que juntamente com o fenantreno pode ser indicativo da influência de fontes de incineração (RAVINDRA *et al.*, 2006; SMITH e HARRISON, 1998).

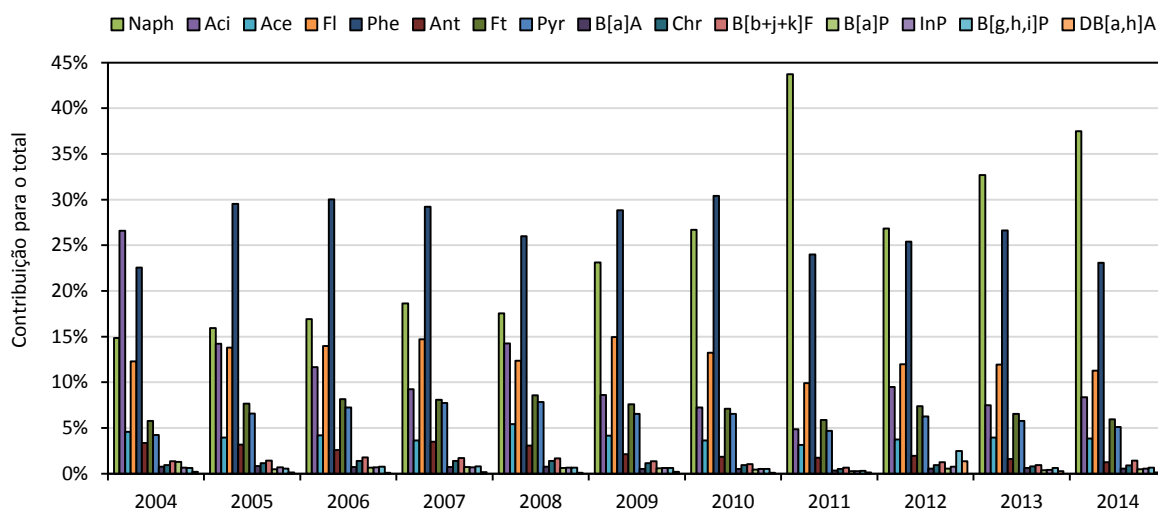


Figura 19. Perfis individuais de PAH nas amostras de ar ambiente, para cada ano.

Relativamente à evolução temporal das espécies que mais contribuíram para o Σ PAH no ar ambiente: em 2004 foi o acenaftileno, de 2005 a 2010 foi o fenantreno e de 2011 a 2014 foi o naftaleno, sendo que em 2011 o naftaleno contribuiu com 43,7% para o Σ PAH. É de notar que a elevada contribuição do naftaleno para o Σ PAH pode resultar de processos de fabrico industrial, tal como o fabrico de corantes, plásticos e solventes.

De acordo com a Figura 20, a qual apresenta a contribuição de PAH por número de anéis, é possível verificar que a contribuição dos PAH de 2 e 3 anéis ronda os 80% do Σ PAH ao longo dos anos. Atendendo às espécies de PAH sugeridas como sendo indicadores de determinadas fontes, verifica-se que a predominância das espécies de menor peso molecular nas amostras do ar

ambiente pode estar essencialmente relacionada com o tráfego rodoviário, mais especificamente com os veículos a diesel (KHALILI *et al.*, 1995; MIGUEL *et al.*, 1998). As indústrias de cimento também foram relacionadas com os PAH de 3 anéis (Ace, Aci e Ant) por YANG *et al.* (1998). É ainda de salientar que as concentrações de naftaleno têm vindo a aumentar, tendo passado de uma contribuição de 15%, em 2004, para 38%, em 2014. O aumento de processos industriais na região é uma possível causa para o aumento das concentrações de naftaleno no ar ambiente.

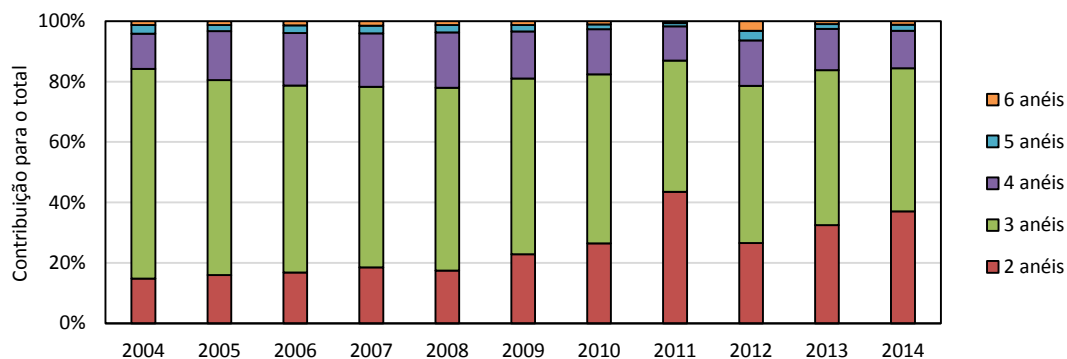


Figura 20. Distribuição dos PAH tendo em consideração o número de anéis aromáticos (2 anéis: Naph; 3 anéis: Aci, Ace, Fl, Phe, Ant; 4 anéis: Ft, Pyr, B[a]A, Chr; 5 anéis: B[b]kF, B[a]P, DB[ah]A; 6 anéis: InP e B[ghi]P).

Embora apresentem uma contribuição de menos de ~5% em relação ao Σ PAH (média anual), os PAH de maior massa molecular (5-6 anéis), como o benzo[a]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno, também apresentaram picos de concentração. É de notar que os PAH de maior massa molecular são associados a fontes de motores a gasolina (GUO *et al.*, 2003; MARR *et al.*, 1999; MIGUEL *et al.*, 1998).

Existem outros estudos onde esta estrutura de perfil de PAH, com predominância das espécies de 2-3 anéis, também se verificou. Por exemplo, KHALILI *et al.* (1995) realizou um estudo com o objetivo de avaliar o perfil de compostos (fingerprinting) das maiores fontes de PAH na região metropolitana de Chicago. Os resultados deste estudo mostraram que os PAH de 2 e 3 anéis foram responsáveis por 76, 92, 73 e 80% do total de concentrações medidas para amostras de fontes relacionadas com motores a diesel, túneis de vias rápidas, motores a gasolina e combustão de madeira, respetivamente. Além disso, os PAH de 6 anéis, tal como o indeno[1,2,3-cd]pireno e o benzo[g,h,i]perileno registaram valores quase sempre abaixo do limite de quantificação, tendo sido apenas detetados nas amostras relacionadas com o túnel de uma via rápida e motores diesel e gasolina.

4.3.4. Potencial carcinogénico

Devido ao seu elevado potencial carcinogénico, o benzo[a]pireno tem sido considerado um bom indicador para avaliar o risco para a saúde humana associado à exposição aos PAH presentes no ar ambiente. O potencial carcinogénico específico de cada PAH em relação ao benzo[a]pireno pode ser expresso pelo equivalente de benzo[a]pireno ($B[a]P_{eq}$), multiplicando a concentração ambiente de cada PAH pelo respetivo valor de TEF. A equivalência tóxica total corresponde ao resultado do somatório dos $B[a]P_{eq}$ individuais ($\Sigma B[a]P_{eq}$). A fração entre cada $B[a]P_{eq}$ e o equivalente tóxico total ($\Sigma B[a]P_{eq}$) fornece a percentagem equivalente de benzo[a]pireno ($\% B[a]P_{eq}$).

Os resultados obtidos para o presente caso de estudo são apresentados na Tabela 13 através da indicação dos valores de TEF obtidos para cada espécie de PAH.

Tabela 13. Fatores de toxicidade equivalente (TEF) para cada PAH, ajustado à concentração média detetada.

	TEF	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Média
Naph	0,001	0,020	0,013	0,009	0,007	0,015	0,009	0,018	0,028	0,013	0,009	0,014	0,014
Aci	0,001	0,039	0,016	0,007	0,006	0,015	0,006	0,005	0,004	0,008	0,003	0,010	0,011
Ace	0,001	0,004	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002
Fl	0,001	0,015	0,010	0,007	0,006	0,008	0,006	0,005	0,005	0,007	0,004	0,006	0,007
Phe	0,001	0,026	0,022	0,016	0,013	0,016	0,012	0,011	0,011	0,013	0,011	0,013	0,015
Ant	0,01	0,040	0,027	0,014	0,015	0,017	0,010	0,009	0,009	0,012	0,009	0,011	0,016
Ft	0,001	0,007	0,005	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004
Pyr	0,001	0,005	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,003
B[a]A	0,1	0,096	0,084	0,043	0,031	0,055	0,026	0,028	0,020	0,033	0,025	0,054	0,045
Chr	0,1	0,131	0,091	0,080	0,059	0,088	0,050	0,041	0,028	0,042	0,032	0,076	0,065
B[bjk]F	0,1	0,193	0,128	0,111	0,079	0,131	0,068	0,060	0,041	0,068	0,038	0,150	0,025
B[a]P	1	0,940	0,496	0,417	0,327	0,559	0,280	0,256	0,175	0,328	0,149	0,637	0,022
DB[ah]A	5	0,730	0,466	0,256	0,327	0,341	0,299	0,198	0,204	2,046	0,347	0,508	0,415
InP	0,1	0,090	0,064	0,042	0,031	0,052	0,030	0,029	0,017	0,037	0,014	0,064	0,043
B[ghi]P	0,01	0,009	0,005	0,005	0,004	0,005	0,003	0,003	0,002	0,009	0,002	0,007	0,005
$\Sigma B[a]P_{eq}$		2,345	1,394	0,961	0,873	1,230	0,754	0,625	0,516	2,571	0,623	1,442	1,212

Na Figura 21 é ainda apresentada a média anual do potencial carcinogénico total estimado pela soma dos $B[a]P_{eq}$. Os valores de TEF utilizados para cada PAH analisado foram os valores de referência publicados por NISBET e LAGOY (1992).

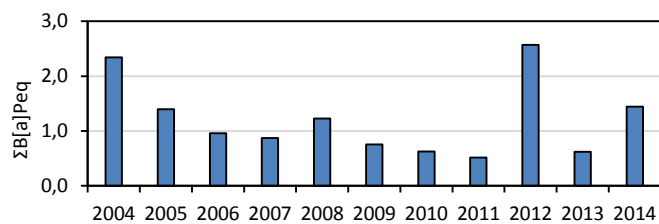


Figura 21. Equivalência tóxica total (média) para cada ano.

O potencial carcinogénico total estimado pela soma dos B[a]P_{eq} variou entre 0,516 ng TEF.m⁻³, em 2011, e 2,571 ng TEF.m⁻³, em 2012. O naftaleno, apesar da sua grande contribuição de concentração para o ΣPAH detetado nas amostras (contribuição média anual de 25%), contribuiu com uma média de menos de 2% para o ΣB[a]P_{eq}, durante todo o período de estudo (Tabela 13). Contudo, os níveis elevados de naftaleno detetados (Tabela 11) sugerem que este composto deve ser considerado na avaliação do risco para a saúde humana por exposição aos PAH.

Por sua vez, o dibenz[ah]antraceno, que foi a espécie encontrada em menores concentrações nas amostras de ar (contribuição média anual de 0,3%), devido ao seu TEF correspondente (TEF de 5), foi o maior contribuidor para o ΣB[a]P_{eq}, com uma média de 40% para o período 2004-2014, seguindo-se o benzo[a]pireno com uma contribuição de 36%.

Das 16 espécies PAH consideradas poluentes prioritários pela US-EPA, o benz[a]antraceno, criseno, benzo[a]pireno, benzo[b+j+k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenz[a,h]antraceno são considerados potenciais cancerígenos e foram neste estudo as espécies que apresentaram uma contribuição mais elevada em relação ao ΣB[a]P_{eq}. A Figura 22 apresenta o fator equivalente de toxicidade (valor médio percentual) para estas 6 espécies ao longo dos anos. A contribuição de potencial carcinogénico do benzo[a]pireno variou de 13% (2012) a 46% (2008) e o dibenz[ah]antraceno variou de 27% (2006) a 80% (2012). As espécies restantes apresentaram contribuições abaixo dos 12% em relação ao ΣB[a]P_{eq}.

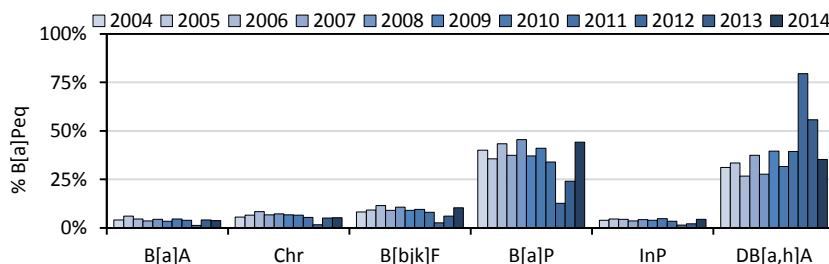


Figura 22. Fator de toxicidade equivalente (TEFs) para os cinco PAH mais carcinogénicos.

4.3.5. Correlação entre os PAH

No sentido de avaliar e estabelecer uma correlação entre as concentrações dos diferentes PAH estudados, foi elaborada uma matriz de correlação entre as espécies de PAH. Para determinar as correlações entre as diferentes espécies de PAH foram calculados coeficientes de correlação de Spearman (para um nível de significância de 0,01) recorrendo ao *software* SPSS 22. A Tabela 14 apresenta a matriz de correlação entre as variáveis explicativas (PAH).

Tabela 14. Matriz de correlação entre as diferentes espécies de PAH analisadas.

	Naph	Aci	Ace	Fl	Phe	Ant	Ft	Pyr	B[a]A	Chr	B[bjk]F	B[a]P	InP	B[ghi]P	DB[ah]A
Naph	1														
Aci	0,60*	1													
Ace	0,57*	0,84*	1												
Fl	0,60*	0,86*	0,78*	1											
Phe	0,60*	0,84*	0,71*	0,96*	1										
Ant	0,49*	0,83*	0,69*	0,87*	0,89*	1									
Ft	0,53*	0,78*	0,67*	0,89*	0,94*	0,89*	1								
Pyr	0,50*	0,77*	0,65*	0,88*	0,92*	0,88*	0,99*	1							
B[a]A	0,61*	0,84*	0,72*	0,89*	0,90*	0,86*	0,90*	0,90*	1						
Chr	0,50*	0,77*	0,70*	0,86*	0,86*	0,82*	0,88*	0,89*	0,91*	1					
B[bjk]F	0,59*	0,83*	0,72*	0,87*	0,87*	0,83*	0,88*	0,88*	0,93*	0,93*	1				
B[a]P	0,59*	0,83*	0,69*	0,86*	0,84*	0,80*	0,83*	0,83*	0,92*	0,88*	0,95*	1			
InP	0,60*	0,83*	0,71*	0,86*	0,85*	0,81*	0,85*	0,85*	0,91*	0,91*	0,97*	0,95*	1		
B[ghi]P	0,61*	0,79*	0,67*	0,83*	0,83*	0,76*	0,83*	0,84*	0,89*	0,89*	0,95*	0,94*	0,97*	1	
DB[ah]A	0,56*	0,52*	0,48*	0,57*	0,58*	0,53*	0,57*	0,57*	0,65*	0,59*	0,64*	0,66*	0,65*	0,65*	1

*A correlação é significativa para um nível de significância de 0,01 (2 extremidades).

Através da Tabela 14, observa-se que todos os pares de PAH demonstram correlações significativamente positivas a um nível de significância de 0,01. A matriz de correlação revelou elevados coeficientes de correlação entre a maioria dos PAH, o que indica que estes foram emitidos geralmente em mistura, embora em diferentes quantidades.

Verificou-se uma correlação muito forte ($r \geq 0,9$) em especial para os PAH de maior massa molecular, nomeadamente, para o fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b+j+k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno. Esta forte correlação encontra-se associada à estrutura e ao número de anéis (4-6 anéis) e consequente baixa volatilidade. Além disso, as concentrações dos PAH com menor massa molecular são fortemente influenciadas pela temperatura ambiente durante a amostragem (LIGOCKI e PANKOW, 1989).

Outros PAH que também apresentaram correlações fortes foram o acenaftileno, fluoreno, fenantreno e antraceno, os quais apresentam vários coeficientes de correlação acima dos 0,8. As altas correlações entre espécies podem indicar fontes de emissão similares para os vários PAH. É de notar, que este tipo de correlação forte tem sido relacionado com PAH característicos de emissões automóveis por vários estudos (DALLAROSA *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2008).

Através da tabela matriz verifica-se que tanto o naftaleno como o dibenz[a,h]antraceno apresentam correlações fracas comparativamente com as restantes espécies de PAH. É de notar que o naftaleno é o único composto dos PAH formado por 2 anéis e é normalmente detetado apenas na fase gasosa. Já o dibenz[a,h]antraceno, teve os seus valores de concentração fortemente influenciados pelos valores inferiores ao limite de quantificação, facto que se reflete em termos da tendência das concentrações para este composto.

4.3.6. Identificação de fontes de emissão: Rácios entre PAH

Os rácios entre PAH permitem distinguir entre fontes de poluição associadas a emissões de tráfego, em particular, motores a diesel e motores a gasolina, bem como atividades de combustão relacionadas com a combustão de biomassa e atividades industriais. Neste estudo foram determinados os seguintes rácios:

- $\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]\text{pireno}/(\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]\text{pireno}+\text{benzo}[g,h,i]\text{perileno});$
- $\text{fluoreno}/(\text{fluoreno}+\text{pireno});$
- $\text{benzo}[a]\text{pireno}/(\text{benzo}[a]\text{pireno}+\text{criseno});$
- $\text{benz}[a]\text{antraceno}/(\text{benz}[a]\text{antraceno}+\text{criseno});$
- $\text{benzo}[a]\text{pireno}/\text{benzo}[g,h,i]\text{perileno};$
- $\text{indeno}[1,2,3\text{-cd}]\text{pireno}/\text{benzo}[g,h,i]\text{perileno};$
- $\text{fluoranteno}/(\text{fluoranteno}+\text{pireno});$
- $\text{fenantreno}/(\text{fenantreno}+\text{antraceno}).$

Os valores médios dos rácios referidos foram determinados para cada ano e encontram-se discriminados na Tabela 15.

Tabela 15. Rácios indicadores entre as concentrações de PAH obtidas.

Rácio	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Gama de referência	Fonte de emissão
InP/(InP+B[ghi]P)	0,52	0,56	0,47	0,48	0,49	0,51	0,50	0,47	0,39	0,40	0,46	0,35-0,70 ^a	Diesel
Fl/(Fl+Pyr)	0,74	0,68	0,66	0,66	0,63	0,69	0,68	0,69	0,65	0,67	0,68	> 0,5 ^b	Diesel
B[a]P/(B[a]P+Chr)	0,46	0,29	0,32	0,33	0,31	0,34	0,30	0,36	0,38	0,31	0,30	< 0,5 ^b	Diesel
B[a]A/(B[a]A+Chr)	0,45	0,39	0,34	0,34	0,36	0,33	0,38	0,40	0,41	0,44	0,39	0,2-0,35; > 0,35 ^c	Carvão/ Tráfego
B[a]P/B[ghi]P	2,29	0,93	0,90	0,92	0,92	0,94	0,85	0,92	0,67	0,62	0,76	> 0,6 ^d	Tráfego
InP/B[ghi]P	1,08	1,45	0,90	0,92	0,98	1,03	1,06	0,91	0,70	0,72	0,89	~ 1 ^f	Diesel
Ft/(Ft+Pyr)	0,58	0,54	0,53	0,51	0,53	0,54	0,53	0,56	0,54	0,53	0,53	0,58; 0,35-0,70; 0,40-0,6; 0,51 ^g	Carvão, diesel, gasolina, madeira
Phe/(Phe+Ant)	0,87	0,90	0,92	0,90	0,90	0,93	0,94	0,94	0,93	0,94	0,91	> 0,7 ^h	Diesel

^a GUO *et al.*, 2003; KAVOURAS *et al.*, 2001; ^b FANG *et al.*, 2004; RAVINDRA *et al.*, 2006; ^c AKYÜZ E ÇABUK, 2010; YUNKER *et al.*, 2002; ^d KATSOYIANNIS *et al.*, 2007; ^e CARICCHIA, 1999; ^f FANG *et al.*, 2004; GUO *et al.*, 2003; KHALILI *et al.*, 1995; RAVINDRA *et al.*, 2006; MANDALAKIS *et al.*, 2002; ^g KAVOURAS *et al.*, 2001.

Os rácios entre os PAH selecionados indicam que a combustão proveniente dos motores a diesel constitui a principal fonte de emissão de PAH para a atmosfera na região de estudo. No entanto, através do diagnóstico por rácios também foi possível identificar a combustão de carvão e de madeira como possíveis fontes de emissão de PAH para a atmosfera.

Os gráficos de dispersão com a representação de rácio versus rácio tem sido uma metodologia utilizada para auxílio da identificação de fontes de emissão de PAH. A Figura 23 apresenta a relação InP/(InP+B[ghi]P) e Ft/(Ft+Pyr) e a Figura 24 apresenta a relação Fl/(Fl+Pyr) e InP/B[gui]P, tendo em consideração as quatro estações meteorológicas do ano (cor verde: primavera; cor amarela: verão; cor castanha: outono; cor preta: inverno).

Os valores observados na Figura 23 sugerem que os PAH são originados por fontes de combustão, tais como combustão relacionada com os combustíveis de tráfego e, no inverno, também combustão de carvão. Tal como já foi referido anteriormente o aumento registado pode ser explicado pelo aumento do consumo dos combustíveis fósseis nos meses frios, e também pode ser proporcionado pelas condições desfavoráveis do período do ano à dispersão atmosférica dos poluentes. Os valores observados na Figura 24 levam a concluir que a emissão de PAH para a atmosfera está fortemente relacionada com a combustão por motores a diesel, apontando o tráfego automóvel como uma fonte importante e de grande impacto na emissão de PAH.

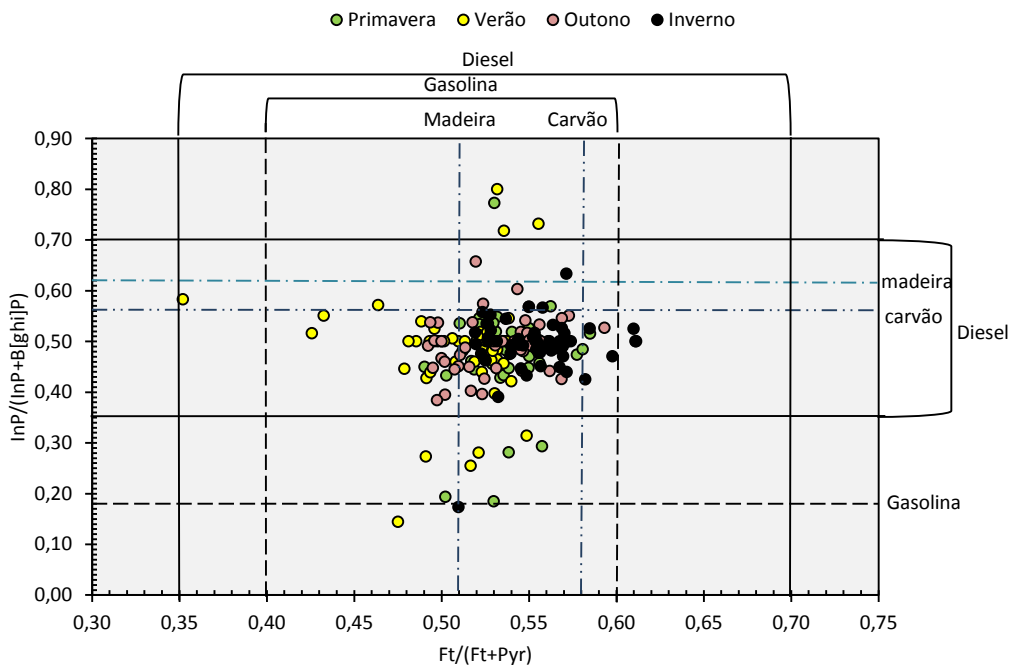


Figura 23. Gráfico de dispersão com a relação $\text{InP}/(\text{InP} + \text{B}[\text{ghi}]\text{P})$ e $\text{Ft}/(\text{Ft} + \text{Pyr})$.

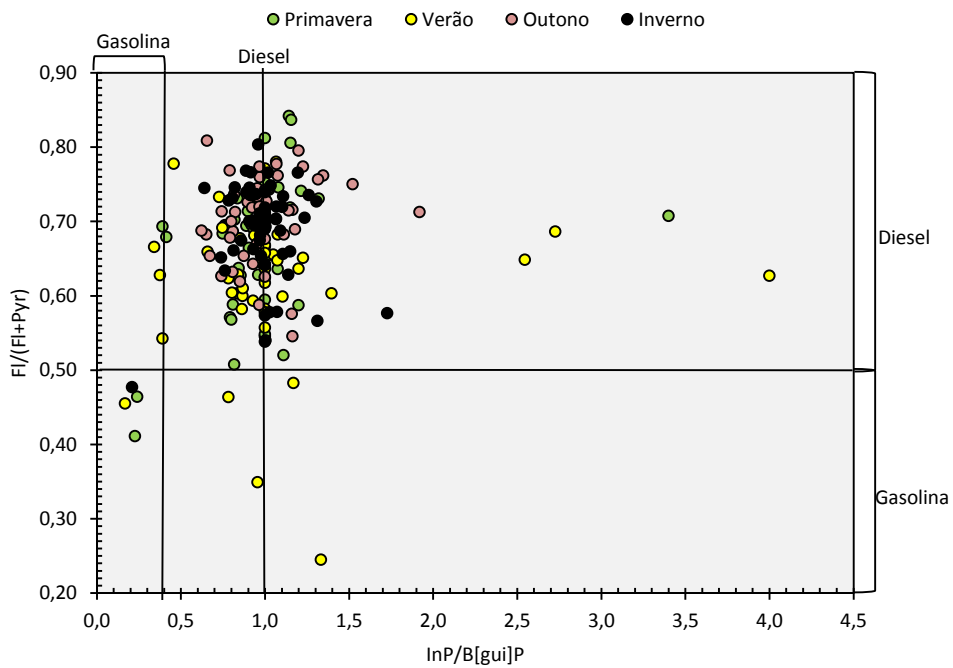


Figura 24. Gráfico de dispersão com a relação $\text{FI}/(\text{FI} + \text{Pyr})$ e $\text{InP}/\text{B}[\text{gui}]\text{P}$.

Capítulo V. Metais

5.1. Enquadramento teórico

Os metais presentes no ambiente são emitidos quer através de processos naturais quer através de atividades antropogénicas que envolvam processos de combustão. Alguns metais são quimicamente muito reativos e têm a capacidade de se bioacumularem ao longo da cadeia alimentar, sendo ainda persistentes no ambiente ao longo do tempo (WORKING GROUP, 2000). As partículas em suspensão, especialmente as partículas inaláveis com diâmetro inferior a 10 μm (PM10), contêm por vezes altas concentrações de metais de interesse toxicológico (MOHANRAJ *et al.*, 2004).

Neste trabalho foram analisados os dados de concentração de nove metais presentes em PM10: arsénio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), crómio (Cr), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn). Foram ainda analisados dados de mercúrio gasoso total (MGT). De seguida apresentam-se as algumas das características dos metais referidos:

- O arsénio (As) é um elemento químico que existe no ambiente normalmente combinado com outros elementos apresentando-se na forma de compostos orgânicos e inorgânicos. Quando encontrado nos solos em níveis elevados, o arsénio reduz o crescimento das plantas e o rendimento das colheitas. Os compostos orgânicos de arsénio são persistentes no ambiente e sujeitos a bioacumulação. O arsénio é altamente tóxico para as aves, animais aquáticos e terrestres.
- O cádmio (Cd) é um elemento químico encontrado na crosta terrestre, associado aos minérios de cobre, chumbo e zinco (ATSDR, 2012), sendo também um elemento que existe em abundância devido às atividades antropogénicas (MERIAN *et al.*, 2004). O cádmio é altamente persistente no meio ambiente e tem a capacidade de se bioacumular (EEA, 2013).
- O chumbo (Pb) tem a capacidade de se bioacumular e causar impactos negativos nos sistemas terrestres e aquáticos (EEA, 2013), sendo considerado um elemento tóxico para a maioria dos organismos vivos (MERIAN *et al.*, 2004).
- O cobre (Cu) é um metal essencial ao ser humano, encontrando-se envolvido em inúmeros processos metabólicos dos seres vivos, apesar de também ser considerado um metal tóxico quando encontrado em concentrações elevadas, apresentando um índice de bioacumulação elevado (MERIAN *et al.*, 2004).

- O crômio (Cr) é considerado um elemento químico com um índice de bioacumulação moderado, sendo moderadamente tóxico quer para os animais quer para as plantas (FERREIRA, 2004).
- O manganês (Mn) é, em comparação com outros metais, um dos elementos menos tóxico, apresentando um baixo índice de bioacumulação (FERREIRA, 2004).
- O mercúrio (Hg) é um metal que se encontra presente no ambiente sob a forma de compostos orgânicos e inorgânicos (HARRISON, 2001), e que tem a capacidade de se bioacumular e causar impactos negativos nos sistemas terrestres e aquáticos. O mercúrio atmosférico existe essencialmente sob a forma de mercúrio gasoso elementar (Hg^0) (90 – 99%), mercúrio particulado (< 5%) e mercúrio gasoso divalente (por exemplo $HgCl$) (< 5%) (APA, 2008). O mercúrio gasoso total (MGT) é sobretudo composto por Hg^0 e pequenas frações de outras espécies voláteis, tais como, $HgCl_2$, CH_3HgCl ou $(CH_3)_2Hg$ e o mercúrio particulado consiste no mercúrio ligado ou adsorvido ao material particulado (MUNTHER *et al.*, 2001). Devido à sua estabilidade, o mercúrio tem um tempo de residência na atmosfera de cerca de 1 ano, podendo ser transportado através de longas distâncias, e depositado numa escala local, regional e global (SCHROEDER e MUNTHER, 1998).
- O níquel (Ni) e os seus compostos podem ter efeitos altamente tóxicos sobre os ecossistemas, podendo afetar tanto os animais como os seres humanos (EEA, 2013).
- O zinco (Zn) é, geralmente, considerado um metal de baixa toxicidade (MERIAN *et al.*, 2004). Este metal apresenta-se em muitos casos associado ao cádmio, e como este é igualmente volátil, a sua dispersão pode ocorrer a longas distâncias (Sérgio *et al.*, 1993). Embora o zinco seja essencial para a saúde humana, o excesso de zinco pode ser prejudicial (MERIAN *et al.*, 2004).

5.1.1. Fontes de emissão

Os metais podem ser originados a partir de fontes naturais, no entanto são emitidos principalmente como resultado de diversos processos de combustão e atividades industriais.

O arsénio é lançado para a atmosfera a partir de fontes naturais e antropogénicas. A maioria das emissões antropogénicas são originadas a partir da fundição de metal e da combustão de combustíveis fósseis. O uso de pesticidas costumava ser uma fonte importante de arsénio, no entanto as restrições impostas em vários países reduziram a sua utilização (EEA, 2013).

O cádmio é libertado para a atmosfera através de fontes naturais e antropogénicas, podendo ser libertado por processos naturais, tais como transporte de poeiras dos solos e incêndios. No entanto, as atividades industriais são consideradas fontes de emissão de cádmio importantes. O elemento é usado na produção de diversos produtos industriais, tal como pigmentos e baterias de níquel-cádmio (MERIAN *et al.*, 2004). As maiores fontes industriais de cádmio incluem as refinarias, a fundição de zinco, chumbo e cádmio e a incineração de resíduos e lamas.

O chumbo é emitido para a atmosfera a partir de fontes naturais e antropogénicas. As emissões naturais incluem tipicamente as poeiras dos solos, bem como partículas encontradas nas cinzas dos vulcões e incêndios florestais. Estas emissões não são inteiramente naturais, uma vez que podem conter depósitos de chumbo com origem antropogénica. As principais fontes de emissão antropogénicas de chumbo incluem fontes relacionadas com o tráfego e a combustão de combustíveis fósseis, a incineração de resíduos e a produção de metais ferrosos e não-ferrosos (EEA, 2013). A contribuição da combustão de gasolina para as emissões de chumbo, que no passado consistia na principal fonte deste metal, foi eliminada na Europa. A eliminação desta fonte ocorreu de forma progressiva através de legislação e da substituição completa por gasolina sem chumbo. Em Portugal a comercialização da gasolina com chumbo foi proibida desde 1 de Julho de 1999, pelo Decreto-Lei nº 186/99 de 31 de Maio.

A origem do cobre é essencialmente antropogénica, nomeadamente através das indústrias de processamento de metais e do tráfego rodoviário (SZCZEPANIAK e BIZIUK, 2003).

O crómio é libertado para a atmosfera maioritariamente através de fontes pontuais antropogénicas, tais como indústrias metalúrgicas, refinarias, indústrias de vidro, cimenteiras e extrações mineiras (FAUS-KESSLER *et al.*, 1999). Em termos de fontes naturais, o crómio encontra-se tipicamente associado ao transporte erosivo do solo por ação do vento (MENEZES, 2007).

As fontes do manganês podem ser geogénicas, por exemplo através da meteorização de rochas, e antropogénicas, por exemplo através da produção de aço e ligas metálicas (como o alumínio). Um composto derivado do manganês, o metilciclopentadienil manganês tricarbonil, é utilizado como aditivo na gasolina sem chumbo (FINKELSTEIN e JERRETT, 2007).

O mercúrio é utilizado em diversos ramos da atividade humana, tal como indústrias de cerâmicas e farmacêuticas, incineração, tratamento e armazenamento em aterros de resíduos que contêm

mercúrio (MAZUR et al., 2009). Além disso, pode também ser originado a partir de erupções vulcânicas e através da queima de combustíveis fósseis (HARRISON, 2001).

O níquel encontra-se naturalmente presente nos solos, água, ar e biosfera. As suas emissões de origem natural para a atmosfera ocorrem essencialmente sob a forma de aerossóis, tendo origem através dos vulcões, fogos florestais e transporte de poeiras dos solos por ação do vento (SZCZEPANIAK e BIZIUK, 2003). Além disso, apresenta também fontes antropogénicas através de atividades industriais sobretudo metalúrgias, centrais térmicas, refinarias, incineração de resíduos e combustão do carvão.

As origens do zinco podem ser naturais ou antropogénicas devido a indústrias transformadoras, metalúrgicas e a extrações mineiras de zinco, bem como devido ao tráfego automóvel (MERIAN et al., 2004).

Em termos de tendências de emissões de metais observadas na Europa nos últimos anos e segundo o relatório anual publicado pela EEA, foi demonstrado que entre 2002 e 2011 as emissões de metais na UE-27 diminuíram, sendo que o arsénio foi reduzido em 3%; o cádmio em 27%; o mercúrio em 26%; o níquel em 43%; e o chumbo em 20% (EEA, 2013). Tendo em consideração o caso específico de Portugal, foram observadas pela Agência Portuguesa do Ambiente, diferentes tendências de emissões para os metais de 1990 a 2013 dependendo do tipo de poluente em causa (APA, 2013). De acordo com a APA, as emissões de metais são na sua maioria provenientes de fontes energéticas e encontram-se associadas com a combustão de combustíveis fósseis, estando diretamente relacionadas com o tipo de combustível utilizado e o seu conteúdo em metais pesados (APA, 2013).

5.1.2. Exposição

Os metais podem ser transportados pela atmosfera através de longas distâncias, sendo possível encontra-los no ar, água e solos (EEA, 2013). Embora os seus locais de fixação final sejam os solos e os sedimentos, os metais podem ser transportados pela atmosfera através de longas distâncias para outros locais, seja como gases ou como espécies adsorvidas ou absorvidas em material particulado em suspensão (BAIRD, 2002). A poluição atmosférica através do transporte a longas distâncias é apenas uma das formas de exposição a metais, mas, devido à sua persistência e potencial de transferência atmosférica global, as emissões atmosféricas afetam inclusive as regiões mais remotas (WHO, 2007; EEA, 2013).

Os metais são persistentes no ambiente e têm a capacidade de se bioacumularem ao longo das cadeias alimentares, o que significa que as plantas e os animais podem conter metais durante um longo período de tempo através da exposição a longo prazo a pequenas quantidades destes compostos.

5.1.3. Efeitos na saúde

Os metais presentes no ar, solo e água, podem entrar na cadeia alimentar e provocar alterações nos organismos e nos ecossistemas. Alguns metais são essenciais ao ser humano por apresentarem efeitos importantes nas funções celulares e imunológicas, como por exemplo o ferro, zinco e cobre (VAZ e LIMA, 2003). No entanto, independentemente de o metal apresentar ou não importância vital, quando acumulado em altas concentrações pode provocar sérios danos ao organismo. Em níveis elevados alguns metais são altamente tóxicos para o ser humano, aves, animais aquáticos e terrestres.

A exposição prolongada a metais, dependendo do tipo de metal e das quantidades em questão, tem sido associada a efeitos adversos em vários órgãos e nos sistemas nervoso, respiratório, imunológico e neurológico do corpo humano. Alguns metais, como o cádmio e o arsénio, têm ainda sido identificados como potenciais carcinogénios humanos.

Estudos recentes têm mostrado uma sólida evidência da relação entre os efeitos sobre a saúde humana decorrentes da inalação de material particulado de diferentes tamanhos e a presença de metais nas partículas. Os metais associados ao material particulado atmosférico são considerados nocivos para a saúde porque podem ser absorvidos pelos tecidos pulmonares durante a respiração (QUITERIO *et al.*, 2004). Desta forma, os metais interferem nas funções biológicas afetando o desenvolvimento normal e o crescimento de tecidos do corpo, bem como o seu adequado funcionamento (MOHANRAJ *et al.*, 2004).

Tendo em conta a variedade de efeitos que os níveis elevados dos metais analisados podem ter na saúde, é apresentado na Tabela 16 um resumo dos principais efeitos destes poluentes atmosféricos na saúde humana.

Tabela 16. Resumo dos principais efeitos dos níveis elevados de metais na saúde humana (Fonte: Merian *et al.*, 2004; EEA, 2013).

Metal	Efeitos na saúde
Arsénio	O arsénio inorgânico é um carcinógeno humano. Pode provocar efeitos adversos no sangue, coração, fígado e rins. Também pode danificar o sistema nervoso periférico.

Cádmio	O cádmio foi identificado como um potencial carcinógeno humano, causando cancro do pulmão. Pode causar danos no sistema reprodutivo e respiratório. O cádmio está associado a danos nos rins e ossos.
Chumbo	Pode afetar quase todos os órgãos e sistemas do corpo, especialmente o sistema nervoso. Pode causar parto prematuro, anomalias no desenvolvimento mental e no crescimento.
Cobre	A ingestão de cobre em excesso provoca dores de estômago, náuseas e diarreia. Nos seres humanos, o fígado é o principal órgão afetado pela exposição prolongada ao cobre.
Crómio	Falta de ar, tosse, chiado, bronquite, diminuição da função pulmonar, pneumonia e outras doenças respiratórias foram observadas através da exposição a longo prazo ao crómio.
Manganês	O Manganês é um elemento neurotóxico, cuja exposição prolongada leva a uma doença neurológica chamada manganismo.
Mercúrio	Pode danificar o fígado, os rins e os sistemas respiratório e digestivo. Também pode causar danos neurológicos e prejudicar o crescimento.
Níquel	Vários compostos de níquel são classificados como cancerígenos humanos. Pode causar reacções alérgicas na pele, assim como afetar os sistemas respiratório e imunológico.
Zinco	O zinco em excesso pode deteriorizar o metabolismo humano, causar desordens respiratórias, provocar febre, diarreia, etc..

5.1.4. Níveis de metais no ar ambiente

Atualmente a avaliação dos dados de concentrações de metais no ar ambiente em Portugal é efetuada com base no Decreto-Lei nº 102/2010 de 23 de setembro, o qual apresenta um valor limite para o chumbo e valores alvo para o arsénio, cádmio e níquel (Tabela 17).

Tabela 17. Valores limite e valores alvo para os metais definidos no DL nº 102/2010.

Metal	Valor limite/valor alvo
Chumbo	500 ng.m ⁻³ (valor limite)
Arsénio	6 ng.m ⁻³ (valor alvo)
Cádmio	5 ng.m ⁻³ (valor alvo)
Níquel	20 ng.m ⁻³ (valor alvo)

Em comparação com outros poluentes gasosos, a avaliação das concentrações dos metais pesados presentes no ar ambiente apresenta algumas dificuldades, uma vez que estes se encontram sob diversas formas químicas, com diferentes propriedades tóxicas, e também porque diversos fatores físico-químicos como a solubilidade em água e a dimensão das partículas em que estão presentes podem afetar a sua biodisponibilidade.

Na Europa, as concentrações de metais como o cádmio, chumbo e níquel no ar ambiente são geralmente baixas, apenas com algumas excedências dos valores limite ou dos valores alvo. Uma vez que os níveis estão frequentemente abaixo do limiar inferior de avaliação definido pela legislação da EU, existe um número relativamente pequeno de estações que medem as concentrações de metais no ar da Europa. Um número ainda menor dessas estações opera por cinco ou mais anos, tornando a análise de tendências de processamento difícil. No caso do

mercúrio, apenas algumas estações reportam concentrações no ar de diferentes formas de mercúrio, dificultando a obtenção de uma análise a nível europeu.

Na Tabela A e B do Anexo IV apresentam-se valores de referência dos níveis dos metais em análise (em PM10 e MGT) para várias regiões do mundo. A título de exemplo e de acordo com o *position paper* sobre Cd, As e Ni do WORKING GROUP (2000) verifica-se que os níveis de cádmio e arsénio variam de 0,2-1,5 ng.m⁻³ (As) e 0,1-0,4 ng.m⁻³ (Cd) em áreas rurais, 0,5-3 ng.m⁻³ (As) e 0,2-2,5 ng.m⁻³ (Cd) no meio urbano e locais com tráfego e acima de 50 ng.m⁻³ (As) e de 20 ng.m⁻³ (Cd), em áreas industriais. Os níveis típicos de níquel são um pouco mais elevados (0,4-2 ng.m⁻³ em áreas rurais, 1,4-13 ng.m⁻³ no meio urbano e locais de tráfego e acima de 50 ng.m⁻³ perto de indústrias).

5.2. Monitorização de metais no ar ambiente no âmbito do PMExt

A monitorização de metais no ar ambiente, no âmbito do Programa de Monitorização Externa da LIPOR II, teve início em 1998 e continua em execução atualmente, em Leça do Balio e Vila Nova da Telha. Aspectos como o início da monitorização, bem como a exclusão de alguns metais da lista de parâmetros medidos através do programa variaram conforme o tipo de metal.

A recolha e análise de metais em PM10 foi iniciada em março de 1998, exceto para o zinco que teve início em março de 2000. No que diz respeito às frequências de amostragem, também ocorreram reajustes ao longo da execução do programa. Inicialmente o chumbo, níquel, cádmio e arsénio eram monitorizados com uma frequência de 15 dias por mês, enquanto que a monitorização do cobre, manganês, crómio, mercúrio e zinco era efetuada de forma semanal. A partir de 2004, todos os metais passaram a ser monitorizados semanalmente.

Com as reavaliações do plano de execução dos trabalhos de monitorização definidos para o subprograma da Qualidade do Ar ao longo da execução do PMExt e por inexistência de valor limite legal, o mercúrio e o zinco deixaram de ser monitorizados em setembro de 2007 e em fevereiro de 2011, respetivamente.

Em julho de 2008 foi introduzida no PMExt a amostragem em contínuo de mercúrio gasoso total (MGT), em Leça do Balio e Vila Nova da Telha, com uma frequência de amostragem de 8 campanhas de 7 dias cada, distribuídas ao longo de cada ano civil, de forma a dar cumprimento aos períodos mínimos de amostragem definidos no Decreto-Lei nº 351/2007 de 23 de Outubro para o MGT. Tendo em conta o início das medições de MGT nos subúrbios da cidade do Porto

em 2008, existiam até ao final de 2014 dados de concentrações de MGT de sete anos para Leça do Balio e quatro anos para Vila Nova da Telha.

Na Tabela 18 é apresentado um resumo com o período de monitorização e número total de amostragens de metais obtidas até ao final de 2014, nos dois locais de monitorização considerados.

Tabela 18. Período de monitorização e total de amostragens de metais.

Metais	Período de monitorização	Total de amostragens
Arsénio (As)	1999-2014	2519
Cádmio (Cd)	1999-2014	2523
Chumbo (Pb)	1999-2014	3031
Cobre (Cu)	1999-2014	1605
Crómio (Cr)	1999-2014	1602
Manganês (Mn)	1999-2014	1607
Mercurio (Hg)	1999-2007	840
Níquel (Ni)	1999-2014	2524
Zinco (Zn)	2000-2011	1096
Mercúrio gasoso total (MGT)	2008-2014	8 campanhas/ano

Para a monitorização de metais na fração PM₁₀, procede-se à recolha das partículas em suspensão no ar ambiente (PM₁₀) em filtros de fibra de quartzo colocados em amostradores de ar de grande volume (Figura 25) com um caudal de amostragem médio de 40 ft³.min⁻¹ (1,13 m³.min⁻¹). A utilização de um orifício crítico mantém o caudal constante durante um período de amostragem de 24 horas. Nestas condições, as partículas com diâmetros inferior a 10 µm (PM₁₀) são retidas no filtro de quartzo que, depois de amostrado, é colocado num saco de plástico isolado e conservado a -19°C, estando assim pronto para se realizar a extracção e determinar a concentração do metal desejado. A extração e determinação da concentração dos vários metais retidos no filtro é realizada em laboratório.

Os métodos analíticos utilizados na execução dos ensaios relativos ao cádmio, chumbo, cobre, crómio, manganês e níquel basearam-se na análise por espectrofotometria de absorção atómica e para o caso do arsénio e mercúrio basearam-se na análise por espectrofotometria de indução de plasma.

A medição de MGT é realizada com um analisador portátil Gardis-5 que tem como princípio de medição a Espectrometria de Absorção Atómica (AAS) por amalgamação em ouro (Figura 26). A amostra entra no analisador, passando pela amálgama de ouro onde o MGT é concentrado, sendo depois desadsorvido termicamente e detetado por AAS. A calibração é realizada com uma unidade de dosagem, GA-730, que injeta no analisador doses de vapor de mercúrio com

concentração conhecida. Na amostragem o ar ambiente é utilizado como gás transportador, com caudal de cerca de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, e tempo de amostragem de 10 minutos. Nestas condições o equipamento apresenta um limite de deteção de cerca $0,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.



Figura 25. Amostrador de ar de grande volume.



Figura 26. Equipamento Gardis-5.

5.3. Análise de resultados: Metais

Neste subcapítulo são apresentados os resultados obtidos através dos dados de concentrações dos seguintes metais na fração PM10: cobre, crómio, manganês, zinco, cádmio, chumbo, níquel, arsénio e mercúrio. São ainda apresentados os resultados obtidos para o mercúrio gasoso total.

Diferentemente do que foi realizado para as PCDD/F e para os PAH, para os metais os dados das duas estações de monitorização foram tratados em separado, uma vez que se verificou que a distribuição das concentrações dos metais são estatisticamente diferentes entre os dois locais, para um nível de significância de 0,05. Esta conclusão foi obtida através da aplicação do teste Mann-Whitney para cada metal e para todo o período de monitorização. Apenas o cádmio não apresentou uma diferença estatisticamente significativa entre a distribuição das concentrações para os dois locais, o que pode ser explicado pelo grande número de amostras com valores inferiores aos LQ para este metal ao longo dos anos.

Na Tabela 19 apresenta-se a percentagem de valores inferiores aos LQ. Dado que muitas das amostras obtidas apresentaram valores de concentração inferiores aos LQ, especialmente no caso do cádmio e do níquel, os valores médios obtidos ao longo dos anos seriam conseqüentemente influenciados por estas amostras. De forma a evitar esta influência na análise de tendências dos resultados dos metais foram atribuídos valores de zero aos valores de concentração inferiores aos LQ.

Tabela 19. Valores inferiores aos limites de quantificação (LQ), para todo o período de monitorização.

Local	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Hg	Ni	Zn
LB	15,8%	58,5%	11,1%	0,5%	29,6%	16,1%	7,3%	41,3%	6,3%
VNT	16,1%	60,0%	13,2%	0,1%	31,0%	20,9%	13,7%	51,9%	8,3%

5.3.1. Tendência evolutiva das concentrações de metais

Os níveis médios de cada metal para todo o período de monitorização encontram-se apresentados na Tabela 20.

Tendo em consideração todo o período de monitorização verifica-se que no geral Leça do Balio apresentou concentrações de metais mais elevadas do que Vila Nova da Telha. Além disso, é possível observar que, para ambos os locais, foram obtidas concentrações médias de metais em PM10 pela seguinte ordem decrescente: Zn < Cu < Pb < Mn < Ni ≈ Cr < As < Hg < Cd.

Tabela 20. Concentrações médias de metais para Leça do Balio (LB) e Vila Nova da Telha (VNT), para todo o período de monitorização, em ng.m⁻³.

	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Hg	Ni	Zn
	1999-2014	1999-2014	1999-2014	1999-2014	1999-2014	1999-2014	1999-2007	1999-2014	2000-2011
LB	1,30	0,19	27,81	83,47	4,86	12,44	0,62	4,91	396,33
VNT	1,00	0,19	29,84	65,65	3,79	11,01	0,46	3,25	201,52

Da Figura 27 à Figura 35 encontram-se representadas graficamente as concentrações médias anuais de metais na fração PM10, monitorizados em Leça do Balio (LB) e Vila Nova da Telha (VNT). Através de uma primeira análise dos gráficos dos níveis médios de metais ao longo dos anos, é possível observar que as tendências temporais das concentrações dos metais diferem de metal para metal. No entanto, verifica-se que houve uma diminuição evidente das concentrações de arsénio, chumbo, níquel e manganês para os dois locais em estudo. Foi ainda observada uma diminuição dos níveis de zinco em Vila Nova da Telha. A diminuição das concentrações de ar ambiente para a generalidade dos metais é sugestiva de que existia uma fonte comum destes compostos.

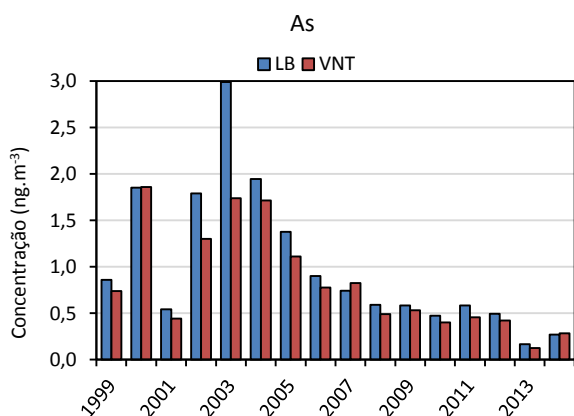


Figura 27. Concentração média anual de Arsénio.

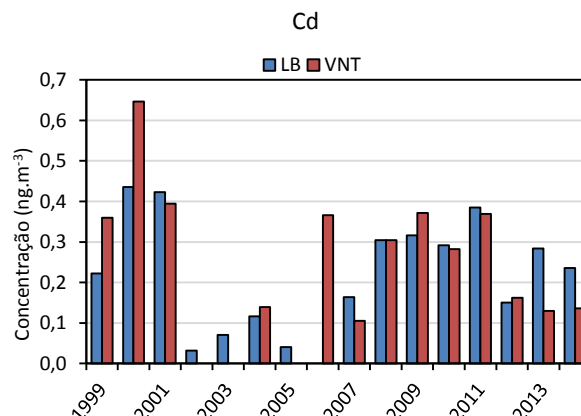


Figura 28. Concentração média anual de Cádmio.

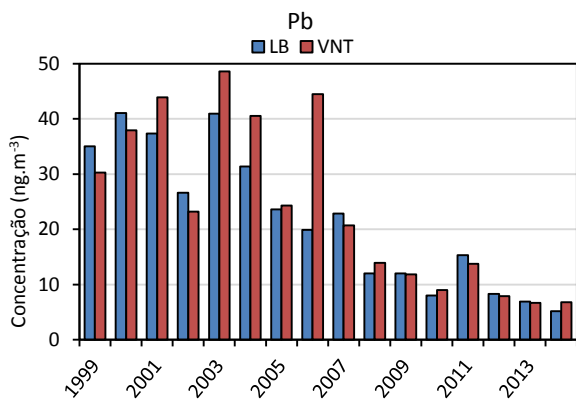


Figura 29. Concentração média anual de Chumbo.

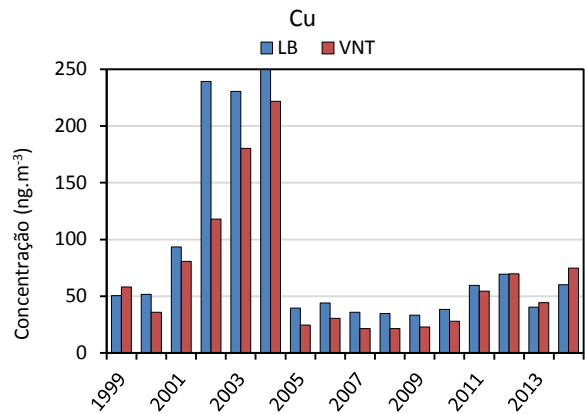


Figura 30. Concentração média anual de Cobre.

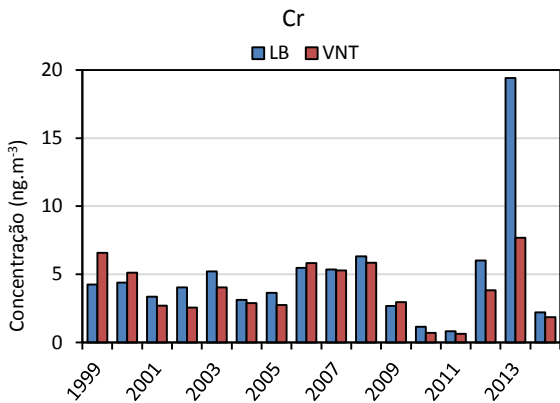


Figura 31. Concentração média anual de Crômio.

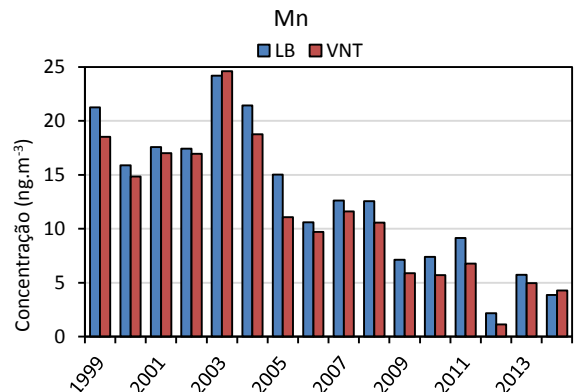


Figura 32. Concentração média anual de Manganês.

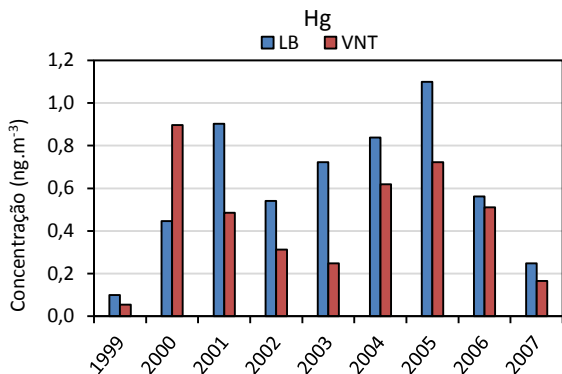


Figura 33. Concentração média anual de Mercúrio.

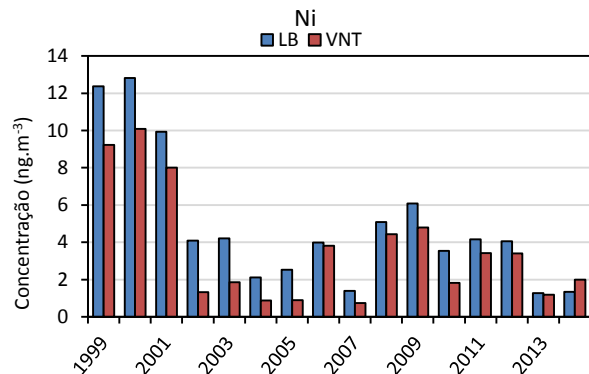


Figura 34. Concentração média anual de Níquel.

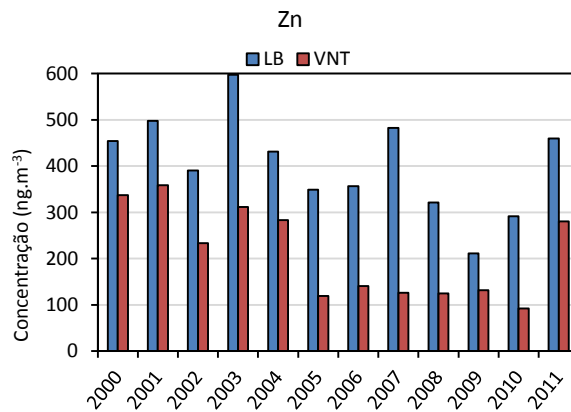


Figura 35. Concentração média anual de Zinco.

Os teores médios de **cobre** variaram entre 33,44 ng.m⁻³ (2009) e 249,56 ng.m⁻³ (2004) em Leça do Balio e entre 21,40 ng.m⁻³ (2008) e 221,69 ng.m⁻³ (2004) em Vila Nova da Telha. Os valores médios obtidos para o período total de estudo (1999-2014) em Leça do Balio e Vila Nova da Telha foram 83,47 e 65,65 ng.m⁻³, respetivamente. Tendo em conta os níveis observados nos dois locais, verifica-se que, no geral, estes são equivalentes aos valores médios encontrados em zonas urbanas e industriais de Espanha (MORENO *et al.*, 2006; CAMPA *et al.*, 2007). Entre 2002 e 2004 os níveis médios de cobre foram os mais elevados de todo o período de monitorização, sendo superiores ao valor médio encontrado para a zona urbana de Madrid (SALVADOR *et al.*, 2004).

No que concerne ao **crómio**, as gamas de valores médios obtidas durante o período de estudo variaram entre 0,83 ng.m⁻³ (2011) e 19,39 ng.m⁻³ (2013), em Leça do Balio, e entre 0,65 ng.m⁻³ (2011) e 7,68 ng.m⁻³ (2013), em Vila Nova da Telha. Os valores médios obtidos para o período total de estudo (1999-2014) foram 4,86 e 3,79 ng.m⁻³, respetivamente em Leça do Balio e Vila Nova da Telha. Apesar do valor médio de concentração de crómio ter registado um aumento em Leça do Balio em 2013, observa-se que, para ambos os locais os valores médios de concentração são equivalentes à gama de teores encontrados em áreas urbanas da UE (WHO, 2000) e equivalentes aos teores médios registados em zonas urbanas/industriais de Espanha (MORENO *et al.*, 2006).

Os valores médios de **manganês** registados durante todo o período de estudo (1999-2014) foram 12,44 ng.m⁻³ em Leça do Balio, e 11,01 ng.m⁻³ em Vila Nova da Telha. Através da Figura 32 é possível observar uma tendência decrescente dos níveis de manganês no ar ambiente, sendo que os valores médios máximos obtidos para as duas estações ocorreram em 2003. Os valores médios obtidos em 1999, 2003 e 2004 são equivalentes aos valores encontrados em zonas urbanas de Espanha (RODRIGUEZ *et al.*, 2004; SALVADOR *et al.*, 2004). Tendo em conta os valores de referência da WHO (2000), até 2008 os valores inserem-se no intervalo de teores registados em áreas remotas da UE (10-30 ng.m⁻³). A partir de 2009 os valores médios obtidos começaram a ser inferiores a 10 ng.m⁻³ e em 2012 atingiu-se o valor mínimo do período de estudo de 1,14 ng.m⁻³ em Vila Nova da Telha. Deste modo, nos últimos anos de estudo os valores médios de manganês registados são inferiores ao intervalo de teores registados em áreas remotas da UE (WHO b, 2000) e equivalentes às concentrações médias encontradas em zonas rurais de Espanha (RODRIGUEZ *et al.*, 2004; SALVADOR *et al.*, 2004). Os valores médios obtidos ao longo dos anos são ainda inferiores ao valor guia de concentração de manganês (média anual) de 150 ng.m⁻³ recomendado pela WHO (WHO b, 2000).

Para o **mercúrio** foi obtida uma gama de níveis médios anuais entre 0,10 (1999) e 1,10 (2005) para Leça do Balio e entre 0,05 ng.m⁻³ (1999) e 0,90 ng.m⁻³ (2000) para Vila Nova da Telha. Para o total do período de monitorização (1999-2007) obteve-se uma média de 0,62 ng.m⁻³ e 0,46 ng.m⁻³, para Leça do Balio e Vila Nova da Telha respetivamente. Os valores observados são inferiores aos obtidos numa zona industrial/tráfego/fundo de Sevilha por ALVAREZ *et al.* (2004).

Relativamente aos níveis de **zinco** presentes no ar ambiente, foram verificadas flutuações entre os anos de estudo, principalmente para Leça do Balio, onde a média anual deste metal variou entre 211,35 ng.m⁻³ (2009) e 597,22 ng.m⁻³ (2004). Em Vila Nova da Telha, parece ter ocorrido uma ligeira diminuição dos teores de zinco, tendo-se registado o valor mínimo de todo o período de monitorização em 2012 (91,80 ng.m⁻³). No entanto, em 2013 o valor médio anual de zinco voltou a ser mais elevado (280,31 ng.m⁻³). Tendo em conta todo o período de monitorização (2000-2011), este metal apresentou um valor médio total de 396,33 ng.m⁻³ e 201,52 ng.m⁻³, para Leça do Balio e Vila Nova da Telha respetivamente. As concentrações de zinco são equivalentes à gama de valores encontrados em áreas urbanas nos EUA (U. S. DHHS, 2005), com a exceção dos teores registados de 2005 a 2010 em Vila Nova da Telha, os quais se enquadram no intervalo de valores registados em áreas rurais nos EUA (U. S. DHHS, 2005).

As concentrações médias de **chumbo** variaram de 5,17 ng.m⁻³ (2014) a 41,01 ng.m⁻³ (2000) em Leça do Balio e de 6,65 ng.m⁻³ (2014) a 48,62 ng.m⁻³ (2003) em Vila Nova da Telha. Deste modo, verifica-se que os níveis obtidos são muito inferiores ao valor limite definido para a média anual de chumbo para proteção da saúde humana (500 ng.m⁻³). As concentrações médias diárias mais elevadas de chumbo registadas em cada local foram 315,99 ng.m⁻³ em Leça do Balio (2003) e 1245,24 ng.m⁻³ em Vila Nova da Telha (2006). Este último valor (1245,24 ng.m⁻³) foi superior ao valor limite anual, tendo sido o único em todo o período de estudo. Através da Figura 38 observa-se que foram detetados níveis de chumbo mais elevados nos primeiros anos. A diminuição observada para os teores de chumbo já era esperada, uma vez que a contribuição das emissões de chumbo através da gasolina foi eliminada progressivamente na Europa, através da legislação e da transição completa para a utilização de gasolina sem chumbo. Em Portugal proibiu-se a comercialização da gasolina com chumbo a partir de 1 de Julho de 1999, através do Decreto-Lei n.º 186/99 de 31 de Maio de 1999. Atualmente os níveis médios de chumbo na atmosfera da região em estudo são cerca de 100 vezes inferiores ao valor limite de 500 ng.m⁻³, definido na legislação em vigor.

Tal como referido anteriormente, os dados referentes ao **cádmio** foram fortemente influenciados pelos limites de quantificação, tornando difícil identificar um comportamento tendencial de forma precisa. Os valores médios anuais para o cádmio apresentaram um valor médio máximo de 0,44 ng.m⁻³ em Leça do Balio e 0,65 ng.m⁻³ em Vila Nova da Telha. Os níveis médios de cádmio no ar ambiente são equivalentes aos encontrados em áreas rurais da UE, exceto para o ano 2000, que apresentou a média anual máxima para o período total de monitorização, sendo similar ao reportado para uma zona urbana/industrial de Barcelona (MORENO *et al.*, 2006).

O **níquel** apresentou uma diminuição das suas concentrações médias anuais comparando os primeiros anos com os anos mais recentes, tal como é possível observar através da

Figura 43. A gama média anual variou de 1,27 ng.m⁻³ (2013) a 12,82 ng.m⁻³ (2000) ng.m⁻³ em Leça do Balio e de 0,73 ng.m⁻³ (2007) a 10,08 ng.m⁻³ (2000) ng.m⁻³ em Vila Nova da Telha. Nos primeiros anos de monitorização, o níquel apresentou valores médios similares aos encontrados numa área urbana com tráfego na EU (WORKING GROUP, 2000). A partir de 2002 os valores médios anuais não ultrapassaram os 6,09 ng.m⁻³ (2009), sendo equivalentes aos valores reportados tanto para áreas urbanas/industriais como para áreas rurais de zonas de Espanha (MORENO *et al.*, 2006; CAMPA *et al.*, 2007).

O **arsénio** também apresentou uma diminuição em termos de teores médios anuais (**Error! Reference source not found.**). No geral, a gama de valores médios obtidos variou entre 0,17 ng.m⁻³ (2013) e 2,99 ng.m⁻³ (2003) em Leça do Balio e entre 0,13 ng.m⁻³ (2013) e 1,86 ng.m⁻³ (2000) em Vila Nova da Telha. A partir de 2006 todos os valores médios foram inferiores a 1 ng.m⁻³ para os dois locais de monitorização. Segundo o *position paper* do *Working Group* sobre As, Cd e Ni, os valores encontrados para o arsénio nos primeiros anos são característicos de áreas urbanas com tráfego da UE e os valores obtidos durante os últimos anos são característicos de áreas rurais da EU (WORKING GROUP, 2000).

Relativamente aos valores alvo constantes no Decreto-Lei nº 102/2010, verifica-se que as concentrações médias anuais de cádmio, níquel e arsénio são inferiores aos respetivos valores alvo. Em termos de concentrações diárias, foram registadas algumas ocorrências de valores mais elevados que os respetivos valores alvo para o arsénio, níquel e cádmio, principalmente para Leça do Balio (Tabela 21), sendo estes apenas indicativos uma vez que os valores legislados para estes poluentes são referentes a médias anuais.

Tabela 21. Número de ultrapassagens das concentrações diárias ao valor limite do chumbo e valores alvo do arsênio, níquel e cádmio.

	Pb	As	Ni	Cd
Valor limite/Valor alvo (ng.m ⁻³)	500	6	20	5
Ultrapassagens	LB	0	41	1
	VNT	1	16	5

5.3.2. Variações sazonais

Da Figura 36 à Figura 44 são apresentadas graficamente as concentrações médias mensais obtidas para os vários metais determinados desde o início da sua monitorização no ar ambiente da região de estudo. A opção de considerar como períodos de comparação os meses do ano, deve-se à existência de um comportamento sazonal por vários dos metais, comportamento esse abordado também em outros estudos (AMBADE, 2014; MELAKU *et al.*, 2008).

Embora a tendência das variações sazonais dos metais durante o ano não seja muito evidente, pode-se retirar assunções relativamente a alguns metais. O zinco, cádmio, chumbo e arsênio apresentam valores superiores nos meses mais frios. Por sua vez, o níquel e o cobre apresentam valores superiores nos meses mais quentes.

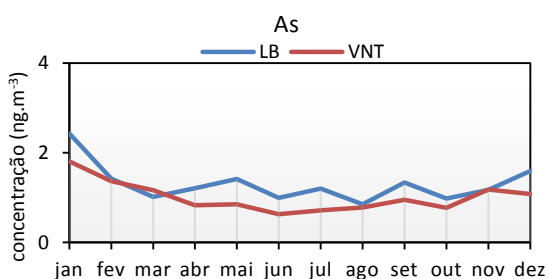


Figura 36. Perfil mensal de arsênio.

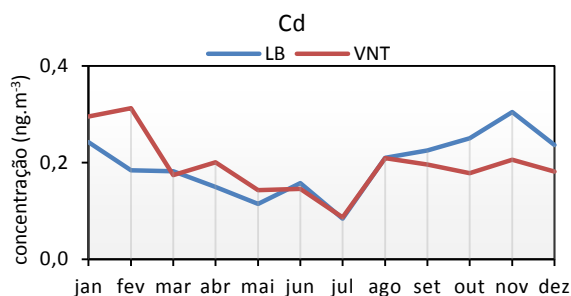


Figura 37. Perfil mensal de cádmio

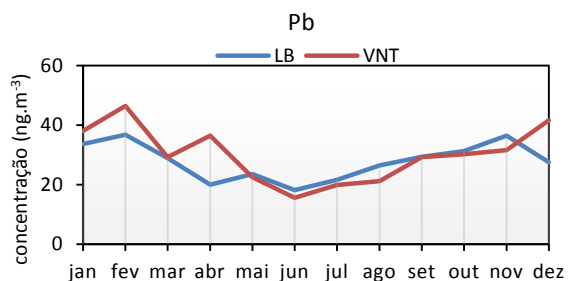


Figura 38. Perfil mensal de chumbo.

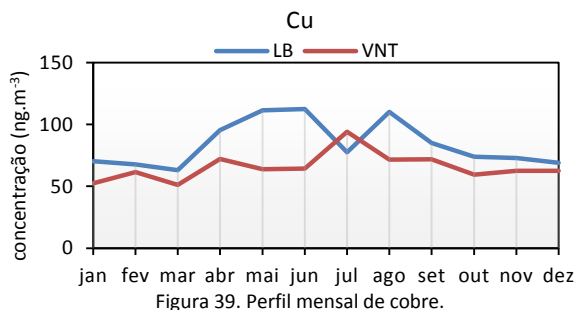


Figura 39. Perfil mensal de cobre.

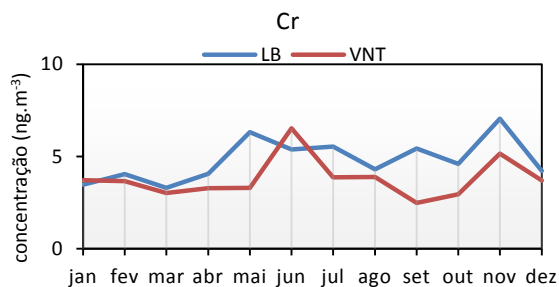


Figura 40. Perfil mensal de crómio.

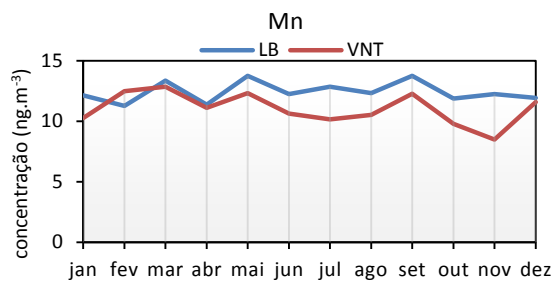


Figura 41. Perfil mensal de manganês.

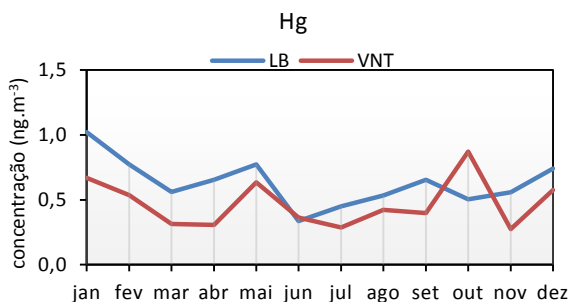


Figura 42. Perfil mensal de mercúrio.

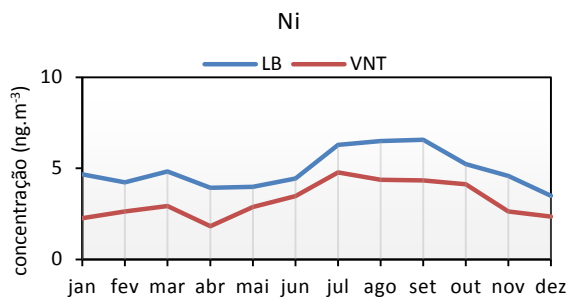


Figura 43. Perfil mensal de níquel.

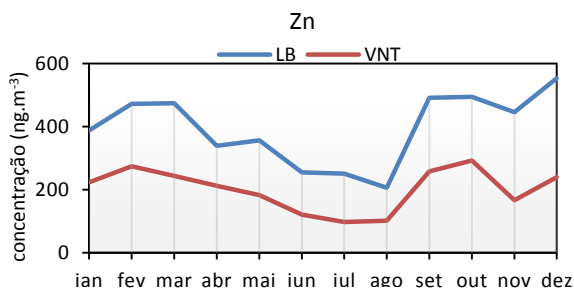


Figura 44. Perfil mensal de zinco.

Na Tabela 22 encontram-se os valores médios obtidos para os períodos de Inverno e os períodos de verão, que decorreram durante todo o período de monitorização. Os períodos de inverno incluem os meses tipicamente mais frios e de precipitação mais elevada, nomeadamente, os meses de outubro a março, e os períodos de verão incluem os meses tipicamente mais quentes e secos, ou seja, os meses de abril a setembro.

Tabela 22. Valores médios dos metais para os períodos de inverno e de verão durante todo o período de monitorização, para Leça do Balio e Vila Nova da Telha (ng.m^{-3}).

Local	Período	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Mg	Ni	Zn
LB	Invernos	1,43	0,23	32,44	69,70	4,50	12,14	0,69	4,49	472,55
	Verões	1,18	0,16	23,19	98,20	5,25	12,76	0,56	5,32	316,14
VNT	Invernos	1,21	0,22	35,55	58,82	3,70	10,52	0,54	2,74	236,45
	Verões	0,81	0,16	24,65	72,45	3,89	11,49	0,39	3,71	166,84

De forma a complementar a análise do perfil de concentrações mensais e de averiguar o significado estatístico das diferenças encontradas entre as médias dos períodos de inverno e verão, utilizou-se o teste U de Mann-Whitney, para uma significância de 5%.

A aplicação do teste U de Mann-Whitney, neste caso, tem como objectivo detetar diferenças estatisticamente significativas entre os resultados obtidos nos períodos de Inverno (de outubro a março) e os resultados obtidos nos períodos de verão (de abril a setembro), que decorreram durante todo o período de monitorização. A mesma comparação é efectuada para os dois locais de monitorização. Na Tabela 23 apresentam-se as significâncias obtidas para cada metal e tendo em consideração os dois locais de monitorização.

Tabela 23. Resultados da aplicação do teste U de Mann-Whitney aos períodos de inverno e verão, para um nível de significância de 5%.

	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Mg	Ni	Zn
LB	0,000*	0,002*	0,000*	0,083	0,018*	0,445	0,246	0,836	0,002*
VNT	0,000*	0,006*	0,000*	0,414	0,392	0,182	0,016*	0,599	0,000*

*Valores inferiores a 0,05, logo rejeita-se a hipótese nula, ou seja, a distribuição dos níveis do metal não é a mesma entre invernos e verões.

Os conjuntos de resultados para alguns dos metais analisados, nomeadamente, o zinco, cádmio, chumbo e arsénio apresentam diferenças estatisticamente significativas entre os períodos de verão e inverno em ambos os locais de monitorização, indicando que existe uma relação entre os teores atmosféricos dos metais e os meses do ano. Para o caso específico do crómio e do mercúrio, só se verifica uma diferença estatisticamente significativa entre os períodos de verão e inverno para um dos locais de monitorização (Leça do Balio). Observa-se ainda que para os valores dos restantes metais, isto é, para o cobre, manganês e níquel, não existem diferenças estatisticamente significativas entre os períodos de análise e em ambos os locais.

Deste modo, através da análise dos perfis mensais e do teste estatístico aplicado aos conjuntos de dados dos metais, conclui-se que as concentrações de zinco, cádmio, chumbo e arsénio em ambos os locais apresentam concentrações para os períodos de inverno, com um nível de significância de 95%, superiores aos dos períodos de verão. A diminuição de teores entre os períodos de inverno e do verão encontra-se relacionada com o efeito sazonal que existe sobre alguns metais.

5.3.3. Correlação entre metais

Obtiveram-se os coeficientes de correlação de Spearman entre os metais medidos em PM10 em ambos os locais de monitorização, conforme mostra a Tabela 24. A correlação não paramétrica de Spearman é habitualmente utilizada como um primeiro método de conhecimento sobre as fontes de metais pesados em PM10 (KARAR *et al.*, 2006).

Tabela 24. Coeficientes de correlação entre os metais para Leça do Balio e Vila Nova da Telha.

Local	Metal	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Mn	Hg	Ni	Zn
LB	As	1								
	Cd	-0,18*	1							
	Pb	0,46*	0,11*	1						
	Cu	0,41*	-0,11*	0,41*	1					
	Cr	0,14*	-0,08*	0,22*	0,04	1				
	Mn	0,62*	0,10*	0,71*	0,43*	0,31*	1			
	Hg	0,12*	-0,16*	0,08	0,04	-0,08	0,06	1		
	Ni	0,03	0,38*	0,34*	0,07	0,10*	0,31*	-0,15*	1	
	Zn	0,52*	0,08	0,67*	0,46*	0,27*	0,71*	0,09	0,23*	1
VNT	As	1								
	Cd	-0,20*	1							
	Pb	0,44*	0,11*	1						
	Cu	0,23*	-0,11*	0,26*	1					
	Cr	0,17*	-0,03	0,20*	-0,10*	1				
	Mn	0,60*	0,08*	0,64*	0,25*	0,29*	1			
	Hg	0,12*	0,01	0,31*	-0,07	0,01	0,20*	1		
	Ni	-0,08*	0,50*	0,26*	0,05	0,10*	0,22*	0,04	1	
	Zn	0,57*	0,09*	0,68*	0,45*	0,13*	0,65*	0,33*	0,22*	1

*A correlação é significativa para um nível de significância de 0,01 (2 extremidades).

Através da Tabela 24, pode observar-se que a maioria dos pares de elementos mostram correlações significativamente positivas para um nível de significância de 0,01. No entanto são observadas várias correlações fracas entre os metais, as quais podem resultar de concentrações com comportamento de correlação diferente no ar ambiente da região de estudo, onde coexistem várias fontes de emissão.

Para ambos os locais considerados neste estudo, o zinco, manganês, chumbo e arsénio apresentaram uma correlação moderada ($r > 0,50$) a boa ($r > 0,70$) entre si, para um nível de significância de 99%. É de notar que os locais de medição se encontram situados numa área suburbana com indústrias e com uma densidade de tráfego moderada, sendo a mistura de emissões veiculares e industriais possíveis fontes de partículas e metais.

5.3.4. Mercúrio Gasoso Total

Através das campanhas de medição iniciadas em 2008, em Leça do Balio e Vila Nova da Telha, foi possível obter a distribuição espacial e temporal dos níveis de mercúrio gasoso total (MGT). A evolução temporal dos níveis de MGT foi determinada através das médias anuais apresentadas na Figura 45.

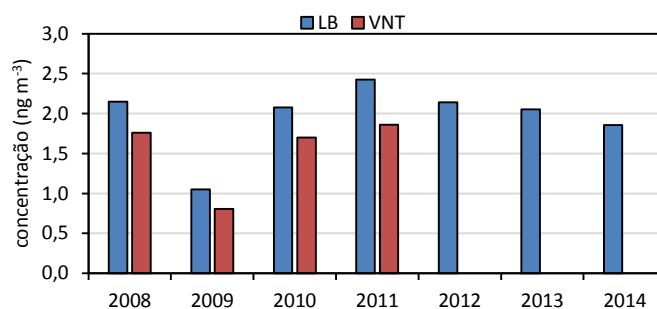


Figura 45. Evolução temporal dos níveis médios de MGT.

Os resultados obtidos demonstram que não existe uma tendência clara das concentrações de MGT entre 2008 e 2014, para os dois locais de monitorização. Contudo, comparando os locais, verifica-se que Leça do Balio apresentou níveis mais elevados do MGT. Em termos de valores médios de poluente para o todo o período de monitorização, estes foram de 1,9 e 1,4 ng.m⁻³ em Leça do Balio e V. N. da Telha, respectivamente. As concentrações médias anuais variaram entre 1,1 ng.m⁻³ (2009) e 2,4 ng.m⁻³ (2011) em Leça do Balio e entre 0,8 ng.m⁻³ (2009) e 1,9 ng.m⁻³ (2011) em Vila Nova da Telha.

Comparativamente com valores de referência de outros estudos, verifica-se que os valores médios anuais determinados para os dois locais, são equivalentes às gamas médias de teores encontrados numa zona de costa do Mar Mediterrâneo (WORKING GROUP ON MERCURY, 2001) e em áreas remotas (WHO b, 2000). Os valores médios determinados para 2009 são equivalentes ao valor mínimo registado em zonas rurais do Canadá (TEMME *et al.*, 2007).

Através dos dados de concentração obtidos ao longo dos anos de monitorização, foram determinados os perfis mensais apresentados na Figura 46, para Leça do Balio e Vila Nova da Telha. É de salientar que para Vila Nova da Telha não são apresentados resultados do mês de março visto não existirem dados disponíveis.

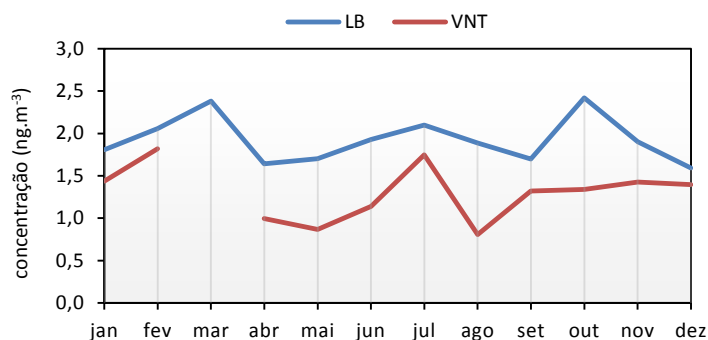


Figura 46. Perfil mensal de MGT para Leça do Balio e Vila Nova da Telha.

Através dos perfis mensais são observadas variações sazonais similares para os dois locais de medição, verificando-se mais uma vez que Leça do Balio é o local com níveis de MGT mais elevados. Os valores máximos foram obtidos em outubro ($2,42 \text{ ng.m}^{-3}$) em Leça do Balio e em fevereiro ($1,82 \text{ ng.m}^{-3}$) em Vila Nova da Telha, verificando-se ainda que, para os dois locais, o mês de julho também apresentou uma média elevada de MGT em comparação com outros meses. Por sua vez, os valores mínimos foram obtidos no início (abril-maio) e no fim do verão (agosto-setembro). No caso de Leça do Balio verifica-se ainda um valor médio mínimo no mês de dezembro.

Atualmente, ainda existe uma carência de estudos que reportem padrões de variação sazonal de MGT, sendo que os estudos encontrados foram realizados em regiões que apresentam um clima com características diferentes de Portugal. Os perfis de variação sazonal obtidos neste trabalho não coincidem completamente com os perfis descritos pelos estudos realizados em regiões como o Canadá e Irlanda (TEMME *et al.*, 2007; EBINGHAUS *et al.*, 2011). Nestas regiões tem sido observado um padrão de concentrações superiores no inverno-primavera em relação ao verão-outono, com as concentrações máximas a ocorrerem nos meses de primavera e as concentrações mínimas, a ocorrerem no final do verão (SLEMR e SCHEEL, 1998; AMES *et al.*, 1998). TEMME *et al.* (2007) descreveram a variação sazonal de MGT observada em regiões do Canadá como sendo causada por alterações nos padrões naturais de circulação da atmosfera, altura da camada de mistura, precipitação e variações da deposição húmida e seca no decorrer do ano. Outra das explicações possíveis para as maiores concentrações de MGT nos meses mais frios incluem um aumento da combustão de carvão para aquecimento.

As variações diárias das concentrações de MGT são apresentadas na Figura 47 e Figura 48 em Leça do Balio e Vila Nova da Telha, respetivamente. Os parâmetros apresentados incluem a média (linha contínua), mediana (círculos) e percentis 10, 25, 75 e 90 (caixa de box-plot e whiskers), recorrendo a todos os dados de MGT referentes a um período diário ao longo dos anos.

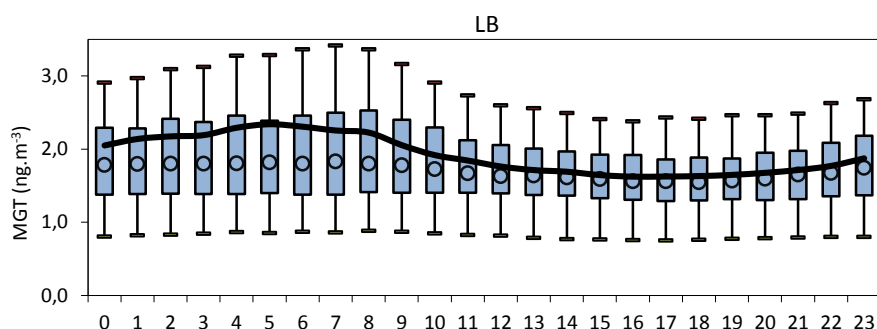


Figura 47. Perfil diário do MGT em Leça do Balio.

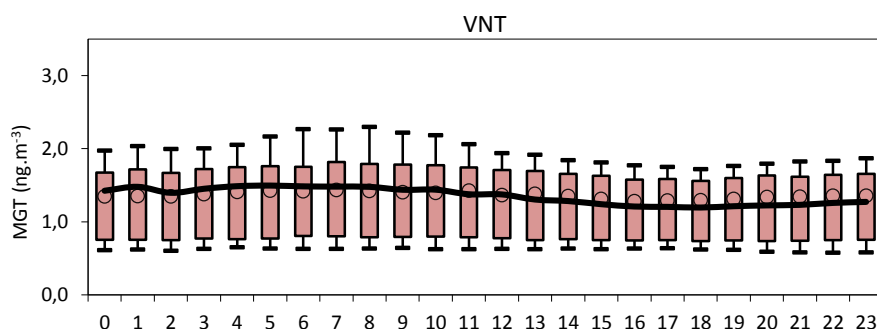


Figura 48. perfil diário do MGT em Vila Nova da Telha.

Da análise dos gráficos observa-se que os valores mais elevados de MGT ocorrem maioritariamente durante a noite e início do dia. As concentrações registadas no período noturno são diretamente influenciadas pela presença de piores condições de dispersão, tais como condições de estabilidade atmosférica e baixas intensidades de vento, que dificultam a dispersão dos poluentes, resultando na sua acumulação junto ao solo.

5.3.5. Identificação de fontes de emissão

Tal como foi demonstrado no presente estudo, as tendências temporais das concentrações dos metais no ar ambiente diferem de metal para metal, estando em concordância com o verificado em termos de emissões em Portugal pela APA, a qual reportou num relatório dados de emissões de metais de 1990 a 2013 (APA, 2015).

As concentrações de alguns metais no ar ambiente, como o arsénio, chumbo, níquel, manganês e zinco, apresentaram uma tendência decrescente ao longo dos anos de estudo, seguindo o que tem sido reportado também em termos de emissões na Europa. O facto de durante os primeiros anos os níveis destes metais no ar ambiente se encontrarem mais elevados do que nos anos mais recentes, é indicativo da influência de emissões provenientes de fontes que ao longo do tempo deixaram de existir ou diminuíram as suas emissões.

Os níveis de chumbo, único metal sujeito a valor limite para ar ambiente, alcançaram uma redução de 87% quando se compara o valor médio anual de 2000 (41,09 ng.m⁻³) com 2014 (5,17 ng.m⁻³). Segundo o relatório de emissões da APA, as emissões de chumbo também registaram, desde 1990 a 2013, uma tendência decrescente, com uma redução de aproximadamente 94% que se relaciona principalmente com as reduções de emissões provenientes do tráfego automóvel, devido à inibição do uso de gasolina com chumbo na UE. Os níveis de níquel no ar ambiente também registaram reduções em Portugal, relacionadas com a melhoria dos combustíveis utilizados na geração de energia e calor nas instalações industriais (APA, 2015).

A elevada correlação entre o chumbo, o manganês e o zinco (ver Tabela 24) indicou uma contribuição de fontes originadas pelo tráfego de veículos e indústrias. A presença de manganês e chumbo sugere a influência do tráfego de veículos. O manganês tem sido utilizado como um aditivo nos combustíveis dos veículos com o intuito de melhorar o seu desempenho (PELLIZARI *et al.*, 1999). No entanto, além da combustão de combustíveis pelos automóveis, a população humana em áreas suburbanas também é geralmente exposta ao manganês libertado no ar pelas siderurgias, centrais de energia, etc.. Apesar das emissões diretas de chumbo provenientes de veículos ter cessado a partir de 1999, devido à eliminação do chumbo da gasolina, este metal foi ainda encontrado durante vários anos em níveis mais elevados devido ao seu longo tempo de residência no ambiente. O zinco presente em partículas no ar ambiente, é associado a fontes automóveis, mais precisamente ao desgaste de pneus de borracha, óleo lubrificante e corrosão de peças veiculares galvanizadas (BITENCOURT, 2003).

No estudo realizado por CARDOSO (2010) sobre as emissões gasosas da LIPOR II, foram analisadas as emissões de chumbo, crómio, cobre, manganês, níquel, arsénio, cádmio e mercúrio entre 2000 e 2009, nas linhas nº1 e nº2 de tratamento de resíduos, respetivamente. As concentrações médias octo-horárias determinadas nas amostragens anuais foram sempre muito inferiores aos respetivos valores limite de emissão, o que indica que a LIPOR II não tem vindo a emitir níveis elevados destes metais para a atmosfera.

Concluiu-se, da comparação dos níveis de metais no ar ambiente nas duas estações, que a estação de Leça do Balio apresentou concentrações de metais mais elevadas do que Vila Nova da Telha. É importante mencionar que existem diversos fatores que podem influenciar as concentrações atmosféricas, incluindo as condições da envolvente do ponto de amostragem e o equipamento utilizado. A eficácia do amostrador de grande volume depende da velocidade e direção do vento (BROOK *et al.*, 1997). Além disso o facto de Leça do Balio se encontrar mais

próxima da zona urbana do Porto, assim como, a influência dos processos de combustão resultantes das indústrias localizadas no concelho poderá explicar em parte a diferença das concentrações nos dois locais.

Capítulo VI. Conclusões e Recomendações

5.4. Conclusões

Durante as últimas décadas foram realizados vários esforços nos países da Europa, incluindo Portugal, com o objetivo de reduzir a poluição atmosférica e os seus efeitos nefastos no ser humano e no ambiente. Uma das formas de avaliar a eficácia dos esforços efetuados relaciona-se com a análise tendencial das concentrações de poluentes na atmosfera.

Neste trabalho apresentaram-se os resultados dos dados de qualidade do ar obtidos no âmbito do Programa de Monitorização Externa da LIPOR II, o qual entrou em execução na região do Porto em 1998. Através dos dados de concentração de PCDD/F, PAH e metais no ar ambiente, desde o início da sua monitorização, foi possível obter uma ampla caracterização da evolução temporal dos níveis atmosféricos destes poluentes na região envolvente da LIPOR II, verificar a existência de possíveis tendências e ainda, identificar possíveis fontes de emissão responsáveis pelos níveis de poluentes na atmosfera. Os dados de concentrações dos poluentes analisados foram obtidos através da recolha de amostras em dois pontos de amostragem, nomeadamente em Leça do Balio e Vila Nova da Telha. No caso das PCDD/F e dos PAH, os dados de ambas as estações foram tratados como um único conjunto de amostras.

Como enquadramento ao caso de estudo, foi primeiramente realizada uma breve análise aos dados registados a partir de 2000 para os poluentes atmosféricos (PM₁₀, NO_x, SO₂, O₃ e CO) monitorizados em contínuo nas duas estações de qualidade do ar consideradas neste estudo, a partir da qual se constataram, ao longo do tempo, algumas situações de incumprimento da legislação nacional relativa à proteção da saúde humana, principalmente para as PM₁₀. Verificou-se ainda que houve uma melhoria dos níveis atmosféricos dos poluentes monitorizados de forma contínua ao longo dos anos de estudo.

No presente trabalho foram apresentados os resultados analíticos dos níveis PCDD/F no ar ambiente obtidos entre 1998 e 2014. Através da análise histórica das concentrações de PCDD/F no ar ambiente constatou-se que estas diminuíram ao longo do período de estudo. A diminuição mais evidente das concentrações ocorreu após o encerramento de duas unidades de incineração hospitalares que funcionaram na região do Porto até 2001.

Os dados de concentrações analisados refletiram a presença evidente de uma tendência sazonal de PCDD/F no ar ambiente, com os níveis de inverno superiores aos níveis de verão. No que se

refere aos congéneres de PCDD/F, verificou-se que ocorreu uma redução dos níveis TEQ dos congéneres PCDD ao longo dos anos, sendo que o perfil de PCDD/F é constituído maioritariamente por PCDF, indicando a presença de fontes de emissão destes compostos nas proximidades. Por fim, foram identificadas como possíveis fontes de emissão destes poluentes a incineração de resíduos sólidos, os processos metalúrgicos e a queima de combustíveis fósseis.

Relativamente aos PAH, os resultados analíticos das concentrações encontradas em PM₁₀ e em fase gasosa, obtidas entre 2004 e 2014, apresentaram uma tendência de diminuição dos níveis totais de PAH e do benzo[a]pireno. As concentrações médias anuais de benzo[a]pireno foram, em todo o período de monitorização, inferiores ao valor alvo para a média anual (1 ng.m⁻³) definido na legislação nacional. Comparativamente com valores encontrados na bibliografia, verifica-se que as várias espécies de PAH monitorizadas apresentam teores equivalentes aos encontrados em zonas rurais da Europa.

Assim como os PCDD/F, os PAH apresentam uma forte sazonalidade, com as concentrações a registarem valores mais elevados durante os meses mais frios, tendo sido obtido um rácio inverno/verão de 4,7, para os onze anos de estudo. No que respeita a prováveis fontes destes poluentes, o tráfego automóvel assume-se como principal responsável pelos teores monitorizados, principalmente o tráfego relacionado com os veículos diesel.

Os níveis apresentados para os metais em PM₁₀, através da sua monitorização realizada entre 1998 e 2014, demonstraram que existe uma diferença com significância estatística entre os dados de concentração dos dois locais considerados no presente estudo, com valores de concentração superiores em Leça do Balio. Para ambos os locais, foram obtidas concentrações médias de metais em PM₁₀ pela seguinte ordem decrescente: Zn < Cu < Pb < Mn < Ni ≈ Cr < As < Hg < Cd. Através da análise histórica dos níveis de metais, verificou-se que ocorreu uma diminuição das concentrações de alguns metais no ar ambiente, nomeadamente do arsénio, chumbo, níquel, manganês e zinco.

Comparativamente com os respetivos valores limite e alvo definidos na legislação, os níveis médios de chumbo, níquel, arsénio e cádmio apresentaram cumprimento com os requisitos legais para todo o período de monitorização. Tendo em conta os valores de referência, verificou-se que os níveis médios dos metais demonstraram-se equivalentes com valores reportados para vários tipos de locais, desde zonas rurais a locais de tráfego e zonas urbanas da UE.

Em termos de variabilidade temporal dos níveis atmosféricos dos metais nos períodos de inverno e de verão, a existência de uma tendência das variações sazonais dos metais não foi muito evidente. No entanto verificou-se que para alguns metais analisados, nomeadamente, o zinco, cádmio, chumbo e arsénio obtiveram-se diferenças estatisticamente significativas entre os períodos de verão e inverno nos dois locais de monitorização considerados, indicando que existe uma relação entre os teores atmosféricos dos metais e os meses do ano.

Relativamente à monitorização em contínuo do MGT, realizada desde 2008 a 2014, os resultados obtidos demonstram que não existe uma tendência evolutiva clara das concentrações para os dois locais de monitorização considerados. No geral, os níveis médios registados ao longo dos anos foram equivalentes às gamas médias de teores encontrados numa zona de costa do Mar Mediterrâneo e em áreas remotas.

Concluiu-se, da análise em termos de identificação de fontes de metais, a existência de várias fontes de influência sobre os teores atmosféricos de metais, tal como as emissões originadas pelo tráfego automóvel e pelas indústrias. Além disso, o facto de durante os primeiros anos os níveis de metais no ar ambiente se terem apresentado mais elevados do que nos anos mais recentes, é indicativo da influência de emissões provenientes de fontes que ao longo dos anos deixaram de existir ou diminuíram as suas emissões.

Como corolário da síntese anterior, pode afirmar-se que, em termos globais, o estado da qualidade do ar na região envolvente da LIPOR II melhorou ao longo dos anos e que os registos de concentrações detetadas não são preocupantes.

As PCDD/F, os PAH e os metais são frequentemente utilizados como indicadores de contaminação associada sobretudo a atividades de incineração de resíduos sólidos urbanos. Contudo, e embora os dados de qualidade do ar apresentados neste trabalho tenham sido obtidos no âmbito de um programa de monitorização da LIPOR II, os poluentes presentes na atmosfera apresentaram, para além do processo de incineração, um número indeterminado de outras possíveis fontes existentes na região que se podem encontrar refletidas nos teores medidos e analisados.

5.5. Recomendações

No decorrer deste trabalho, foi realizada uma análise histórica dos dados de qualidade do ar da região envolvente da central de incineração da LIPOR II, através de medições da concentração

dos poluentes ao longo de mais de dez anos. Através dos resultados obtidos foi possível obter algumas pistas sobre as possíveis fontes de emissão dos poluentes analisados. No entanto, para a avaliação dos eventuais mecanismos que deram origem às concentrações obtidas no ar ambiente ao longo dos anos e assim relacioná-las com uma fonte de emissão específica, seria necessário incluir outros tipos de estudos que não se encontravam inseridos no âmbito desta dissertação, nomeadamente:

- A análise de todas as principais fontes emissoras da região, procedendo a um estudo das características dos poluentes libertados para a atmosfera;
- A aplicação de um modelo de qualidade do ar para replicar os padrões de circulação de massas de ar na região em estudo, recorrendo a dados das condições meteorológicas da região, a fim de se perceber quais as direções dos ventos em cada estação que devem ser associadas às emissões geradas por uma determinada fonte de poluição.

Em estudos futuros seria ainda interessante obter uma visão mais alargada do trabalho realizado ao longo da execução do PMExt, através da análise aprofundada das inter-relações existentes entre os vários sectores incluídos no programa. Deste modo, sugere-se que se realize a integração e exploração dos resultados obtidos, ao longo dos anos, para os Planos de Monitorização Ambiental, Psicossocial e da Saúde Pública.

É recomendável que se continuem a efetuar medições dos poluentes atmosféricos no âmbito do Programa de Monitorização Externa da LIPOR II como método preventivo, tendo em conta que os parâmetros monitorizados são considerados bons indicadores da eventual contaminação da LIPOR II e face às preocupações que existem do ponto de vista público.

Apesar de algumas limitações encontradas, considera-se que os resultados apresentados no presente estudo podem contribuir, de forma significativa, para a caracterização do estado da qualidade do ar da região envolvente da LIPOR II, bem como para um conhecimento científico mais aprofundado sobre o comportamento dos poluentes atmosféricos analisados.

Bibliografia

ABAD, E.; MARTÍNEZ, K.; GUSTEMS, L.; GÓMEZ, R.; GUINART, X.; HERNÁNDEZ, I.; RIVERA, J. - Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). **Chemosphere**. . ISSN 0045-6535. 67:9 (2007) 1709–14. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.083.

AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; TEIXEIRA, E. C. - Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM1.0. **Atmospheric Environment**. . ISSN 18732844. 96 (2014) 186–200.

AKYÜZ, M.; ÇABUK, H. - Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. **Science of the Total Environment**. . ISSN 00489697. 408 (2010) 5550–5558.

ALCOCK R.E; SWEETMAN A. J.; Jones K. C. - A congener specific PCDD/F emissions inventory for the UK: do current estimates account for the measured atmospheric burden? **Chemosphere**. 43 (2001) 183–94.

ALVAREZ, F. F.; RODRIGUEZ, M. T.; ESPINOSA, A. J.; DABÁN, A. G. - Physical speciation of arsenic, mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles. **Analytica Chimica Acta**. 524 (2004) 33–40.

AMBADE, B. - Seasonal variation and sources of heavy metals in hilltop of Dongargarh, Central India. **Urban Climate**. . ISSN 22120955. 9 (2014) 155–165. doi: 10.1016/j.uclim.2014.08.001.

ANTUNES, P.; VIANA, P.; VINHAS, T.; RIVERA, J.; GASPARGAR, E. M. S. M. - Emission profiles of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs and hexachlorobenzene (HCB) from secondary metallurgy industries in Portugal. **Chemosphere**. . ISSN 1879-1298. 88:11 (2012) 1332–9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.032.

APA (Agência Portuguesa do Ambiente) - **Metodologia para a avaliação preliminar de As , Cd , Ni e B(a)P em Portugal**. Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional, Agência Portuguesa do Ambiente, MAOTDR/APA, Amadora (2008).

APA (Agência Portuguesa do Ambiente) - **Portuguese informative inventory report 1990 - 2013**. Submitted under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Amadora (2015).

ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY) - **Public Health Statement for Cadmium**. Department of health and human services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2012). Disponível em WWW:<URL:<http://www.atsdr.cdc.gov/PHS/PHS.asp?id=46&tid=15>>.

ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY) - **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**.

AUGUSTO, S.; PINHO, P.; SANTOS, A.; BOTELHO, M.J.; PALMA-OLIVEIRA, J.; BRANQUINHO, C. - Declining trends of PCDD/Fs in lichens over a decade in a Mediterranean area with multiple

pollution sources. **The Science of the total environment**. . ISSN 1879-1026. 508C (2014) 95–100. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.065.

BI, X.; SHENG, G.; PENG, P.; CHEN, Y.; FU, J. - Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou , China. 39 (2005) 477–487. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.09.052.

BORREGO, C.; NEUPARTH, N.; CARVALHO, A. C.; CARVALHO, A.; MIRANDA, A. I.; COSTA, A. M.; MONTEIRO, A.; MARTINS, H.; CORREIA, I.; FERREIRA, J.; AMORIM, J. H.; MARTINS, J.; PINTO, J. R.; SANTOS, J.; SILVA, J. V.; VALENTE, J.; SIMÕES, L.; LOPES, L.; TCHEPEL, O.; CASCÃO, P.; LOPES DA MATA, P.; MARTINS, P.; SANTOS, P.; TAVARES, R.; NUNES, T.; MARTINS, V. - **A saúde e o ar que respiramos - Um caso de estudo em Portugal**. 2008. ISBN 978-972-31-1259-7.

BORREGO, C.; MIRANDA, A. I.; COSTA, A.; SOUSA, S.; FIGUEIREDO, C. - **Avaliação da Qualidade do Ar na Região Norte, Relatório Final 2007**. Aveiro. (2009).

BOSTROM, C. E.; GERDE, P.; HANBERG, A.; JERNSTROM, B.; JOHANSSON, C.; KYRKLUND, T.; RANNUG, A.; TORNQVIST, M.; VICTORIN, K.; WESTERHOLM, R. - Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. **Environmental Health Perspectives**. . ISSN 0091-6765. 110 (2002) 451–488.

BRUCKMANN, P.; HIESTER, E.; KLEES, M.; ZETZSCH, C. - Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany. **Chemosphere**. . ISSN 1879-1298. 93:8 (2013) 1471–8. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.029.

BUEKENS, A.; CORNELIS, E.; HUANG, H.; DEWETTINCK, T. - Fingerprints of Dioxin from Thermal Industrial Processes. **Chemosphere**. 40 (2000) 1021–1024.

BURGAZ, S.; CAKMAK DEMIRCIGIL, G.; KARAHALIL, B.; KARAKAYA, A. E. - Chromosomal damage in peripheral blood lymphocytes of traffic policemen and taxi drivers exposed to urban air pollution. **Chemosphere**. . ISSN 00456535. 47:1 (2002) 57–64.

CABRITA, I.; GULYURTLU, I.; PINTO, F.; BOAVIDA, D.; COSTA, P.; RACHA, L. - Formação e Destruição de Dioxinas em Processos de Combustão e Co-Combustão. **Faculdade de Medicina de Lisboa**. 8 (2003) 225–235.

CARDOSO, L.R.B. - **Caracterização das emissões gasosas da central de valorização energética da Lipor: Análise da Eficiência do Sistema de Tratamento de Gases. Dissertação apresentada à Universidade do Porto para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente**. [S.l.] : Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010

CARICCHIA, A. M.; CHIAVARINI, S.; PEZZA, M. - Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). **Atmospheric Environment**. 33 (1999) 3731–3738.

CASERINI, S.; MONGUZZI, A. M. - PCDD/Fs emissions inventory in the lombardy region: results and uncertainties. **Chemosphere**. 48 (2002) 779–786.

CASTRO, D. M. O. - **Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente.** Porto: Universidade do Porto, 2010

CCDR-N (Comissão de Coordenação da Região Norte) - **Relatório de Análise Estatística dos Dados de Qualidade do Ar, da Região Norte, em 2011.** Relatório Final, Novembro 2012

CHEN, Y.; HO, K. F.; HO, S. S. H.; HO, W. K.; LEE, S. C.; YU, J. Z.; SIT, E. H. L. - Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from commercial restaurants in Hong Kong. **Journal of environmental monitoring : JEM.** . ISSN 1464-0325. 9:12 (2007) 1402–1409.

CHIRICO, R.; SPEZZANO, P.; CATALDI, D. - Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons during the spring and summer in a suburban site near major traffic arteries. **Polycyclic Aromatic Compounds.** 27 (2007) 401–423.

COLOMBO, A.; BENFENATI, E.; MARIANI, G.; LODI, M.; MARRAS, R.; ROTELLA, G.; SENESE, V.; FATTORE, E.; FANELLI, R. - PCDD/Fs in ambient air in north-east Italy: the role of a MSWI inside an industrial area. **Chemosphere.** . ISSN 1879-1298. 77:9 (2009) 1224–9. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.09.009.

COUTINHO, M.; PEREIRA, M.; RODRIGUES, R.; BORREGO, C. - Impact of medical waste incineration in the atmospheric PCDD/F levels of Porto, Portugal. **The Science of the total environment.** . ISSN 0048-9697. 362:1-3 (2006) 157–65. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.06.012.

COUTINHO, M.; BORREGO, C.; NUNES, M. - Atmospheric impact assessment and monitoring of dioxin emissions of municipal solid waste incinerators in portugal. **Chemosphere.** 37:98 (1998) 2119–2126.

COUTINHO, M.; PEREIRA, M.; BORREGO, C. - Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal. **Chemosphere.** . ISSN 0045-6535. 67:9 (2007) 1715–21. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.05.084.

DALLAROSA, J.; CALESSO, E.; MEIRA, L.; WIEGAND, F. - Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM 10 and PM 2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. **Atmospheric Research.** 89:1-2 (2008) 76–92. doi: 10.1016/j.atmosres.2007.12.004.

DENG, Y.; PENG, P.; REN, M.; SONG, J.; HUANG, W. - The Winter Effect on Formation of PCDD/Fs in Guangzhou by Vehicles: A Tunnel Study. **Atmospheric Environment.** 45 (2011) 2541–2548.

DEVOS, O.; COMBET, E.; TASSEL, P.; PATUREL, L. - Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. **Polycyclic Aromatic Compounds.** 26 (2006) 69–78.

DIGGS, D. L.; HUDERSON, A. C.; HARRIS, K. L.; MYERS, J. N.; BANKS, L. D.; REKHADEVI, P. V.; NIAZ, M. S.; RAMESH, A. - Polycyclic aromatic hydrocarbons and digestive tract cancers: A perspective. **Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews.** . ISSN 10590501. 29:4 (2011) 324–357.

DING, L.; LI, Y.; WANG, P.; LI, X.; ZHAO, Z.; ZHANG, Q.; TUAN, T.; JIANG, G. - Seasonal trend of ambient PCDD/Fs in Tianjin City, northern China using active sampling strategy. **Journal of Environmental Sciences**. 24 (2012) 1966–1971.

Diretiva 2000/76/EC, 2000. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the Incineration of Waste.

DYKE, P.; COLEMAN, P.; JAMES, R. - Dioxins in ambient air, bonfire night 1994. **Chemosphere**. 34 (1997) 1191–1201.

EBINGHAUS, R.; JENNINGS, S.G.; KOCK, H.H.; DERWENT R.G.; MANNING, A.J.; SPAIN, T.G. - Decreasing trends in total gaseous mercury observations in baseline air at Mace Head, Ireland from 1996 to 2009. **Atmospheric Environment**. 45:20 (2011). 3475-3480. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.033.

EEA - **European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)**

EEA (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY) - **European Union emission inventory report 1990–2012 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)**

ENVIRONMENTAL PROTECTION DEPARTMENT, Government Of Hong Kong Special Administrative Region - **An Assessment of Dioxin Emissions in Hong Kong: Final Report** [Em linha] Disponível em WWW:<URL:http://www.info.gov.hk>.

EPA - **Ambient Air Quality Research Project: Dioxins, Organics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals (1996-2001)**. 2002, Environmental Protection Authority, Australia

EPAQS (EXPERT PANEL ON AIR QUALITY STANDARDS) - **A recommendation for a United Kingdom air quality standard for polycyclic aromatic hydrocarbons**. 1999, Department of the Environment.

EUROPEAN COMMISSION - **Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)**, Position paper, Luxembourg, (2001) ISBN 92-894-2057-X.

FANG, G. C.; WU, Y. S.; FU, P. P. C.; YANG, I. L.; CHEN, M. H. - Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of suburban and industrial regions of central Taiwan. **Chemosphere**. . ISSN 00456535. 54:4 (2004) 443–452.

FAUS-KESSLER, T.; DIETL, C.; TRITSCHLER, J.; PEICHL, L. - Temporal and spatial trends of metal contents of Bavarian mosses *Hypnum cupressiforme*. **The Science of the Total Environment**. 232 (1999) 13–25.

FERREIRA, M. - **Atlas Geoquímico dos Solos de Portugal Continental**. [S.l.] : Universidade de Aveiro, 2004

FINKELSTEIN, M. M.; JERRETT, M. - A study of the relationships between Parkinson's disease and markers of traffic-derived and environmental manganese air pollution in two Canadian cities.

Environmental Research. . ISSN 00139351. 104:3 (2007) 420–432. doi: 10.1016/j.envres.2007.03.002.

GIBBONS, R. D.; COLEMAN, D. E. - **Statistical methods for detection and quantification of environmental contamination**. [S.l.] : John Wiley & Sons, Inc, 2001. ISBN 0471255327.

GOVERNMENT OF JAPAN - Information Brochure Dioxins. <<http://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/brochure2005.pdf>>. (2005).

GRIMMER, G.; JACOB, J.; NAUJACK, K. W. - Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**. 314 (1983) 29–36.

GULLETT, B. K.; TOUATI, A. - PCDD/F emissions from forest fire simulations. **Atmospheric Environment**. 37 (2003) 803–813.

GUO, H.; LEE, S. C.; HO, K. F.; WANG, X. M.; ZOU, S. C. - Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. **Atmospheric Environment**. 37:38 (2003) 5307–5317.

HARRISON, R. - **Pollution: Causes, Effects and Control**. **The Royal Society of Chemistry**. 4th editio ed. UK : The Royal Society of Chemistry, 2001

HAWLEY, G. G. - **The condensed chemical dictionary**. 11. ed. New York. Van Nostrand Reinhold Company, 2001.

HIESTER, E.; BRUCKMANN, P.; BÖHM, R.; EYNCK, P.; GERLACH, A.; MÜLDER, W.; RISTOW, H. - Pronounced decrease of PCDD/PCDF burden in ambient air. **Organohalogen Compd**. 24 (1997) 147–152.

HSBD - Hazardous Substances Data Bank. **National Library of Medicine**. 1994).

HSU, J. F.; GUO, H. R.; WANG, H. W.; LIAO, C. K.; LIAO, P. C. - An occupational exposure assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in firefighters. **Chemosphere**. 83 (2011) 1353–1359.

IARC - **Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures (vol.92)**, **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**.

INE - INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICA I.P. - Censos 2011 Resultados Definitivos - Região Norte. Lisboa. [s.d.]).

KARAR, K.; GUPTA, A. K.; KUMAR, A.; BISWAS, A. K. - Characterization and identification of the sources of chromium, zinc, lead, cadmium, nickel, manganese and Iron in PM10 particulates at the two sites of Kolkata, India. **Environmental Monitoring and Assessment**. . ISSN 01676369. 120:1-3 (2006) 347–360. doi: 10.1007/s10661-005-9067-7.

KATSOYIANNIS, A.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. - On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? **Chemosphere**. 69 (2007) 1337–1339.

KATSOYIANNIS, A.; GIOIA, R.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. C. - Continuous Monitoring of PCDD / Fs in the UK Atmosphere : 1991 - 2008. **Environ. Sci. Technol.** 44 (2010) 5735–5740.

KAVOURAS, I. G.; KOUTRAKIS, P.; TSAPAKIS, M.; LAGOUDAKI, E.; STEPHANOU, E. G.; VON BAER, D.; OYOLA, P. - Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods. **Environmental Science & Technology**. . ISSN 0013-936X. 35 (2001) 2288–2294. doi: 10.1021/es001540z.

KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. - PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 29:4 (1995) 533–542.

KISHIDA, M.; IMAMURA, K.; TAKENAKA, N. - Concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter and the gaseous phase at roadside sites in Hanoi, Vietnam. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. 81:2 (2008) 174–179.

KJELLER, L. O.; RAPPE, C. - Time Trends in Levels, Patterns, and Profiles for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a Sediment Core from the Baltic Proper. **Environmental Science & Technology**. . ISSN 0013-936X. 29:2 (1995) 346–355.

LAI - Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) «Bewertung von Schadstoffen» für die keine Immissionswerte festgelegt sind. 21.09.04. (2004).

LAVRIC, E.; KONNOV, A.; DE RUYCK, J. - Dioxin levels in wood combustion – a review. **Biomass and Bioenergy**. 26:2 (2004) 115–145.

EE, W. S.; CHANG-CHIEN, G. P.; WANG, L. C.; LEE, W. J.; TSAI, P. J.; WU, K. Y.; LIN, C. - Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city. **Environmental Science and Technology**. 38:19 (2004) 4937–4944.

LEE, R. G.; GREEN, N. J.; LOHMANN R.; JONES, K. C. - Seasonal, anthropogenic, air mass, and meteorological influences on the atmospheric concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs): evidence for the importance of diffuse combustion sources. 33 (1999) 2864–2871.

LEMIEUX, P. M.; LEE, C. W.; RYAN, J. V.; LUTES, C.C. - Bench-scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDD/Fs from combustion systems. **Waste Management**

LI, C.; ZHENG, M.; ZHANG, B.; GAO, L.; LIU, L.; ZHOU, X.; MA, X.; XIAO, K. - Long-term persistence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in air, soil and sediment around an abandoned pentachlorophenol factory in China. **Environmental Pollution**. 162 (2012) 138–143.

LIGOCKI, M. P.; PANKOW, J. F. - Measurements of the gas particle distribution of 43 atmospheric organic compounds. **Environmental Science and Technology**. 23 (1989) 75–83.

LIPOR - **Relatório do Plano Estratégico 2007-2016**

LIU, Y.; TAO, S.; YANG, Y.; DOU, H; YANG, Y.; COVENEY, R. M. - Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China.

The Science of the total environment. . ISSN 0048-9697. 383:1-3 (2007) 98–105. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.05.008.

LOHMANN, R.; BRUNCIK, P. A.; DACHS, J.; GIGLIOTTI, C.L.; NELSON, E.; RY, D. Van, GLENN, T.; EISENREICH, S. J.; JONES, L.; JONES, K. C. - Processes controlling diurnal variations of PCDD/Fs in the New Jersey coastal atmosphere. **Atmospheric Environment.** 37 (2003) 959–969.

LOHMANN, R.; LEE, R. G. M.; ABBOTT, J.; COLEMAN, P.; JONES, K. C. - Verifying emission factors and national POPs emission inventories for the UK using measurements and modelling at two rural locations. **Journal of environmental monitoring : JEM.** 8 (2006) 79–88.

LOHMANN, R.; JONES, K. C. - Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. **Science of The Total Environment.** . ISSN 00489697. 219:1 (1998) 53–81. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00237-X.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. - Fontes, formação, reactividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na atmosfera. **Química Nova.** 19:5 (1996) 497–516.

MANDALAKIS, M.; TSAPAKIS, M.; TSOGA, A.; STEPHANOU, E.G. - Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). **Atmospheric Environment.** . ISSN 13522310. 36 (2002) 4023–4035.

MANWEN, Z.; SUKUNA, Z.; ZHENGQUAN, Z.; ZHENGCHENG, X.; GUIXIANA, F.; MINGZHONG, R. - Influence of a municipal solid waste incinerator on ambient air PCDD/F levels: A comparison of running and non-running periods. **Science of the Total Environment.** 491–492 (2014) 34–41.

MARR, L. C.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A.; MIGUEL, A. H.; HERING, S. V.; HAMMOND, S. K. - Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions. **Environmental Science and Technology.** 33:18 (1999) 3091–3099.

MARTÍNEZ, K.; ABAD, E.; GUSTEMS, L.; MANICH, A.; GOMEZ, R.; GUINART, X.; HERNANDEZ, I.; RIVERA, J. - PCDD/Fs in ambient air: TSP and PM10 sampler comparison. **Atmos. Environ.** 40 (2006) 567–573.

MASTRAL, A. M.; LÓPEZ, J. M.; CALLÉN, M. S.; GARCÍA, T.; MURILLO, R.; NAVARRO, M. V. - Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. **Science of the Total Environment.** . ISSN 00489697. 307 (2003) 111–124. doi: 10.1016/S0048-9697(02)00460-6.

MATA, P.; COUTINHO, M. - Monitorização ambiental de uma unidade de incineração de resíduos. 1º Congresso Ibérico sobre resíduos perigosos gerados na indústria, Instituto para la Sostenibilidad de los Recursos, Sevilha. Sevilha. (2003).

MAZUR, M.; MINTZ, R.; LAPALME, M.; WIENS, B. - Ambient air total gaseous mercury concentrations in the vicinity of coal-fired power plants in Alberta, Canada. **Science of the Total Environment.** . ISSN 00489697. 408:2 (2009) 373–381. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.006.

MCKAY, G. - Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. **Chemical Engineering Journal.** 86 (2002) 343–368.

MELAKU, S.; MORRIS, V., RAGHAVAN, D.; HOSTEN, C. - Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington, DC. **Environmental Pollution**. . ISSN 02697491. 155:1 (2008) 88–98. doi: 10.1016/j.envpol.2007.10.038.

MENEZES, R. - **Modelação Geoestatística da Deposição de Poluentes Atmosféricos em Sistemas de Informação Geográfica, para a Região de Aveiro: Integração de dados de Biomonitorização e de Modelação Física**. [S.l.] : Universidade Técnica de Lisboa, 2007

MERIAN, E.; ANKE, M.; IHNAT, M.; STOEPLER, M. - **Elements and their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance**. 2nd, Compl ed.

MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A.; HERING, S. V. - On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. **Environmental Science and Technology**. 32:4 (1998) 450–455.

MOHANRAJ, R.; AZEEZ, P. A.; PRISCILLA, T. - Heavy metals in airborne particulate matter of urban Coimbatore. **Archives of environmental contamination and toxicology**. . ISSN 0090-4341. 47:2 (2004) 162–167.

MORENO, T.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; VIANA, M.; SALVADOR, P.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A.; ARTIÑANO, B.; DE LA ROSA, J.; GIBBONS, W. - Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. **Atmospheric Environment**. . ISSN 13522310. 40:35 (2006) 6791–6803.

MUNTHE, J.; WANGBER, I.; PIRRONE, N.; IVERFELDT, A.; FERRARA, R.; EBINGHAUS, R.; FENG, X.; GARDFELDT, K.; KEELER, G.; LANZILLOTTA, E.; LINDBERG, S. E.; LU, J.; MAMANE, Y.; PRESTBO, E.; SCHMOLKE, S.; SCHROEDER, W. H.; SOMMAR, J.; SPROVIERI, F.; STEVENS, R. K.; STRATTON, W.; TUNCEL, G.; URBA, A. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. **Atmospheric Environment**. 2001, 35 (17), 3007-3017.

NATO/CCMS - **Scientific basis for the development of the International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds** (1998).

NISBET, I. T.; LAGOY, P. K. - Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Regulatory Toxicology and Pharmacology. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**. 16 (1992) 290–300.

NRC - **Risk assessment in the Federal Government: Managing the process**. [S.l.] : Committee on the Institutional Means for Assessment of Risks to Public Health, Commission on Life Sciences, National Research Council. National Academy Press, 1983 Disponível em WWW:<URL:<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Risk+Assessment+in+the+Federal+Government:+Managing+the+Process#0>>.

O'KEEFE, P.; SMITH, R.; CONNOR, S.; ALDOUS, K.; VALENTE, H.; DONNELLY, R. - Principal components analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in sediments from Lake Champlain and Lake George, New York, USA. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. 27:3 (1994) 357–366.

OBSERVADOR CETELEM - **O Observador Cetelem 2009: O automóvel não poluente: que futuro?** (2009).

OBSERVADOR CETELEM - **Caderno Automóvel**. (2015).

OLIE, K.; ADDINK, R.; SCHOONENBOOM, M. - Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes. **Journal of the Air & Waste Management Association**. 48 (1998) 101–105.

OLIVEIRA, C.; PIO, C.; ALVES, C.; EVTYUGINA, M.; SANTOS, P.; GONÇALVES, V.; NUNES, T.; SILVESTRE, A. J. D.; PALMGREN, F.; WÅHLIN, P.; HARRAD, S. - Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. **Atmospheric Environment**. ISSN 13522310. 41 (2007) 5555–5570. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.03.001.

ONOFRIO, M.; SPATARO, R.; BOTTA, S. - The role of a steel plant in north-west Italy to the local air concentrations of PCDD/Fs. **Chemosphere**. ISSN 1879-1298. 82:5 (2011) 708–17. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.095.

OTLES, S. & YILDIZ, H. - Dioxin in food and human health, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2:5 (2003) pp. 593-608.

PELUSO, M.; CEPPI, M.; MUNNIA, A.; PUNTONI, R.; PARODI, S. - Analysis of 13 32 P-DNA Postlabeling Studies on Occupational Cohorts. **American journal of epidemiology**. 153:6 (2001) 546–558.

PUFULETE, M.; BATTERSHILL, J.; BOOBIS, A.; FIELDER, R. - Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons: a UK perspective. **Regulatory toxicology and pharmacology : RTP**. . ISSN 0273-2300. 40 (2004) 54–66. doi: 10.1016/j.yrtph.2004.04.007.

QUITERIO, S.L.; SOUSA, C.R.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V. - Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. **Atmospheric Environment**. 38 (2004) 321–331.

RAMESH, A.; WALKER, S. A.; HOOD, D. B.; GUILLÉN, M. D.; SCHNEIDER, K.; WEYAND, E. H. - Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons. **International journal of toxicology**. . ISSN 1091-5818. 23 (2004) 301–333.

RAVINDRA, K.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; DE HOOG, J.; DEUTSCH, F.; ROEKENS, E.; BLEUX, N.; BERGHMANS, P.; Van GRIEKEN, R. - Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. **Atmospheric Environment**. 40:4 (2006) 771–785.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. - Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**. 42:13 (2008) 2895–2921.

RAVINDRA, K.; MITTAL, A. K.; VAN GRIEKEN, R. - Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Reviews on environmental health**. . ISSN 0048-7554. 16:3 (2001) 169–189.

RELVAS, H.; LOPES, M.; COUTINHO, M. - Portuguese inventory of dioxins and furans atmospheric emissions. **Chemosphere**. . ISSN 1879-1298. 93:8 (2013) 1569–77. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.005.

RELVAS, H. - **Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas de Dioxinas e Furanos. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.** [S.l.] : Universidade de Aveiro, 2011

ROBINSON, A. L.; DONAHUE, N. M.; ROGGE, W. F. - Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context. **Journal of Geophysical Research**. . ISSN 0148-0227. 111:D3 (2006 a). doi: 10.1029/2005JD006265.

ROBINSON, A. L.; SUBRAMANIAN, R.; DONAHUE, N. M.; BERNARDO-BRICKER, A.; ROGGE, W.F. - Source apportionment of molecular markers and organic aerosol--1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. **Environmental science & technology**. . ISSN 0013-936X. 40:24 (2006 b) 7803–7810.

RODRIGUEZ, S.; QUEROL, X.; ALASTEUY, A.; VIANA, M.; ALARCÓN, M.; MANTILLA, E.; RUIZ, C.R. - Comparative PM10-PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. **Science of the Total Environment**. 328 (2004) 95–113.

SALVADOR, P.; ARTÍÑANO, B.; ALONSO, D. G.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. - Identification and characterisation of sources of PM10 in Madrid (Spain) by statistical methods. **Atmospheric Environment**. 38:3 (2004) 435–447.

SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A. M.; DE LA ROSA, J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; MANTILLA, E. - Geochemistry and origin of PM10 in the Huelva region, Southwestern Spain. **Environmental Research**. 103:3 (2007) 305–316.

SCHROEDER, W. H.; MUNTHE, J. - Atmospheric mercury—An overview. **Atmospheric Environment**. ISSN 13522310. 32:5 (1998) 809–822.

SÉRGIO, C.; SIM-SIM, M.; FIGUEIRA, R. - **Quantificação da deposição de metais pesados em Portugal, através da análise de briófitos.** 2003, Direção Geral da Qualidade do Ambiente, Lisboa : [s.n.].

SMITH, D. J. T.; HARRISON, R. M. - Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. **R.M. Harrison, R. Van Grieken (Eds.), Atmospheric Particles.** (1998).

SROGI, K. - Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Environmental Chemistry Letters**. . ISSN 1610-3653. 5 (2007) 169–195. doi: 10.1007/s10311-007-0095-0.

STULL, R. - **Meteorology Today for Scientists and Engineers.** West Publishing Company, St. Paul Minnesota, 1995.

SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - **Persistent Organic Pollutants: A Swedish View of an International Problem,** 1998.

SZCZEPANIAK, K.; BIZIUK, M. - Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. **Environmental Research**. 93 (2003) 221–230.

TAME, N. W.; DLUGOGORSKI, B. Z.; KENNEDY, E. M. - Formation of dioxins and furans during combustion of treated wood. **Progress in Energy and Combustion Science**. 33 (2007) 384–408.

TEMME, C.; BLANCHARD, P.; STEFFEN, A.; BANIC, C.; BEAUCHAMP, S.; POISSANT, L.; TORDON, R.; WIENS, B. - Trend, seasonal and multivariate analysis study of total gaseous mercury data from the Canadian atmospheric mercury measurement network (CAMNet). **Atmospheric Environment**. 41 (2007) 5423–5441.

THAM, Y. W. F.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. **Atmospheric Research**. 88:3-4 (2008) 224–233.

TSAPAKIS, M.; STEPHANOU, E. G. - Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/ particle concentration and distribution. **Environmental Pollution**. 133 (2005) 147–156. doi: 10.1016/j.envpol.2004.05.012.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH & HUMAN SERVICE - **Toxicological Profile for Zinc**

US-EPA - **The Clean Air Act Amendments of 1990 List of Hazardous Air Pollutants**, atual. 1990. Disponível em WWW:<URL:<http://www.epa.gov/ttn/atw/orig189.html>>.

VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L. S.; DENISON, M.; DE VITO, M.; FARLAND, W.; FEELEY, M.; FIEDLER, H.; HAKANSSON, H.; HANBERG, A.; HAWS, L.; ROSE, M.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TOHYAMA, C.; TRITSCHER, A.; TUOMISTO, J.; TYSKLIND, M.; WALKER, N.; PETERSON, R. E. - The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. **Toxicological Sciences**. ISSN 10966080. 93:2 (2006) 223–241. doi: 10.1093/toxsci/kfl055.

VAZ, A. J.; LIMA, I. V. - Imunotoxicologia dos Metais. Em AZEVEDO, FAUSTO ANTONIO DE; CHASIN, ALICE APARECIDA DA MATTA (Eds.) - **Metais - Gerenciamento da Toxicidade**. [S.l.] : Atheneu, 2003. p. 399–414.

VIKELSOE, J.; ANDERSEN, H. V. - Dioxin in Danish air. **Organohalogen Compounds**. 66 (2004) 2203–2208.

WANG, X.; CHENG, H.; XU, X.; ZHUANG, G.; ZHAO, C. - A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in Beijing: Assessment of energy structure conversion. **Journal of Hazardous Materials**. 157:1 (2008) 47–56.

WHO - **Updating and revision of the air quality guidelines for Europe. Report on the WHO working group on inorganic air pollutants**. Denmark, 1995

WHO - **Hazardous chemicals in human and environmental health: a resource book for school, college and university students**. International programme on chemical safety. 2000

WHO - **Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution**. 2007.

WHO b - **Air quality guidelines for Europe**. Copenhagen. 2000.

WORKING GROUP - **Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds - Position Paper**. 2000

WORKING GROUP ON MERCURY - **Ambient air pollution by Mercury (Hg). Position Paper**. 2001.

XU, M.; YAN, J.; LU, S.; LI, X.; CHEN, T. - Concentrations, profiles, and sources of atmospheric PCDD/Fs near a municipal solid waste incinerator in Eastern China. **science & technology**. (2009) 1023–1029.

YANG, H. H.; LEE, W. J.; CHEN, S. J.; LAI, S. O. - PAH emission from various industrial stacks. **Journal of Hazardous Materials**. 60:2 (1998) 159–174.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. - PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**. 33 (2002) 489–515.

Anexos

Anexo I: Eficiências por analisador nas estações de monitorização da qualidade do ar

Tabela A. Eficiências por analisador nas estações de monitorização da qualidade do ar.

	Leça do Balio					Vila Nova da Telha				
	O ₃ (8h)	PM10 (24h)	NO ₂ (1h)	SO ₂ (1h)	CO (8h)	O ₃	PM10 (24h)	NO ₂ (1h)	SO ₂ (1h)	CO (8h)
2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2001	90,8	85,8	78,4	88,3	83,5	95,2	97,0	86,3	94,8	82,4
2002	97,5	97,3	91,0	98,5	40,2	98,8	98,6	97,9	98,8	95,2
2003	46,7	95,1	98,1	99,4	71,7	94,8	72,9	93,7	84,6	86,7
2004	94,6	98,6	98,9	99,5	94,6	98,0	98,1	98,0	97,8	57,0
2005	76,9	93,2	93,9	98,4	57,6	99,9	99,7	95,0	99,7	72,0
2006	96,1	44,4	38,7	54,9	93,4	99,8	99,7	99,6	99,5	91,4
2007	73,2	86,0	79,7	0,0	99,0	95,7	78,4	88,7	94,8	82,0
2008	87,9	35,3	92,6	53,7	99,3	97,8	80,3	55,7	97,7	90,1
2009	89,0	77,3	88,2	91,3	99,3	92,5	88,0	91,1	93,0	41,1
2010	96,8	65,2	67,7	98,1	93,5	99,4	99,5	99,4	99,4	90,9
2011	62,0	49,9	61,1	92,7	0,0	99,1	97,8	14,6	97,5	84,2
2012	66,2	81,2	91,8	-	-	76,1	91,3	91,5	-	-
2013	100	83,0	95,7	-	-	87,6	93,0	96,1	-	-
2014	23,0	21,0	0,0	-	-	25,0	7,0	66,0	-	-

- dados não disponíveis.

Os valores que se encontram representados com a cor vermelha correspondem aos casos em que a eficiência foi inferior a 75%.

Anexo II: Valores de referência relativos a PCDD/F no ar ambiente

Tabela A. Valores de referência relativos a PCDD/F no ar ambiente.

Valores de Referência (fg TEQ.m ⁻³)	Zona/Região
< 100 fg TEQ.m ⁻³	Zonas rurais ou urbanas não contaminadas ^a
100-300 fg TEQ.m ⁻³	Zonas urbanas industrializadas ^a
> 300 fg TEQ.m ⁻³	Zona contaminada, com fontes emissoras significativas ^a
5 fg TEQ.m ⁻³	Ar proveniente do Mar do Norte, NLD ^b
10-15 fg TEQ.m ⁻³	Atmosfera de fundo, NLD ^b
140 fg TEQ.m ⁻³	Ar a jusante de incinerador de RSU, NLD ^b
70 fg TEQ.m ⁻³	Zona rural, DEU ^b
70-350 fg TEQ.m ⁻³	Zona urbana, DEU ^b
350-1600 fg TEQ.m ⁻³	Zona próxima de fontes importantes, DEU ^b
50 fg TEQ.m ⁻³	Local rural, DEU ^b
80-150 fg TEQ.m ⁻³	Zona industrial/rural com indústrias, DEU ^b
13-24 fg TEQ.m ⁻³	Zona urbana/suburbana, SWE ^b
3-4 fg TEQ.m ⁻³	Zona remota/costa, SWE ^b
100 fg TEQ.m ⁻³ (mediana)	Zona urbana, GBR ^b
170 fg TEQ.m ⁻³ (média)	Zona urbana, GBR ^b
100 fg TEQ.m ⁻³ (média inverno)	Ambiente costeiro, USA ^b
790 fg TEQ.m ⁻³ (média verão)	Zona urbana, JPN ^b
1460 fg TEQ.m ⁻³ (média inverno)	Zona urbana, JPN ^b
20-60 fg TEQ.m ⁻³	Zona urbana Sydney, AUS ^b
17 / 8-28 fg TEQ.m ⁻³ (média/gama 1994-2004)	Zona fundo regional: Catalunha, ESP ^c
28 / 4-45 fg TEQ.m ⁻³ (média/gama 1994-2004)	Zona rural: Catalunha, ESP ^c
72 / 10-357 fg TEQ.m ⁻³ (média/gama 1994-2004)	Zona de tráfego: Catalunha, ESP ^c
112 / 8-618 fg TEQ.m ⁻³ (média/gama 1994-2004)	Zona urbana: Catalunha, ESP ^c
140 / 5-1196 fg TEQ.m ⁻³ (média/gama 1994-2004)	Zona industrial: Catalunha, ESP ^c
~1 fg TEQ.m ⁻³ (média 1999-2002)	Zona remota, USA ^d
~10 fg TEQ.m ⁻³ (média 1999-2002)	Zona rural, USA ^d
8,0 fg TEQ.m ⁻³ (mediana 1996-2008)	Zona semi-rural: Hazelrigg, GBR ^f
12 fg TEQ.m ⁻³ (mediana 1996-2008)	Zona rural: Stoke Ferry, GBR ^f
4,8 fg TEQ.m ⁻³ (mediana 1996-2008)	Zona rural: High Muffles, GBR ^f
24 fg TEQ.m ⁻³ (mediana 1991-2008)	Zona urbana: Londres, GBR ^f
67 fg TEQ.m ⁻³ (mediana 1991-2008)	Zona urbana: Manchester, GBR ^f
37 fg TEQ.m ⁻³ (mediana 1991-2008)	Zona urbana: Middlesbrough, GBR ^f

^a WHO (1995b); ^b WHO (2000); ^c ABAD *et al.*, 2007; ^d CLEVERLY *et al.*, 2007; ^f KATSOYIANNIS *et al.*, 2010

Anexo III: Gráficos das concentrações diárias dos PAH ao longo do período de monitorização

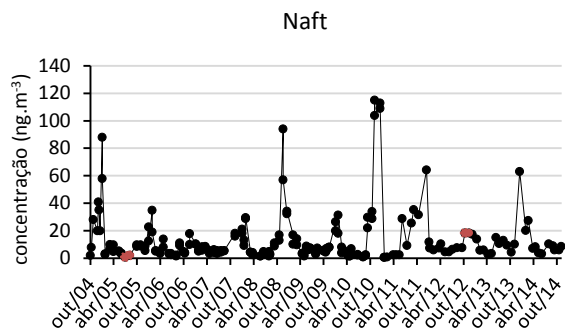


Figura A. Evolução temporal do naftaleno.

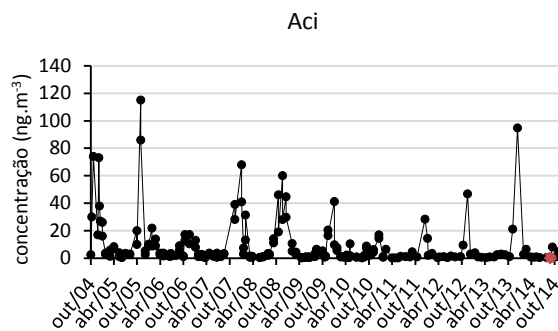


Figura B. Evolução temporal do acenaftileno.

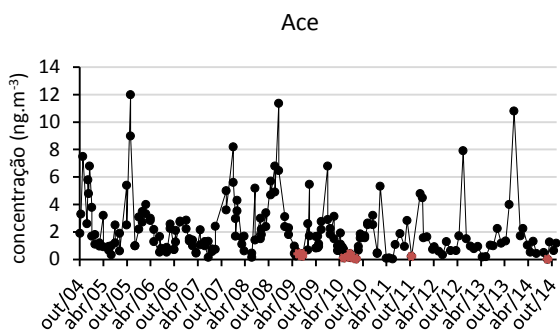


Figura C. Evolução temporal do acenafteno.

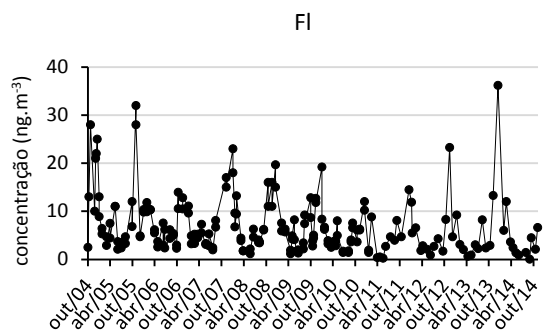


Figura D. Evolução temporal do fluoreno.

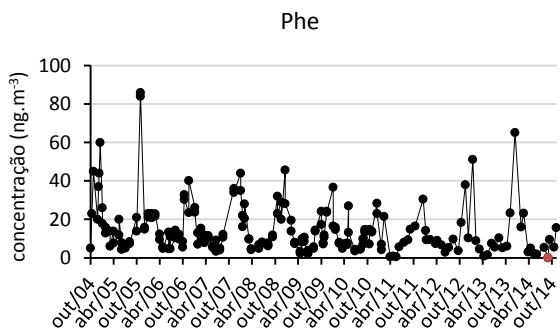


Figura E. Evolução temporal do fenantreno.

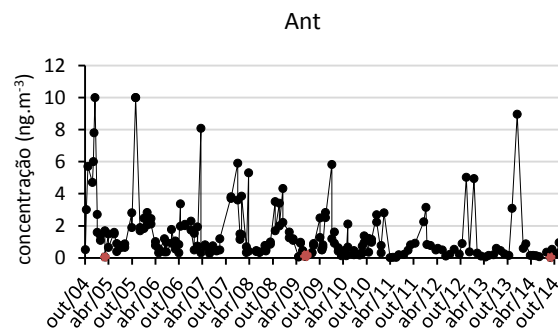


Figura F. Evolução temporal do antraceno.

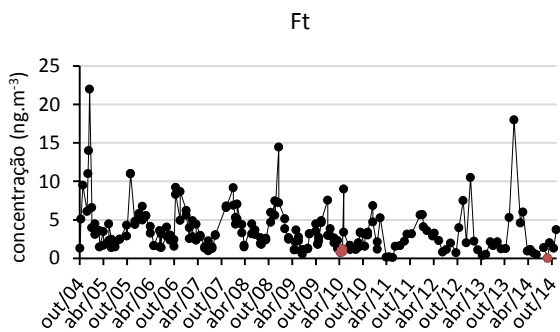


Figura G. Evolução temporal do fluoranteno.

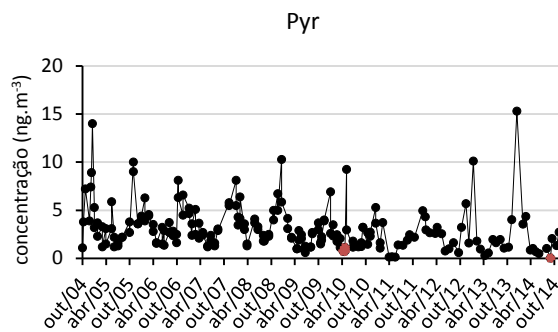


Figura H. Evolução temporal do pireno.

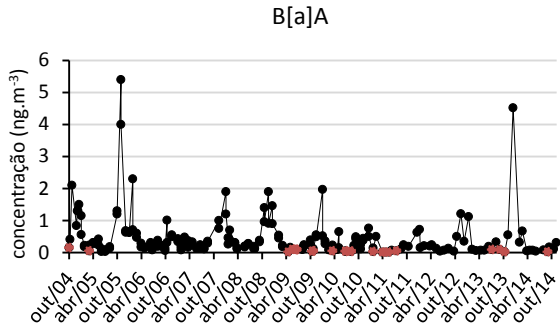


Figura I. Evolução temporal do benz[a]antraceno.

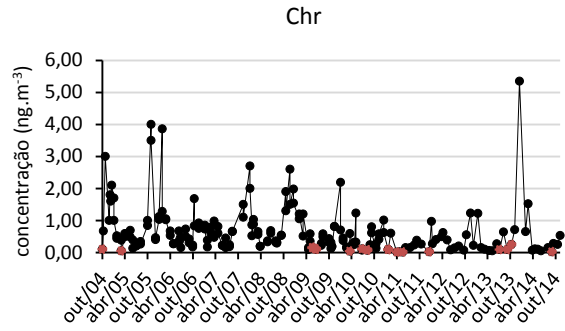


Figura J. Evolução temporal do criseno.

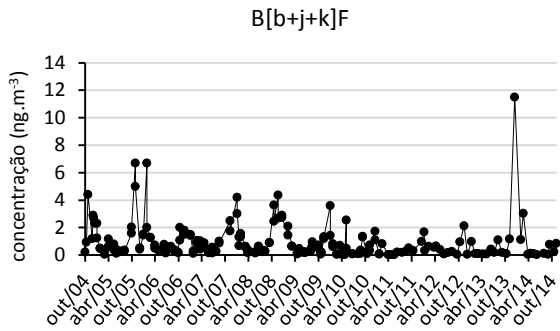


Figura K. Evolução temporal do benzo[b+j+k]fluoranteno.

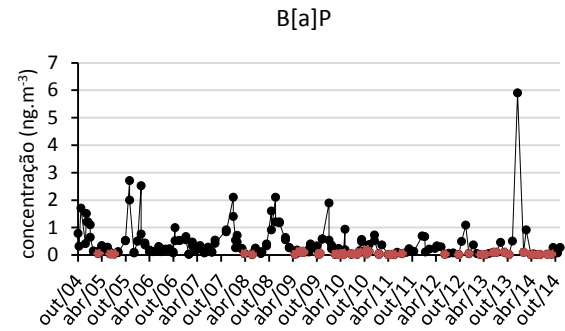


Figura L. Evolução temporal do benzo[a]pireno.

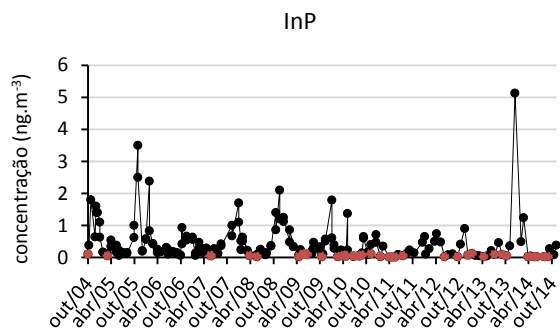


Figura M. Evolução temporal do indeno[1,2,3-cd]pireno.

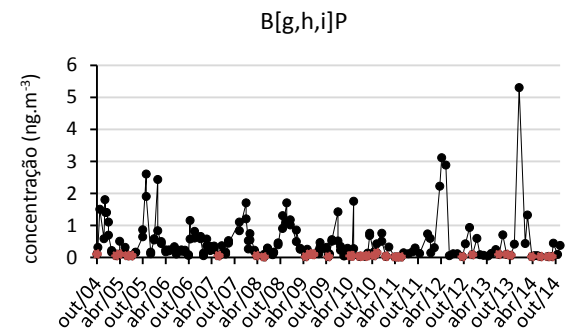


Figura N. Evolução temporal do benzo[g,h,i]pireno.

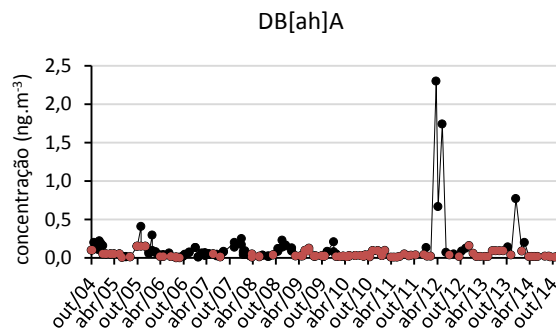


Figura O. Evolução temporal do dibenz[a,h]antraceno.

Anexo IV: Valores de referência para o As, Cd, Ni, Mn, Cr, Zn, Hg, Cu e MGT

Tabela A. Valores de referência para os metais em PM10.

Metal	Valores de Referência	Zona/Região
Arsénio	0,2-1,5 ng.m ⁻³	Áreas rurais – UE ^a
	0,5-3 ng.m ⁻³	Áreas urbanas com tráfego - UE ^a
	2 - 50 ng.m ⁻³	Áreas industriais – UE ^a
	2,5/29/0,2 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Paterna, ES ^b
	1,7/5,7/0,2 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Trigueros, ES ^b
	3,2/25/0,4 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^b
	0,6 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana fundo: Alcobendas, ES ^c
	0,8 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Tarragona, ES ^c
	1,5 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Barcelona, ES ^c
	5,4 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^c
	1,8 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona industrial: Llodio, ES ^c
Cádmio	0,1-0,4 ng.m ⁻³	Áreas rurais – UE ^a
	0,2-2,5 ng.m ⁻³	Áreas urbanas com tráfego - UE ^a
	2-20 ng.m ⁻³	Áreas industriais – UE ^a
	0,4/3,5/0,03 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Paterna, ES ^b
	0,3/0,8/0,04 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Trigueros, ES ^b
	0,6/2,3/0,1 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^b
	0,3 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana fundo: Alcobendas, ES ^c
	0,3 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Tarragona, ES ^c
	0,7 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Barcelona, ES ^c
	0,8 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^c
1,2 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona industrial: Llodio, ES ^c	
Níquel	0,4-2 ng.m ⁻³	Áreas rurais – UE ^a
	1,4-13 ng.m ⁻³	Áreas urbanas com tráfego - UE ^a
	10-50 ng.m ⁻³	Áreas industriais – UE ^a
	3/11/0,1 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Paterna, ES ^b
	3/11/0,1 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Trigueros, ES ^b
	4/10/1 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^b
	2,3 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana fundo: Alcobendas, ES ^c
	4,2 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Tarragona, ES ^c
	7,3 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Barcelona, ES ^c
	3,3 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^c
	33 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona industrial: Llodio, ES ^c
	5 ng.m ⁻³ (média mar99-jul00)	Zona rural: Monagrega, ES ^d
4 ng.m ⁻³ (média jun-out99)	Zona industrial: Onda, ES ^d	
7 ng.m ⁻³ (média jun99-jun00)	Zona urbana: L'Hospitalet, ES ^d	
Manganês	150 ng.m ⁻³	Valor guia ^e
	10-30 ng.m ⁻³	Áreas remotas – UE ^f
	10-70 ng.m ⁻³	Áreas rurais e urbanas - UE ^f
	200-300 ng.m ⁻³ (média anual)	Proximidades de refinarias ^f
	8/29/0,1 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Paterna, ES ^b
	10/33/2 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona rural: Trigueros, ES ^b
	12/34/2 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^b
	9,7 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana fundo: Alcobendas, ES ^c
	9,2 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Tarragona, ES ^c
23 ng.m ⁻³ (média 2001)	Zona urbana/industrial: Barcelona, ES ^c	

Metal	Valores de Referência	Zona/Região
	11 ng.m ⁻³ (média 2001) 86 ng.m ⁻³ (média 2001) 22 ng.m ⁻³ (média jun99-mai00) 5 ng.m ⁻³ (média mar99-jul00) 7 ng.m ⁻³ (média jun-out99) 24 ng.m ⁻³ (média jun99-jun00)	Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^c Zona industrial: Llodio, ES ^c Zona urbana: Madrid, ES ^g Zona rural: Monagrega, ES ^d Zona industrial: Onda, ES ^d Zona urbana: L'Hospitalet, ES ^d
Crómio	0-3 ng.m ⁻³ 4-70 ng.m ⁻³ 5-200 ng.m ⁻³ 1/4 /0,1 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 2 / 6 / 0,1 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-Jun02) 3/6 /0,3 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 2,5 ng.m ⁻³ (média 2001) 2,9 ng.m ⁻³ (média 2001) 8,2 ng.m ⁻³ (média 2001) 1,9 ng.m ⁻³ (média 2001) 25 ng.m ⁻³ (média 2001) <1 ng.m ⁻³ (média mar99-jul00) 3 ng.m ⁻³ (média jun-out99) 6 ng.m ⁻³ (média jun99-jun00)	Áreas remotas – UE ^f Áreas urbanas - UE ^f Áreas industriais – UE ^f Zona rural: Paterna, ES ^b Zona rural: Trigueros, ES ^b Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^b Zona urbana fundo: Alcobendas, ES ^c Zona urbana/industrial: Tarragona, ES ^c Zona urbana/industrial: Barcelona, ES ^c Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^c Zona industrial: Llodio, ES ^c Zona rural: Monagrega, ES ^d Zona industrial: Onda, ES ^d Zona urbana: L'Hospitalet, ES ^d
Zinco	37/572/2 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 42/212/9 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 30/80/5 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 96 ng.m ⁻³ (média 2001) 35 ng.m ⁻³ (média 2001) 97 ng.m ⁻³ (média 2001) 51 ng.m ⁻³ (média 2001) 417 ng.m ⁻³ (média 2001) 30 ng.m ⁻³ (média mar99-jul00) 203 ng.m ⁻³ (média jun-out99) 319 ng.m ⁻³ (média jun99-jun00) 20 - 160 ng.m ⁻³ 170 - 670 ng.m ⁻³	Zona rural: Paterna, ES ^b Zona rural: Trigueros, ES ^b Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^b Zona urbana fundo: Alcobendas, ES ^c Zona urbana/industrial: Tarragona, ES ^c Zona urbana/industrial: Barcelona, ES ^c Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^c Zona industrial: Llodio, ES ^c Zona rural: Monagrega, ES ^d Zona industrial: Onda, ES ^d Zona urbana: L'Hospitalet, ES ^d Áreas rurais - EUA ^h Áreas urbanas - EUA ^h
Mercurio	0,001 – 1 ng.m ⁻³ 0,1 – 5 ng.m ⁻³ 0,07 ng.m ⁻³ (média Jan00-Jun01)	Áreas remotas - UE ^e Áreas urbanas - UE ^e Zona industrial/tráfego/fundo: Sevilha, ES ⁱ
Cobre	38/149/7 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 25/51/9 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 50 / 128 / 19 ng.m ⁻³ (média/máx./mín. jul01-jun02) 28 ng.m ⁻³ (média 2001) 33 ng.m ⁻³ (média 2001) 48 ng.m ⁻³ (média 2001) 70 ng.m ⁻³ (média 2001) 33 ng.m ⁻³ (média 2001) 3 ng.m ⁻³ (média mar99-jul00) 5 ng.m ⁻³ (média jun-out99) 72 ng.m ⁻³ (média jun99-jun00)	Zona rural: Paterna, ES ^b Zona rural: Trigueros, ES ^b Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^b Zona urbana fundo: Alcobendas, ES ^c Zona urbana/industrial: Tarragona, ES ^c Zona urbana/industrial: Barcelona, ES ^c Zona urbana/industrial: Huelva, ES ^c Zona industrial: Llodio, ES ^c Zona rural: Monagrega, ES ^d Zona industrial: Onda, ES ^d Zona urbana: L'Hospitalet, ES ^d

^a WG As, Cd, Ni (2000); ^b CAMPA *et al.* (2007); ^c MORENO *et al.* (2006); ^d RODRIGUEZ *et al.* (2004); ^e WHO (1995a); ^f WHO (2000); ^g SALVADOR *et al.* (2004); ^h U. S. DHHS (2005); ⁱ ALVAREZ *et al.* (2004)

Tabela B. Valores de referência relativos ao mercúrio gasoso total.

Valores de Referência	Zona/Região
1,7-2,1 ng.m ⁻³ (média jul-ago 2000)	Mar aberto: Mar Mediterrâneo ^a
2,8-3,8 ng.m ⁻³ (max. jul-ago 2000)	Mar aberto: Mar Mediterrâneo ^a
0,13-1,4 ng.m ⁻³ (mín. jul-ago 2000)	Mar aberto: Mar Mediterrâneo ^a
1,8-2,9 ng.m ⁻³ (média jul-ago 2000)	Zona costa: Mar Mediterrâneo ^a
7,2-24 ng.m ⁻³ (max. jul-ago 2000)	Zona costa: Mar Mediterrâneo ^a
0,1-0,4 ng.m ⁻³ (mín. jul-ago 2000)	Zona costa: Mar Mediterrâneo ^a
1,7 ng.m ⁻³ (média nov96-dez05)	3 zonas rurais Canadá ^b
16 ng.m ⁻³ (max. nov96-dez05)	3 zonas rurais Canadá ^b
0,80 ng.m ⁻³ (mín. nov96-dez05)	3 zonas rurais Canadá ^b

^a WG Hg (2001); ^b TEMME *et al.* (2007)