

**QUALIDADE DO AR EM ZONAS INDUSTRIAIS: ANÁLISE DOS  
PADRÕES TEMPORAIS E ESPACIAIS DE OZONO E DE ÓXIDOS DE  
AZOTO NA ZONA INDUSTRIAL URBANA DE MIRANDELA  
(PORTUGAL)**

**Lucas Abreu Gomes**

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau de Mestre  
em Tecnologia Ambiental*

*Orientado por*  
**Manuel Feliciano**  
**Artur Gonçalves**

**Bragança**  
**2020**



**QUALIDADE DO AR EM ZONAS INDUSTRIAIS: ANÁLISE DOS  
PADRÕES TEMPORAIS E ESPACIAIS DE OZONO E DE ÓXIDOS DE  
AZOTO NA ZONA INDUSTRIAL URBANA DE MIRANDELA  
(PORTUGAL)**

**Lucas Abreu Gomes**

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do Grau de Mestre  
em Tecnologia Ambiental*

*Orientado por*  
**Manuel Feliciano**  
**Artur Gonçalves**

**Bragança**  
**2020**



## AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação de mestrado foi possível dado o apoio de instituições, pessoas e projetos que merecem ser enaltecidos.

Gratidão ao suporte técnico e teórico do Professor Doutor Manuel Sabença Feliciano, orientador desta dissertação, que sempre esteve presente ao longo destes meses como grande incentivador, agradeço pelo tempo disponibilizado, pela paciência e a sua exímia orientação.

Agradeço ao Professor Doutor Artur Gonçalves, co-orientador desta dissertação, pelo apoio, suporte e sugestões.

As contribuições institucionais foram promovidas pelo Instituto Politécnico de Bragança, particularmente a Escola Superior Agrária. Agradecimento especial ao Bolseiro de Investigação, Leonardo Furst, pelo interesse no estudo, apoios nas medições, no transporte e disponibilização dos dados necessários para realização do trabalho.

À Câmara Municipal de Mirandela e aos funcionários do armazém municipal da Zona Industrial de Mirandela, pela disponibilização de espaço para o estudo e facilitação do acesso a área de monitorização.

Um agradecimento especial à minha namorada, Carmem Zavattieri, que sempre esteve presente nas horas mais importantes da minha vida. Por todo o cuidado, suporte e amor que me faz íntegro pessoalmente e me dá alicerce para eu me realizar profissionalmente.

Ao meu grupo de amigos, “URMININU”, que mesmo distantes me apoiam e me dão forças para que eu alcance meus objetivos. Obrigado pelo apoio sentimental de todos vocês e por sempre se esforçarem para me alegrar mesmo em situações difíceis.

Expresso um profundo agradecimento à minha família, por todo o apoio desde sempre. É imensurável o quão grandioso e especial é a contribuição que cada um de vocês têm em toda a minha caminhada e na formação do meu carácter. Obrigado pela confiança, esforço e suporte dos meus pais, Benedito Rodrigues Ferreira Gomes e Vera Lúcia Abreu Gomes, sem vocês nada disso seria viável. E ao meu irmão, Samuel Abreu Gomes, pelo companheirismo habitual e por sempre acreditar em mim.



## RESUMO

O ozono troposférico ( $O_3$ ) é um dos poluentes atmosféricos de maior preocupação na atualidade, devido aos diversos efeitos nocivos que pode causar à saúde das populações e aos prejuízos económicos decorrentes da destruição de culturas agrícolas, florestais e de estruturas de elevado valor arquitetónico. Além disso, as variações das concentrações de ozono da camada superficial da atmosfera são complexas e significativas, o que dificulta o estudo da sua dinâmica e a adoção de estratégias de redução adequadas.

Este estudo teve por objetivo analisar as variações da concentração do  $O_3$  troposférico na Zona Industrial de Mirandela (Portugal), a fim de identificar padrões temporais e espaciais do poluente e, paralelamente, avaliar a qualidade do ar na zona industrial e a consequente influência nas comunidades circunvizinhas.

A concretização do objetivo envolveu a instalação de um sistema de monitoração da qualidade do ar, constituído por uma estação meteorológica, constituída por um anemómetro de copos e um catavento, um termómetro, um piranómetro e um *rain gauge*, e três analisadores óticos de gases poluentes, nomeadamente os HORIBA APOA-370, APNA-370 e APMA-370 para monitorar, continuamente, os níveis de ozono troposférico ( $O_3$ ), monóxido de carbono (CO) e óxidos de azoto ( $NO_x$ ), respetivamente. Ademais, realizaram-se campanhas de recolha de amostras, com recurso a amostradores difusores passivos dos poluentes  $O_3$ ,  $NO_2$  e dos 10 Compostos Orgânicos Voláteis (COV) mais abundantes em cada local de amostragem. Estes amostradores foram instalados em diferentes locais distribuídos pela zona industrial e sua envolvente, para se avaliar a variação espacial dos mesmos.

Os resultados permitiram identificar tendências diárias e sazonais da concentração de  $O_3$ , além de correlações que evidenciam a interdependência entre diversas variáveis ambientais/climáticas e as variações dos níveis de  $O_3$ . Os resultados dos difusores passivos indicaram uma predominância de ozono na região oeste da zona e deslocado da via principal de circulação automotiva, o que vai de acordo com a tendência dos ventos observada. Finalmente, constatou-se que os níveis de ozono registados, a longo prazo, podem colocar a saúde humana em risco e são suficientemente elevados para causar danos aos diferentes ecossistemas ali presentes, na medida em que o índice  $AOT_{40}$  para vegetação rasteira e floresta ultrapassou os valores alvo estabelecidos na legislação em 30% e 106,4%, respetivamente. Para o  $NET_{60}$  obteve-se um resultado de 38 dias com concentrações máximas octo-horárias acima de 60 ppb, ultrapassando o valor alvo nacional estipulado em 25 dias. O índice  $AOT_{60}$  foi o único abaixo do valor alvo, atingindo um valor anual acumulado de 222,7 ppb.

A avaliação da qualidade do ar e da contribuição local e regional, com base nos níveis de ozono e seus precursores na zona industrial, permitiu detetar que é possível mitigar/controlar os níveis de ozono, sendo uma estratégia eficaz a adoção de medidas de carácter mais globais, dado que resultam de uma componente regional significativa, além de ter sido constatado a redução dos níveis de ozono em zonas com altos níveis de  $NO_x$ , indicando a destruição do  $O_3$ .



## ABSTRACT

Tropospheric ozone ( $O_3$ ) is one of the greatest concerned air pollutant nowadays, due to the numerous harmful effects that it can cause to the health of human beings and to the economic losses resulting from the destruction of agricultural, forestry and structures of high architectural value. In addition, variations in ozone concentrations in the surface layer of the atmosphere are complex and significant, which turns it difficult to study its dynamics and to adopt appropriate reduction strategies.

This study was aimed to analyze variations in the concentration of tropospheric  $O_3$  in the Industrial Park of Mirandela (Portugal), in order to identify temporal and spatial patterns of the pollutant and, in parallel, to assess the air quality in the industrial zone and the consequent influence on the environment and communities surrounding areas.

The achievement of the objective involved the installation of an air quality monitoring system, consisting of a weather station, composed of a cup and a pinwheel anemometers, a thermometer, a pyranometer and a raingauge, and three optical pollutant gas analyzers, namely HORIBA APOA-370, APNA-370 and APMA-370 to continuously monitor the levels of tropospheric ozone, carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), respectively. In addition, sampling campaigns were carried out, using passive diffuser samplers of these pollutants plus the 10 most volatile organic compounds (VOC) in each sampling site. These samplers were installed in different locations throughout the industrial zone and its surroundings, to assess their superficial variation.

The results made it possible to identify daily and seasonal trends in the concentration of  $O_3$ , in addition to correlations that show the interdependence between various environmental / climatic variables and variations in  $O_3$  levels. The results of passive diffusers indicated a predominance of ozone in the western region of the zone, according to the trend of the winds blowing and the superficial transport of precursor gases. Finally, it was verified that the ozone levels recorded, in a long term basis, might put surrounding communities' health at risk and that they are high enough to cause damage to the different ecosystems spotted there, as the AOT<sub>40</sub> index for undergrowth vegetation and forest both exceeded their target values established by law in 30% and 106.4%, respectively. For NET<sub>60</sub> the results reached 38 days of above concentrations (>60 ppb), exceeding the stipulated national target value of maximum 25 days. The AOT<sub>60</sub> index was the only one below the target value, reaching an accumulated annual value of 222,7 ppb.

The air quality and the local and regional contribution assessment, based on the levels of ozone and its precursors in the industrial zone, has made it possible to detect that it is possible to mitigate/control ozone levels, with an effective strategy being the adoption of more global measures, since they result from a significant regional component, in addition to the reduction of ozone levels in areas with high levels of NO<sub>x</sub>, indicating the destruction of  $O_3$ .



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>1.2. OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2. ZONAS INDUSTRIAIS E OS DESAFIOS AMBIENTAIS</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 CONCEITO DE PARQUES OU ZONAS INDUSTRIAIS</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2 ADVENTO DOS PARQUES ECO-INDUSTRIAIS</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 ZONAS INDUSTRIAIS E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA</b> .....	<b>26</b>
2.3.1 PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	26
2.3.2 EFEITOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA .....	33
<b>2.4 POLUENTES ATMOSFÉRICOS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E DINÂMICA</b> .....	<b>34</b>
<b>2.5 ENQUADRAMENTO LEGAL</b> .....	<b>49</b>
<b>3. DESCRIÇÃO DO ESTUDO DE CASO</b> .....	<b>56</b>
<b>3.1. LOCAL DE ESTUDO - ZONA INDUSTRIAL DE MIRANDELA</b> .....	<b>56</b>
3.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	56
3.1.2. CARACTERIZAÇÃO CLIMÁTICA .....	59
<b>3.2. METODOLOGIA DE ESTUDO</b> .....	<b>62</b>
3.2.1. MONITORIZAÇÃO FIXA EM CONTÍNUO .....	63
3.2.2. MONITORIZAÇÃO PASSIVA .....	64
<b>3.3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS</b> .....	<b>66</b>
<b>3.4. IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES POLUIDORAS</b> .....	<b>70</b>
<b>3.5. RECOLHA E PROCESSAMENTO DE DADOS</b> .....	<b>71</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1. CONCENTRAÇÕES E PERFIS TEMPORAIS</b> .....	<b>75</b>
<b>4.2. NÍVEIS DE OZONO POTENCIAL OU OXIDANTE TOTAL (OT)</b> .....	<b>79</b>
<b>4.3. VARIAÇÕES ESPACIAIS</b> .....	<b>81</b>
<b>4.4. ÍNDICES DE QUALIDADE DO AR RELATIVOS AO OZONO</b> .....	<b>85</b>
<b>5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE MELHORIA</b> .....	<b>88</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ranking das causas de morte de ambos os sexos em 2017 .....	17
Figura 2 - Zona Industrial na República Checa.....	22
Figura 3 - Esquema ilustrativo de um Parque Eco-Industrial .....	25
Figura 4 – Contribuição industrial para as emissões atmosféricas de Portugal .....	28
Figura 5 – Níveis de emissão poluentes atmosféricos por setor industrial da Europa.....	29
Figura 6 - (a) Emissões totais de COVs em Portugal; (b) Emissões totais de CO em Portugal; (b) Emissões totais de SOx em Portugal; (b) Emissões totais de NOx em Portugal .	30
Figura 7 - Emissões de precursores do ozono troposférico (NOx + COVs) na Europa por setor de atividade .....	31
Figura 8 – Evolução das emissões europeias de poluentes atmosféricos e emissões totais industriais entre 2007 e 2016 .....	32
Figura 9 - Pirâmide de efeitos da poluição atmosférica e efeitos da poluição atmosférica no corpo humano.....	33
Figura 10 – Material particulado em suspensão e smog fotoquímico em Paris.....	35
Figura 11 - Comparação entre os diâmetros das PM <sub>10</sub> e PM <sub>2,5</sub> .....	36
Figura 12 - Relação entre doenças respiratórias e cardiovasculares e a concentração de PM <sub>2,5</sub> .....	37
Figura 13 – Ciclo básico do NOx, ilustrando o papel isolado do NO e do NO <sub>2</sub> na formação de O <sub>3</sub> .....	41
Figura 14 - Ciclo dos compostos azotados em meio urbano.....	42
Figura 15 - Esquema do ciclo do ozono troposférico e NOx. ....	43
Figura 16 - Abundância do ozono na troposfera .....	45
Figura 17 - Formação ozono troposférico .....	46
Figura 18 - Esquema conceptual da abordagem DPSIR. ....	50
Figura 19 - Pilares do desenvolvimento sustentável. ....	51
Figura 20 - Localização geográfica de Mirandela.....	56
Figura 21 - Mapa de freguesias de Mirandela.....	57
Figura 22 – Localização geográfica da Zona Industrial de Mirandela.....	58
Figura 23 - Organização estrutural da ZIM.....	58
Figura 24 - Variação da temperatura em Mirandela .....	59
Figura 25 - Média da nebulosidade em Mirandela.....	60

Figura 26 - Média Precipitação em Mirandela.....	60
Figura 27 - Média humidade relativa em Mirandela.....	61
Figura 28 - Média velocidade do vento em Mirandela .....	61
Figura 29 - Média direção do vento em Mirandela.....	62
Figura 30 - Da esquerda para direita: Monitor HORIBA APNA-370; Monitor HORIBA APMA-370 e Monitor HORIBA APOA-370. ....	63
Figura 31 - Estação de monitoração de parâmetros de qualidade do ar e meteorológicos localizada na Zona Industrial Urbana de Mirandela (ZIM). ....	64
Figura 32 - Pontos de amostragem passiva de O <sub>3</sub> na ZIM. ....	64
Figura 33 – Método de amostragem passiva; (esquerda) abrigo fixado num dos locais de medição; (centro) visão do abrigo em detalhe; (direita) abrigo sem a tampa superior mostrando a forma como os tubos passivos são colocados no seu interior. ....	65
Figura 34 - Instalação dos monitores de poluentes atmosféricos na ZIM.....	66
Figura 35 - Analisador Horida APNA-370 de de óxidos de azoto (NO <sub>x</sub> )......	67
Figura 36 - Analisador Horiba APMA-370 de monóxido de carbono (CO)......	68
Figura 37 - Analisador Horiba APOA-370 de ozono (O <sub>3</sub> )......	68
Figura 38 - Estação de monitorização dos parâmtros ambientais. ....	69
Figura 39 - Identificação das fontes emissoras na ZIM. ....	70
Figura 40 - Evolução horária média dos poluentes atmosféricos ao longo de um ciclo de 24h, para diferentes estações do ano em função da radiação solar para (a) inverno; (b) primavera; (c) verão e (d) outono. ....	75
Figura 41 - Médias e evolução horária dos poluentes atmosféricos de uma semana.....	75
Figura 42 - Média anual dos poluentes O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> e CO .....	76
Figura 43 - Médias mensais dos poluentes O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> e CO .....	76
Figura 44 - Níveis horários de O <sub>3</sub> vs Níveis de radiação solar incidente.....	77
Figura 45 – (a) Comparação gráfica dos níveis de poluentes atmosféricos, com as variáveis meteorológicas; (b) rosa dos ventos da ZIM. (c) Distribuição dos níveis de concentração de ozono na ZIM. ....	78
Figura 46 - Variações mensais de OT em função do NO <sub>x</sub> para o dia e noite, de janeiro a abril de 2019.....	79
Figura 47 - Variações mensais de OT em função do NO <sub>x</sub> para o dia e noite, de maio a dezembro de 2019.....	80
Figura 48 - Rosas de poluição na ZIM do O <sub>3</sub> (a) e do NO <sub>x</sub> (b)......	83
Figura 49 - Perfil de elevação transversal da ZIM. ....	84

Figura 50 - Mapa de Kernel da concentração de O <sub>3</sub> na ZIM + Rosas de poluição do O <sub>3</sub> e NO <sub>x</sub> . .....	84
Figura 51 – AOT40 <sub>ppb</sub> : (a) Níveis octo-horários de O <sub>3</sub> . (b) Níveis acumulados de O <sub>3</sub> acima de 40 ppb.....	85
Figura 52 – AOT60 <sub>ppb</sub> : Níveis acumulados de O <sub>3</sub> máximos diário octo-horário acima de 60ppb. .....	86
Figura 53 - NET60 <sub>ppb</sub> : número de dias em que a concentração máxima diária octo-horário de O <sub>3</sub> excede os 60ppb.....	86

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Legislações portuguesas referentes a emissões atmosféricas e qualidade do ar.....	52
Quadro 2 - Valores limite de qualidade do ar (Adaptado DRE, 2019). ....	53
Quadro 3 - Valores alvo para AOT40 e NET60 (Decreto-Lei 102/2010).....	54
Quadro 4 - Objetivos de longo prazo para AOT40 e NET60 (Decreto-Lei 102/2010). .....	54
Quadro 5 - Limite de exposição a poluentes atmosféricos (Adaptado EPA, 2019). ....	55
Quadro 6 - Organização dos dados obtidos pelos monitores de poluentes e estação meteorológica. ....	71
Quadro 7 - Tratamento dos dados obtidos em estações e períodos do dia. ....	72
Quadro 8 – Concentrações obtidas de O <sub>3</sub> e NO <sub>2</sub> provenientes das medições dos passivos. .....	82
Quadro 9 - Valores de AOT40 para a ZIM. ....	85
Quadro 10 - Valores de AOT60 e NET60 para a ZIM. ....	87

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1.CONTEXTUALIZAÇÃO

Com o desenvolvimento industrial, advindo da revolução industrial na Europa entre os séculos XVIII e XIX, milhares de indústrias, máquinas e equipamentos foram desenvolvidos e introduzidos em polos urbanos sem qualquer tipo de preocupação ambiental. Não se tinha, ainda, a perspectiva ou sequer a magnitude dos efeitos adversos causados pela emissão de gases poluentes de uma chaminé ou de qualquer outra fonte emissora, até porque as consequências da poluição atmosférica, muitas vezes, eram invisíveis e de médio a longo prazo.

Apenas depois de algumas décadas, com o avanço de pesquisas sobre qualidade do ambiente, e após a população sofrer consequências da poluição do ar, começou a surgir a preocupação e a discussão sobre a poluição atmosférica e as suas consequências no ambiente e na saúde humana. Hoje, já se detém um conhecimento profundo sobre as causas e as consequências, ambientais e sanitárias, da poluição atmosférica, assim como de estratégias e tecnologias de prevenção e de controlo.

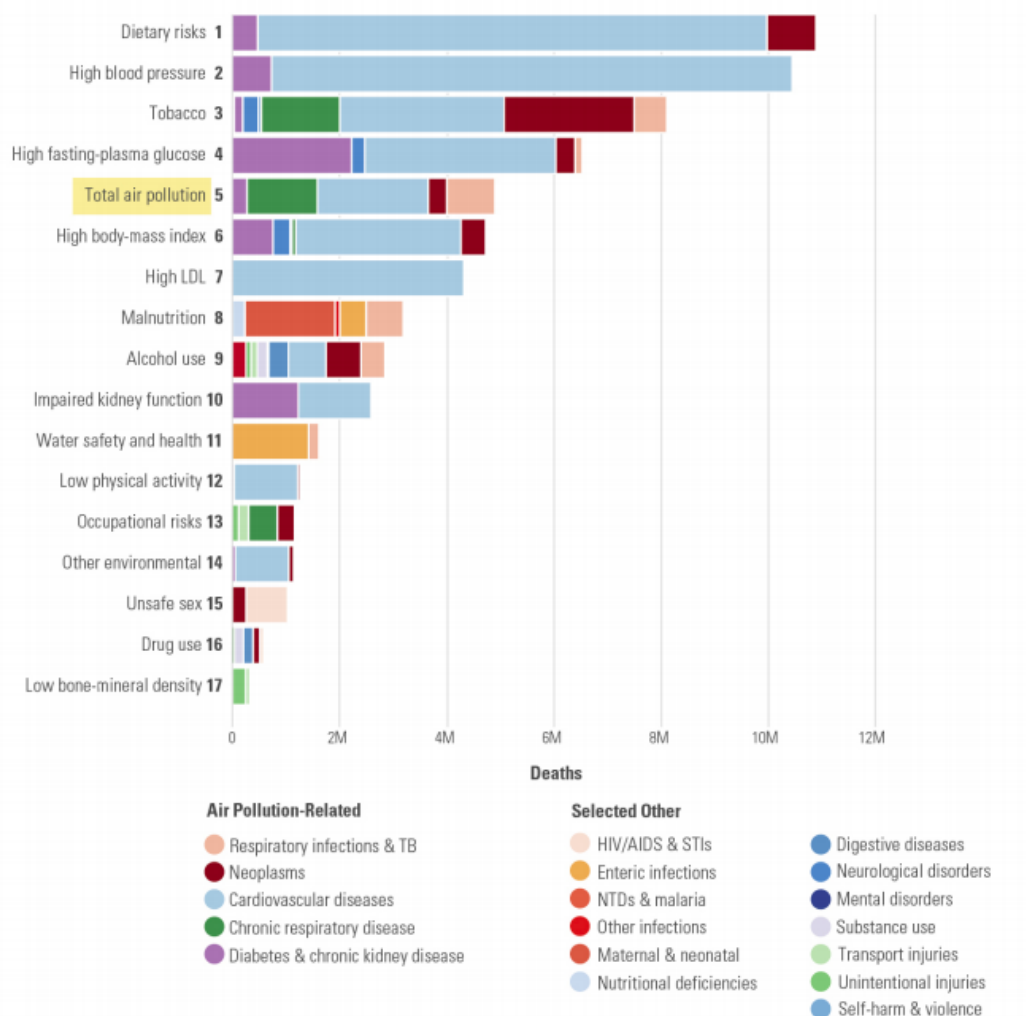
Levou-se, portanto, a temática a níveis de preocupação regional, nacional e mundial, com a sua incorporação em diversas Organizações, Conferências e Constituições na forma de Leis, Normas e Decretos que impõem a mitigação da poluição. Entretanto, em muitas ocasiões, esta temática foi esquecida ou deixada de lado, devido a uma série de fatores, como a falta de fiscalização e penalização adequadas, custos com regularização e/ou implantação de tecnologias de tratamento e dificuldades de perceber consequências adversas a longo prazo.

Como consequência desse descaso, inevitavelmente, ocorreram catástrofes ambientais e tragédias. Segundo a *State of Global Air (2019)*, 4.330 pessoas morreram, em Portugal, devido à poluição atmosférica só em 2017. Segundo a mesma fonte, esse número é bem mais impactante, quando se trata da China (país com elevado número de zonas industriais ativas), com registos de 1.243.000 mortes só em 2017.

Um estudo realizado pela *Organização Mundial da Saúde (OMS, 2018)* afirma que mais de 600 mil crianças falecem por ano, devido a infeções agudas das vias respiratórias decorrente da poluição do ar, a qual foi definida pelo diretor da OMS como “o novo tabaco”.

A figura 1 mostra as principais causas de morte em 2017, na qual podemos ver a poluição atmosférica na quinta posição das causas que mais contribuem, somando aproximadamente 5 milhões de morte só no ano de 2017 (Health Effect Institute, 2019; State of Global Air, 2019). Estes números só reafirmam a necessidade de um maior controlo e

intervenção no contexto da poluição atmosférica global e regional, a fim de se estabelecer uma qualidade do ar e, conseqüentemente, uma qualidade de vida aceitável de acordo com os padrões de qualidade do ar e limites de sanitarismo.



**Figura 1 - Ranking das causas de morte de ambos os sexos em 2017 (Health Effect Institute, 2019).**

A boa qualidade do ar é um requisito básico, de utilidade pública, para a saúde e o bem-estar dos seres vivos. No entanto, assegurar a qualidade deste recurso essencial à vida tem sido um desafio complexo, principalmente em zonas de elevada atividade produtiva, como zonas industriais, e possui repercussão social e financeira em todos os sectores da sociedade, influenciando-os a adotar estratégias e medidas que reduzam a contaminação (Afonso, 2014).

Desde meados do século XX, que o ozono troposférico ( $O_3$ ), em particular o que se encontra na camada superficial da atmosfera, é considerado um dos contaminantes com maior potencial de destruição da saúde do Homem e do ambiente. É um poderoso gás oxidante que causa prejuízos na saúde humana quando inalado, nos ecossistemas naturais e na produtividade das culturas agrícolas e florestais (Ashmore, 2005). O ozono troposférico é também um

importante gás de efeito de estufa, com um elevado forçamento radiativo (Meehl et al., 2007). Além disso, trata-se de um poluente formado na atmosfera por reações fotoquímicas que envolvem precursores como o monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos voláteis (COVs) e os óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) (Atkinson, 2000). Estes precursores surgem na atmosfera em resultado de emissões de fontes naturais e de diversas atividades humanas, principalmente de atividades industriais e tráfego automóvel (Olivier et al., 2005).

A partir de meados da década de 90, passou-se a discutir-se e a relacionar a questão ambiental como um dos desafios de intervenção identificados para as zonas industriais como o envelhecimento empresarial, o planeamento da cidade/país, produção de serviços públicos e gestão de resíduos. As raízes dessa discussão estão situadas nos problemas industriais relacionados com o consumo de recursos, produção e emissão atmosférica, apresentando um desafio para o desenvolvimento sustentável (Lambert & Boons, 2002).

Por mais que haja Leis, Decretos, Protocolos e metas para limitar as emissões atmosféricas, ainda há muito a se definir e estabelecer a respeito dessa problemática. Como, por exemplo, para os casos das zonas industriais, que são áreas de alta intensidade produtiva e, conseqüentemente, de elevada taxa de emissão atmosférica e que muitas vezes não possuem, efetivamente, índices de avaliação da qualidade do ar ou padrões de emissão estabelecidos, como é o caso de algumas zonas situadas no Brasil, China, México, Egito, etc. (Mage, 1996; Akimoto, 2003). Dessa forma, não se tem o controlo necessário das emissões atmosféricas, e toda a poluição do ar gerada por essas zonas, irreversivelmente, atingirá uma ampla região, provocando um mal generalizado.

As zonas industriais possuem abrangência e influência poluidora regional, afetando a saúde e bem-estar de toda a população circunvizinha com o aumento dos níveis máximo e médio dos poluentes atmosféricos e, conseqüentemente, redução da qualidade de vida dos habitantes (Araújo, 2008; Gomes, 2008). A adoção de medidas sustentáveis preventivas e de controlo da poluição atmosférica, como acontece nos eco-parques, aparece, atualmente, como uma estratégia eficaz para enfrentar os desafios económicos e ambientais relacionados com as zonas industriais, contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

## 1.2.OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO

Esta dissertação inseriu-se no âmbito do projeto REhab-Ind – Revitalización y Rehabilitación Sostenible de Áreas Industriales Transfronterizas Interconectadas y Eficientes cujo um dos principais objetivos é medir e avaliar os níveis de poluentes gasosos atmosféricos nas Zonas Industriais de Mirandela (Portugal) e Zamora (Espanha). O estudo aqui descrito apresenta um âmbito mais estreito, restringindo-se apenas à Zona Industrial de Mirandela e à avaliação da dinâmica dos níveis de ozono e dos seus precursores, óxidos de azoto e compostos de carbono como o monóxido de carbono e os compostos orgânicos voláteis não-metano (COVNM).

Em particular, procurou-se através do mesmo, caracterizar os níveis e os padrões temporais e espaciais do ozono da camada superficial da atmosfera ( $O_3$ ) e dos óxidos de azoto ( $NO_x$ ) e ainda a distribuição espacial destes poluentes e dos COVNM, tendo por base os dados referentes a 2019. Além disso, procurou-se estabelecer e compreender correlações entre estas variáveis e outras variáveis ambientais como as meteorológicas, de modo a poder-se contribuir para uma melhor compreensão e gestão da qualidade do ar dessas zonas.

O estudo realizado poderá servir como um alicerce técnico para tomadas de decisões superiores em prol da saúde e do bem-estar das populações, assim como uma ferramenta de mitigação da poluição e acervo técnico para a colaboração na formação académica de discentes e/ou docentes.

A motivação para a presente dissertação partiu do facto de ainda haver um certo défice de estudos e análises de melhorias acerca da qualidade do ar em zonas industriais em Portugal, as quais podem constituir zonas críticas, devido à alta taxa de produção e, inevitavelmente, elevada atividade poluidora. Devido a isto, as zonas industriais possuem grande influência na qualidade do ar da região onde estão situadas e outras regiões mais distantes, podendo afetar a qualidade do ambiente e a saúde de toda a população de uma área geográfica de elevada dimensão.

### 1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O documento que se apresenta, possui a seguinte organização:

O capítulo 1 (Introdução) refere-se a um capítulo introdutório, contendo uma breve contextualização da problemática da poluição atmosférica e os objetivos gerais da dissertação.

O capítulo 2 (Zonas industriais e os desafios ambientais) tem um viés teórico explicativo, apresentando definições acerca de zonas industriais e os seus problemas relacionados a qualidade do ar, explanações sobre poluição atmosférica industrial, principais poluentes e fontes de poluição atmosféricas, assim como descreve métodos de avaliação da qualidade do ar e o panorama e enquadramento legal acerca de concentrações de poluente e emissões atmosféricas.

Já o capítulo 3 (Materiais e métodos) é relativo à parte prática do estudo. Promove a descrição e caracterização ambiental e industrial do local de estudo (zona industrial de Mirandela), a descrição da metodologia de trabalho utilizada, da monitorização dos poluentes atmosféricos e parâmetros meteorológicos e a identificação das fontes poluidoras e da sua dinâmica de emissão.

O capítulo 4 (Resultados e discussão) é referente resultados e interpretação dos mesmos. Busca determinar concentrações médias representativas dos poluentes atmosféricos, avaliar a interferência das condições meteorológicas na variação dos níveis dos poluentes, identificar padrões temporais e espaciais das concentrações ao longo do ano de 2019.

Por fim, o capítulo 5 (Conclusão e sugestões de melhoria) faz um fecho conclusivo do estudo e da análise realizada, levando em consideração os fatores influenciadores da qualidade do ar em zonas industriais e propondo sugestões de melhoria em prol da qualidade do ar.

## 2. ZONAS INDUSTRIAIS E OS DESAFIOS AMBIENTAIS

Este capítulo inicia-se com alguns conceitos e definições sobre as zonas industriais, o seu aparecimento e evolução, finalidade e funcionamento. Ademais, são abordados os impactos positivos e negativos decorrentes das zonas industriais com relação ao ambiente, à economia, à sociedade e ao desenvolvimento sustentável. Além disso, ainda é discutida a relação entre as zonas industriais e os desafios ambientais, com ênfase para as emissões atmosféricas, destacando as principais e mais recorrentes fontes e contaminantes atmosféricos provenientes dessas zonas (“outdoor”), suas repetitivas dinâmicas de formação, dispersão e degradação, além dos efeitos prejudiciais desencadeados no ambiente e na saúde humana. Por fim, faz-se um enquadramento de diversas legislações de prevenção e controlo de emissões atmosféricas de Portugal, a fim de estabelecer uma base técnica e teórica para uma gestão adequada das fontes emissoras.

### 2.1 CONCEITO DE PARQUES OU ZONAS INDUSTRIAIS

Zonas Industriais são áreas ou complexos de um determinado município, definidas em Plano Diretor Municipal para o desenvolvimento de indústrias de diversos setores e atividades económicas, a fim de fomentar a economia regional com produtos, serviços e empregos (figura 2). As zonas industriais, portanto, constituem um dos elementos de planeamento socio-espacial de distribuição das zonas públicas comerciais mais importantes em Portugal (Direção-Geral do Território, PNPT, 2019). Para tal, é preciso realizar-se um estudo detalhado da situação espacial do município para se definir o local da zona industrial, levando em consideração as zonas sensíveis (conjuntos habitacionais, espaços residenciais, hospitais, escolas, aeroportos, comércio locais, etc.), zonas de proteção/preservação ambiental e as projeções de crescimento social, ambiental e económico. Portanto, a grande maioria das zonas industriais são alocadas em regiões afastadas do centro da sede do município e das habitações, devido à intensa atividade produtiva com o funcionamento prolongado de máquinas e equipamentos pesados, intenso tráfego de veículos automóveis e por toda a poluição ambiental gerada (visual, sonora, residual e atmosférica).



Figura 2 - Zona Industrial na República Checa (Dreamstime, 2017).

As zonas industriais são necessárias para o desenvolvimento socioeconómico das regiões, atraindo assim investidores, gerando empregos e fabricando produtos para abastecimento e comercialização inter-regional. No entanto, atualmente, o grande desafio das zonas industriais, muitas vezes esquecido, é o fator ambiental, a ser considerado desde o início do processo (extração/aquisição de matéria-prima, alto consumo energético, etc.) até ao fim da linha do produto (tratamento e destino final de resíduos sólidos e líquidos, utilização e produção de poluentes, etc.). Em geral, ainda se observa um certo descaso ou descomprometimento com a componente ambiental em zonas industriais, o que acontece não por falta de regulamentação ou decretos de proteção ambiental, mas sim por falta do cumprimento destes e, conseqüentemente, pela existência de uma certa impunidade para os infratores. Grande parte das “justificativas” para o não cumprimento dos padrões de qualidade ambiental decorre do investimento necessário para a instalação, operação e manutenção de tecnologias de mitigação e controlo da poluição, o qual não se vê como algo vantajoso pela maioria das indústrias. A grande questão é que o controlo e mitigação da poluição não se trata de uma opção e sim de uma necessidade imediata, tendo em vista todo o mal social (saúde humana) e ambiental causado pela poluição.

Apesar de atualmente existir um maior controlo das emissões de poluentes atmosféricos, principalmente em zonas industriais, continuam a existir em Portugal e em outros países europeus, zonas com elevada população exposta a níveis de poluição superiores ao permitido, seja devido ao elevado número de fontes emissoras (estacionárias ou móveis), ao elevado número de transportes rodoviários ou ao aumento da predominância do uso de veículos individuais, em detrimento dos transportes coletivos (Gomes, 2008).

Um planeamento estratégico de diminuição da poluição atmosférica correto, como o subjacente aos parques eco-industriais (Ayres, 1989), são, portanto, essenciais para a minimização das emissões e da poluição. As políticas de gestão e controlo da qualidade do ar devem ser desenvolvidas através de processos que incluem a monitorização da qualidade do ar, análise da variação das concentrações dos poluentes, elaboração de inventários de emissões e definição de estratégias de prevenção e controlo de emissões, e a avaliação da conformidade legal (Bhanarkar *et al*, 2006).

## 2.2 ADVENTO DOS PARQUES ECO-INDUSTRIAIS

Zonas ou parques industriais são, de certa forma, uma consequência da rápida urbanização global e da necessidade de crescimento económico tão desejado desde o século XVIII. Por outro lado, devido à intensa atividade produtiva, as zonas industriais começaram a enfrentar grandes desafios na vertente ambiental, onde passaram a ser consideradas como alvos do combate às emissões atmosféricas excessivas. Acreditava-se, anteriormente, que a designação de um espaço afastado destinado apenas à atividade industrial, fosse uma estratégia efetiva contra a poluição atmosférica em centros urbanos. No entanto, estas zonas, mesmo afastadas dos centros, ainda continuam a exercer influência significativa na qualidade do ar das regiões vizinhas (De Santis *et al*, 2004).

Muitas indústrias já se estabeleceram há muito tempo, com uma perspetiva sobre o ambiente ultrapassada, onde não se explicitava os malefícios socio-ambientais causados e não se dava a importância adequada ao ambiente. Porém, com a introdução do conceito de sustentabilidade e desenvolvimento sustentável, essa situação vem sofrendo profundas alterações. Passou-se a valorizar e a adotar políticas de proteção ambiental, com princípios preventivistas e tecnologias de mitigação e controlo da poluição. Segundo *Odum (1996)*, deve atingir-se três principais objetivos para se formar um ambiente industrial sustentável: (1)

fornecer produtos mais limpos com menos consumo de recursos/matéria-prima e geração de resíduos no ambiente, (2) produtos e serviços socialmente benignos, com impactos positivos na responsabilidade social e (3) agregar valor, riqueza e lucros na dimensão economicamente viável, ponderando os impactos socio-ambientais.

Felizmente, muitas indústrias de Portugal já adotam tecnologias de tratamento de efluente e de prevenção da poluição relativamente aos resíduos sólidos e efluentes líquidos. No entanto, é bem mais raro a adoção de técnicas e/ou tecnologias para o tratamento de efluentes gasosos, sobretudo devido a um tecido empresarial dominante de pequenas e médias empresas com fontes de emissão pontuais de “baixa relevância”. Facto que não se justifica, pois a poluição atmosférica é cumulativa e uma das mais nocivas para a saúde humana, vegetal e animal, além de ser uma poluição que mesmo quando surge num dado local rapidamente se pode difundir por um território ou até pelo próprio planeta. Adicionalmente, a atmosfera é um recurso com várias interfaces, ou seja, possui contacto direto e indireto com outros recursos essenciais à vida, como o solo e a água. Portanto, a poluição atmosférica também possui impactos nessas outras interfaces. Por exemplo, emissões de dióxido de enxofre num efluente gasoso, decorrente de um processo de combustão, pode desencadear uma má qualidade do ar na vizinhança próxima e longínqua da fonte emissora. Mais tarde, o dióxido de enxofre e outros compostos resultantes da sua oxidação como o ácido sulfúrico e os aerossóis de sulfato podem conduzir à acidificação do solo e da água. A acidificação do solo frequentemente resulta em danos para as plantas e florestas e pode levar à libertação de metais pesados que estão presentes no solo, interferindo também na saúde dos animais que se alimentam dessas plantas e assim por diante na cadeia alimentar (bioacumulação). Já a acidificação da água de rios e lagos é conhecida por resultar na morte de diversos animais aquáticos (Gibbs & Deutz, 2007).

Tendo em vista todos os danos sociais e ambientais causados pela poluição proveniente das zonas industriais, desenvolveu-se, recentemente, o conceito dos Parques Ecoindustriais (Eco-industrial Parks), ou Zonas Ecoindustriais (figura 3). Este conceito consiste na otimização ambientalmente amigável das zonas industriais em diversos âmbitos, como: uso eficiente de recursos, produção “limpa”, simbiose industrial, mudanças climáticas, prevenção da poluição, serviços e infraestruturas compartilhadas e otimização do planeamento espacial. De modo geral, busca-se atingir uma integração com todas as indústrias de uma zona industrial em prol da qualidade ambiental, promovendo uma sinergia industrial sustentável com uma série de medidas: reutilização dos resíduos e águas residuais de uma indústria como insumos para outra indústria, utilização mútua de estratégias de prevenção da poluição e tecnologias de tratamento de efluentes e o compartilhamento de transporte e serviços para os trabalhadores. Alguns

Parques ecoindustriais já foram instalados na Ásia (China, Vietnam, Tailândia), levando, entre outros benefícios ambientais, a uma diminuição de 32 kton da emissão de CO<sub>2</sub>eq, e uma economia hídrica/energética de aproximadamente 2800€ por ano. Com isso, estima-se que o investimento gasto para a criação de um parque ecoindustrial se pague em 7 meses (*United Nations Industrial Development Organization – UNIDO, 2019*).

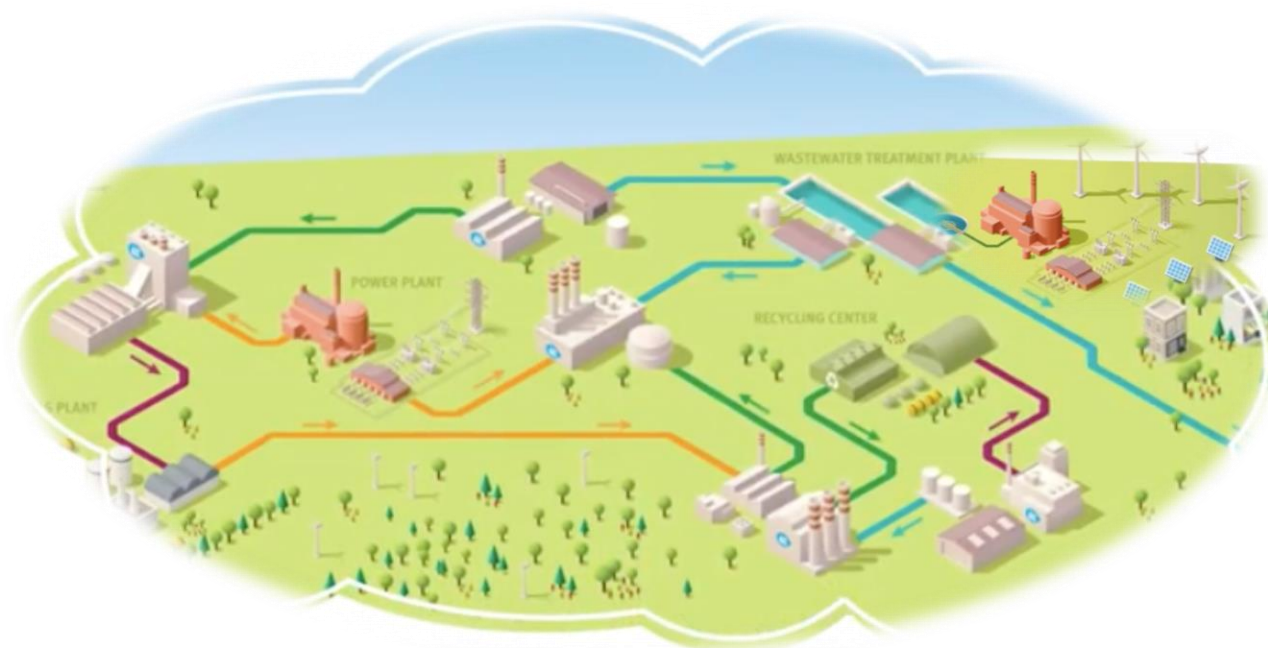


Figura 3 - Esquema ilustrativo de um Parque Eco-Industrial (adaptado de UNIDO, 2018).

## 2.3 ZONAS INDUSTRIAIS E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

### 2.3.1 PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS

Os poluentes atmosféricos são emitidos a partir de uma variedade de fontes naturais e artificiais, incluindo queima de combustíveis fósseis na geração de eletricidade, transporte, indústria e residências, processos industriais e uso de solventes, por exemplo, nas indústrias química e de mineração, agricultura, tratamento de esgoto, fontes naturais, incluindo erupções vulcânicas, poeiras transportadas pelo vento, sal marinho e emissões biogênicas de compostos orgânicos voláteis (*European Environmental Agency – EEA, 2017*).

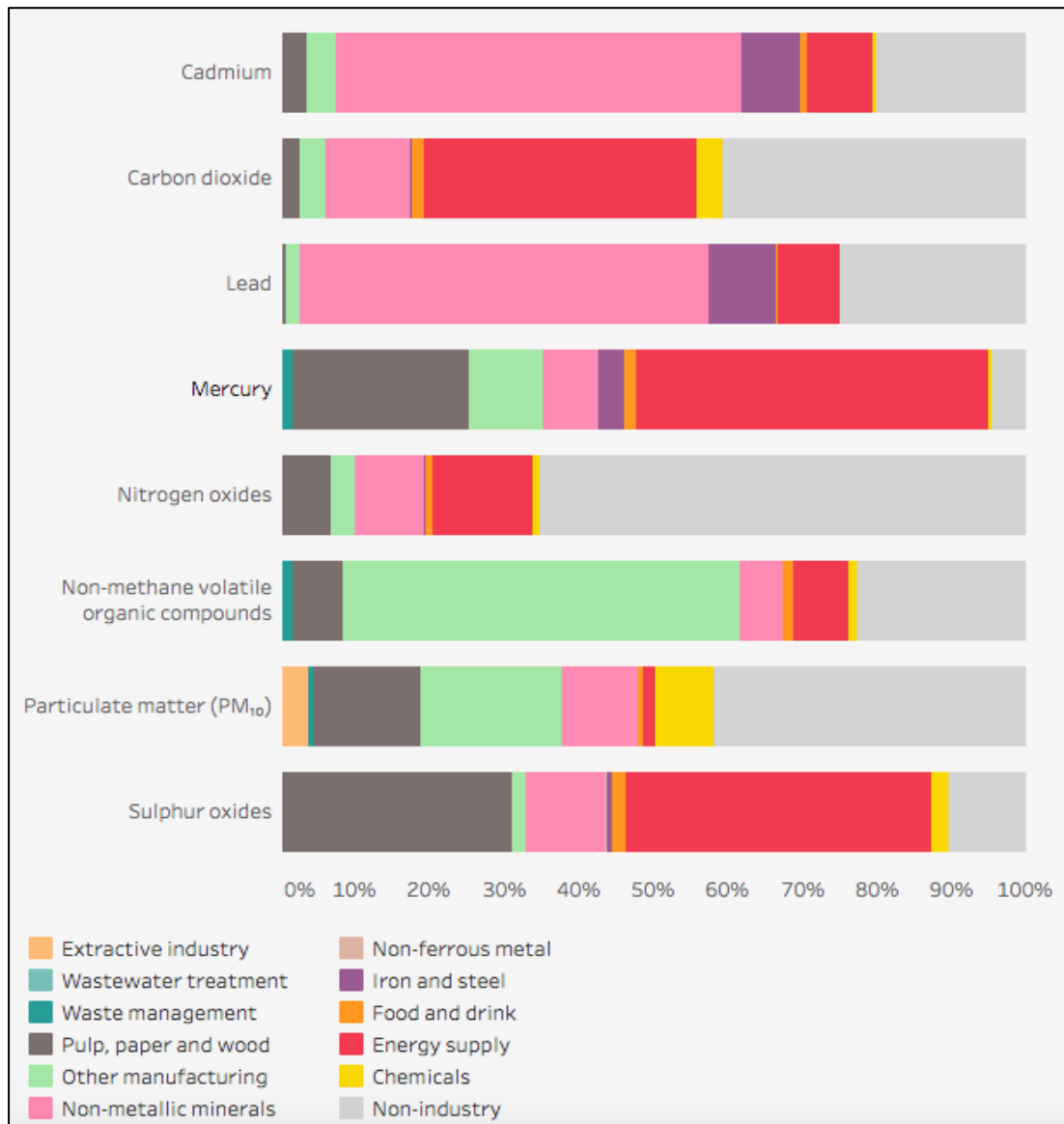
Embora existam centenas de fontes de poluição atmosférica ao ar livre, uma das categorias de fontes emissoras que são das que mais contribuem para a elevação dos níveis da maioria dos poluentes do ar, em muitos locais, são as emissões atmosféricas proveniente das indústrias, mais especificamente, de processos de combustão ligados à produção de energia. O tipo de indústria, o produto final a ser produzido e as características do processo produtivo utilizado, também possuem grande influência na quantidade ou concentração de poluentes atmosféricos emitidos, no tipo de poluentes libertados para o ar e, conseqüentemente, na qualidade do ar regional (Jimenez et al., 2006). Dadas as grandes diferenças no número e densidade espacial dessas fontes, bem como no seu design, fonte de combustível e eficácia da tecnologia de controle de emissões, a contribuição relativa dessas fontes para as concentrações e exposições da poluição do ar varia consideravelmente entre as regiões onde se encontram. Mudanças sazonais, diárias, semanais ou mensais na atividade ou no processo produtivo de origem, bem como fatores meteorológicos, também podem levar a mudanças significativas nas tendências temporais das concentrações de poluentes atmosféricos, na forma de dispersão e tempo de depuração dos poluentes no ar e nas contribuições relativas de diferentes fontes emissoras.

As fontes emissoras de poluentes atmosféricos podem ser divididas em vários tipos. Essa classificação pode ser útil para entender e analisar a distribuição espacial e temporal das principais emissões, o que tem um grande impacto na dispersão dos poluentes no ar e no tempo de exposição aos diferentes poluentes atmosféricos. As fontes são geralmente classificadas em três grandes grupos: fontes primárias ou diretas; secundárias ou indiretas e de reemissão (International Agency for Research on Cancer – *IARC* & World Health Organization - *WHO*, 2016). Uma fonte primária é aquela que emite diretamente poluentes para a atmosfera, como uma indústria de produção de energia, por exemplo. Em contraste, uma fonte secundária

corresponde à formação de um poluente na atmosfera a partir de reações químicas de precursores emitidos por fontes de poluição do ar, como é o caso do ozono. Finalmente, uma fonte de reemissão resulta de poluentes primários ou secundários que são depositados em interfaces globais, nas superfícies terrestres ou aquáticas da Terra, seguidos pela sua reemissão ou reintrodução na atmosfera. Ademais, as fontes ainda podem ser subdivididas em fontes estacionárias ou pontuais, fontes móveis ou em linha e fontes em área. As emissões das fontes pontuais são usualmente provenientes de chaminés e tendem a resultar em gradientes de concentração elevados tanto espacialmente quanto temporalmente. Fontes móveis são associadas aos meios de transporte e tendem a apresentar elevadas concentrações espaciais perto das vias rodoviárias e outras, mas tendem a ser mais homogêneas longe das zonas de emissão como estradas e áreas urbanas. Fontes em área são fontes com emissões relativamente dispersas em grandes áreas ou complexos industriais e, geralmente, apresentam a contribuições de emissões relativamente constantes no espaço (IARC & WHO, 2016).

Muito embora hajam tratados e decretos nacionais e internacionais que buscam regular e controlar as emissões atmosféricas, hoje, pode afirmar-se que as emissões, mesmo com significativas reduções, continuam em níveis alarmantes (APA - INERPA, 2020), decorrente da característica residual e cumulativa dos poluentes na atmosfera, ou seja, um poluente que é lançado na atmosfera não irá desaparecer completamente, terá efeitos e consequências irreversíveis ao longo do tempo e do espaço.

De acordo com a *European Environmental Agency* (EEA, 2016), os setores industriais de Portugal que mais contribuem com a emissão de poluentes atmosféricos e que, conseqüentemente, são mais representativas para a poluição do ar são as indústrias de produção energética e de produção mineral não-metálica, como ilustra a figura 4, a qual mostra as emissões atmosféricas industriais de Portugal, em percentagem, por setor industrial em 2016.



**Figura 4 – Contribuição industrial para as emissões atmosféricas de Portugal em 2016 (EEA, 2019).**

Se estendermos os horizontes e compararmos com as contribuições industrial na Europa, figura 5, nota-se alguns desfasamentos em termos de quantidades, mas o perfil poluidor dos setores é bastante semelhante.

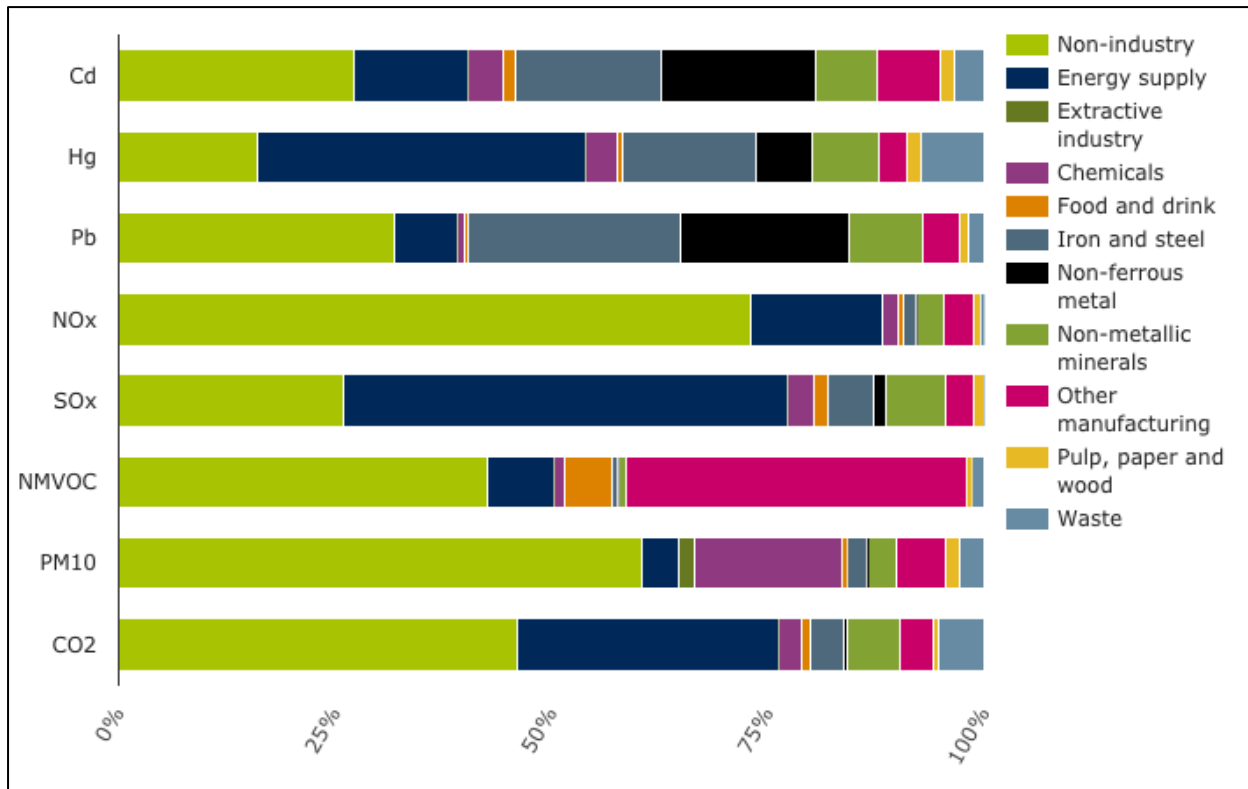


Figura 5 – Níveis de emissão de poluentes atmosféricos por setor industrial da Europa em 2016 (EEA, 2019).

O setor industrial contribuiu, em 2016, com cerca de 70% do total de emissões de poluentes atmosféricos na Europa, sendo o setor produção energética o setor com a maior contribuição para as emissões globais de uma grande parte dos poluentes. Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), órgão responsável pela regulação e pelo histórico e inventário de emissões de poluentes atmosféricos de Portugal, a produção de energia é o setor que mais contribui para as emissões de  $\text{NO}_x$  e CO, representando, respetivamente, cerca de 94% e 87% do total de emissões nacionais em 2017. O setor também tem grande relevância em relação a emissões de COVNM, juntamente com os processos industriais e o uso de produtos. Depois do setor industrial de energia, o setor de transporte é o responsável pela maior parcela de emissão de  $\text{NO}_x$ , CO e COVNM, contribuindo com aproximadamente 49% para  $\text{NO}_x$ , 27% para CO e 11% para os COVNM das emissões totais nacionais em 2017. Apesar da tendência de crescimento acelerado do setor dos transportes (principalmente rodoviário), desde a década de 90, a introdução de novos motores com a redução ou até eliminação do uso de combustíveis fósseis, além da fabricação de automóveis com catalisadores e filtros de partículas e diplomas legais mais restritivos e rigorosos sobre as emissões de veículos a diesel, limitaram o

crescimento dessas emissões, e até mesmo a sua diminuição. O inventário de emissão dos mais atuantes poluentes atmosféricos (figura 6) mostra uma significativa redução das emissões totais anuais de 1990 a 2017, referente a todos os poluentes analisados. No entanto, como já citado neste trabalho, tal redução não significa que a situação da qualidade do ar ou do total de emissão de poluentes seja confortável, devido aos efeitos cumulativos e duradouros dos poluentes na atmosfera.

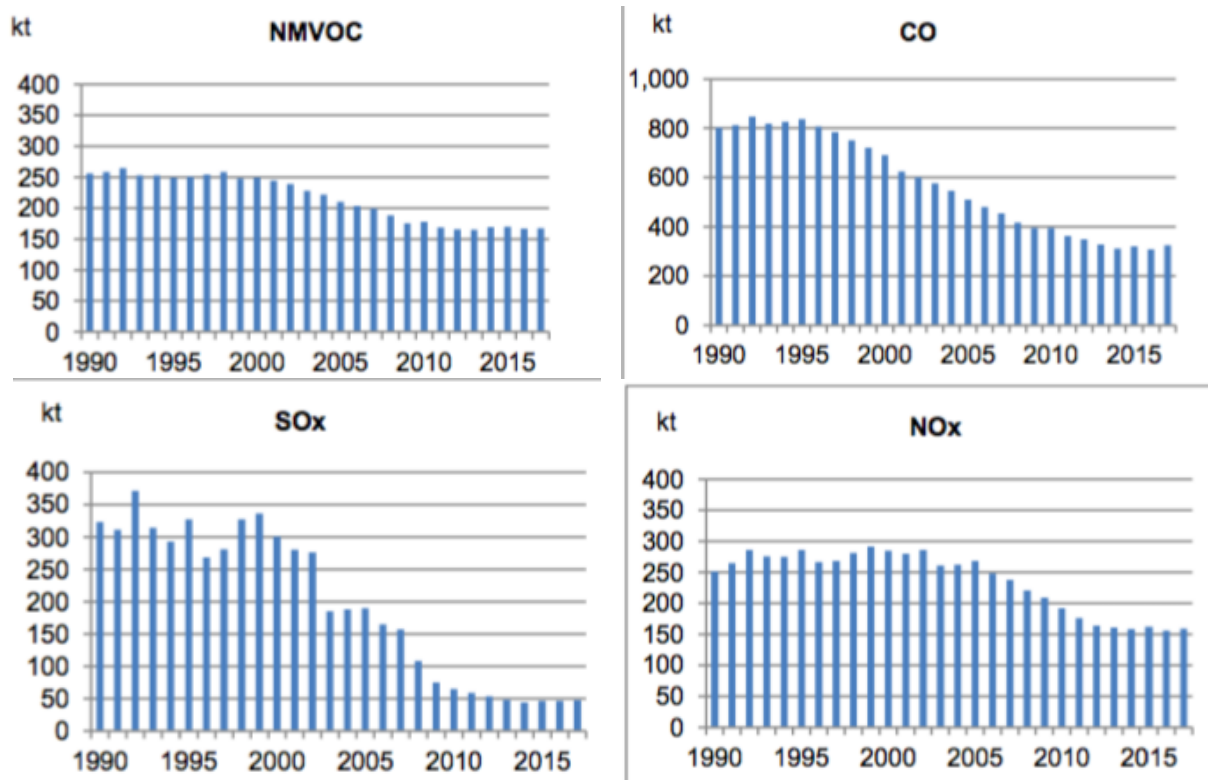
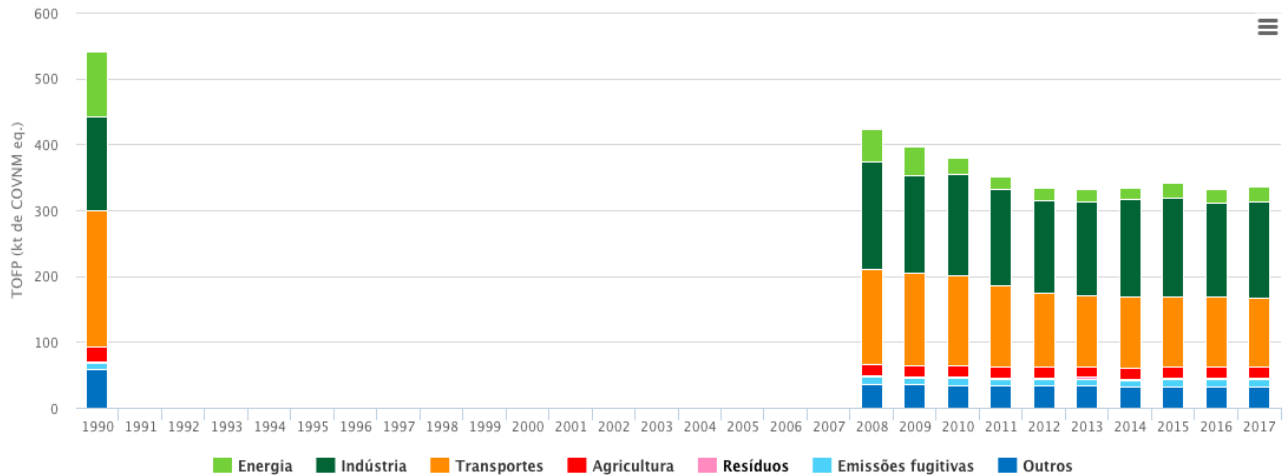


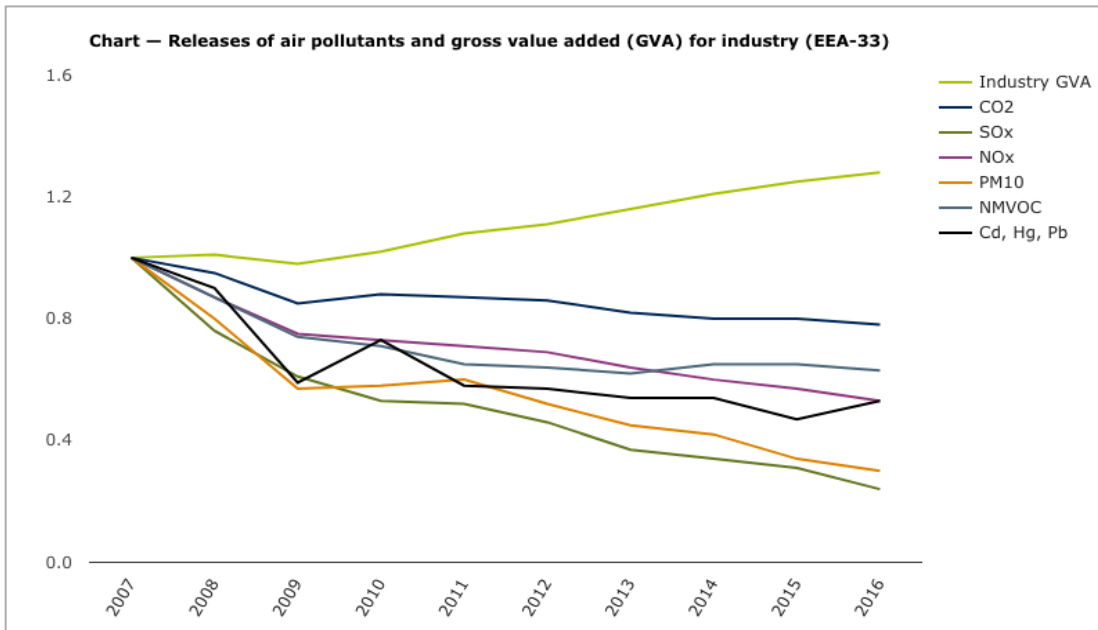
Figura 6 - (a) Emissões totais de COVs em Portugal; (b) Emissões totais de CO em Portugal; (b) Emissões totais de SOx em Portugal; (b) Emissões totais de NOx em Portugal (adaptado EPA, 2019).



**Figura 7 - Emissões de precursores do ozônio troposférico (NO<sub>x</sub> + COVs) na Europa por setor de atividade (APA, 2019).**

Ao examinar as emissões destes poluentes por sector de atividade económica (figura 7), constata-se que as melhorias mais significativas, em relação a 1990, foram alcançadas justamente nos sectores da energia e dos transportes, com uma redução de cerca de 76% e 50%, respetivamente. Já o sector industrial, que em 2017 foi o que mais contribuiu para a formação do ozono na troposfera, apresentou um aumento de 3% nas emissões destes poluentes em relação a 1990.

É notório o aumento da quantidade de fontes emissoras industriais e, conseqüentemente, o aumento da emissão de poluentes atmosféricos advindo do crescimento do setor industrial. Analisando a figura 8, observa-se claramente que a adoção de políticas antipoluição, a correlação entre a poluição e mercado financeiro, e o desenvolvimento de campanhas de consciencialização, tiveram um efeito positivo na quantidade de poluentes emitidos para o ar, desde os anos 2000. Todavia, as indústrias não param de crescer, o que aumenta a quantidade de fontes emissoras e resulta em um potencial risco de agravamento da poluição.



**Figura 8 – Evolução das emissões europeias de poluentes atmosféricos e emissões totais industriais entre 2007 e 2016 (EEA, 2019).**

Inevitavelmente, a grande maioria das indústrias, como consequência da sua atividade produtiva, produzem efluentes gasosos e de outros resíduos com características ambientalmente degradantes, isto é, produzem gases nocivos para o ambiente e/ou para a saúde humana (COVs, NOx, SOx, O<sub>3</sub>, PM10, etc.). Grande parte dessa produção é decorrente do processo de combustão realizado nas indústrias com diversos propósitos (e.g., produção de energia, aproveitamento energético, aproveitamento térmico, diminuição de volumes, parte do processo produtivo, etc.). Outra parte é resultante de químicos utilizados e/ou subprodutos produzidos na própria atividade produtiva da indústria. O efeito cumulativo destes agentes de degradação ambientais, portanto, exige ferramentas de gestão e controlo ambiental extremamente eficazes a nível individual e coletivo. Em contrapartida, um estudo realizado pela UNIDO acerca de zonas industriais em países em desenvolvimento, concluiu que relativamente pouca atenção havia sido dada aos impactos ambientais até agora, e o que foi feito é principalmente limitado a uma abordagem de fim de ciclo (UNIDO, 2000).

### 2.3.2 EFEITOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição do ar é a presença no ar, durante um dado período, de uma ou mais substâncias numa concentração acima de seus níveis naturais, com o potencial para produzir um efeito adverso (Seinfeld e Pandis, 2006). O ar saudável apropriado para a respiração e trocas gasosas sem qualquer dano, ou “ar limpo”, é um recurso fundamental para a existência humana, animal e vegetal. Os gases que compõem o ar desempenham um papel essencial na qualidade do ar, e podem afetar positiva ou negativamente a disponibilidade do ar limpo. A poluição atmosférica, portanto, pode ser interpretada como a introdução antrópica de gases e/ou partículas atmosféricas contaminantes danosos para o ambiente ou para a saúde de seres vivos, resultando em impactos negativos a curto e longo prazo. Está associada a uma série de doenças e malefícios para a saúde humana, incluindo ataques cardíacos, ataques de asma, bronquite, doenças respiratórias e até mortalidade prematura (figura 9). Ademais, pelo facto de o ar se tratar de um recurso que se difunde espacialmente de forma relativamente fácil e rápida, a poluição atmosférica também possui interferência com outros recursos naturais fundamentais à vida, por exemplo, através da ação da chuva, do vento, das diferenças de pressão, entre outros agentes naturais, as partículas ou gases poluentes presentes na atmosfera são depositados na superfície da Terra, danificando assim outros recursos valiosos, como as florestas, os recursos hídricos (lagos, rios, córregos, etc.) e o solo, resultando na morte de seres vivos e em catástrofes ambientais. À escala global, a poluição do ar pode alterar a composição da atmosfera com consequências irreversíveis, incluindo a destruição da camada de ozono da Terra e mudanças climáticas (Environmental Protection Agency – EPA, 2018).

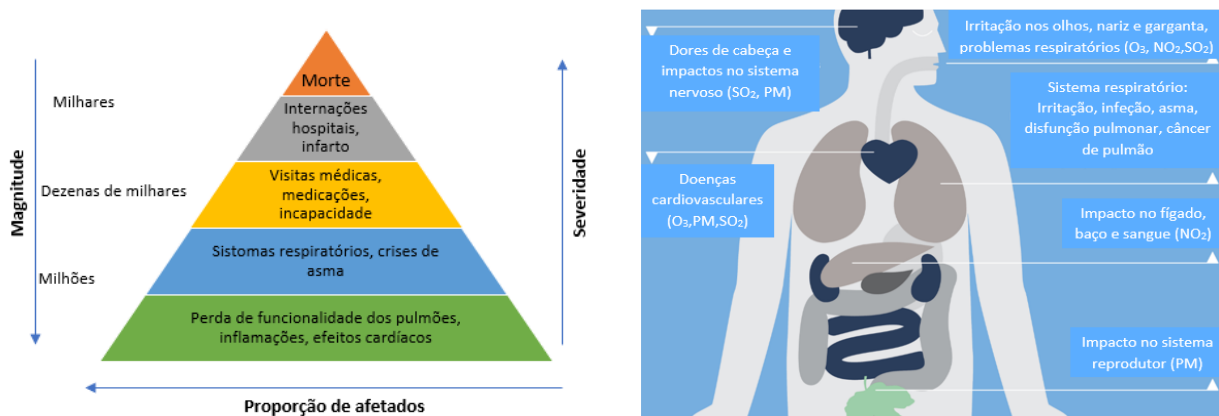


Figura 9 - Pirâmide de efeitos da poluição atmosférica e efeitos da poluição atmosférica no corpo humano (adaptado EPA, 2018 e EEA 2014)

A libertação desses poluentes para a atmosfera pelas fontes emissoras industriais afeta claramente a qualidade do ar ambiente. A qualidade do ar local é, no entanto, determinada pela concentração desses poluentes presentes no ar e também pela forma como os poluentes se dispersam na atmosfera. No entanto, cada poluente possui a sua particularidade, quanto aos seus efeitos nocivos no ambiente e quanto à forma de dispersão na atmosfera, necessitando assim, de uma análise individualizada (*European Environment Agency - EEA, 2018*). Além disso, o tipo de poluente emitido, assim como a sua concentração, depende inicialmente, de entre outros fatores, do tipo de atividade produtiva desenvolvida, isto é, cada etapa da indústria ou setor industrial produz um efluente gasoso com características específicas, com diferentes tipos de poluentes, com determinada concentração, temperatura e pressão, entre outros.

#### 2.4 POLUENTES ATMOSFÉRICOS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E DINÂMICA

Como se referiu anteriormente, os poluentes atmosféricos são aqueles que causam ou podem causar doenças biológicas como o cancro, ou outros efeitos graves na saúde, como efeitos respiratórios, reprodutivos ou deficiências congénitas, e, ainda, efeitos ambientais e ecológicos adversos. Há, portanto, uma infinidade de substâncias ou compostos que exercem efeitos adversos no ambiente e/ou na saúde humana.

Na avaliação da poluição atmosférica industrial (outdoor), recorre-se a determinados poluentes-chave nos quais se baseia e se determina a qualidade do ar local e regional, sendo eles: o material particulado ou partículas em suspensão ( $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto ( $NO_x$ ), e os BTEX (grupo constituído pelo benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno). O ozono ( $O_3$ ), apesar de ser um poluente secundário, é significativamente relevante no estudo da qualidade do ar (EPA, 2019).

Para que se possa perceber os níveis de qualidade do ar de forma holística e integral, torna-se necessário o entendimento do ciclo desses mesmos poluentes, desde o aparecimento e/ou formação, passando pelas alterações físico-químicas, transporte e dispersão que sofrem na atmosfera, pela sua devolução aos ecossistemas terrestres e aquáticos, até aos respetivos efeitos adversos que podem causar, em resultado das suas concentrações excessivas no ambiente.

**$PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ :** referem-se à classificação da matéria particulada, que são suspensões sólidas e/ou líquidas, de diâmetro aerodinâmico equivalente inferiores a 10 e 2,5 micrómetros respetivamente, que se encontram suspensas no ar. O material particulado pode ser composto

de uma variedade de componentes, incluindo nitratos, sulfatos, produtos químicos orgânicos, metais, partículas de solo ou poeira e alérgenos (Australian Government, Department of Environment and Energy, 2019).

A poluição por partículas tem como principais fontes antrópicas os veículos a motor, aquecedores a lenha e a indústria. Já naturalmente, durante incêndios florestais ou tempestades de poeira, a poluição por partículas pode atingir concentrações extremamente elevadas (*Environmental Health*, NSW Government, 2019). Além de emitidos diretamente para a atmosfera, a poluição por partículas também pode acontecer decorrente da formação de material particulado na própria atmosfera, através de reações químicas, como as que envolvem gases emitidos por indústrias e veículos automotores. Essas partículas influenciam na qualidade do ar local e regional e até intercontinental, devido à movimentação browniana natural das partículas, que faz com que essas partículas parem pelo ar pela ação de agentes naturais, como o vento e diferenças de temperatura e pressão, e alcancem longas distâncias.

Durante os meses mais frios do ano (inverno), o ar frio pode prender essa poluição perto do solo, impossibilitando a ascensão e depuração das partículas na atmosfera, onde é formada e vista como uma camada de névoa esbranquiçada ou acastanhada (figura 10).



**Figura 10** – Material particulado em suspensão e smog fotoquímico em Paris (NPR, 2015)

As partículas podem ser identificadas e classificadas de várias formas, a depender do seu tamanho e composição (figura 11). Isso também define os potenciais efeitos adversos que possam ser causados no ambiente e/ou na saúde humana. As  $PM_{10}$  incluem partículas emitidas de veículos em estradas de terra e atividades industriais empoeiradas, como mineração, britagem e trituração, etc. Essas partículas são pequenas o suficiente para passarem pelo nariz e pela garganta e infiltrarem-se nos pulmões. Caso inaladas, podem afetar até mesmo o coração, além dos pulmões, e causar graves efeitos na saúde humana.

Relativamente às  $PM_{2,5}$ , estas são constituídas por diversas substâncias de diferentes fontes e processos, incluindo sprays de sal marinho, reações químicas atmosféricas e processos de combustão. Estas partículas são tão pequenas que podem penetrar profundamente nos pulmões e na corrente sanguínea. Existem evidências suficientes de que a exposição às  $PM_{2,5}$  por longos períodos (anos) podem causar efeitos muito adversos na saúde humana. Observe que as  $PM_{2,5}$  estão incluídas nas  $PM_{10}$  (*Environmental Protection Agency Australia (NSW EPA, 2019)*).

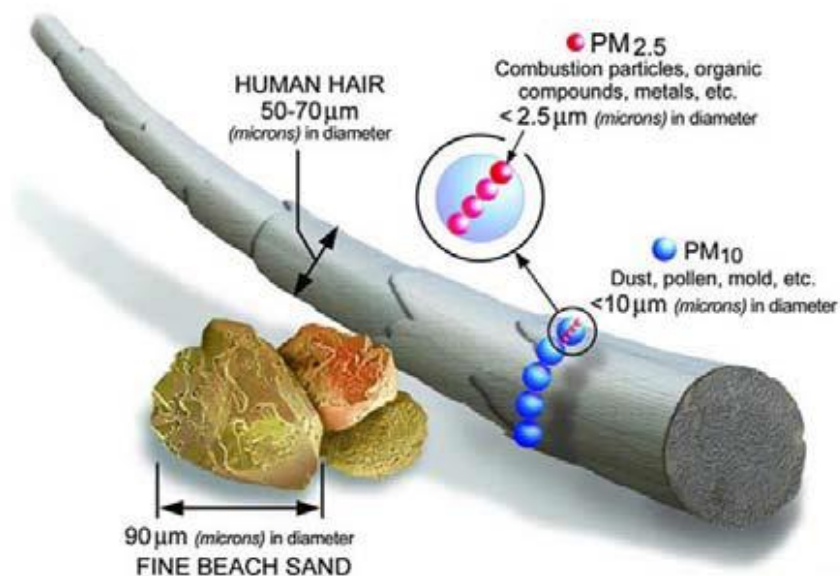


Figura 11 - Comparação entre os diâmetros das  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ . (EPA, 2018)

De facto, existem muitos efeitos danosos na saúde decorrentes da exposição a partículas em suspensão. Diversos estudos mostraram correlações entre a exposição a partículas e o aumento de internamentos hospitalares, bem como morte por doenças cardíacas ou pulmonares (figura 12). Os efeitos na saúde podem ocorrer após exposição a curto e longo prazo a partículas. Acredita-se que a exposição a curto e a longo prazo tenham diferentes mecanismos de efeito.

A exposição a curto prazo parece salientar as doenças pré-existentes, enquanto a exposição a longo prazo é mais provável que desencadeie novas doenças e aumente a taxa de progressão. A exposição a curto prazo (horas a dias) pode resultar na irritação dos olhos, nariz e garganta, agravamento da asma e doenças pulmonares, como bronquite crónica (também chamada de doença pulmonar obstrutiva crónica ou DPOC), ataques cardíacos e arritmias (batimento cardíaco irregular) em pessoas com doença cardíaca, aumentos nas internações hospitalares e morte prematura, devido a doenças dos sistemas respiratório e cardiovascular. Enquanto a exposição a longo prazo pode resultar na redução da função pulmonar, desenvolvimento de doenças cardiovasculares e respiratórias, aumento da taxa de progressão de doenças relacionadas e redução da expectativa de vida (*Environmental Health*, NSW Government, 2019).

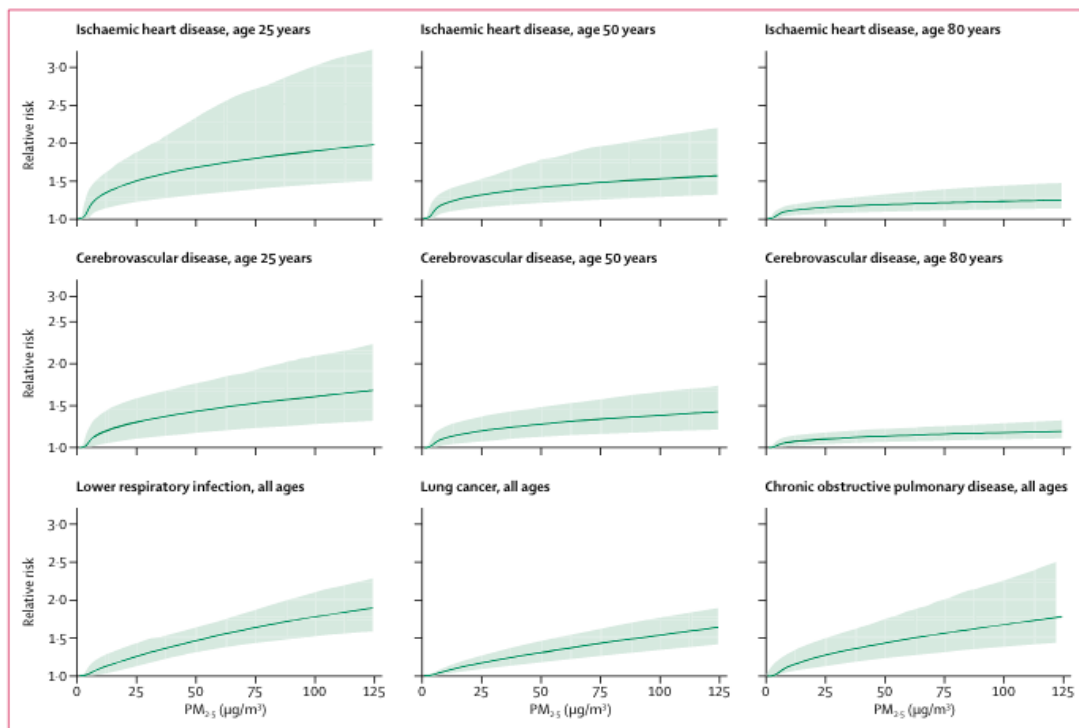


Figura 12 - Relação entre doenças respiratórias e cardiovasculares e a concentração de  $PM_{2,5}$  (Shaddick et al).

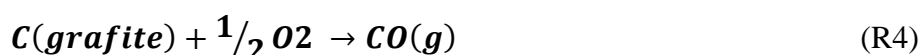
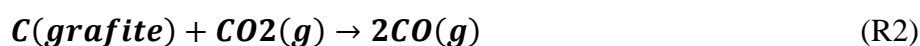
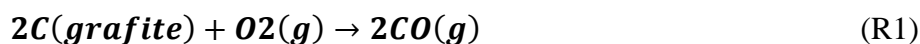
**Dióxido de enxofre ( $SO_2$ ):** o dióxido de enxofre é um gás altamente reativo com um cheiro irritante e repugnante característico. O  $SO_2$  foi um dos componentes de maior preocupação nos países desenvolvidos e continua a ser um problema em muitas realidades geográficas em subdesenvolvimento. Muitas vezes os óxidos de enxofre ( $SO_x$ ) são usados como indicador. Outros  $SO_x$  gasosos (como  $SO_3$ ) são encontrados na atmosfera em concentrações muito inferiores ao  $SO_2$ , por isso, a maior preocupação está centrada neste último

óxido de enxofre. Emissões que levam a altas concentrações de  $\text{SO}_2$ , geralmente, também levam à formação de outros  $\text{SO}_x$ , dependendo das reações que ocorrem na própria atmosfera. Portanto, com a adoção de medidas de controlo que reduzam as concentrações de  $\text{SO}_2$ , espera-se que também seja reduzida a exposição das pessoas aos  $\text{SO}_x$ . Além disso, pode acarretar um importante co-benefício de reduzir a formação de poluentes particulados de enxofre, como partículas finas de sulfato (PMs). A maior fonte emissora de  $\text{SO}_2$  na atmosfera, hoje, é a queima de combustíveis fósseis por centrais termoelétricas e outras instalações industriais. Outras fontes de emissão de  $\text{SO}_2$  incluem: processos industriais, como a extração de metal do minério, fontes naturais como vulcões e a decomposição orgânica, locomotivas, navios e outros veículos e equipamentos pesados que queimam combustível com alto teor de enxofre, como máquinas agrícolas (EPA, 2019).

A exposição ao  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_x$ , pode afetar principalmente o sistema respiratório humano. O contacto demasiado com o dióxido de enxofre irrita a mucosa nasal, garganta e pulmões e pode piorar as doenças respiratórias existentes, especialmente a asma. Também foi constatado que este composto agrava as doenças cardiovasculares. Entre os malefícios para a saúde, pode citar-se o estreitamento das vias aéreas levando a sibilos, aperto no peito e falta de ar, ataques mais frequentes de asma em pessoas asmáticas, acentuação no quadro de doenças cardiovasculares. Mesmo em baixas concentrações, o  $\text{SO}_2$  pode prejudicar também as plantas e árvores e reduzir a produtividade de culturas. Níveis mais elevados resultam na deposição ácida do poluente em outras interfaces do ambiente. O  $\text{SO}_2$  pode ser capturado pelas nuvens e, sob certas circunstâncias, pode estar na origem da acidificação dos ecossistemas aéreo, terrestre e aquático (Australian Government, 2019).

**Monóxido de carbono (CO):** o CO é um gás incolor e inodoro, formado pela combustão incompleta de combustíveis fósseis ou orgânicos. Pode ser prejudicial à saúde humana, quando inalado em grandes quantidades. O CO é libertado quando o carbono do combustível é queimado de forma incompleta (equações R1, R3, R4). Os níveis de monóxido de carbono são normalmente mais altos durante o período frio, porque as temperaturas baixas tornam a combustão menos completa e retêm os poluentes perto do solo. As principais fontes de CO para o ar ambiente são os veículos rodoviários e outros veículos ou máquinas que queimam combustíveis fósseis. Uma variedade de sistemas de queima doméstica como lareiras, recuperadores de calor, caldeiras a gás e biomassa, aquecedores a gás e querosene, fornos com perdas e fogões a gás também libertam CO e podem afetar a qualidade do ar em ambientes fechados. Em termos industriais, a libertação do monóxido de carbono ocorre também por processos de combustão. As indústrias libertam CO para a atmosfera pela combustão de gás

natural, carvão, coque ou outro combustível de base fóssil. Exemplos de indústrias que mais produzem monóxido de carbono incluem: fabricação de metais (ferro, aço, não ferroso), fornecimento de eletricidade, mineração (minério de metal, carvão), fabricação de alimentos, extração de petróleo e gás, fabricação de produtos químicos, cal de cimento, gesso e betão fabricação e refinação de petróleo, etc (DEE, *Australian Government*, 2019).



A exposição ao monóxido de carbono pode causar efeitos nocivos na saúde humana, reduzindo a quantidade de oxigénio que chega aos órgãos do corpo (como coração e cérebro) e tecidos. O CO entra no organismo pela inalação do ar contaminado e, quando no corpo, é rapidamente absorvido pela corrente sanguínea e pelos pulmões. Em níveis extremamente altos, o monóxido de carbono pode causar a morte (envenenamento por monóxido de carbono).

A inalação de baixas concentrações de monóxido de carbono pode causar cefaleias, tonturas e fadiga. Já a exposição a concentrações mais elevadas pode causar sonolência, alucinações, convulsões, colapso, perda de consciência e morte. Também pode causar alterações de personalidade e memória, confusão mental e perda de visão. Exposições a concentrações extremamente altas de CO podem causar a formação de carboxihemoglobina e diminuir a capacidade do corpo de transportar oxigénio. Efeitos a longo prazo (crónicos) na saúde podem ocorrer, devido à exposição mesmo a baixos níveis de monóxido de carbono. A exposição das mulheres grávidas pode resultar em nados com baixo peso e outros defeitos na prole (*Environmental Health*, NSW Government, 2019).

O CO tem um tempo de permanência na atmosfera de cerca de três meses. Em latitudes moderadas, o tempo para viajar pelo ar também é da ordem de meses. Como a formação de CO a partir de poluentes orgânicos do ar ocorre em toda parte da atmosfera, existe um nível global de CO de fundo, variando entre 0,05 e 0,15 ppmv (0,06 e 0,17 mg/m<sup>3</sup>). Para a UE, o nível global de fundo está no topo deste intervalo (Comissão Europeia (CE), 1999).

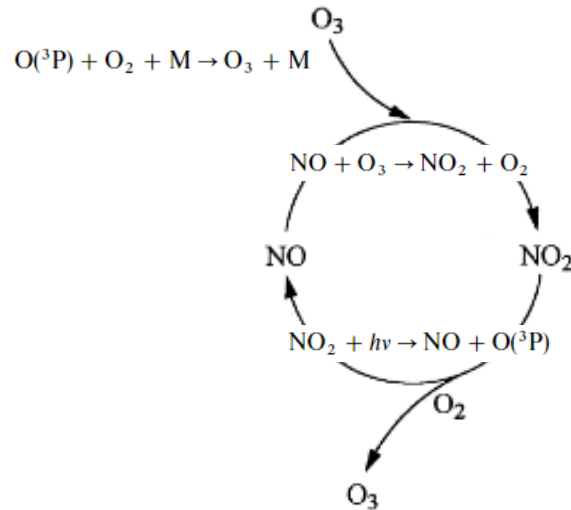
**Óxidos de azoto:** os óxidos de azoto são uma mistura de gases, azoto e oxigénio, de cor castanha avermelhada ou amarelada. Dois dos compostos mais toxicologicamente significativos são o óxido nítrico (NO) e o dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), que em conjunto são designados por NO<sub>x</sub>. Outros gases pertencem ao grupo dos óxidos de azoto como o monóxido

de nitrogénio (ou óxido nitroso,  $N_2O$ ) e o pentóxido de nitrogénio ( $NO_5$ ). Entre estes, o  $NO_2$  destaca-se pelo seu poder de deterioração e por ser usado como indicador para o grupo de óxidos de azoto (DEE, Australian Government, 2019). O  $NO_2$  é emitido para o ar principalmente pela queima de combustíveis fósseis. O poluente em questão forma-se a partir de emissões de automóveis, indústrias de combustão e equipamentos off-road. Além disso, O dióxido de azoto é produzido para a fabricação de ácido nítrico, o qual é usado na fabricação de fertilizantes, enquanto parte é usada na produção de explosivos para usos militares e de mineração. Altas concentrações deste poluente atmosférico podem ser encontradas especialmente perto de estradas movimentadas ou de tráfego intenso (como nas zonas industriais) e em locais fechados onde aquecedores a gás são utilizados.

O dióxido de azoto é um poluente gasoso que causa a irritação do trato respiratório, quando inalado, e tem uma variedade de efeitos adversos sobre o sistema respiratório, como maior suscetibilidade a infecções pulmonares em pessoas com asma, maior suscetibilidade a asma desencadeada pelo pólen, piora dos sintomas da asma - ataques de asma mais frequentes e inflamação das vias aéreas mesmo em pessoas saudáveis (*Environmental Health*, NSW Government, 2019).

Os  $NO_x$  podem penetrar no organismo humano através da inalação ou absorção pela pele. Pessoas que vivem perto de fontes de combustão, como indústrias de queima de carvão ou áreas de uso intenso de veículos a motor, ou vivem em residências que queimam muita madeira (biomassa) ou usam aquecedores a querosene ou a gás, podem ser expostas a níveis mais altos de óxidos de azoto. Ademais, os  $NO_x$  podem interagir com outras interfaces ambientais, como a água, o oxigénio e outros produtos químicos na atmosfera para formar chuva ácida.

Os óxidos azotados  $NO$  e  $NO_2$ , além de integrarem a poluição por partículas (PM), são, ainda, gases precursores do ozono troposférico, possuindo igualmente uma estreita relação com a destruição do mesmo. Na troposfera, na ausência de outros precursores como os compostos orgânicos voláteis, estabelece-se entre esta tríade um equilíbrio fotoquímico (figura 13), conduzindo a uma produção sem relativamente baixa de  $O_3$  (Atkinson, 2000).



**Figura 13** – Ciclo básico do NO<sub>x</sub>, ilustrando o papel isolado do NO e do NO<sub>2</sub> na formação de O<sub>3</sub> (Atkinson, 2000).

Os óxidos de azoto reagem rapidamente na atmosfera, reagindo com outras substâncias encontradas no ar, levando à formação de ozono, na presença de luz solar, como já referido anteriormente, assim como de ácido nítrico, que é um dos principais constituintes da chuva ácida e de material particulado na forma de nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) (DEE, *Australian Government*, 2019). Estas transformações químicas e fotoquímicas estão resumidamente ilustradas na figura 14.

As concentrações nas áreas urbanas são geralmente muito mais altas e variam com a distância da fonte emissora. A concentração de NO<sub>2</sub> é uma função complexa da situação meteorológica, da taxa de emissão de NO<sub>x</sub>, da oxidação de NO a NO<sub>2</sub> e da taxa de oxidação do NO<sub>2</sub> a outras espécies. A dispersão, deposição e transformação química reduzem a concentração dos óxidos de azoto com a distância da fonte emissora (Comissão Europeia (CE), 1997)

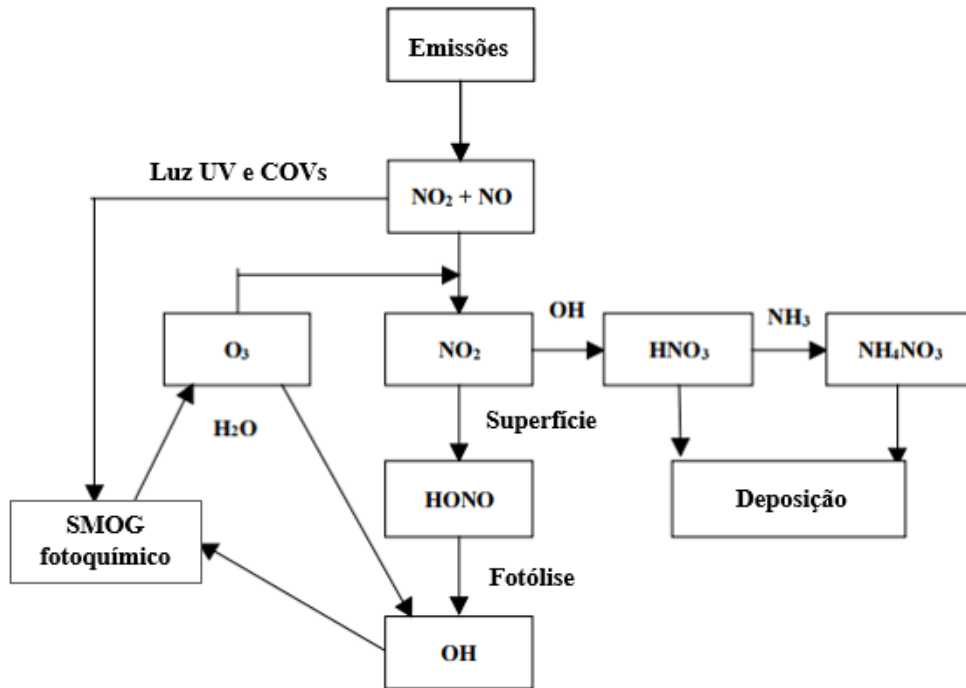


Figura 14 - Ciclo dos compostos azotados em meio urbano (Adaptado de Comissão Europeia (CE), 1997).

**Ozono troposférico ( $O_3$ ):** o ozono,  $O_3$ , é composto por três átomos de oxigênio. Dois átomos de oxigênio juntos formam a molécula básica de oxigênio  $O_2$ . O terceiro átomo adicional torna a molécula gasosa (o ozono) instável e altamente reativo. O ozono é encontrado em duas áreas da atmosfera da Terra: na atmosfera superior (estratosférico, em maiores quantidades entre os 25 e os 30 km da superfície) e no nível do solo (troposférico). Na atmosfera superior protege-nos através da sua capacidade de filtração da radiação ultravioleta, fortemente energética, tornando possível a existência humana no planeta. Por outro lado, o ozono ao nível do solo é prejudicial à nossa saúde. Na camada mais baixa da atmosfera torna-se um poluente secundário, uma vez que a sua formação ocorre quando os seus poluentes precursores, tais como os óxidos de azoto ( $NO_x$ ) e os compostos orgânicos voláteis (COVs), reagem sob a ação da luz solar (*Environmental Health*, NSW Government, 2019), como se ilustra na figura 15.



dos poluentes, aumentando a probabilidade de eles reagirem entre si. Entende-se usualmente por episódio de ozono um período de cerca de algumas horas até alguns dias, caracterizado por elevadas concentrações de ozono e, conseqüentemente, por ultrapassagens dos limiares definidos na legislação. Estes episódios ocorrem sob condições meteorológicas específicas de alta pressão atmosférica, elevada incidência da radiação solar, muito calor e estagnação da circulação atmosférica, dificultando a dispersão dos precursores de ozono emitidos para a atmosfera. Em contrapartida, perto de fontes de emissão de monóxido de azoto (NO), como o tráfego automóvel, o ozono reage com esse poluente e a sua concentração no ar ambiente pode diminuir, pelo que é frequente a sua concentração ser mais baixa nos centros urbanos do que nas áreas suburbanas e rurais adjacentes (APA, 2011).

Devido ao facto de o ozono poder percorrer longas distâncias, além do transporte natural dos seus precursores, este poluente pode acumular-se em regiões consideravelmente afastadas das fontes emissoras dos poluentes originais, atingindo elevadas concentrações. O ozono troposférico pode ser prejudicial à saúde humana e ao ambiente, mesmo em concentrações baixas.

O O<sub>3</sub> também é considerado um dos principais poluentes atmosféricos por ser um poluente representativo do nível de qualidade do ar ambiente, sendo um componente essencial para o cálculo de índices internacionais de qualidade do ar, como o “Accumulated Ozone exposure over a Threshold” (AOTs), “Number of Exceedances above a Threshold” (NETs) e “Índice de Qualidade do Ar” (IQAr).

O ozono, quando inalado, possui efeitos a nível do sistema respiratório, provocando inflamação das vias respiratórias, que se torna aguda para níveis elevados de concentração, causando tosse, irritação da garganta e desconforto na respiração. Existem indícios de que o ozono pode reduzir a resistência às doenças respiratórias (como a pneumonia), lesar os tecidos dos pulmões e agravar doenças pulmonares crónicas (como a asma e a bronquite). A severidade destes efeitos aumenta de acordo com a concentração de ozono no ar, com o tempo de exposição ao ar contaminado e a quantidade inalada (APA, 2011).

A presença/abundância do ozono na troposfera é explicada com base em quatro processos fundamentais, representados na figura 16: as intrusões estratosféricas, ou seja, a transferência vertical de ozono da estratosfera para a troposfera, fluindo da camada de maior concentração para a de menor (Fowler, et al., 2008); a produção local de ozono a partir de reações fotoquímicas que ocorrem na troposfera, a qual, portanto, é dependente das emissões provenientes de fontes emissoras (Calderon et al., 2008); a destruição química local, envolvendo a fotólise do ozono ou a sua destruição fotoquímica; e o transporte do ozono da

atmosfera para a superfície terrestre com a subsequente remoção, pelo denominado processo de deposição seca (Cape, 2008).

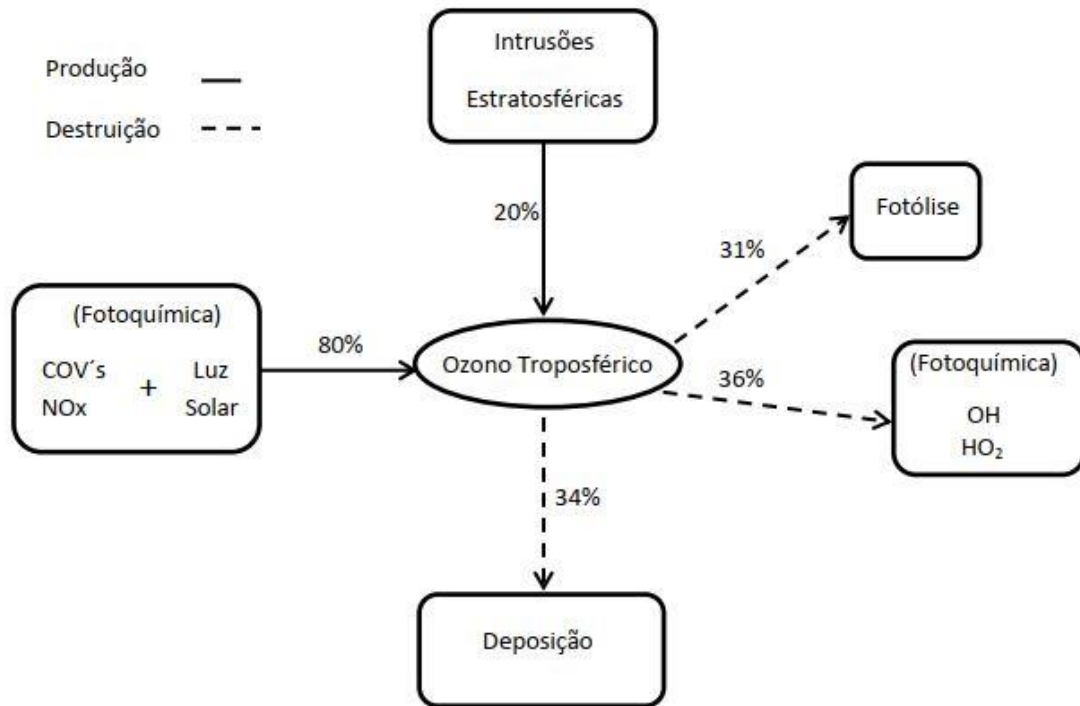


Figura 16 - Abundância do ozônio na troposfera. (Adaptado Feliciano, 2008)

O processo de formação fotoquímica do ozônio pode ser visto como um ciclo (figura 17) e ocorre quando o oxigênio molecular ( $O_2$ ) presente na atmosfera reage com oxigênio atômico, resultante da reação de fotólise do dióxido de azoto. Os átomos de oxigênio, que ocorre quando as moléculas deste constituinte atmosférico são irradiadas com luz. O NO formado ainda pode voltar a reagir com o ozônio ou com radicais resultantes da oxidação dos COVs (OH,  $RO_2$ ) para regenerar  $NO_2$  (Cape, 2008).

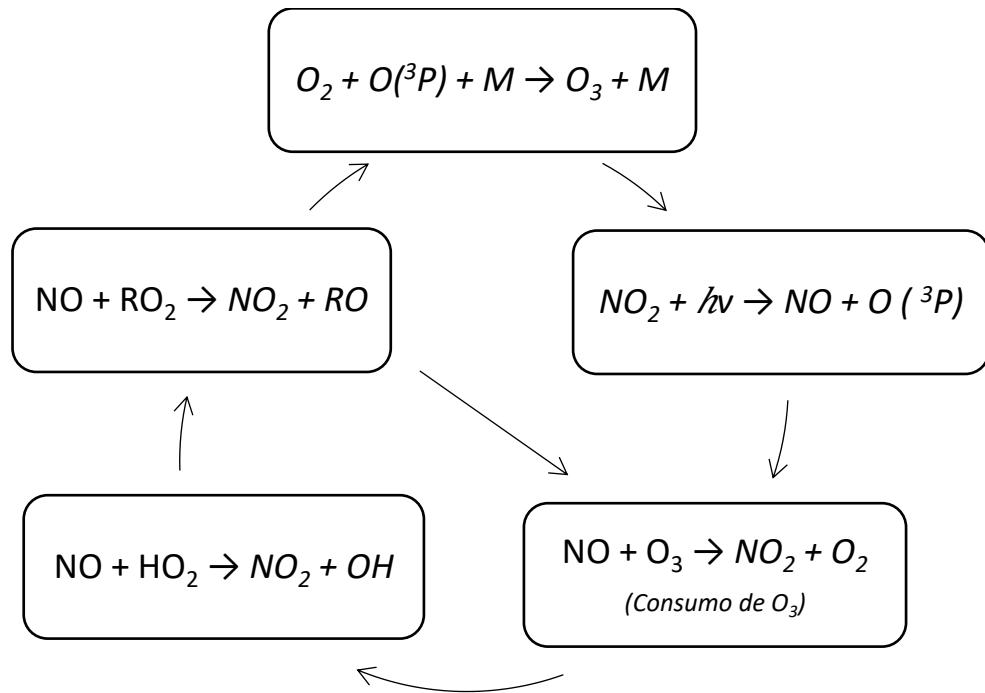


Figura 17 - Formação ozono troposférico (Adaptado Afonso, 2014).

Outro fator determinante para o entendimento da dinâmica de um poluente atmosférico é a dispersão do poluente no ar. O padrão geral de dispersão de um poluente atmosférico envolve características desde a sua formação e emissão, o comportamento do poluente na atmosfera (padrões de dispersão, alcance de dispersão, reações físico-químicas atmosféricas, deposição e depuração) e efeitos do ambiente (Jimenez et al., 2006).

O tipo de poluente, assim como, conseqüentemente, o seu comportamento, nocividade e abrasividade possuem total dependência com o tipo de atividade ou processo produtivo que o originou. No entanto, para que se possa intervir de forma assertiva, deve-se analisar não apenas a atividade poluidora, mas principalmente o processo produtivo que originará o poluente atmosférico (início da cadeia). Ao conhecer o processo formador do poluente é possível atuar na raiz do problema, ajustando tal processo, a fim de reduzir ou até evitar a emissão do(s) poluente(s) atmosférico(s).

Numa base global, os principais processos de emissão incluem combustão residencial, comercial e industrial de carvão, combustíveis fósseis e substâncias sulfurosas para aquecimento e geração de energia, práticas agrícolas, queima residencial de biomassa (madeira, esterco e turfa) e queima de combustíveis fósseis por motores de combustão pistão (automóveis), entre outros. No entanto, as contribuições dessas atividades para a exposição humana e os encargos com a saúde variam de acordo com a região, país e até mesmo entre localidades de uma mesma cidade. Portanto, tomar medidas para reduzir as emissões de

poluentes atmosférico significa também reduzir a carga de doenças causadas pela poluição do ar (Health Effect Institute, State of Global Air, 2019).

Na Europa, o processo de combustão industrial completa e incompleta para produção de energia e fabrico, os motores de combustão interna à base de combustíveis fósseis, principalmente do ciclo diesel, e a produção/utilização de químicos, constituem as principais atividades contribuintes para a emissão de poluentes atmosféricos (aproximadamente 80% das emissões) (EEA, 2018). Essas atividades são as principais fontes de produção e emissão dos mais importantes poluentes atmosféricos ( $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ , COVs e  $O_3$  troposférico). Quanto ao  $O_3$  troposférico, nota-se uma dependência, por se tratar de um poluente atmosférico indireto bastante reativo, ou seja, o poluente é formado na própria atmosfera, especificamente na troposfera (camada mais superficial), a partir da reação entre os gases percussores ( $NO_x$  e COVs, principalmente) e da incidência da radiação solar. Isso implica no facto de que se os níveis dos gases percussores estiverem altos, e houver a incidência solar no ambiente, conseqüentemente os níveis de  $O_3$  também serão elevados. Portanto, os níveis de ozono troposférico são normalmente mais altos durante as tardes dos meses de verão, quando a influência da luz solar direta é maior. Esses níveis mais altos ocorrem durante o que é conhecido como "estação do ozono", que inclui pelo menos os meses de primavera e verão, mas cujo período varia de acordo com a localização geográfica, concentração dos gases percussores e com a incidência da luz solar (U.S. EPA, 2003). Em geral, o clima quente e seco é mais propício à formação do  $O_3$  do que o clima frio e húmido. O vento também possui grande influência e pode afetar a localização e a concentração da poluição por ozono. As emissões de  $NO_x$  e COV podem viajar centenas de quilômetros em correntes de ar, formando o ozono longe das fontes de emissão originais. O ozono também pode viajar longas distâncias, afetando áreas que estão muito a favor do vento. Os ventos fortes tendem a dispersar poluentes e podem diluir as concentrações de  $O_3$ . No entanto, condições estagnadas ou ventos fracos permitem que os níveis de poluição aumentem e se tornem mais concentrados (U.S. EPA, 2017).

Nesse contexto, destaca-se, portanto, quatro principais fatores que contribuem para a existência e formação do ozono troposférico, são esses as emissões e reações fotoquímicas, o transporte convectivo e advectivo (relacionados com padrões climáticos regionais e diferenças de pressão e temperatura na baixa e alta troposfera), e a intrusão estratosfera-troposfera, "IET", a qual relaciona a permuta do ozono estratosférico contido na camada de ozono, que funciona como um bloqueador de raios ultravioleta possibilitando a existência humana, para o ozono troposférico onde o ozono é considerado um forte poluente atmosférico com efeitos adversos severos à saúde humana e ao ambiente (Jiménez *et al.*, 2006). No verão, a vida fotoquímica do

O<sub>3</sub> na baixa troposfera mais baixa é da ordem dos dias, o transporte é menos eficiente e o IET tem um mínimo no verão (Lelieveld e Dentener, 2000). Entretanto, este fenômeno possui uma pequena contribuição para a formação do O<sub>3</sub>, na ordem de 2 a 3%. Esse percentual aumenta para 6% na troposfera média. Resultados de modelagens indicam que o O<sub>3</sub> observado na troposfera superior é mais fortemente associado ao TET (18%), enquanto a contribuição fotoquímica diminui com a altitude, onde as temperaturas são mais baixas (Jiménez *et al.*, 2006).

A geografia e também possuem grande influência na concentração e na dispersão da poluição do ar. Em cidades ou regiões litorais, por exemplo, a proximidade da cidade ao oceano pode prender ou dispersar os poluentes atmosféricos. No verão, o ar fresco da noite escorre das montanhas em direção ao mar, captando a poluição de veículos, indústrias e residências. A brisa do mar pela manhã empurra-o de volta para as áreas urbanas, onde recolhe mais poluição e cria poluição. Esse padrão climático pode ser repetido por dias seguidos, até que agentes naturais, como chuvas, ventos fortes ou ação da vegetação, comecem um processo de depuração da poluição (NSW EPA, 2019).

A variação do ozono no espaço possui duas componentes direcionais principais, nomeadamente as componentes: altitudinal e superficial (Gangoiti *et al.*). A componente altitudinal refere-se tanto a transferência vertical dos poluentes entre as camadas da atmosfera quanto a troca de ar natural entre a troposfera e a estratosfera. Já a componente superficial refere-se ao transporte ou convecção horizontal dos poluentes ao nível da camada limite da superfície. Essa, portanto, permite a dispersão do ozono a longas distâncias, podendo afetar regiões mais afastadas do local de formação do poluente, resultando na sobreposição e na acumulação de plumas poluidoras e no conseqüente aumento dos níveis do poluente na região (Brankov *et al.*, 1998).

Os modelos de dispersão, portanto, são mecanismos que fornecem a capacidade de simular matematicamente as condições atmosféricas e o comportamento dos poluentes no ar. Eles são usados para calcular conjuntos espaciais e temporais de concentrações e deposição de partículas, devido a emissões de diversas fontes. Podem ser usados para determinar a zona afetada ao redor de um emissor produzindo resultados que podem ser comparados contra critérios de avaliação de impactos ambientais. Os modelos de dispersão podem fornecer estimativas de concentração ou deposição em uma grade quase ilimitada de locais, especificados pelo utilizador, e podem ser usados para avaliar cenários de emissão existentes e previstos. Nesta capacidade, a modelação da dispersão do ar é uma ferramenta útil na avaliação de impactos na qualidade do ar associados a fontes de emissão existentes e propostas. Os

resultados da análise de modelação da dispersão podem ser usados para desenvolver estratégias de controle que devem garantir a conformidade com os critérios de avaliação. Também podem ser usados para estimar os impactos cumulativos de várias indústrias localizadas próximas umas das outras. Os modelos de dispersão são amplamente utilizados pelos órgãos ambientais reguladores na Austrália, Nova Zelândia, Estados Unidos, Reino Unido e Europa, e a indústria entende bem suas limitações. Os resultados foram provados, através de numerosos estudos de avaliação de modelos, como suficientemente assertivo para calcular os limites de concentração para as emissões de fontes pontuais (NSW EPA, 2017). Existem, portanto, alguns modelos de dispersão aprovados pelos órgãos ambientais reguladores e confiáveis, como o AUSPLUME, CALPUFF, TAPM, ECHAM5, MESSy e CMAQ, utilizados na obtenção e tratamento de dados, quando não é possível os obter de forma efetiva ou empírica.

Parâmetros como alcance de dispersão, padrões de espalhamento temporal e espacial, tipo e tempo de deposição, tempo de depuração, assim como o comportamento espaço temporal de um poluente atmosférico, estão completamente relacionados com a natureza do poluente. Isto é da sua forma, peso e geometria molecular, das características dos átomos ou moléculas que o compõem, da reatividade do composto, etc.

## 2.5 ENQUADRAMENTO LEGAL

Com a finalidade de tentar garantir a proteção e preservação do ambiente e da saúde social, além do estabelecimento de um controlo das emissões e dos níveis máximos de poluentes na atmosfera, diversos parâmetros legais foram estabelecidos tanto a nível regional como nacional e internacional. Esses parâmetros são divulgados em Decretos-Leis, Portarias, Diretivas, Tratados, etc. Tais parâmetros devem ser cumpridos, sob pena de haver direito à emissão de multas, cassações de licenças, embargamento de atividades e outras punições aplicáveis de acordo com o não cumprimento do estabelecido.

A Agência Europeia de Ambiente, AEA, propõe, ainda, um modelo conceptual, denominado DPSIR, cuja finalidade é analisar problemas ambientais. Este modelo considera que as Atividades Humanas (D - "Driving forces"), nomeadamente a indústria e os transportes, produzem Pressões (P - "Pressures") no ambiente, tais como emissões de poluentes, as quais vão degradar o Estado do Ambiente (S - "State of the environment"), que por sua vez poderá originar Impactes (I - "Impacts on the environment") na saúde humana e nos ecossistemas, levando a que a sociedade emita Respostas (R - "Responses") através de medidas políticas, tais

como normas legais, taxas e produção de informação, as quais podem ser direcionadas a qualquer compartimento do sistema (figura 18)

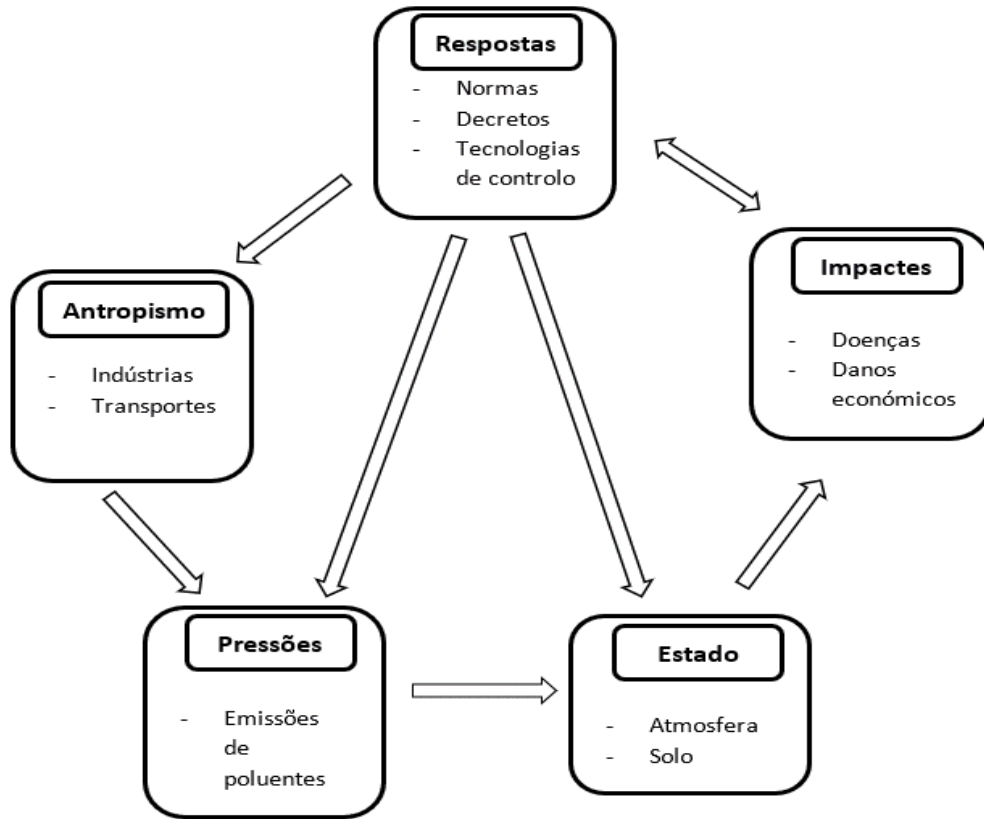
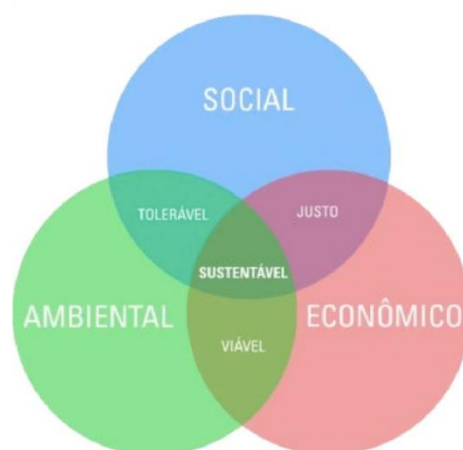


Figura 18 - Esquema conceptual da abordagem *DPSIR*.

O estabelecimento de limites e parâmetros de controlo das emissões atmosféricas é essencial e vital para a preservação do ambiente, manutenção dos ecossistemas e da vida humana. No entanto, muitas vezes os órgãos reguladores ambientais responsáveis por esses estabelecimentos deparam-se com uma dualidade de interesses. Isso decorre do facto de que quanto mais restritivos forem os parâmetros de concentração de poluentes e os limites de emissão atmosféricos, melhor será a saúde do ambiente e da população, o que conduzirá a uma melhor qualidade de vida, redução de mortes prematuras, decorrentes da poluição, e um aumento da esperança média de vida geral da população. Em contrapartida, com diplomas legais e diretivas de emissão mais restritivas, a atividade industrial produtiva e construtiva também sofrerá uma redução significativa, devido aos custos associados com a adequação de processos e equipamentos e com a adoção de possíveis tecnologias de tratamentos de efluentes para o cumprimento dos limites de emissão estabelecidos. Essa redução das atividades produtivas acarretará, certamente, um impacte na economia e no desenvolvimento regional e/ou

nacional, o que, em muitas situações, é visto mais como um prejuízo do que um benefício. Tem-se, portanto, um confronto de interesses entre a valorização da vida e da saúde social e ambiental com o fortalecimento da economia e do desenvolvimento económico e tecnológico. Nessa perspectiva, surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável, que tem como premissa a equivalorização das três principais vertentes do desenvolvimento: social, ambiental e económico (figura 19).



**Figura 19 - Pilares do desenvolvimento sustentável.**

São estabelecidos, portanto, limites ou limiares de proteção para cada poluente atmosférico de acordo com as respectivas características e periculosidade do contaminante analisado. Estes limites, portanto, podem ser expressos em termos de concentração do poluente e/ou tempo máximo de exposição aceitável. Muitas vezes esses limites também estão associados a periodicidade das medições da concentração (horário, diário, mensal, anual). No que se refere a poluição atmosférica, os parâmetros são baseados em poluentes-chave, representativos da qualidade do ar, os quais normalmente incluem  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ,  $NO_x$ , CO ou COVs,  $SO_x$  e  $O_3$ .

Neste contexto, a legislação relativa a esta temática pode ser subdividida em dois principais temas correlacionados: medidas de controlo para as emissões atmosféricas e parâmetros de qualidade do ar, relacionados com as concentrações dos poluentes e tempo de exposição (quadro 1).

Quadro 1 - Legislações portuguesas referentes a emissões atmosféricas e qualidade do ar.

EMISSÕES ATMOSFÉRICAS		QUALIDADE DO AR	
Diretiva 2010/75/UE, de 24 de novembro	Emissões Industriais	Diretiva 2008/50/CE de 21 de Maio	Qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa
Decreto-Lei 127/2013, de 30 de agosto	Emissões Industriais (Transposição interna)	Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro	Estabelece o regime da avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente (Transposição interna)
Diretiva (UE) 2015/2193, de 25 de novembro de 2015	Emissões de poluentes provenientes da combustão	Decreto-Lei n.º 43/2015, de 27 de março	Objetivos de qualidade do ar tendo em conta as normas, as orientações e os programas da OMS
Decreto-Lei n.º 39/2018, de 11 de junho	Prevenção e controlo das emissões de poluentes e regime de licenciamento para o ar (Transposição interna)	Diretiva (UE) 2015/1480 da Comissão, de 28 de agosto de 2015	Validação dos dados e localização dos pontos de amostragem para a avaliação da qualidade do ar ambiente
Decreto-Lei n.º 84/2018, de 23 de outubro	Fixa os compromissos nacionais de redução das emissões de certos poluentes atmosféricos (Transposição Interna)	Decreto-Lei n.º 47/2017, de 10 de maio	Regime de avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente (Transposição interna)

No que se refere à legislação a ser cumprida acerca da qualidade do ar, Portugal está sujeito a diretivas estabelecidas por órgãos reconhecidos e especializados (e.g. ONU), pela União Europeia, pela *World Health Organization*, pela Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiras a Longa Distância e por Decretos-Leis e diplomas legais nacionais. De forma geral, para a gestão da qualidade do ar em Portugal, tem-se dois instrumentos fundamentais: o primeiro é voltado para a prevenção e controlo das emissões, portanto, foca-se nas fontes de poluição atmosférica e a base para esta questão é o Decreto-Lei n.º 78/2004 de 3 de abril, revogado pelo Decreto-Lei n.º 39/2018, de 11 de junho, o qual estabelece o regime da prevenção e controlo das emissões de poluentes para a atmosfera, fixando estratégias e instrumentos apropriados à garantia da proteção do ar, como os valores limite de emissão dos poluentes, tempo de exposição e o regime de monitorização das emissões (quadro 2). O segundo instrumento está focado na gestão da qualidade do ar (Decreto-Lei n.º 47/2017, de 10 de maio, o qual revoga o Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de setembro), o qual fixa indicadores, objetivos e medidas em prol da qualidade do ar ambiente tendo em conta as normas, orientações e programas da Organização Mundial da Saúde, destinados a mitigar as emissões de poluentes atmosféricos e seus malefícios.

Quadro 2 - Valores limite de qualidade do ar (Adaptado DRE, 2019).

Poluente	Valores Limite	Intervalo de Tempo	Parâmetro matemático
CO	10 mg/m <sup>3</sup>	8-horas	Máximo das médias octo-horárias
Pb	0.5 µg/m <sup>3</sup>	Ano civil	Média aritmética
NO <sub>2</sub>	200 µg/m <sup>3</sup>	1-Hora	Média aritmética
	40 µg/m <sup>3</sup>	Ano civil	Média aritmética
PM <sub>10</sub>	40 µg/m <sup>3</sup>	Ano civil	Média aritmética
	50 µg/m <sup>3</sup>	24-horas	Média aritmética
PM <sub>2.5</sub>	25 µg/m <sup>3</sup> (1ª fase)	Ano civil	Média aritmética
	20 µg/m <sup>3</sup> (2ª fase)	Ano civil	Média aritmética
O <sub>3</sub>	120 µg/m <sup>3</sup> (valor alvo – protecção saúde humana)	8-horas	Máximo das médias octo-horárias
	18000 µg/m <sup>3</sup> .h(valor alvo - protecção vegetação)	5 anos (3 meses por ano, 12 horas por dia)	AOT 40: calculado com base nos valores médios horários
SO <sub>2</sub>	350 µg/m <sup>3</sup>	1-Hora	Média aritmética
	125 µg/m <sup>3</sup>	24-horas	Média aritmética

Existem, ainda, diversos índices de qualidade do ar, relativos ao ozono, cujo objetivo geral se baseia em representar a situação da atmosfera em detrimento dos potenciais efeitos negativos causados na saúde dos seres vivos (Thom and Ott, 1976; Bortnick et al., 2002; Murena, 2004). De forma resumida, os índices de qualidade do ar são indicadores numéricos do estado da atmosfera baseados nas concentrações dos poluentes atmosféricos presentes no ar, sendo assim possível classificar o potencial degradador do ar da região e abrindo precedentes para tomadas de decisões mais efetivas acerca da temática de qualidade do ar. Portanto, a União Europeia definiu um indicador para a proteção vegetal, o AOT<sub>40</sub> (*Accumulated Exposure over Threshold of 40 ppb*), o qual estabelece uma dose máxima do ozono a que os ecossistemas (ou as populações) podem estar expostos, sem sofrerem quaisquer danos, especificamente em termos de exposição cumulativa acima de um limiar de concentração de ozono de 40 ppb. Este índice é designado para estabelecer um parâmetro sobre a qualidade do ambiente relativamente à vegetação e à floresta; O AOT<sub>60</sub> (*Accumulated Exposure over the Threshold of 60 ppb*) e o NET<sub>60</sub> (*Number of Exposure days over the Threshold of 60 ppb*) estão relacionados com os prejuízos na saúde humana, de acordo com a concentração do poluente atmosférico O<sub>3</sub> e com o tempo de exposição de um ser humano à este poluente. O AOT<sub>60</sub> é índice anual baseado em valores máximos diários das médias octo-horárias da concentração de ozono acima de 60 ppb, apresentando um valor limite absoluto o qual não deve ser ultrapassado. Já o NET<sub>60</sub> está relacionado com o número de dias em que esses valores máximos diários das médias octo-horárias da concentração de ozono excedem os 60 ppb. A meta estabelecida pela União

Europeia para 2010 foi de um número de dias inferior a 25 por ano, e a longo prazo, estabeleceu 0 dias, ou seja, o valor máximo octo-horário não deve nunca ultrapassar os 60 ppb (Jornal Oficial da União Europeia, Directiva/2008/050/CE/CAFÉ/21Maio, 2008). O AOT40 e o NET60 já constam da legislação nacional e os valores alvo e os objetivos de longo prazo estabelecidos estão apresentados no quadro 3 e quadro 4.

**Quadro 3 - Valores alvo para AOT40 e NET60 (Decreto-Lei 102/2010).**

Objectivo	Periodo de referência	Valor alvo	Data limite para a observância do valor alvo (*)
Protecção da saúde humana . . .	Valor máximo diário das médias octo-horárias, calculadas por períodos consecutivos de oito horas (2).	120 µg/m <sup>3</sup> , a não exceder mais de 25 dias, em média, por ano civil, num período de três anos (2).	1-1-2010
Protecção da vegetação . . . . .	De Maio a Julho . . . . .	AOT40 (calculada com base nos valores horários). 18 000 µg/m <sup>3</sup> .h em média, num período de cinco anos (3).	1-1-2010

**Quadro 4 - Objetivos de longo prazo para AOT40 e NET60 (Decreto-Lei 102/2010).**

Objectivo	Periodo de referência	Objectivo de longo prazo	Data limite para a observância do objectivo de longo prazo
Protecção da saúde humana . . . . .	Valor máximo diário das médias octo-horárias, calculadas por períodos consecutivos de oito horas, num ano civil.	120 µg/m <sup>3</sup> . . . . .	Não definida.
Protecção da vegetação . . . . .	De Maio a Julho . . . . .	AOT40 (calculado com base nos valores horários). 6000 µg/m <sup>3</sup> .h . . . . .	Não definida.

Ademais, leva-se bastante em consideração o que é definido e estabelecido pela Environmental Protection Agency, EPA, agência norte americana de protecção ambiental de grande relevância e impacto nas decisões e diretivas acerca do ambiente. Esta estabelece, portanto, padrões e limites de emissões de poluentes atmosféricos chave, considerados danosos para o ambiente e/ou a saúde humana (NAAQS) e que servem de parâmetro para a classificação da qualidade do ar (quadro 5).

Quadro 5 - Limite de exposição a poluentes atmosféricos (*Adaptado EPA, 2019*).

Poluente		Primário/secundário	Tempo de exposição	Concentração	Recomendação
Monóxido de Carbono (CO)		Primário	8 horas	9 ppm	Não ultrapassar 1vez/ano
			1 hora	35 ppm	
Chumbo (Pb)		Primário e secundário	Média trimestral	0.15 µg/m <sup>3</sup>	Não ultrapassar
Dióxido de azoto (NO <sub>2</sub> )		Primário	1 hora	100 ppb	98% do máximo horário/3anos
		Primário e secundário	1 ano	53 ppb	média anual
Ozono (O <sub>3</sub> )		Primário e secundário	8 horas	0.070 ppm	4º maior diário/ 3 anos (octo-horário)
Material particulado (PM)	PM <sub>2,5</sub>	Primário	1 ano	12 µg/m <sup>3</sup>	Média anual/3anos
		Secundário	1 ano	15 µg/m <sup>3</sup>	Média anual/3anos
		Primário e secundário	24 horas	35 µg/m <sup>3</sup>	98% /3anos
	PM <sub>10</sub>	Primário e secundário	24 horas	150 µg/m <sup>3</sup>	Não ultrapassar 1vez/ano
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )		Primário	1 hora	75 ppb	99% do máximo horário/ 3anos
		Secundário	3 horas	0.5 ppm	Não ultrapassar 1vez/ano

### 3. DESCRICÃO DO ESTUDO DE CASO

Neste capítulo, procede-se à caracterização física e climática da unidade industrial selecionada para o estudo de caso, a Zona Industrial de Mirandela, a apresentação da metodologia de monitorização dos poluentes atmosféricos, uma breve descrição dos equipamentos utilizados e do processamento de dados das concentrações do ozono e seus precursores ( $\text{NO}_x$  e CO). Adicionalmente, ainda se faz uma breve descrição das atividades produtivas presentes na zona, sendo identificadas as principais fontes de emissões atmosféricas da área de estudo.

#### 3.1.LOCAL DE ESTUDO - ZONA INDUSTRIAL DE MIRANDELA

##### 3.1.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

O estudo em questão teve como local de análise a Zona Industrial de Mirandela, sita na extremidade nordeste da cidade de Mirandela, que por sua vez se localiza no nordeste de Portugal (figura 20).

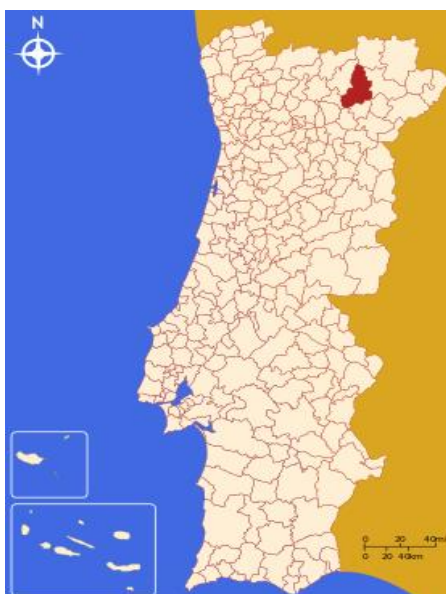


Figura 20 - Localização geográfica de Mirandela.

Mirandela é uma cidade portuguesa do distrito de Bragança, situada na Região Nordeste, sub-região de Terras de Trás-os-Montes, situada nas margens do Rio Tua, com 11.852 habitantes no seu perímetro urbano. É sede de um município com 658,96 km<sup>2</sup> de área e 23.850 habitantes (INE, 2011), subdividido em 30 freguesias (figura 21). O município é limitado a

norte pelo município de Vinhais, a leste por Macedo de Cavaleiros, a sudeste por Alfândega da Fé, a sul por Vila Flor, a sudoeste por Carrazeda de Ansiães e por Murça e a oeste por Valpaços. A cidade de Mirandela localiza-se no Vale do Rio Tua, numa zona aplanada de solos muito férteis onde se cultivam oliveiras. À sua volta, encontram-se muitos montes e, por essas razões, em Mirandela verifica-se um microclima caracterizado por Verões abafados e quentes, que lhe dão a alcunha de Terra Quente Transmontana. A cidade encontra-se a uma altitude de 210 metros a 280 metros (Câmara Municipal de Mirandela, 2019). A cidade possui grande dependência da agricultura como fonte de renda.

Mapa de Freguesias



Figura 21 - Mapa de freguesias de Mirandela.

A Zona Industrial de Mirandela (ZIM), portanto, situa-se na zona nordeste da cidade Mirandela, entre as regiões do Vale do Madeiro e Vila Nova das Patas, a cerca de 2,5 km do centro. A zona possui aproximadamente 3.200 m de perímetro e 0,44 km<sup>2</sup> de área (figura 22). A ZIM foi criada em 2003 com o objetivo de atrair fábricas, indústrias e empresas de grande porte para contribuir com o desenvolvimento económico local. Por definição de lei (e de acordo com o Plano Diretor Municipal), a zona industrial deve ser planeada de acordo com a distribuição e crescimento urbano e rural da cidade, de forma que o seu funcionamento cause os mínimos impactes negativos para a cidade. Estes impactes, portanto, podem ser percebidos como impactes ambientais, os quais se referem a danos causados no ambiente, devido a instalação, operação e manutenção da zona (poluição e degradação do ambiente) e impactes

Sociais, referentes, por exemplo, a geração de empregos e oportunidades (impacte positivo) e redução da qualidade de vida devido ao stress e poluição (impacte negativo).



Figura 22 – Localização geográfica da Zona Industrial de Mirandela (Google Earth).

A ZIM conta, hoje, com cerca de 70 empresas e instituições dos mais diversos setores de atividades distribuídos em 97 lotes. Entre eles pode enfatizar-se o setor automobilístico, o qual engloba empresas relacionada com a venda de peças, reparação de automóveis, oficinas mecânicas e comércio de viaturas. A Zona é rodeada por plantações de oliveiras e gramíneas, e por vias de tráfego que dão acesso a cidade de Mirandela. A pavimentação da zona não se encontra em boas condições, as ruas são esburacadas e na parte central são bem visíveis os sinais de degradação, devido ao fluxo intenso de automóveis (Alves, 2018).

A ZIM é dividida em ruas (A, B, C, D, E, F, G) e cada empresa é identificada em placas localizadas nos cruzamentos (figura 23).



Figura 23 - Organização estrutural da ZIM (Adaptado CM-Mirandela, 2016).

### 3.1.2. CARACTERIZAÇÃO CLIMÁTICA

O clima da zona industrial não se diferencia muito do clima da cidade de Mirandela, devido ao facto de apresentarem uma proximidade espacial e um perfil geográfico bastante semelhantes. Segundo o Instituto meteorológico “*Weather Spark, 2019*”, Mirandela possui um verão curto, quente, seco e de céu quase sem nuvens; o inverno é fresco, com precipitação e de céu parcialmente encoberto. Ao longo do ano, em geral, a temperatura varia de 4 °C a 32 °C e raramente é inferior a -1 °C ou superior a 37 °C. A estação quente (verão) permanece por quase 3 meses, de 20 de junho a 12 de setembro, com temperatura máxima média diária acima de 28 °C. O dia mais quente do ano é 29 de julho, cuja temperatura máxima média é de 32 °C. A estação fresca (inverno) permanece por 3,5 meses, de 14 de novembro a 29 de fevereiro, com temperatura máxima diária em média abaixo de 15 °C. O dia mais frio do ano é 15 de janeiro, com média de 4 °C para a temperatura mínima e 11 °C para a máxima. A figura 24 ilustra a variação mensal da temperatura em Mirandela, tendo como base uma análise estatística de relatórios horários históricos e reconstruções de modelo de 1 de janeiro de 1980 a 31 de dezembro de 2016.

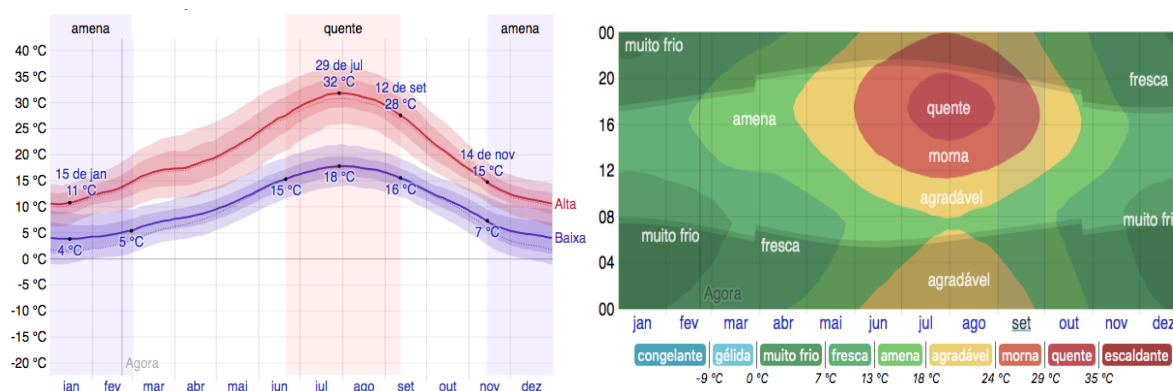


Figura 24 - Variação da temperatura em Mirandela (*Weather Spark, 2019*).

Quanto às nuvens, a percentagem média de céu encoberto por nuvens sofre significativa variação sazonal ao longo do ano (figura 25). A época menos encoberta do ano em Mirandela começa por volta de 5 de junho e dura 3 meses e meio, terminando em torno de 18 de setembro. A época mais encoberta do ano começa por volta de 18 de setembro e dura aproximadamente 8 meses e meio, terminando em torno de 5 de junho.

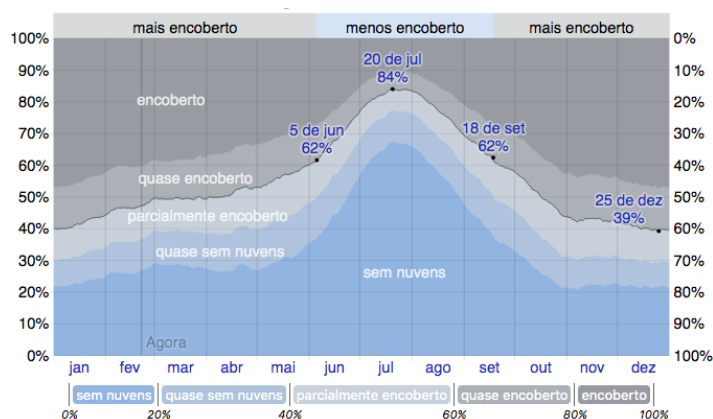


Figura 25 - Média da nebulosidade em Mirandela (Weather Spark, 2019).

Para precipitação, tem-se nomeadamente as chuvas e as neves. A estação de maior precipitação dura 8 meses, de 24 de setembro a 27 de maio, com probabilidade acima de 20% de que um determinado dia tenha precipitação. A estação seca, em contrapartida, dura 4 meses, de 27 de maio a 24 de setembro e a probabilidade mínima de um dia com precipitação é de 5% nesse período. O tipo de precipitação predominante é expressivamente a chuva (figura 26), onde o período chuvoso do ano dura 11 meses, de 14 de agosto a 4 de julho, com precipitação de chuva de 31 dias contínuos mínima de 13 milímetros. O máximo de chuva ocorre durante os 31 dias ao redor de 26 de dezembro, com acumulação total média de 109 milímetros. Já o período sem chuva do ano dura 1 mês e meio, de 4 de julho a 14 de agosto. O mínimo de chuva ocorre por volta do dia 24 de julho, com acumulação total média de 9 milímetros, o que representa uma vasta variação de precipitação durante o ano.

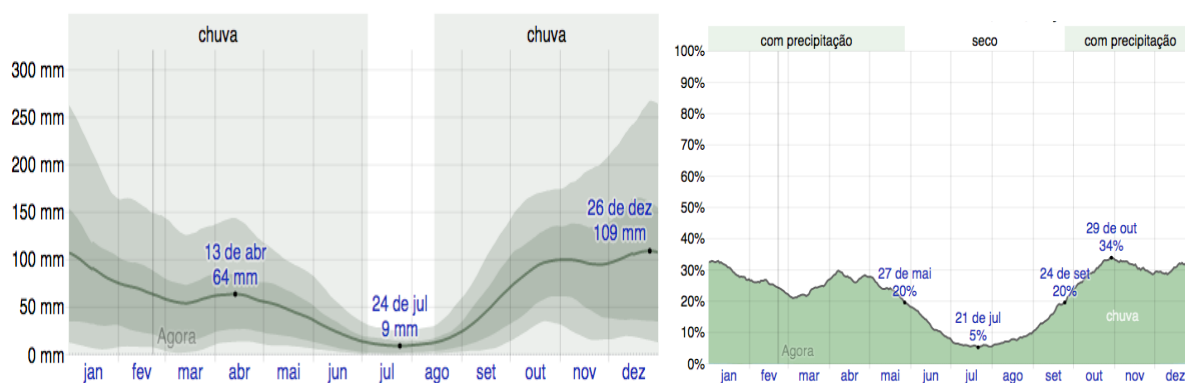


Figura 26 - Média Precipitação em Mirandela (Weather Spark, 2019).

A humidade relativa do ar também está relacionada com as precipitações e a sensação de humidade em Mirandela, medida pela percentagem do tempo em que o nível de conforto de umidade é abafado, opressivo ou extremamente húmido, não varia significativamente ao longo do ano, permanecendo praticamente contante, 0%, o ano inteiro (figura 27).

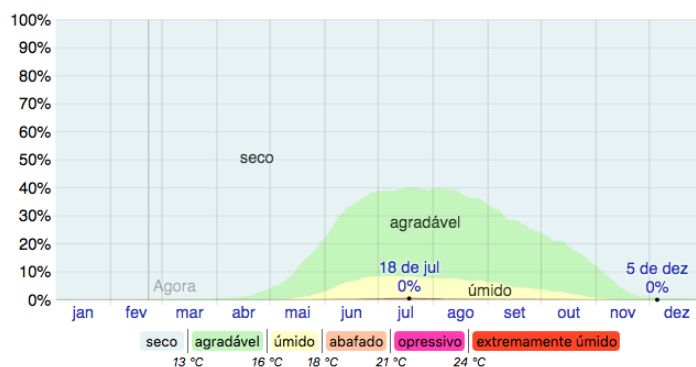


Figura 27 - Média humidade relativa em Mirandela (Weather Spark, 2019).

Quanto ao agente natural vento, tem-se que a sensação de vento num determinado local é altamente dependente da topografia local e do gradiente de temperatura e pressão de uma certa região, e assim a velocidade e a direção do vento em um instante variam muito mais do que as médias horárias. A época de mais ventos no ano dura cerca de 2 meses, de 8 de março a 28 de abril, com velocidades médias do vento acima de 12,5 quilômetros por hora e a época mais calma do ano dura 10 meses, de 28 de abril a 8 de março (figura 28).

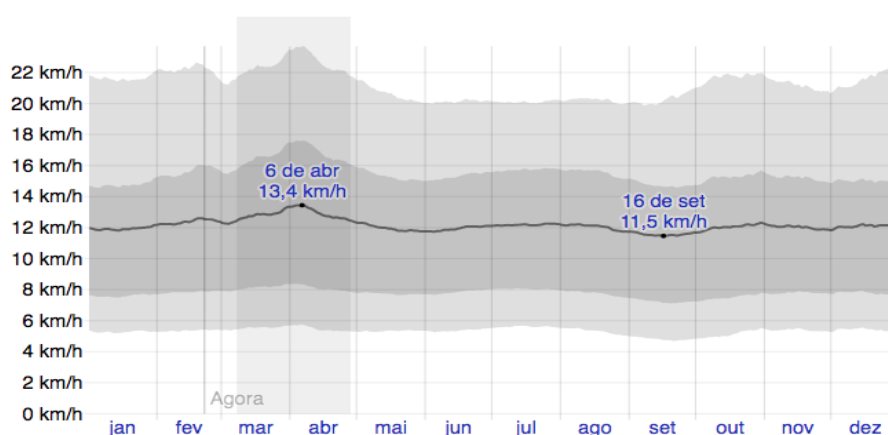


Figura 28 - Média velocidade do vento em Mirandela (Weather Spark, 2019).

Em relação à direção, o vento dominante sopra de Oeste durante 1 semana no início do ano, de 14 de fevereiro a 22 de fevereiro e durante 7 meses no meio do ano, de 22 de março a 30 de outubro. (figura 29). O vento mais frequente vem do Leste por 1 mês no início do ano, de 22 de fevereiro a 22 de março e depois por 3 meses e meio no fim do ano, de 30 de outubro a 14 de fevereiro (Weather Spark, 2019).

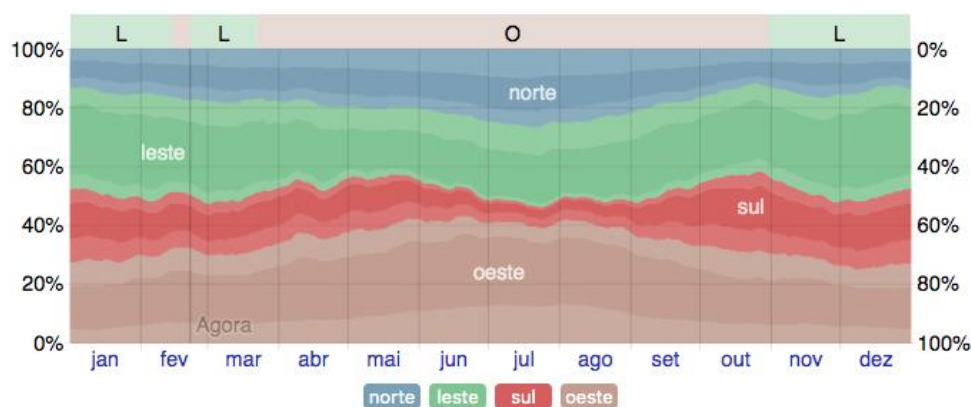


Figura 29 - Média direção do vento em Mirandela (*Weather Spark, 2019*).

Nota-se, ainda na ZIM, um intenso tráfego de automóveis leves e pesados (carros, carrinhas e caminhões), proveniente justamente dos diversos serviços prestados das empresas lá estabelecidas. Os automóveis são expressivamente, principalmente os do ciclo diesel, um dos maiores contribuintes em emissões atmosféricas diretas da ZIM. Entretanto, enfatiza-se que estas movimentações automobilísticas na ZIM acontecem quase que exclusivamente durante o período comercial do dia, ou seja, nos dias úteis, segunda a sexta, das 8 horas da manhã às 17 horas. Estas movimentações, portanto, resultam na emissão de partículas suspensas poluidoras ( $PM_{xx}$ ) e refletem em picos diurnos da emissão de óxidos de carbono, gases os quais pertencem ao grupo de gases precursores do ozono e, com a combinação de outros gases presentes na atmosfera e da incidência da radiação solar, influenciam de forma significativa na formação do ozono troposférico.

### 3.2. METODOLOGIA DE ESTUDO

No âmbito da análise da qualidade do ar ambiente e das suas diversas peculiaridades e variáveis, realizou-se um estudo sobre a qualidade do ar na zona industrial de Mirandela, Portugal. O estudo foi desenvolvido no âmbito do projeto “Revitalização e reabilitação sustentável de Áreas Industriais Transfronteiriças interligadas e eficientes” (REHABind), cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) pelo Programa Interreg V-A Espanha-Portugal (POCTEP).

O estudo, portanto, envolveu a determinação das concentrações de poluentes atmosféricos como os óxidos de azoto ( $NO_x$ ), ozono troposférico ( $O_3$ ) e monóxido de carbono (CO), bem como a avaliação dos seus perfis temporais e espaciais através do estabelecimento

de relações com outras variáveis como as condições meteorológicas e a intensidade e a distribuição das fontes de poluição atmosférica.

Para o efeito recorreu-se a dois tipos de abordagem metodológica: 1) medição dos de parâmetros de qualidade do ar (O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> e CO) num ponto fixo em contínuo; 2) caracterização do padrão espacial dos níveis atmosféricos de dióxido de azoto, Compostos Orgânicos Voláteis (COV), e ozono da camada superficial da atmosfera através de técnicas de amostragem passiva,

### 3.2.1 MONITORIZAÇÃO FIXA EM CONTÍNUO

O período de medição analisado neste estudo compreendeu o ano de 2019, desde janeiro a dezembro.

A medição dos níveis dos gases contaminantes foi realizada com recurso a analisadores de referência da marca HORIBA: o analisador de NO<sub>x</sub> ambiente “APNA-370”, o analisador de O<sub>3</sub> ambiente “APOA-370” e o analisador de CO ambiente “APMA-370” (figura 30). Para a deteção da concentração dos poluentes, os analisadores de O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> e CO fazem leituras programadas com base nos princípios de medição da absorção de luz ultravioleta (NDUV), quimiluminescência (CLD) e infravermelho (NDIR), respetivamente.

Recorreu-se ainda a uma estação meteorológica capaz de medir também de forma contínua a velocidade e direção do vento, temperatura e humidade relativa do ar, radiação solar e precipitação). Além destes parâmetros ainda foram monitorados em contínuo os níveis de PM<sub>2,5</sub>, cuja análise não faz parte do âmbito desta dissertação.



**Figura 30 - Da esquerda para direita: Monitor HORIBA APNA-370; Monitor HORIBA APMA-370 e Monitor HORIBA APOA-370. (Adaptado HORIBA, 2019).**

Além disso, ainda se instalou uma estação de monitorização meteorológica no mesmo local, abastecida por um sistema fotovoltaico com armazenamento de energia, e constituída por um anemómetro para medir a direção e a velocidade do vento, um pluviómetro para medir a precipitação, um termo-higrómetro para medir temperatura e a humidade relativa do ar e um piranómetro para a medição da radiação solar direta. Os equipamentos foram colocados no

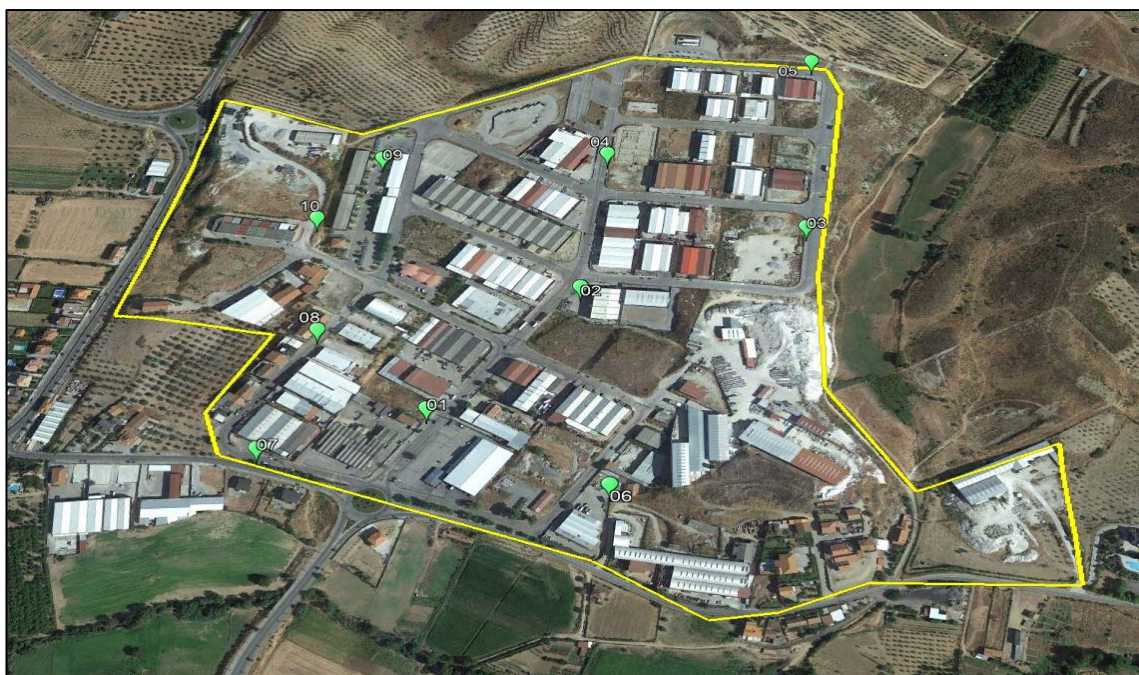
interior e na cobertura de um contentor-escritório, localizado numa área da Câmara Municipal de Mirandela na zona industrial (figura 31).



**Figura 31 - Estação de monitoração de parâmetros de qualidade do ar e meteorológicos localizada na Zona Industrial Urbana de Mirandela (ZIM).**

### 3.2.2. MONITORIZAÇÃO PASSIVA

Nesta segunda abordagem recorreu-se a tubos difusores, passivos, distribuídos por vários locais da área limitada pelo perímetro industrial e sua envolvente próxima, como se ilustra na figura 32.



**Figura 32 - Pontos de amostragem passiva de O3 na ZIM.**

No total, foram selecionados 10 pontos de amostragem, com base num conjunto de critérios como a distribuição geoespacial, tipo de fonte, uso do solo e a ocupação do espaço, entre outros. Em cada local, procedeu-se à recolha de amostras de  $O_3$ ,  $NO_2$  e COV a sensivelmente 2,5 metros de altura. Para assegurar maior fiabilidade dos resultados, foram ainda colocados tubos de difusão correspondentes aos diferentes poluentes não expostos ao ar, de modo a proceder-se à determinação das concentrações dos poluentes com correção de “brancos”. Os tubos de difusão foram colocados em abrigos de PVC, de modo a ficarem protegidos das condições meteorológicas menos favoráveis (figura 33).



Figura 33 – Método de amostragem passiva; (esquerda) abrigo fixado num dos locais de medição; (centro) visão do abrigo em detalhe; (direita) abrigo sem a tampa superior mostrando a forma como os tubos passivos são colocados no seu interior.

Após um período de exposição de cerca de 20 dias para todos os poluentes (dióxido de azoto e compostos orgânicos voláteis), os tubos difusores foram recolhidos para se proceder à respetiva análise no Laboratório da Gradko International, sediado em Inglaterra, onde se procedeu à determinação das concentrações médias para o período de exposição de  $O_3$  e  $NO_2$  por espectrofotometria, e, ainda, dos 10 COV mais abundantes em cada local a partir da aplicação da cromatografia gasosa e detetor seletivo de massa (GCMS).

A monitorização das amostras reportadas neste documento foi dividida em dois períodos consecutivos, o primeiro decorrido entre os dias 14 de junho a 04 de julho de 2019 e o segundo entre 04 de julho a 25 de julho de 2019.

### 3.3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Como já citado na metodologia de estudo, foram utilizados equipamentos eletrônicos para a realização da medição dos parâmetros ambientais interessantes para o desenvolvimento deste estudo. Nesta perspectiva, utilizaram-se analisadores de referência da marca “*HORIBA*” para medir as concentrações dos poluentes atmosféricos incluídos no estudo. Usaram-se, portanto, três monitores, um para a medição de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), um para monóxido de carbono (CO) e um para ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ). Os monitores foram instalados num armário (figura 34), situada no interior do contentor-escritório do armazém da câmara municipal de Mirandela, dentro da Zona Industrial de Mirandela.



**Figura 34 - Instalação dos monitores de poluentes atmosféricos na ZIM.**

Para a monitorização dos  $\text{NO}_x$ , utilizou-se o analisador de  $\text{NO}_x$  ambiente “APNA-370” (figura 35), o qual monitora continuamente as concentrações atmosféricas de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  e NO usando um método de quimiluminescência de descompressão modulada por fluxo cruzado. De acordo com o fabricante (*HORIBA* Ltda.) o APNA-370 emprega um dispositivo de amostragem interno independente, para obter os mais elevados níveis de sensibilidade e precisão. Este método ótico, devido aos seus requisitos mínimos de manutenção e capacidade de monitoração contínua e análise instantânea do gás aspirado no seu estado inalterado, tem sido um método preferido para monitorar os óxidos de azoto. Devido ao seu princípio de funcionamento, através da quimiluminescência e do tipo de modulação de fluxo cruzado duplo, o equipamento acaba por oferecer vantagens em relação ao método de detetor único, além da capacidade de realizar medições contínuas de  $\text{NO}_x$ , NO e  $\text{NO}_2$ . O design oferece excelente estabilidade e sensibilidade extremamente alta (0,1 ppm F.S.). O equipamento padrão inclui mais uma unidade seca com

uma função de reciclagem automática para fornecer ar ambiente seco como fonte de ozono. Isso possibilita medições contínuas a longo prazo. Todos os recursos necessários estão integrados numa única unidade do tamanho de um rack, incluindo um gerador de gás de referência, uma unidade de secagem das fontes de ozono, um agente de destruição do ozono e uma bomba de amostragem.



Figura 35 - Analisador Horiba APNA-370 de de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>).

Para a monitorização do CO recorreu-se a um “APMA-370” (figura 36), o qual consiste num dispositivo para monitorar continuamente as concentrações de CO usando um método de análise por infravermelho de modulação cruzada não dispersivo. O APMA-370 emprega um dispositivo de amostragem interno independente, para obter os mais altos níveis de sensibilidade e precisão. Utiliza também o método seco de medição, com a capacidade de monitorar continuamente e analisar instantaneamente o gás no seu estado inalterado, além dos seus requisitos mínimos de manutenção. Devido ao seu método de deteção por infravermelho, o equipamento elimina a necessidade de ajustar o alinhamento ótico. Para o utilizador, isso significa medições com menos erros, muito estáveis, sensíveis e fidedignos (5 ppm F.S.). O APMA-370 usa um detetor de compensação de interferência do tipo “AS” e um gás de referência purificado. O gás de referência é gerado pela purga da amostra através de um processo de oxidação, onde um catalisador oxidante converte o CO em CO<sub>2</sub>. Esses recursos eliminam a interferência de outros elementos, resultando em medições altamente precisas. Por fim o APMA-370 não usa componentes como espelhos refletivos que atraem materiais estranhos. Isso significa que o banco ótico permanece limpo, garantindo resultados mais estáveis.



Figura 36 - Analisador Horiba APMA-370 de monóxido de carbono (CO).

Já para a monitorização do ozono troposférico, o analisador usado foi o Horiba APOA-370 (figura 37), o qual também monitora continuamente as concentrações atmosféricas de ozono, usando um método de absorção de ultravioleta modulado por fluxo cruzado. O APOA-370 emprega um dispositivo de amostragem interno independente, para obter os mais altos níveis de sensibilidade e precisão e também utiliza o método de medição a seco. O analisador está equipado com todas as suas tubagens e conexões de teflon ou de vidro e permite a medição contínua com grande estabilidade e alta sensibilidade (0,1 ppm F.S.), além de incluir um desozonizador aquecido que fornece gás de referência decompondo o  $O_3$  encontrado no ar amostrado. Isso tem as vantagens de reduzir a influência da interferência de outros gases indesejáveis ou a interferência de fatores meteorológicos, tornar o monitor insensível a grandes mudanças no conteúdo de humidade/temperatura e prolongar a vida útil do monitor.



Figura 37 - Analisador Horiba APOA-370 de ozono ( $O_3$ ).

Além dos equipamentos utilizados para a medição e monitorização dos poluentes atmosféricos, também foram usados equipamentos para a medição e monitorização dos parâmetros meteorológicos de influência na formação, degradação e dispersão dos contaminantes do ar, ou seja, para extração de dados relativos ao clima local, o que inclui temperatura, pluviosidade, humidade, velocidade e direção do vento e incidência da radiação solar. Para tanto instalou-se uma estação meteorológica móvel (figura 38), em cima da cobertura do contentor-escritório do armazém da câmara na Zona Industrial de Mirandela. A estação é composta por um termómetro, para a medição da variação da temperatura durante todo o período de análise, um anemómetro de copos para a medição da velocidade do vento e um catavento para a direção do vento, um piranómetro para a quantificação da incidência da radiação solar, uma caixa de comandos para importação e exportação dos parâmetros medidos e um painel fotovoltaico para o abastecimento energético da própria estação. Adicionalmente, ainda foi acoplado à estação meteorológica, um raingauge eletrónico para a quantificação da precipitação local. A depender do parâmetro analisado, atribuiu-se um tempo de leitura, variando entre leituras a cada 10 a 30 segundos. Entretanto, o próprio sistema software da estação meteorológica faz um pré-tratamento dos dados para a sua posterior recolha. A recolha de dados dos parâmetros meteorológicos foi feita de modo presencial, com uma frequência mensal, através de uma conexão de cabos hardware “USB-VGA” entre a caixa de comando da estação e um computador portátil.



**Figura 38 - Estação de monitorização dos parâmetros ambientais.**

### 3.4. IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES POLUIDORAS

A Zona Industrial de Mirandela tem um horário de funcionamento médio de segunda a sexta feira, das 08:00 às 18:00. Por se tratar de uma região quase que exclusivamente composta por fábricas e empresas, a movimentação e funcionamento local fora do período laboral é praticamente nula.

Estudos de campo permitiram identificar 72 estabelecimentos presentes na ZIM como potenciais fontes emissoras de poluentes atmosféricos, além das fontes móveis (automóveis), entre os quais se destacam os setores de oficinas automobilísticas ao centro e a leste, fabrico e produção de enchidos ao sul, fabrico de azeite e cimenteiro ao norte e oeste, apesar de ainda haver estabelecimentos nos setores de produtos de limpeza, setor alimentício (restaurantes, frutas, carnes, etc.), de logística e distribuição, serralheiro, metalúrgico, agricultura e veterinário, vidreiro, materiais de construção e de higiene empresarial. Além disso, classificou-se as vias rodoviárias da zona em três níveis de magnitude (intenso, razoável e baixo), de acordo com a intensidade de fontes emissoras móveis que circulam diariamente na ZIM (figura 39).

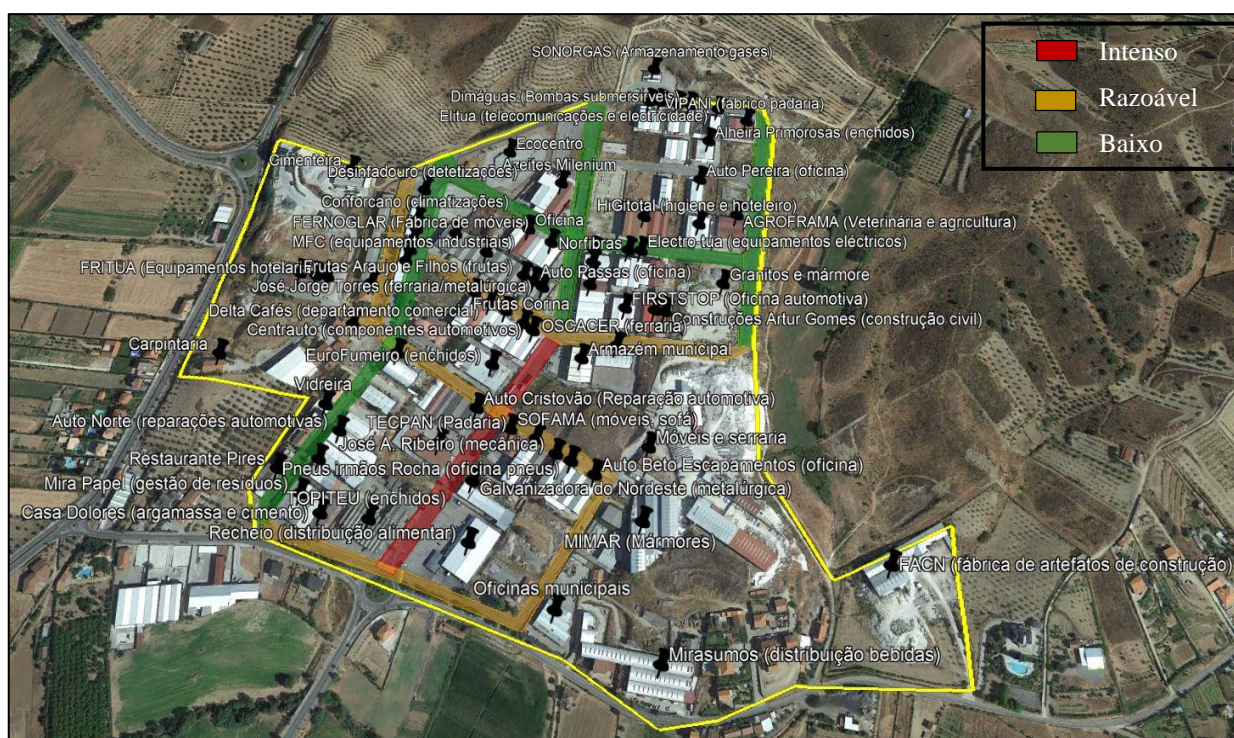


Figura 39 - Identificação das fontes emissoras na ZIM.

### 3.5. RECOLHA E PROCESSAMENTO DE DADOS

Os dados provenientes dos monitores de gases e da estação meteorológica foram recolhidos mensalmente, através da utilização de um portátil (transferência de dados via hardware USB-VGA).

Os dados, em seguida, foram tratados e organizados em quadros, figuras, gráficos, médias e padrões (utilizando softwares como MS Office, Origin, Qgis, Google Earth e WRPLOT), a fim de representar a realidade medida de forma a facilitar a análise e entendimento.

Tanto para os monitores quanto para a estação meteorológica, usou-se de uma experimentação fixa in situ, ou seja, os equipamentos de monitorização foram instalados no local do estudo em questão, Zona Industrial de Mirandela, e lá permaneceram a fazer tomadas e leituras automáticas, constantemente, durante todo o horizonte do estudo. O estudo, por sua vez, teve um horizonte temporal de um ano, a começar em dezembro de 2018 e a terminar em dezembro de 2019. A coleta dos dados teve uma frequência média mensal, onde conectava-se um portátil aos equipamentos de monitorização e fazia-se a transferência dos diversos dados medidos. Esses dados, em seguida, foram arranjados em quadros formato .xlsx, separados em tipo do parâmetro (colunas), dia e hora (linhas) e respetivos valores (intersecção). À medida que novos dados eram coletados, logo eram inseridos nos quadros por ordem de data crescente (quadro 6).

**Quadro 6 – Exemplo de organização dos dados obtidos pelos monitores de poluentes e estação meteorológica.**

Dia e hora	CO (ppm)	NO (ppm)	NO2 (ppm)	Nox (ppm)	O3 (ppm)	Radiação (W/m2)	TempMed (°C)	HumRelMed (%)	VelMed (m/s)
21/12/18 0:00	0.39	0.0043	0.0134	0.0177	0.0165	0.002833333	8.57	97.48333333	0.626
21/12/18 1:00	0.46	0.0076	0.0143	0.0219	0.0101	0.004666667	8.368333333	98.33333333	0.886833333
21/12/18 2:00	0.32	0.0008	0.0067	0.0075	0.0108	0.003166667	8.536666667	98.2	0.812333333
21/12/18 3:00	0.33	0.0051	0.0095	0.0146	0.0057	0.0025	9.368333333	94.25	1.1295
21/12/18 4:00	0.3	0.002	0.0065	0.0085	0.0076	0.001333333	9.788333333	92.45	0.799333333
21/12/18 5:00	0.25	0.0002	0.0039	0.0041	0.0148	0.0035	9.408333333	94.68333333	0.934
21/12/18 6:00	0.24	0.0003	0.0041	0.0045	0.017	0.002333333	8.96	97.85	0.764666667
21/12/18 7:00	0.26	0.0011	0.0042	0.0053	0.0127	0.0025	8.85	98.76666667	0.416166667
21/12/18 8:00	0.28	0.0097	0.0059	0.0156	0.004	0.534333333	8.961666667	98.48333333	0.628
21/12/18 9:00	0.3	0.0053	0.0068	0.0121	0.0027	15.7455	9.186666667	98.53333333	0.429666667
21/12/18 10:00	0.27	0.0076	0.0081	0.0157	0.0025	50.96166667	9.731666667	97.8	0.539166667
21/12/18 11:00	0.36	0.0232	0.0111	0.0342	0.0012	130.0633333	10.60833333	94.5	0.851666667
21/12/18 12:00	0.39	0.0103	0.0092	0.0196	0.0027	155.7666667	11.57833333	90.96666667	1.050833333
21/12/18 13:00	0.35	0.0137	0.0105	0.0242	0.0079	163.5333333	12.575	87.51666667	1.187333333
21/12/18 14:00	0.23	0.0059	0.0076	0.0134	0.0145	132.9166667	13.01333333	87.8	1.521
21/12/18 15:00	0.26	0.005	0.0084	0.0133	0.0158	98.33166667	13.04333333	89.46666667	1.2835
21/12/18 16:00	0.21	0.0045	0.0066	0.0112	0.0197	64.28333333	13.37333333	88.33333333	0.9735
21/12/18 17:00	0.23	0.0087	0.0105	0.0192	0.0181	18.0925	12.62	93.71666667	1.515166667
21/12/18 18:00	0.2	0.0048	0.0089	0.0136	0.0204	1.156	12.07833333	96.45	0.880166667
21/12/18 19:00	0.31	0.0062	0.0132	0.0194	0.0081	0.003333333	11.75666667	98.18333333	0.711833333
21/12/18 20:00	0.31	0.003	0.0093	0.0123	0.0061	0.003333333	11.33	99.6	0.6315
21/12/18 21:00	0.35	0.0045	0.0114	0.0159	0.0037	0.004833333	10.87666667	99.98333333	0.445
21/12/18 22:00	0.45	0.0038	0.011	0.0148	0.003	0.004333333	10.81333333	99.98333333	0.555
21/12/18 23:00	0.48	0.0061	0.012	0.0181	0.0014	0.003666667	10.81	100	0.8755
22/12/18 0:00	0.35	0.0018	0.0084	0.0102	0.0036	0.004833333	10.845	100	0.814333333

Os parâmetros de concentração dos poluentes atmosféricos CO, NO<sub>x</sub> e O<sub>3</sub> foram obtidos em partes por milhão (ppm), a temperatura em graus Celsius (°C), a radiação solar incidente em Watts por metro quadrado (W/m<sup>2</sup>), a umidade relativa do ar em percentagem (%), velocidade do vento em metros por segundo (m/s) e a direção do vento em orientação vetorial. Todos os valores dos parâmetros obtidos foram organizados em médias horárias por dia, para padronizar a análise. Ademais, a fim de se estabelecer um paralelo comparativo das concentrações dos poluentes com os parâmetros ambientais e com a sazonalidade, os dados foram ainda subdivididos de acordo com a estação do ano, inverno (21/12/2018 – 21/03/2019), primavera (21/03/2019 – 20/06/2019), verão (20/06/2019 – 21/09/2019) e outono (21/09/2019 – 21/12/2019) e analisados, em um primeiro momento, de forma independente. Por fim, baseado na incidência da radiação solar, os dias foram divididos em dia (8:00 às 20:00) e noite (20:00 às 8:00), dessa forma foi possível estabelecer um correlacionamento entre os níveis de concentração dos poluentes atmosféricos e a contribuição local devido às diversas fontes emissoras, que, de antemão, operam sempre no período do dia (quadro 7).

Quadro 7 - Tratamento dos dados obtidos em estações e períodos do dia.

INVERNO_DIA							
HORA	Média de CO (ppm)	Média de Nox (ppm)	Média de O3 (ppm)	Média de Radiação (W/m2)	Média de TempMed (°C)	Média de HumRelMed (%)	Média de VelMed (m/s)
8:00	0,312	0,010278889	0,007636667	8,08335	2,458924074	96,14337037	0,981575926
9:00	0,372222222	0,017562222	0,008356667	36,38523037	2,990714815	95,05572222	1,081342593
10:00	0,388888889	0,021196667	0,011401111	112,9348148	4,330246296	91,93031481	1,271711111
11:00	0,359666667	0,017602222	0,016258889	254,8198148	6,321855556	85,33372222	1,439555556
12:00	0,310333333	0,013754444	0,02221	345,4076667	8,580477778	76,70144444	1,591201852
13:00	0,271555556	0,009815556	0,027226667	391,92	10,34441111	70,53938889	1,731838889
14:00	0,253555556	0,007412222	0,0312	405,4273519	11,8695963	65,27187037	1,794540741
15:00	0,239555556	0,010333333	0,032464444	361,124963	13,0535556	61,14355556	1,835301852
16:00	0,233555556	0,00973	0,03308	264,212037	13,62815556	59,20755556	1,845416667
17:00	0,238111111	0,011666667	0,031596667	147,2259222	13,53198148	59,53809259	1,720125926
18:00	0,265222222	0,015251111	0,02742	47,39127407	12,28045926	64,27372222	1,447594444
19:00	0,274	0,014914444	0,023521111	2,818325926	10,10633704	72,42892593	1,185568519
20:00	0,287333333	0,011241111	0,021668889	0,003687037	8,588651852	78,07444444	1,097794444
Total Geral	0,292769231	0,013135299	0,022618547	182,9041875	9,083628205	75,04939459	1,463351425
INVERNO_NOITE							
Rótulos de Linha	Média de CO (ppm)	Média de Nox (ppm)	Média de O3 (ppm)	Média de Radiação (W/m2)	Média de TempMed (°C)	Média de HumRelMed (%)	Média de VelMed (m/s)
20:00	0,287333333	0,011241111	0,021668889	0,003687037	8,588651852	78,07444444	1,097794444
21:00	0,335	0,010941111	0,018773333	0,002512963	7,503455556	82,12987037	1,071161111
22:00	0,347222222	0,009595556	0,016713333	0,002896296	6,525790741	85,80605556	1,02355
23:00	0,351666667	0,008808889	0,015181111	0,003027778	5,761307407	88,31907407	1,010057407
0:00	0,34978022	0,007313187	0,014092308	0,003069597	5,187990842	90,2990293	1,021611722
1:00	0,338555556	0,006432222	0,013026667	0,003185185	4,577144444	91,95496296	1,007994444
2:00	0,322555556	0,005451111	0,012214444	0,003148148	4,072692593	93,22009259	1,026535185
3:00	0,315222222	0,005161111	0,011792222	0,003155556	3,714790741	93,83990741	0,981022222
4:00	0,307666667	0,004745556	0,010665556	0,003203704	3,26475	95,02292593	0,948577037
5:00	0,303888889	0,004546667	0,009742222	0,003133333	2,912916667	95,62055556	0,96407037
6:00	0,302555556	0,00521	0,008777778	0,003233333	2,602109259	96,11159259	0,960683333
7:00	0,298333333	0,00626	0,008203333	0,366891852	2,462618519	96,17311111	0,961683333
8:00	0,312	0,010278889	0,007636667	8,08335	2,458924074	96,14337037	0,981575926
Total Geral	0,320930828	0,007383433	0,012961571	0,652098719	4,587677911	90,97749644	1,004346798

Determinou-se, ainda, índices específicos de qualidade do ar para a região de estudo, dentre eles, o AOT<sub>40</sub>. Corresponde ao somatório das diferenças entre as concentrações horárias

superiores a 40 ppb e o valor padrão de 40 ppb, ao longo de um determinado período, utilizando apenas os valores horários medidos diariamente entre as 08:00 e as 20:00 horas. As concentrações limites de ozono para não agressão da vegetação e da floresta são: vegetação: 3.000 (ppb.h) como objetivo a longo prazo. Este deve ser calculado anualmente com base em valores horários determinados nos meses de Maio a Julho; Floresta: 10.000 (ppb.h), deve ser calculado anualmente com base em valores horários determinados de Abril a Setembro; O  $AOT_{60}$ , índice anual baseado na soma dos valores da concentração máxima diária das concentrações médias octo-horárias de ozono acima de 60 ppb e o  $NET_{60}$ , que está relacionado com o número de dias em que a concentração máxima diária das médias octo-horárias de ozono excede os 60 ppb. Finalmente, espera-se que este estudo sirva como um indicativo científico e embasamento prático-teórico para tomadas de decisões assertivas em prol da qualidade do ar, não apenas para a região observada, mas para qualquer situação semelhante aplicável.

Com o auxílio dos materiais e equipamentos supracitados, foram medidos e monitorados, em contínuo *in situ*, os níveis dos poluentes atmosféricos CO, NO<sub>x</sub> e O<sub>3</sub>, e os parâmetros meteorológicos com influência na formação e na dinâmica destes: pluviosidade, velocidade e direção do vento, incidência da radiação solar, humidade relativa e temperatura, na região da Zona Industrial de Mirandela. A medição destas variáveis aconteceu ininterruptamente, salvo pequenas pausas para manutenção de equipamento, durante um horizonte de aproximadamente 1 ano, com início em dezembro de 2018 a dezembro de 2019, com intervalos de medições distintas de acordo com o parâmetro analisado (predominantemente intervalos horários). A monitorização e a coleta dos dados tiveram uma frequência mensal e quinzenal, definido de acordo com os níveis de degradação dos filtros dos poluentes e da disponibilidade de acesso ao sítio de monitorização.

Para a monitorização dos poluentes atmosféricos e dos parâmetros meteorológicos, procedia-se, primeiramente, a análise do desgaste dos filtros de retenção dos poluentes, situados nos respetivos monitores de cada poluente, para avaliar a necessidade da troca do filtro. À medida que a medição da concentração dos poluentes acontecia, os filtros dos monitores, responsáveis pela retenção das moléculas dos poluentes, tinham suas fibras desgastadas pela impação e acúmulo dos poluentes, o que é perceptível consoante ao escurecimento e/ou deterioração do filtro. Manteve-se uma periodicidade média bimensal para a troca de filtro, mas a análise visual teve grande influência no ajuste da frequência da troca, influenciando na urgência e frequência da troca.

Paralelamente, efetuava-se ainda a avaliação da coerência dos níveis dos poluentes e dos parâmetros meteorológicos, com base em valores obtidos de medições anteriores. Para os

contaminantes, tinha-se um valor base de concentração de acordo com o poluente. Havia, naturalmente, disparidades de valores a cada monitorização, o que é completamente normal, já que os níveis de concentração dos poluentes oscilam de acordo com as emissões atmosféricas e com as condições do ambiente (dias mais quentes, dias nublados ou chuvosos, mais tráfego, etc.). Portanto, também se considerava as variantes climáticas para a verificação das medições. Para os parâmetros meteorológicos fazia-se alguns testes simples para identificar o funcionamento correto dos equipamentos e das consecutivas medições. Por exemplo, segurava-se o anemômetro de copos (conchas) para forçar um resultado da velocidade do vento “nula”. O mesmo era feito com o anemômetro e cata-vento, onde o fixava em uma direção e a confirmava na medição. Para a incidência da radiação solar, cobria-se o piranômetro e se aguardava a medição, a qual deveria se aproximar o máximo do zero. Além da verificação de nivelamento do pluviômetro e da sua integridade (confirmação da ausência de possíveis fugas e/ou vazamentos de água).

Por fim, os dados eram extraídos para um portátil a partir de uma conexão via cabos com os equipamentos de medição. À medida que a extração dos dados era realizada, verificava-se a veracidade da variação das concentrações dos poluentes ao longo de cada dia desde a última extração realizada, considerando as condições ambientais observadas a fim de certificar o bom funcionamento dos equipamentos de medição.

Com essas informações foi possível interpretar efetivamente, em termos quantitativos e qualitativos, os níveis dos poluentes atmosféricos analisados na zona, e, conseqüentemente, identificar a suas relações de interdependência com a meteorologia, com a posição geográfica e com as diversas fontes emissoras identificadas, podendo assim, gerar um paralelo com a qualidade do ar da região, levando em consideração a legislação vigente, os valores limites de emissão e exposição aos poluentes atmosféricos e inferindo-se aos índices específicos de qualidade do ar. Ademais, pôde-se ainda ter uma ideia da dinâmica do ozono troposférico na região (formação, transporte e degradação), ao analisar a sua variação no tempo e no espaço e dos seus precursores, em diferentes condições e situações durante um ano de observação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CONCENTRAÇÕES E PERFIS TEMPORAIS

Nas figuras que se seguem apresentam-se as concentrações horárias dos poluentes e os padrões de variação temporais para o período diário (figura 40), semanal (figura 41), mensal (figura 42), anual (figura 43). Para os três primeiros casos aparecem discriminados por estação do ano. Dessa forma, é possibilitada a análise das variações das concentrações dos poluentes atmosféricos em diferentes intervalos temporais, assim como a associação de comportamentos correlacionados com uma época e/ou condições meteorológicas específicas do ano.

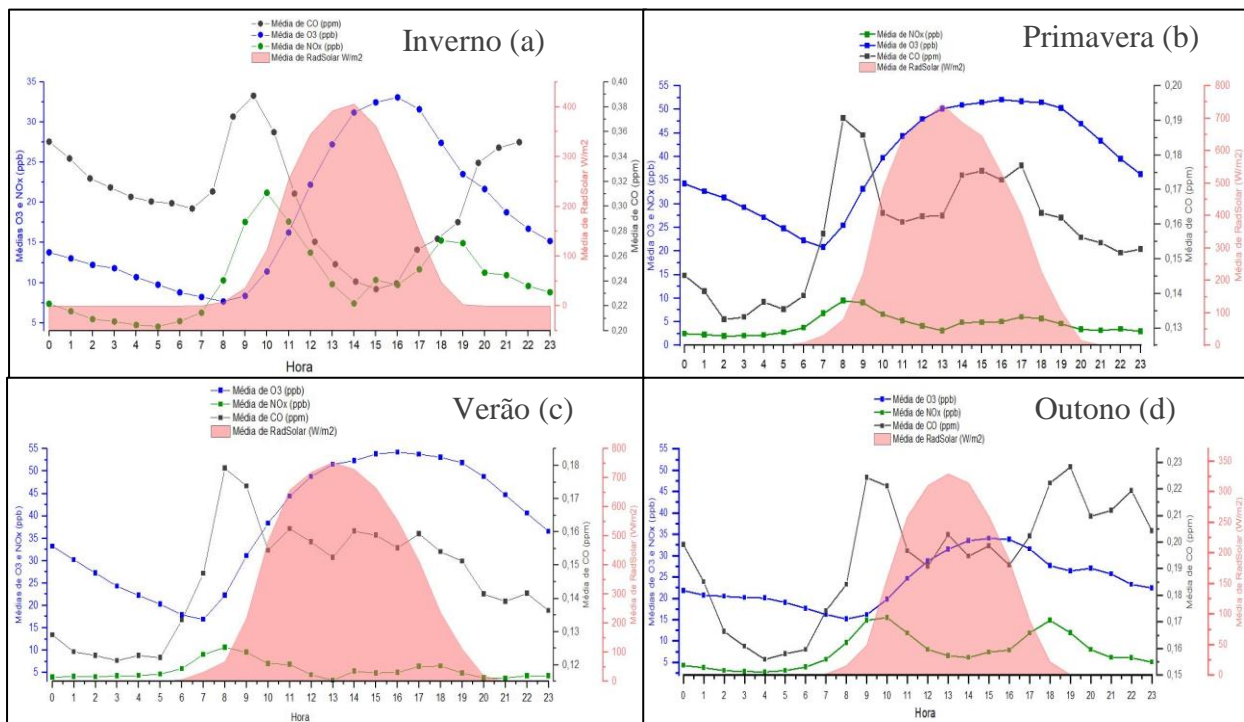


Figura 40 - Evolução horária média dos poluentes atmosféricos ao longo de um ciclo de 24h, para diferentes estações do ano em função da radiação solar para (a) inverno; (b) primavera; (c) verão e (d) outono.

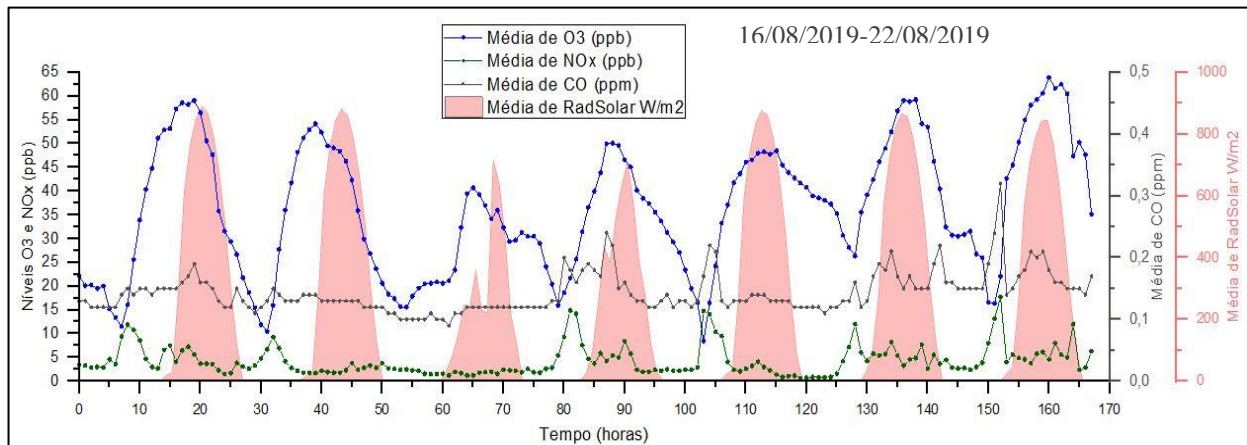


Figura 41 - Médias e evolução horária dos poluentes atmosféricos de uma semana (16/08/19 – 22/08/19).

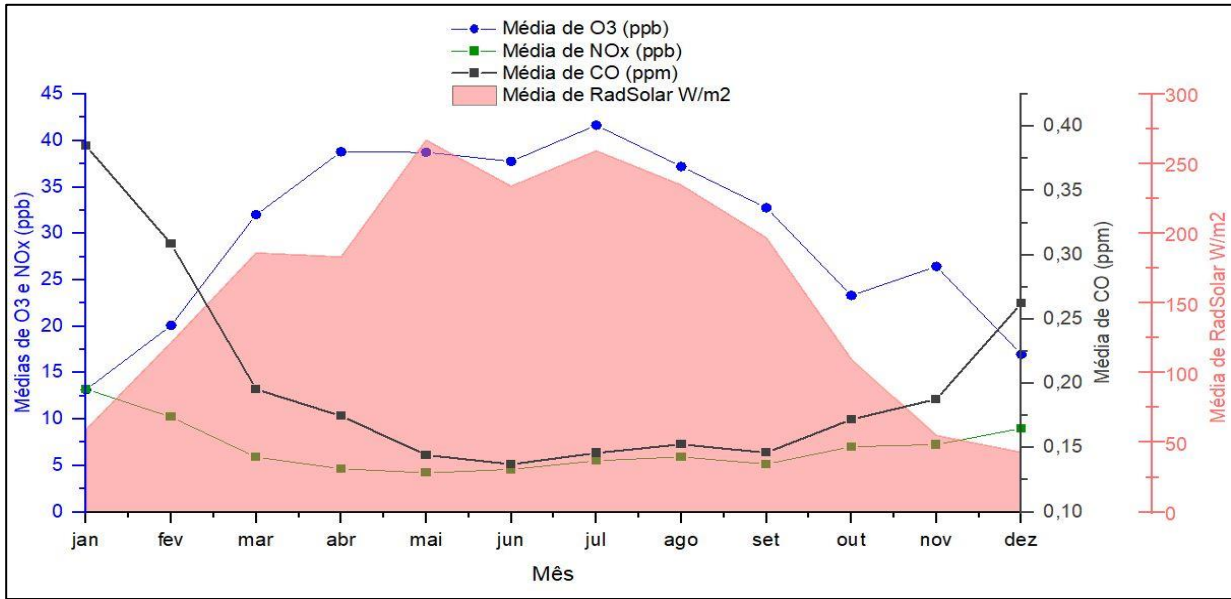


Figura 43 - Médias mensais dos poluentes O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> e CO (21/12/2018 - 21/12/2019).

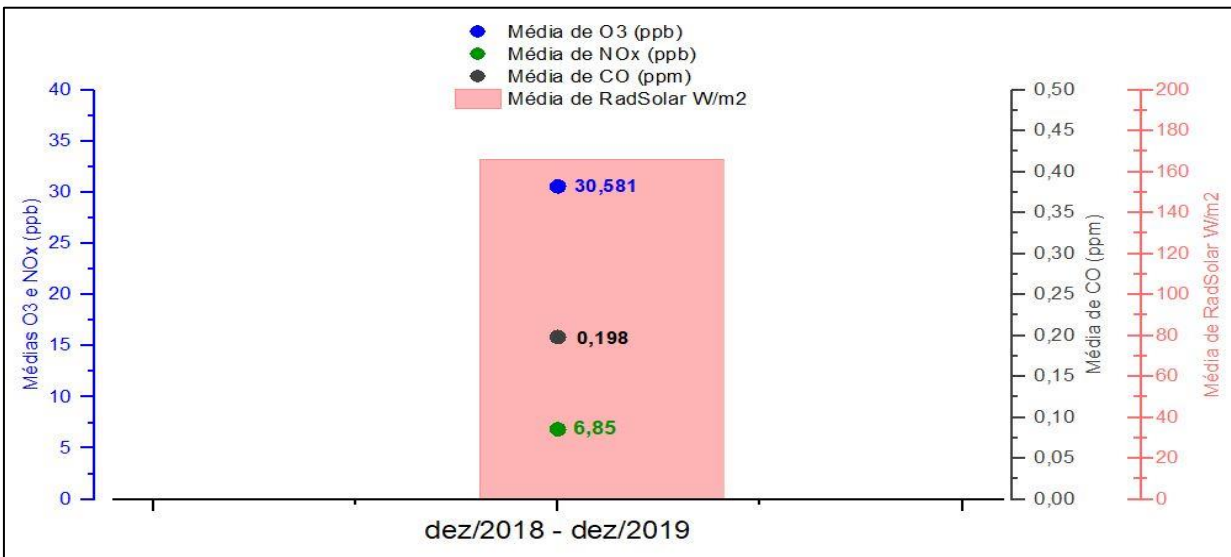


Figura 42 - Média anual dos poluentes O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> e CO (21/12/2018 - 21/12/19).

Observa-se de forma clara a evolução diretamente dependente da concentração de O<sub>3</sub> em relação aos níveis de gases precursores (NO<sub>x</sub> e CO) e de radiação solar incidente. Isto é, quanto maior for a incidência solar na presença de gases precursores, maior será a taxa de produção do ozono troposférico e, conseqüentemente, maior será a sua concentração no ar.

Esta correlação com o período diurno é bem observada ao analisarmos os níveis de  $O_3$  num dia qualquer aleatório, como ilustrado na figura 44. Nota-se claramente valores mais elevados na concentração do poluente durante o período do dia e uma queda nos valores durante o período da noite. Isso reafirma o facto de que o  $O_3$  possuir uma forte dependência da radiação solar para ser formado, cujo processo de formação consiste na reação química entre os gases percursores ( $NO_x$  e COVs) e a energia provinda da radiação solar.

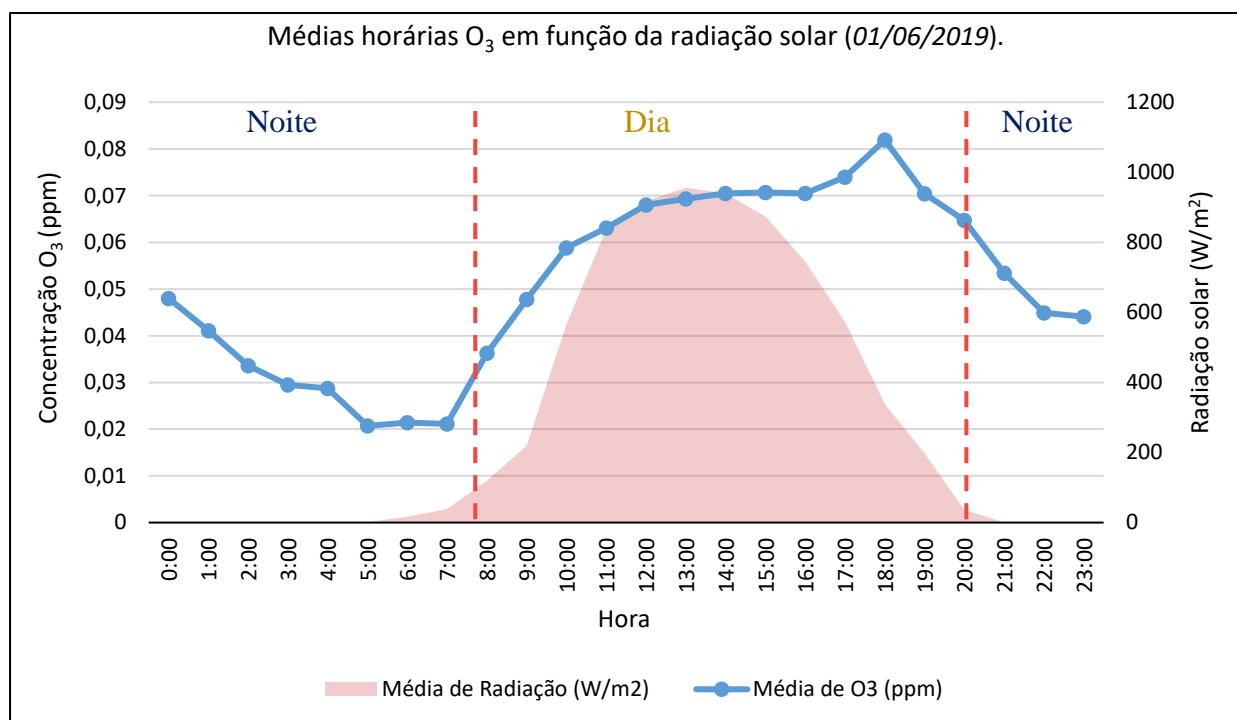


Figura 44 - Níveis horários de  $O_3$  vs Níveis de radiação solar incidente.

Extraí-se, da figura 41, um padrão diário na variação do ozono que se correlaciona com a variação dos níveis de  $NO_x$ , observando-se picos de concentração de ozono durante o dia e vales no final do período noturno/início da manhã, justamente o inverso do observado para as concentrações de  $NO_x$ . Ao analisarmos a figura 42 nota-se que as concentrações médias mais elevadas de  $O_3$  foram registadas no mês de julho, um mês com elevada insolação e quente. Existem ainda outros parâmetros ambientais que influenciam a formação do  $O_3$  que também devem ser levados em consideração, como a humidade relativa do ar, a velocidade e a direção do vento. Portanto, incorporou-se tais parâmetros ambientais no estudo para uma maior fiabilidade dos resultados (figura 45). É importante alertar para os valores nulos ou quase nulos com relação aos ventos de leste, obtidos devido a proximidade da estação meteorológica à superfície do edifício vizinho do armazém da câmara, influenciando na medição da direção do vento nesse quadrante direcional.

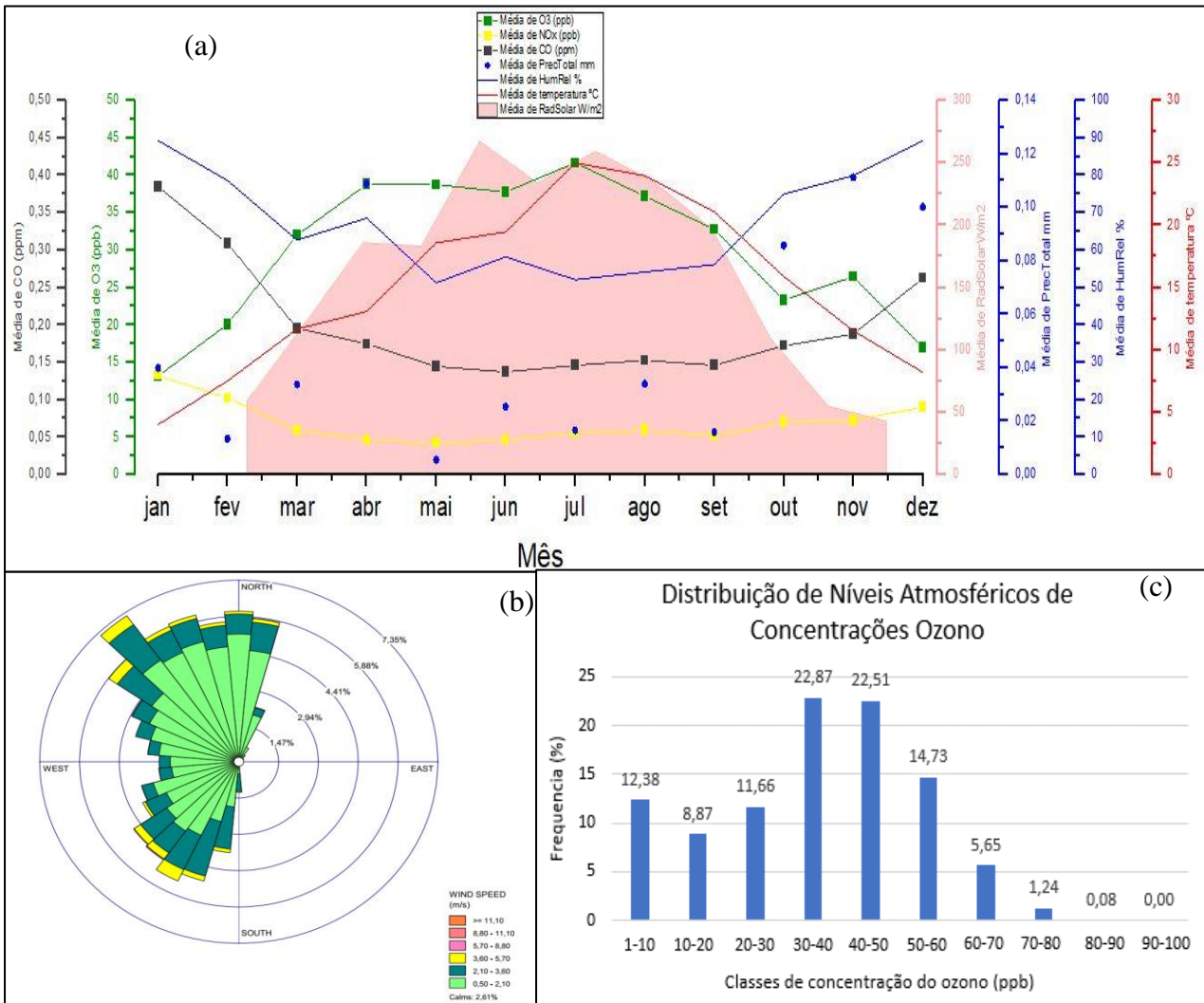


Figura 45 – (a) Comparação gráfica dos níveis de poluentes atmosféricos, com as variáveis meteorológicas; (b) rosa dos ventos da ZIM. (c) Distribuição dos níveis de concentração de ozono na ZIM.

Percebe-se com a figura 45, que os níveis de concentração de O<sub>3</sub> possuem interdependência com os diversos parâmetros climáticos analisados. Tem-se, portanto, que quanto maior a incidência solar e a temperatura, maiores são os níveis de ozono presentes na atmosfera e, conseqüentemente, maiores os níveis de poluição do ar. Extrai-se ainda que há sempre a presença dos gases precursores do ozônio troposférico (NO<sub>x</sub> e CO) com níveis de concentração mais constantes. Percebe-se, também, uma relação inversa (e indireta) entre os níveis de O<sub>3</sub> e a umidade relativa/precipitação, i.e., níveis de O<sub>3</sub> mais baixos estão associados a níveis de umidade relativa do ar e precipitação mais elevados. O mesmo comportamento é observado quando comparamos os níveis de O<sub>3</sub> com a velocidade do vento, onde quanto maior

a velocidade, menor são os níveis de  $O_3$  na atmosfera, indicando que uma atmosfera turbulenta ou agitada não propicia a acumulação dos níveis de ozônio troposférico.

#### 4.2. NÍVEIS DE OZONO POTENCIAL OU OXIDANTE TOTAL (OT)

Para se ter uma ideia da contribuição local e regional para a formação do ozônio troposférico, fez-se uma análise dos níveis de ozônio potencial ou oxidante total (OT) em função do  $NO_x$ , que representa a taxa de produção fotoquímica de ozônio mais semelhante à realidade observada ( $NO_2 + O_3$ ). Com isso, é possível identificar se a concentração de ozônio medida é uma concentração de fundo, sendo esta independente do  $NO_x$ , ou se trata de emissões locais dos poluentes primários ou transporte de outro local, sendo assim dependente do  $NO_x$  (Han et al., 2011; Notario et al., 2012).

Para tal, foram construídos gráficos mensais com as variações diárias de OT em função do  $NO_x$ , e separados quanto ao período do dia, dia e noite (figuras 46 e 47).

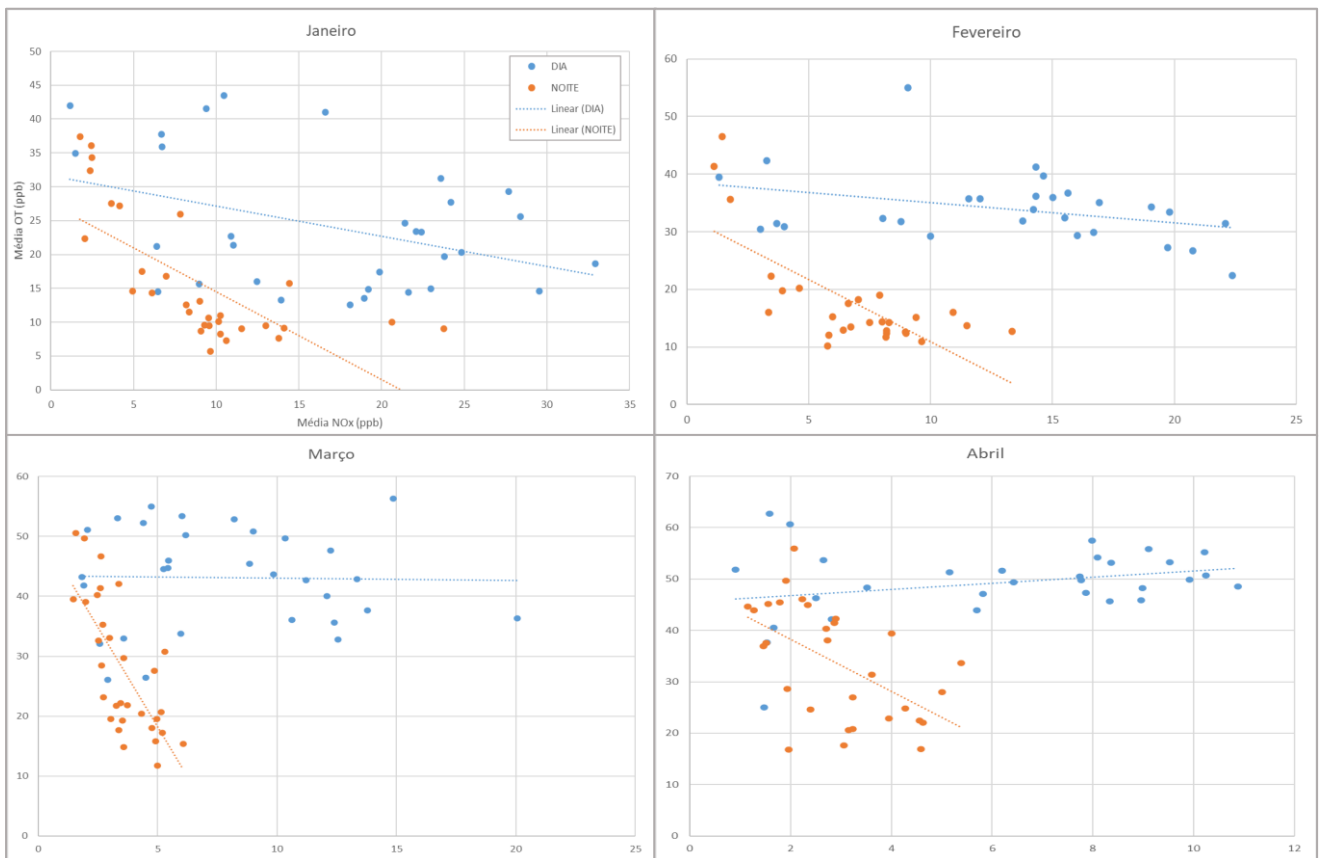


Figura 46 - Variações mensais de OT em função do  $NO_x$  para o dia e noite, de janeiro a abril de 2019.



Figura 47 - Variações mensais de OT em função do NOx para o dia e noite, de maio a dezembro de 2019.

Para cada série de dados foi inserida uma linha de regressão de tendência linear, onde a diferença entre os valores de OT e  $\text{NO}_x$  representa a contribuição local, dependente do  $\text{NO}_x$  e a interseção com o eixo das ordenadas representa as concentrações de fundo, independente do  $\text{NO}_x$  (figura 42). Assim, tem-se que quando os níveis de OT aumentam em função de  $\text{NO}_x$  significa que o  $\text{NO}_x$  contribui para a produção de ozono, quando se tem uma diminuição das concentrações de OT em função do  $\text{NO}_x$  significa que o  $\text{NO}_x$  colabora nos processos de destruição direta ou indireta do ozono e, finalmente, quando os níveis de OT se mantêm relativamente constantes em função do  $\text{NO}_x$ , significa que o  $\text{NO}_x$  contribui igualmente na produção e na destruição do ozono (Notario et al., 2012).

#### 4.3. VARIAÇÕES ESPACIAIS

De acordo com Gangoiti et al., a variação espacial do ozono e dos seus precursores possuem nomeadamente as principais componentes direcionais altitudinal e superficial, e através da análise da amostragem dos difusores passivos instalados na ZIM, estimou-se a tendência do deslocamento superficial dos poluentes analisados.

Os resultados da análise das duas amostragens realizadas e a respetiva média aritmética destas estão apresentados no quadro 8, o qual inclui a localização de cada difusor, o número de identificação das amostras, a data inicial de instalação e data final de recolha de cada amostra, o tempo de amostragem/exposição em horas e as concentrações dos poluentes atmosféricos ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e ppb). Os valores de concentração de  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_2$  obtidos no analisador de referência da amostragem passiva apresentam-se coerentes com aqueles obtidos na monitorização da estação fixa, salvo certas disparidades decorrente do tipo de amostragem realizada, indicando, portanto, um bom nível de fiabilidade nos resultados encontrados.

Quadro 8 – Concentrações obtidas de O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub> provenientes das medições dos passivos.

<b>Amostragem 1</b>								
	Sample	Data	Data	Exposição	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Localização	Número	Inicial	Final	Horas	µg/m <sup>3</sup> *	ppb*	µg/m <sup>3</sup> *	ppb*
Mirandela A1	1389791	14/06/2019	04/07/2019	483,50	52,30	26,15	12,52	6,54
Mirandela A2	1389792	14/06/2019	04/07/2019	483,55	58,09	29,05	8,28	4,32
Mirandela A3	1389794	14/06/2019	04/07/2019	483,70	59,32	29,66	6,03	3,15
Mirandela A4	1389795	14/06/2019	04/07/2019	483,65	58,75	29,37	8,96	4,68
Mirandela A5	1389796	14/06/2019	04/07/2019	483,62	52,54	26,27	6,77	3,53
Mirandela A6	1389797	14/06/2019	04/07/2019	483,43	55,99	27,99	6,69	3,49
Mirandela A7	1389798	14/06/2019	04/07/2019	483,27	44,95	22,48	<b>15,57</b>	<b>8,13</b>
Mirandela A8	1389799	14/06/2019	04/07/2019	483,32	49,36	24,68	8,00	4,18
Mirandela A9	1389800	14/06/2019	04/07/2019	483,37	<b>64,21</b>	<b>32,11</b>	6,66	3,48
Mirandela A10	1389801	14/06/2019	04/07/2019	483,27	64,02	32,01	7,37	3,85
<b>Amostragem 2</b>								
Mirandela B1	1389745	04/07/2019	25/07/2019	507,58	63,48	31,74	15,23	7,95
Mirandela B2	1389743	04/07/2019	25/07/2019	505,95	75,87	37,94	10,44	5,45
Mirandela B3	1389746	04/07/2019	25/07/2019	506,88	80,10	40,05	7,33	3,83
Mirandela B4	1389747	04/07/2019	25/07/2019	506,82	79,62	39,81	10,45	5,46
Mirandela B5	1389748	04/07/2019	25/07/2019	506,70	<b>85,05</b>	<b>42,52</b>	7,93	4,14
Mirandela B6	1389749	04/07/2019	25/07/2019	506,68	78,45	39,22	9,23	4,82
Mirandela B7	1389750	04/07/2019	25/07/2019	506,60	47,92	23,96	<b>19,91</b>	<b>10,39</b>
Mirandela B8	1389751	04/07/2019	25/07/2019	506,58	68,95	34,48	10,02	5,23
Mirandela B9	1389752	04/07/2019	25/07/2019	506,52	81,25	40,62	7,66	4,00
Mirandela B10	1389753	04/07/2019	25/07/2019	506,42	56,10	28,05	7,80	4,07
<b>Média</b>								
Mirandela 1	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	57,89	28,94	13,88	7,24
Mirandela 2	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	66,98	33,49	9,36	4,89
Mirandela 3	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	69,71	34,85	6,68	3,49
Mirandela 4	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	69,19	34,59	9,71	5,07
Mirandela 5	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	68,79	34,39	7,35	3,84
Mirandela 6	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	67,22	33,61	7,96	4,15
Mirandela 7	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	46,43	23,22	<b>17,74</b>	<b>9,26</b>
Mirandela 8	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	59,16	29,58	9,01	4,70
Mirandela 9	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	<b>72,73</b>	<b>36,36</b>	7,16	3,74
Mirandela 10	-	14/06/2019	25/07/2019	495,5	60,06	30,03	7,59	3,96

Os valores obtidos na primeira amostragem indicam uma maior concentração de O<sub>3</sub> no ponto 09 com 32,11 ppb, seguido dos pontos 10, com 32,01 ppb e 03, com 29,66 ppb. Para a segunda amostragem, o ponto de maior concentração registada foi o ponto 05 com 42,52 ppb, seguido dos pontos 09, com 40,62 ppb, e 03, com 40,05 ppb. Em valores médios, teve-se que o

ponto de maior concentração de  $O_3$  foi o 09, com 36,36 ppb, seguido dos pontos 03 e 04, com concentrações de 34,85 e 34,59 ppb, respectivamente. Já para o  $NO_2$  nota-se uma certa consistência dos resultados com relação ao ponto de maior concentração. O ponto 09, portanto, registou os maiores níveis de concentração tanto para a primeira amostragem, com 8,13 ppb, quanto para a segunda, com 10,39 ppb, resultando numa média de 9,26 ppb. Em seguida aparecem, em ordem decrescente de concentração, os pontos 01 e 04 com concentrações médias de 7,24 e 5,07 ppb, respectivamente.

A tendência de deslocamento e transporte superficial dos poluentes  $O_3$  e  $NO_x$  pode ser observada através das rosas de poluição, as quais indicam a direção, ou rumo, destes poluentes na ZIM (figura 48).

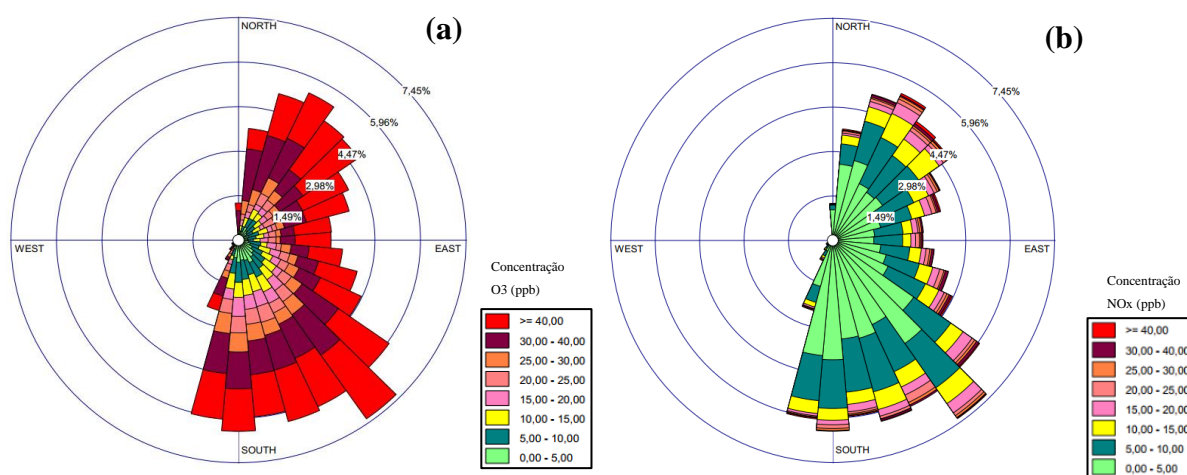


Figura 48 - Rosas de poluição na ZIM do  $O_3$  (a) e do  $NO_x$  (b).

Nota-se claramente, a partir da figura 48, a influência da direção do vento na localização geográfica dos maiores níveis de poluente atmosféricos encontrados. Vale ainda alertar para os valores nulos ou quase nulos no quadrante leste justamente pela proximidade física da estação meteorológica com a superfície do edifício vizinho. Há, portanto, uma forte prevalência de ventos de oeste na zona industrial, mais precisamente de noroeste para sudeste e de sudoeste para nordeste, provavelmente decorrente de diferenças de pressão e do perfil do terreno da região (figura 49)

A partir dos resultados de concentração média de  $O_3$  e  $NO_2$  obtidos dos passivos e dos dados referentes a velocidade, direção do vento e precipitação, construiu-se de uma representação geográfica da abundância de  $O_3$  na ZIM, a partir dos pontos de amostragem (figura 50).

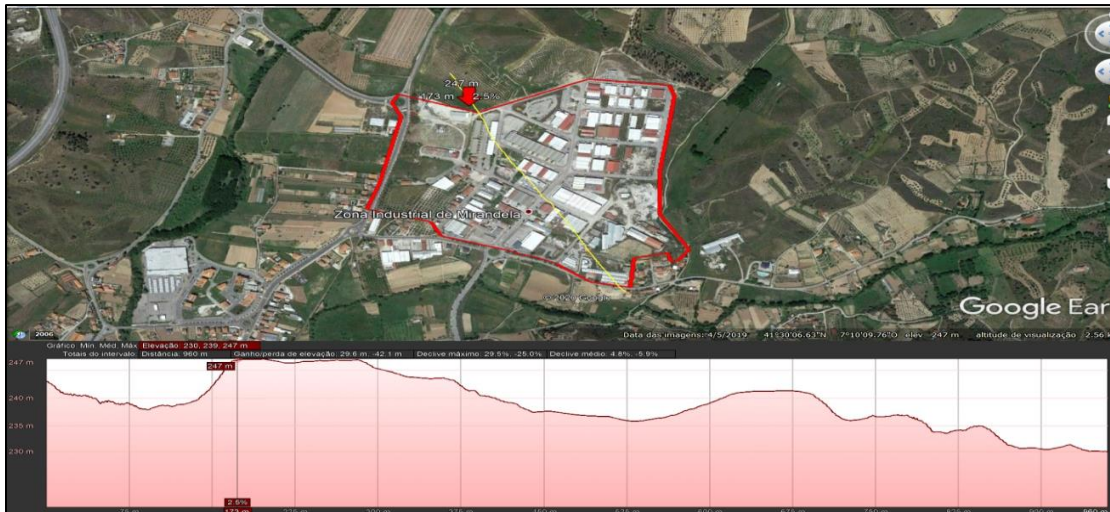


Figura 49 - Perfil de elevação transversal da ZIM.

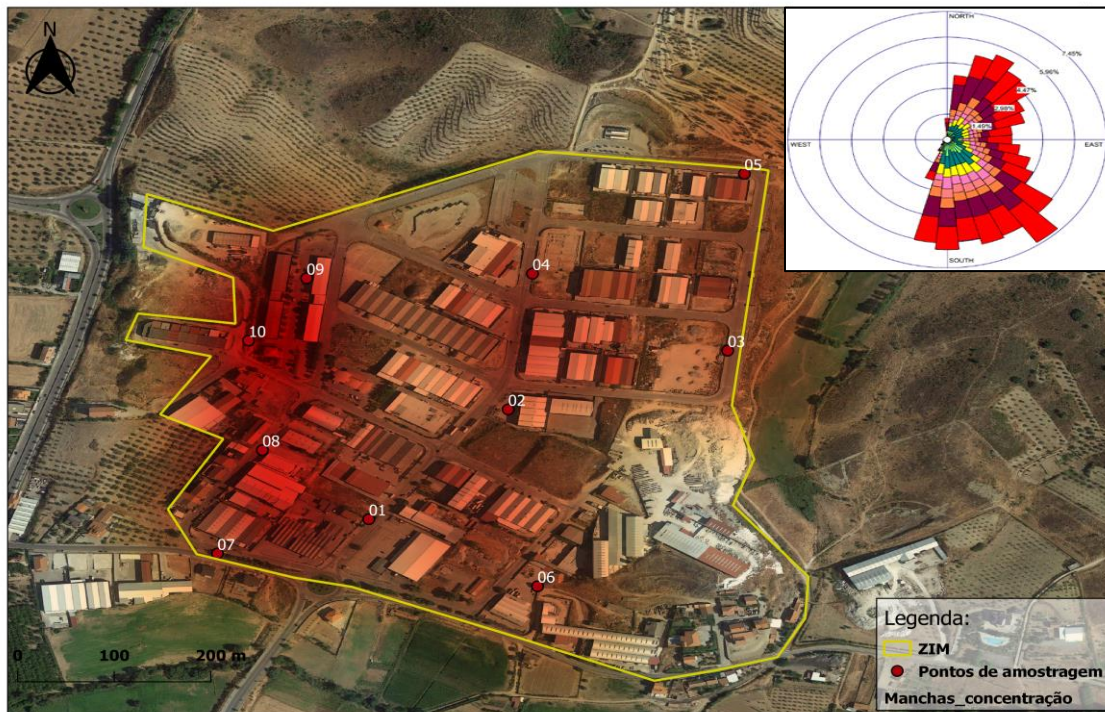


Figura 50 - Mapa de Kernel da concentração de  $O_3$  na ZIM + Rosas de poluição do  $O_3$  e  $NO_x$ .

Nota-se na figura 49, pela intensidade e sobreposição das manchas de concentração, que as regiões noroeste e sudoeste da ZIM estão expostas a níveis mais elevados de  $O_3$  e  $NO_2$ . Isso pode ocorrer como consequência de alguns principais motivos: (1) a emissão mais elevada de  $NO$  ao longo da via principal que pode conduzir à destruição de ozono; (2) a atuação do vento como um agente de transporte superficial dos gases precursores direcionado significativamente para essa região, como ilustrado nas rosas de poluição, e a consequente otimização das condições de formação do  $O_3$ ; (3) as indústrias instaladas nesta zona favorecem a formação de ozono;

#### 4.4. ÍNDICES DE QUALIDADE DO AR RELATIVOS AO OZONO

Com base no referido na metodologia do estudo, explicitada no capítulo anterior, seguem os resultados dos índices de qualidade do ar associados aos níveis de ozono, os quais possuem significância para uma análise mais detalhada da qualidade do ar da Zona Industrial de Mirandela. Os valores de AOT<sub>40</sub> para as ZIM estão ilustrados na figura 51 e no quadro 9.

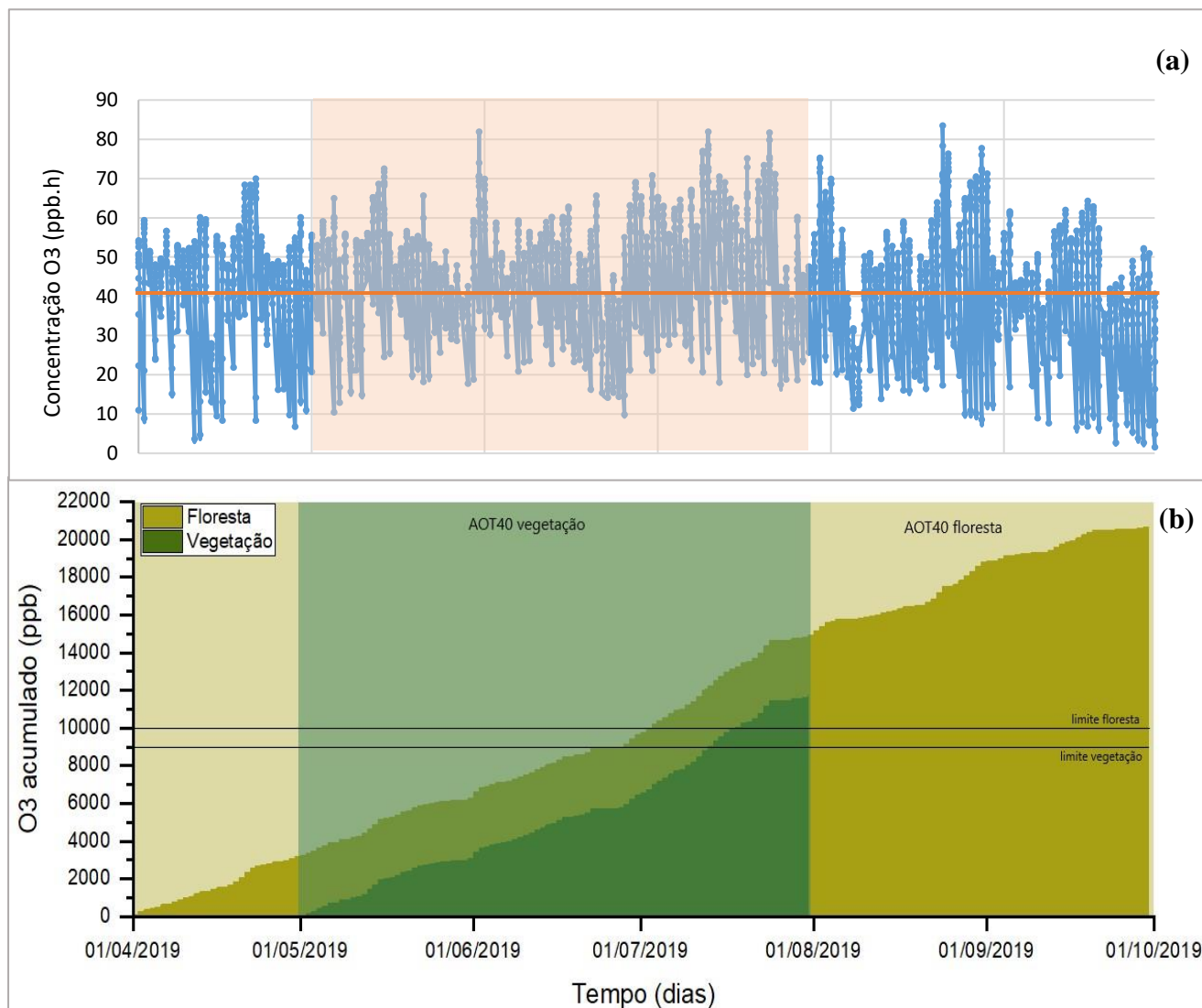


Figura 51 – AOT<sub>40ppb</sub>: (a) Níveis octo-horários de O<sub>3</sub>. (b) Níveis acumulados de O<sub>3</sub> acima de 40 ppb.

Quadro 9 - Valores de AOT<sub>40</sub> para a ZIM.

AOT <sub>40</sub> ZIM		
Ozono (ppb)	Vegetação (limite: 9.000ppb)	Floresta (limite: 10.000ppb)
	<b>11703,8</b>	<b>20639,1</b>

Observa-se, portanto, que os níveis de O<sub>3</sub> presentes na Zona Industrial de Mirandela ultrapassam significativamente os limites de concentração máximos de ozono considerados prejudiciais à vegetação rasteira. O valor obtido para vegetação rasteira excede o recomendado em 30%, e para floresta ultrapassa em 106,4%, indicando um cenário crítico quanto a qualidade do ar e presença de poluentes atmosféricos na zona. Vale ressaltar que esses são valores alvo da União Europeia (meta), enquanto os objetivos a longo prazo são ainda mais restritivos, 3000 ppb para a vegetação rasteira e 5000 para as florestas.

A figura 52, representa a concentração máxima diária das médias octo-horárias acumulada de O<sub>3</sub>, acima de 60ppb, do ano de 2019 para a consequente análise e determinação do índice AOT<sub>60</sub>.

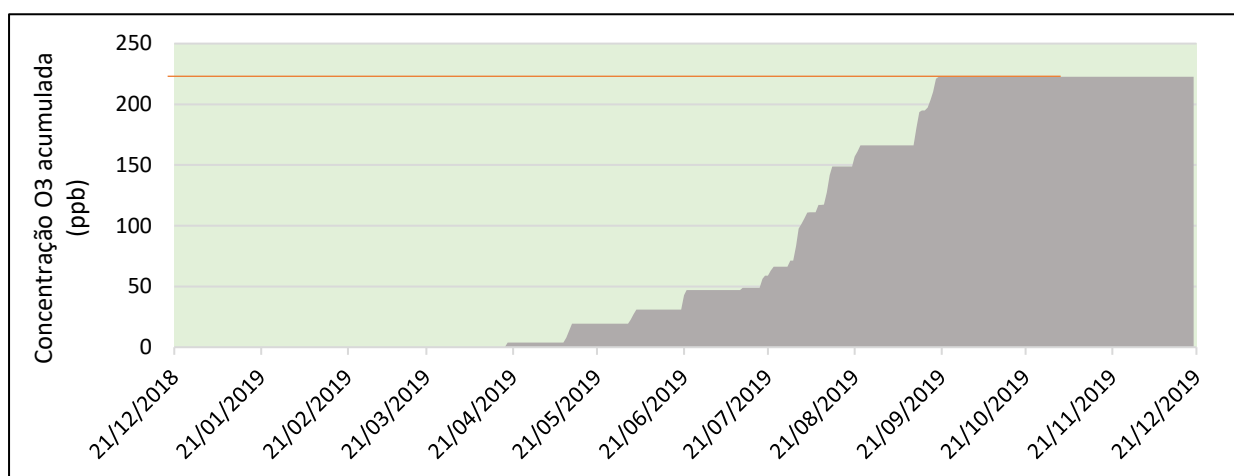


Figura 52 – AOT<sub>60ppb</sub>: Níveis acumulados de O<sub>3</sub> máximos diário octo-horário acima de 60ppb.

Nota-se um valor acumulado de aproximadamente 223 ppb, acima de 60 ppb, ao longo de um ano de observação. Já o resultado do índice NET<sub>60</sub> está ilustrado na figura 53, com a representação do número de dias, no ano de 2019, em que os níveis de ozono ultrapassaram 60 ppb.

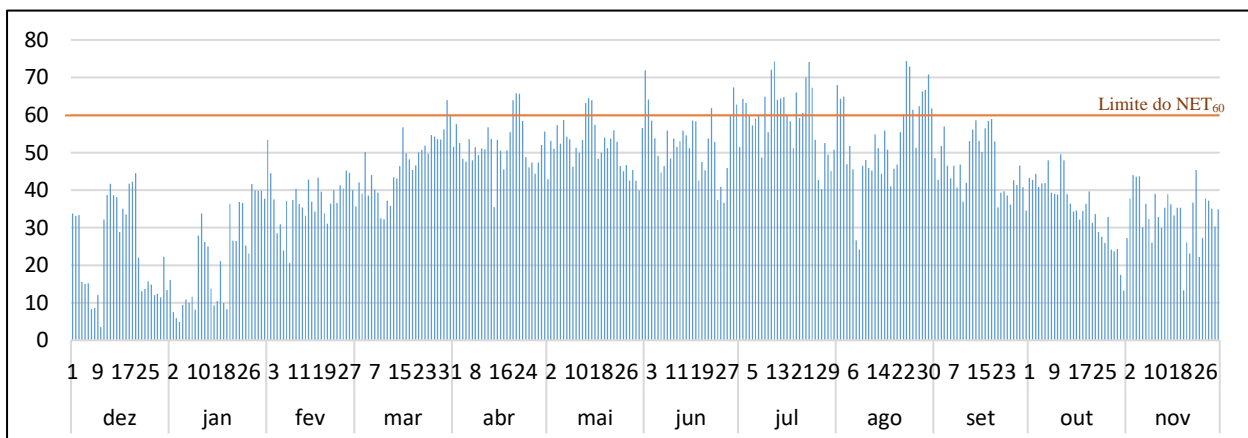


Figura 53 - NET<sub>60ppb</sub>: número de dias em que a concentração máxima diária octo-horário de O<sub>3</sub> excede os 60ppb.

O resultado da ZIM obtido para o índice  $AOT_{60}$  encontra-se bem abaixo do limite estipulado de 2400 ppb, apresentando um valor de 222,7 ppb anual. Já o valor obtido para o índice  $NET_{60}$  encontra-se significativamente acima do limiar de dias estabelecido, com um valor de 13 dias além do recomendado, representando um acréscimo de 52% ao valor de referência de 25 dias (quadro 10). É importante ressaltar que valores alvo  $AOT_{40}$  e  $NET_{60}$  são baseados em médias de 5 e 3 anos respectivamente, portanto, esses valores são uma caracterização da situação atual e podem servir de base para a criação de medidas de prevenção e controle.

Isto indica que, apesar da ZIM não alcançar níveis de concentrações de  $O_3$  muito elevados, percebe-se uma certa constância ou recorrência quanto à ultrapassagem do valor limite de referência de 60 ppb (valor máximo diário das médias octo-horárias), o que significa que a atmosfera local é imprópria para longas exposições ou exposições contínuas, que é justamente o que se observa na dinâmica diária de funcionamento da ZIM para os trabalhadores e prestadores de serviço que lá atuam.

Quadro 10 - Valores de  $AOT_{60}$  e  $NET_{60}$  para a ZIM.

<i><b><math>AOT_{60}</math> &amp; <math>NET_{60}</math> da ZIM</b></i>	
<b><math>AOT_{60}</math> (ppb)</b>	<b>222,7</b>
<b><math>NET_{60}</math> (dias)</b>	<b>38</b>

## 5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE MELHORIA

O estudo realizado teve como principal objetivo quantificar e qualificar o estado do ar de uma zona industrial de Portugal, nomeadamente Zona Industrial de Mirandela, quanto aos níveis de poluentes atmosféricos presentes, além de identificar uma correlação da variação desses níveis de poluentes com os diversos parâmetros climáticos e ambientais que interferem na formação e/ou degradação do contaminante atmosférico. Para tanto, focou-se no poluente-chave ozono troposférico, o qual possui interdependência com os seus precursores azotados e orgânicos ( $\text{NO}_x$  e COVs) e elevado poder degradante, tanto para o ambiente quanto para o ser humano. Portanto, foram realizadas análises dos padrões temporais dos níveis de  $\text{O}_3$  e associou-se à estação do ano; avaliou-se a relação entre o poluente em questão e os parâmetros ambientais medidos ao longo do ano, como temperatura, humidade relativa do ar, incidência da radiação solar, precipitação, velocidade e direção do vento; estudou-se a relação entre os níveis de ozono e  $\text{NO}_x$  através da determinação das concentrações de fundo e contribuições locais e, por fim, avaliou-se a qualidade do ar da zona industrial utilizando índices específicos de qualidade do ar relacionados com o ozono.

Na análise dos padrões temporais, nota-se, claramente, que o  $\text{O}_3$  exibe um perfil de variação diário recorrente, onde as concentrações são maiores durante o dia (picos) e caem durante a noite (vales). Ademais, observou-se ainda que os níveis médios de ozono são mais baixos nos finais de semana, quando a atividade produtiva da zona industrial é reduzida. Na escala mensal ao longo do ano, tem-se que as concentrações do poluente são nitidamente maiores nos meses mais quentes e com maior incidência solar, verão, e mais baixas nos meses mais frios, inverno, com máximos no mês de julho e mínimos em janeiro. O mesmo comportamento foi observado quanto às contribuições locais de OT, onde se registaram maiores taxas de contribuição local (emissões diretas e indiretas) nos meses do verão e no período diurno. Quanto às concentrações de fundo, ou contribuição regional, observou-se valores relativamente altos e uma variação média baixa durante o ano, com valores fluando entre 30 a 45 ppb de acordo com o mês em questão.

Finalmente, determinou-se os índices específicos de qualidade do ar  $AOT_{40}$ ,  $AOT_{60}$  e  $NET_{60}$  para a Zona Industrial de Mirandela, os quais definem valores limites para os níveis de ozono para que não haja danos ao ambiente e à saúde humana. Os resultados de  $AOT_{40}$  obtidos foram, para vegetação 11703,8 (ppb.hora) e 20639,1 (ppb.hora) para floresta, os quais ultrapassam os valores limite estipulados em 30% e 106,4% respetivamente. Para o  $NET_{60}$  obteve-se um resultado de 38 dias com concentrações acima de 60ppb, ultrapassando o limite

européu estipulado de 25 dias em 52% (13 dias). O índice AOT<sub>60</sub> foi o único abaixo do valor limite, com um valor de 222,7 ppb, bem abaixo do limite anual de 2900 ppb.

Percebeu-se, com o estudo, que a Zona Industrial de Mirandela, apesar de não apresentar dimensões grandiosas ou empresas com poder poluidor extraordinário, possui certa influência na qualidade do ar da região, afetando negativamente a integridade ambiental e a saúde humana não apenas do espaço ao seu redor, mas de toda a região circunvizinha. No entanto, nota-se que a concentração de ozono não representa, necessariamente, um indicador de emissões atmosféricas locais, podendo este ser influenciado ou fruto do transporte de seus percussores e das condições climáticas.

Com base no exposto, recomenda-se que haja uma maior fiscalização e controlo na zona para os valores limite de emissões atmosféricas sejam cumpridos e respeitados em detrimento da obediência legal e em prol da integridade ambiental e da saúde de toda a população circunvizinha. Ademais, sugere-se a adoção de medidas preventivas acerca da poluição do ar, como a possível substituição das matérias-primas e reagentes, a utilização de fontes de energia sustentáveis e a revisão dos processos e operações. A problemática do ozono requer uma atuação regional e nacional para ser resolvida, com abordagens restritivas em prol da qualidade do ar e em função da minimização dos níveis de ozono, e penalizadoras em caso de descumprimento ou desobediência.

O estudo realizado, portanto, serve como um embasamento científico e teórico para que tomadas de decisões, pelas autoridades responsáveis, acerca da melhoria da qualidade do ar da região sejam feitas de forma eficiente e eficaz, além de contribuir para a disseminação do conhecimento acerca da temática da qualidade do ar em zonas industriais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afonso, P. (2014). *Concentrações de ozono superficial em Portugal: Avaliação dos padrões temporais e dos contrastes espaciais em estações de fundo*. URL : <http://hdl.handle.net/10198/11789>.
- Agência Portuguesa do Ambiente DACAR/DAR . (2011). Avaliação dos Níveis de Ozono no Ar Ambiente em Portugal Verão 2010. Agência Portuguesa Do Ambiente, 5–20.
- Agência Portuguesa do Ambiente: APA, 2019., Emissões de substâncias precursoras do ozono troposférico. (2019, May 24). Retirado de <https://rea.apambiente.pt/content/emissoes-de-substancias-precursoras-do-ozono-troposferico>.
- Akimoto H. *Global air quality and pollution*. *Science* 2003; 302(5651):1716–9.
- Alonso, R., Bytnerowicz, A., & Arbaugh, M. (2002). Vertical distribution of ozone and nitrogenous pollutants in an air quality class I area, the San Gorgonio wilderness, southern California. *Scientific World Journal*, 2, 10-26.
- Alves, R. (2018). *Níveis de PM<sub>2,5</sub> em Zona Industrial do Nordeste de Portugal* (Mestrado). Instituto Politécnico de Bragança.
- Ashmore, M. R. (2005). *Assessing the future global impacts of ozone on vegetation*. *Plant, Cell and Environment*, 28, 949-964.
- Atkinson, R. (2000). *Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>*. *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101.
- Ayres, R.U. *'Industrial Metabolism in Technology and Environment'*, National Academy Press, Washington, 1989, pp. 23-49.
- Bishoi, B., Prakash, A., & Jain, V. (2009). *A Comparative Study of Air Quality Index Based on Factor Analysis and US-EPA Methods for an Urban Environment*. *Aerosol and Air Quality Research*, 9, 1–17.
- Camara, V. F., Lisboa, H. M., Hoinaski, L., & David, P. C. (2015). *Levantamento das emissões atmosféricas da indústria da cerâmica vermelha no sul do estado de Santa Catarina, Brasil*. *Cerâmica*, 61(358), 213–218. <https://doi.org/10.1590/0366-691320156135>.
- Cape, J. N. (2008). *Surface ozone concentrations and ecosystem health: past trends and a guide to future projections*. *Sci Total Environ*, 400, 257-269
- Cohen, A. J., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H. R., Frostad, J., Estep, K., ... Forouzanfar, M. H. (2017). Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to

- ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. *The Lancet*, 389(10082), 1907–1918.
- Comissão Europeia (CE), 1999. *Ambient air pollution: Carbon monoxide position paper*; Directiva 1999/30/EC.
- Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro, Ministério das Cidades. Diário da República n.º 186/2010, Série I de 2010-09-23.
- Decreto-Lei n.º 78/2004 de 3 de Abril, Ministério das Cidades. Diário da República n.º 80/2004, Série I-A de 2004-04-03.
- Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.
- Directiva 96/62/CE do Conselho, de 27 de Setembro de 1996, relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente.
- EPA, NSW. (2019, July 23). About air pollution. <https://www.epa.nsw.gov.au/your-environment/air/air-nsw-overview/about-air-pollution>
- EPA. (1996). Air quality criteria for ozone and related photochemical oxidants. Research Triangle Park, NC, National Center for Environmental Assessment, RTP Office, EUA.
- EPA. (2019, May 29). Air. <https://www.epa.gov/report-environment/air>
- Fowler, D. (2008). Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications. (RS1276 ed.) (Royal Society Policy Document 15/08). London: The Royal Society
- Francis, C., & Erkman, S. (2001). Environmental Management for Industrial Estates Information and Training Resources. Institute for the Communication and Analysis of Science & Technology, 68–93.
- Gibbs, D., & Deutz, P. (2007). *Reflections on implementing industrial ecology through eco-industrial park development*. *Journal of Cleaner Production*, 15(17), 1683–1695.
- Gomes João. (2001). Poluição atmosférica: um manual universitário. Porto: Publindústria. Explore the Data. (n.d.) Retrieved from <https://www.stateofglobalair.org/data/#/health/plot>
- Government, NSW. (2013, April 29). Particulate Matter. Retirado de <https://www.health.nsw.gov.au/environment/air>
- Government, Australian (2019, February 22). Substance Fact Sheets. Retirado de <http://www.npi.gov.au/substances/fact-sheets>.
- Han S., B. H., Feng Y., Liu A., Li X., Zeng F., Zhang X. (2011). Analysis of the Relationship between O<sub>3</sub>, NO and NO<sub>2</sub> in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 128–139.

- JÚNIOR, Weeberb. (2015). *Modelagem Espacial Da Exposição Humana Às Fontes De Poluição Do Ar No Distrito Federal: o uso e ocupação do solo como variável preditora* (Tese de Doutorado). Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- Lacava, CIV. (2003). *Emissões atmosféricas* (1st ed.). Curitiba, PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pp. 131-177.
- Lambert, A., & Boons, F. (2002). *Eco-industrial parks: stimulating sustainable development in mixed industrial parks*. *Technovation*, 22(8), 471–484.
- Mage D. *Urban air pollution in the megacities of the world, 1996*. *Atmos Environ* 1996; 30:681–6.
- Meehl, G.A. (2007). *Global Climate Projections. Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, EUA
- Meteo Blue. (2016, Março 14). *Clima Mirandela*. [https://www.meteoblue.com/pt/tempo/historyclimate/climatemodelled/mirandela\\_portugal](https://www.meteoblue.com/pt/tempo/historyclimate/climatemodelled/mirandela_portugal)
- Notario, A. (2013). Analysis of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and oxidant (OX=O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) levels measured in a metropolitan area in the southwest of Iberian Peninsula. *Atmospheric Research*.
- NSW, EPA. (2017). *Approved Methods for the Modelling and Assessment of Air Pollutants in New South Wales*. Environment Protection Authority. Retirado de <https://www.epa.nsw.gov.au/-/media/epa/corporate-site/resources/air/approved-methods-for-modelling-and-assessment-of-air-pollutants-in-nsw-160666.pdf>
- Olivier, JGJ., Van Aardenne, J. A., Dentener, F. J., Pagliari, V., Ganzeveld, L. N., & Peters, JAHW.(2005). *Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends 1970–2000 and spatial distribution of key sources in 2000*. *Environmental Sciences*, 2:2-3, 81-99.
- OMS. (2008). Health risks from long-range transboundary air pollution (pp. 111). Copenhagen, Denmark.
- Spark, Wather (2017, Janeiro 17). *Resumo climático de Mirandela*. Retirado de <https://pt.weatherspark.com/y/32907/Clima-característico-em-Mirandela-Portugal-durante-o-ano>
- UNIÃO EUROPEIA - *Directiva nº 2008/50/CE do Parlamento europeu e do Conselho, de 14 de Maio de 1991 relativa à protecção jurídica dos programas de computador*. *Jornal Oficial L 122*, 17 Maio.

- Wang, X., Manning, W., Feng, Z., & Zhu, Y. (2007). Ground-level ozone in China: Distribution and effects on crop yields. *Environmental Pollution*.
- World Health Assembly, 69. (2016). *Health and the environment: draft road map for an enhanced global response to the adverse health effects of air pollution*: report by the Secretariat. World Health Organization (WHO).
- World Health Organization: WHO. (2018, May 2). *9 out of 10 people worldwide breathe polluted air, but more countries are taking action*. <https://www.who.int/news-room/detail/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>
- World Health Organization: WHO. (2018, May 2). *Ambient (outdoor) air pollution*. Retirado de [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)