



**Joaquim Fernando
Quintas Lopes**

**A estatística ao serviço da análise do ozono no
Nordeste Transmontano**



**Joaquim Fernando
Quintas Lopes**

**A estatística ao serviço da análise do ozono no
Nordeste Transmontano**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda, Professora Catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Maria Alexandra Castelo Sobral Monteiro, equiparada a Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Apoio Financeiro do FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade (COMPETE) e por Fundos Nacionais através da FCT do PTDC no âmbito dos Projetos MAPLIA (PTDC/AAG-MAA/4077/2012) e CLICURB (EXCL/AAG-MAA/0383/2012).



Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais e irmã.

o júri

presidente

Doutora Maria Teresa Fidélis da Silva

Professora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Doutora Oxana Anatolievna Tchepel

Professora auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

Professora catedrática do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, às professoras Ana Isabel Miranda e Alexandra Monteiro pelo apoio prestado durante a elaboração deste trabalho.

Do mesmo modo, agradeço também o apoio dos professores Sónia Gouveia e Manuel Scotto do Departamento de Matemática da Universidade de Aveiro pela ajuda no tratamento estatístico.

Agradeço também ao Instituto Politécnico de Bragança por ter disponibilizado os dados de ozono medidos nesta instituição.

Por último, agradeço aos meus amigos e família pelo apoio prestado principalmente nos momentos mais difíceis.

A todos, o meu muito obrigado!

palavras-chave

ozono troposférico, ozono em locais rurais, Lamas de Olo, estações de monitorização, região Norte de Portugal, análise estatística, transformada “wavelet”.

resumo

Este trabalho contribui para uma melhor compreensão e caracterização dos padrões de concentração de ozono no nordeste transmontano, recorrendo, à análise e comparação do comportamento dos níveis de ozono medidos na estação localizada no Instituto Politécnico de Bragança e nas estações rurais Douro Norte e Minho Lima, e a uma análise estatística avançada (transformada de “wavelet”), para esimar a possível correlação entre elas.

Inicialmente, pela análise comparativa das concentrações de ozono medidas nas três estações de monitorização foi possível a identificação de períodos com elevados níveis de concentração de ozono (episódios de ozono). De modo a investigar a origem e a formação destes níveis elevados de ozono procedeu-se a uma análise das condições meteorológicas verificadas em cada episódio e a uma análise de trajetórias usando o modelo HYSPLIT.

Os resultados da avaliação das condições meteorológicas e de aplicação do modelo HYSPLIT permitiram verificar a estabilidade atmosférica e recirculação de massas de ar. Os padrões de escoamento identificados neste trabalho integram o grupo previamente descrito dos padrões sinóticos principais associados à ocorrência de episódios de ozono.

Paralelamente a esta análise foi elaborada uma análise estatística (transformada de “wavelet”), com o intuito de identificar a existência, ou não, de correlação entre as diferentes séries de ozono em análise.

O método estatístico utilizado provou ser uma mais-valia para o estudo do comportamento das concentrações de ozono nesta região, permitindo, identificar a existência de correlação entre as séries temporais de ozono para alguns episódios, nomeadamente, o desfasamento entre estas e consequentemente perceber de forma mais clara as origens das concentrações elevadas de ozono neste local remoto de Portugal.

Em suma, verifica-se que os diferentes episódios de ozono identificados neste trabalho apresentam origens diferentes, comprovando que não existe uma causa única para a ocorrência destes episódios de ozono nesta região.

keywords

tropospheric ozone, ozone in remote locations, monitoring station, north of Portugal, Statistic, Wavelet Transform.

abstract

This dissertation aims to contribute to a better understanding and characterization of the ozone concentration patterns in the northeast region of Portugal by using, on one hand, an analysis and comparison of the behaviour/pattern of the ozone concentrations measured in three different stations (IPB and the rural stations Douro Norte and Minho Lima) and on the other hand, by performing/ an advanced statistical analysis (wavelet transform) to evaluate possible correlations.

Initially, the comparative analysis of the ozone concentrations measured in the three studied stations allowed to obtain the ozone annual profiles for each station and allowed to identify time periods of high concentration levels of ozone (ozone episodes). To investigate the origin and evolution of these high levels, an analysis of the meteorological conditions was developed for each episode along with a trajectory analysis using the HYSPLIT model.

The results of the meteorological conditions analysis and together with the HYSPLIT model, point out to the recirculation of air masses and high atmospheric stagnation during the selected ozone episodes, resulting in ozone accumulation. Furthermore, the synoptic pattern identified here are part of a group of key synoptic patterns associated to occurrence of ozone high concentration episodes, as already identified by other authors.

Alongside this analysis, in cooperation with the Mathematics Department of the University of Aveiro, a statistical analysis (wavelet transform) was developed with the aim of identifying the possible existence of a correlation between the different ozone series in analysis.

The statistical procedure used for this study has proven to be a valuable input for the study of the ozone concentration trend in this region, allowing the identification of a correlation between the ozone time series and therefore have a clearer perception of what could be influencing the ozone concentrations in this remote location.

Índice

Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Ozono Troposférico.....	5
2.1 - Balanço do ozono troposférico.....	5
2.1.1 - Produção e destruição fotoquímica.....	6
2.1.2 - Deposição Seca.....	7
2.1.3 - Dispersão e transporte de ozono	8
2.2 - Efeitos do ozono	9
2.3 - Enquadramento Legislativo.....	12
Capítulo 3 - Análise de dados de ozono	15
3.1 - As estações de monitorização	16
3.2 - Tratamento de dados e do cumprimento da legislação	18
3.2.1 - Eficiência de recolha de dados.	19
3.2.2 - Limiar de informação e de alerta de ozono	20
3.2.3 - Valor alvo para a proteção da saúde humana.....	21
Capítulo 4 - Estudo de episódios de ozono	23
4.1 - Seleção de episódios.....	23
4.2 - Caracterização.....	28
4.2.1 - Episódio 1 - 10 de julho de 2006.....	29
4.2.2 - Episódio 2 - 14 de agosto de 2006.....	32
4.2.3 - Episódio 3 - 19 de julho de 2008.....	35
4.2.4 - Episódio 4 - 18 de outubro de 2011	38
4.2.5 - Episódio 5 - 8 de julho de 2013.....	41
4.2.6 - Resumo da caracterização dos episódios.....	44
Capítulo 5 - Análise estatística tempo-frequência.....	47
5.1 - Descrição sumaria do método (Transformada <i>wavelet</i>)	47
5.2 - Resultados obtidos	51
Capítulo 6 - Conclusões.....	55
Referências.....	57
Anexo.....	i

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema resumo dos processos de produção e destruição de ozono. Adaptado de Fowler et al., (2008).	5
Figura 2 - Localização das estações de monitorização.	15
Figura 3 - Localização da estação DN.....	16
Figura 4 - Localização da estação ML.....	17
Figura 5 - Localização da estação do IPB.	18
Figura 6 - Eficiência de recolha de dados das estações de monitorização ML, DN e IPB.	19
Figura 7 - Número de excedências ao LA e LI.....	20
Figura 8 - Número de excedências ao VA para a proteção da saúde humana.	21
Figura 10 - Esquema resumo da metodologia de seleção de episódios de ozono.....	23
Figura 11 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2006 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).....	24
Figura 12 - Máximas diárias dos valores horários de 2006 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).	24
Figura 13 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2008 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).....	25
Figura 14 - Máximas diárias dos valores horários de 2008 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).	25
Figura 15 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2011 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).....	25
Figura 16 - Máximas diárias dos valores horários de 2011 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).	25
Figura 17 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2013 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).....	26
Figura 18 - Máximas diárias dos valores horários de 2013 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).	26
Figura 19 - Esquema resumo da metodologia após a seleção dos episódios.....	28
Figura 20 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 1.....	29
Figura 21 - Velocidade (m.s^{-1}) e direção do vento ($^{\circ}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 1.....	30
Figura 22 - Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 1.	31
Figura 23 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 2.....	32
Figura 24 - Velocidade (m.s^{-1}) e direção do vento ($^{\circ}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 2.....	33
Figura 25 - Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 2.	34
Figura 26 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 3.....	35
Figura 27 - Velocidade (m.s^{-1}) e direção do vento ($^{\circ}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 3.....	36
Figura 28 - Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 3.	37
Figura 29 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 4.....	38

Figura 30 - Velocidade (m.s^{-1}) e direção do vento ($^{\circ}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 4.	39
Figura 31 – Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 4.	40
Figura 32 - Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 5.	41
Figura 33 - Velocidade (m.s^{-1}) e direção do vento ($^{\circ}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do episódio 5.	42
Figura 34 - Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 5.....	43
Figura 35 - Esquema resumo da metodologia aplicada neste estudo.	47
Figura 36 - Esquema resumo da representação da fase e da coerência.....	49
Figura 37 - Esquema resumo do método estatístico.	50
Figura 38 - Transformada <i>Crosswavelet</i> das séries temporais de ozono para DN→ ML (em cima) e DN→ IPB (em baixo) para os 5 episódios selecionados anteriormente (colunas). No eixo da esquerda apresenta-se o período de tempo (J) para o qual se verifica a correlação A linha espessa delimita as regiões de coerência significativa (5%) e o sombreado mostra as regiões afetadas por efeitos de borda.	51
Figura 39 - Análises tempo-frequência para as duas séries temporais (DN--> ML a preto e DN--> IPB a azul) e considerando uma escala de 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 64h (eixo do x) e um total de 6 dias (3 dias antes e depois do pico do episódio- eixo do x).....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Efeitos do ozono na saúde humana (adaptado de Fowler et al., 2008).	10
Tabela 2 - Índice da qualidade do ar associado as concentrações de ozono. Adaptado de APA (APA, 2015;APA, 2015b).....	11
Tabela 3 - Parâmetros legais aplicados ao ozono, a sua definição e respetivo valor.....	13
Tabela 4 – Síntese das características gerais dos episódios.....	26
Tabela 5 - Resumo das características principais dos episódios.....	44

Índice de Abreviaturas

AMSL	<i>Above Mean Sea Level</i>
AOT40	<i>Accumulated exposure above a threshold concentration of 40 ppb</i>
APA	Agencia Portuguesa do Ambiente
CCDR-N	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte
COV _s	Compostos Orgânicos Voláteis
COVMN	Compostos Orgânicos Voláteis Não Metano
DN	Douro Norte
GDAS	<i>Global Data Assimilation System</i>
HYSPLIT	<i>Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model</i>
IQA	Índice de Qualidade do Ar
IPB	Instituto Politécnico de Bragança
LI	Limiar de Informação
LA	Limiar de Alerta
FOTONET	Poluição Atmosférica Fotoquímica no Nordeste Transmontano: Origem, Transporte e Dispersão
ML	Minho Lima
PNAL	Parque Natural do Alvão
TAPM	<i>The Air Pollution Model</i>
UA	Universidade de Aveiro
VA	Valor Alvo

Capítulo 1 - Introdução

Nos dias de hoje, as concentrações de ozono troposférico são no mundo três ou quatro vezes superiores aos da época pré-industrial, sendo sobretudo resultado do grande aumento das emissões de óxidos de azoto pela indústria e pelo tráfego automóvel, desde a década de 1950 (EEA, 2011; Fowler et al., 2008).

Em Portugal, mais concretamente, em Lamas de Olo, um local remoto no nordeste transmontano, existe a estação Douro Norte (DN), a única estação de monitorização de qualidade do ar existente na zona interior norte do país. Esta estação, pertencente à rede de medição da Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte (CCDR-N) iniciou a monitorização dos níveis de ozono em 2004, registando, desde logo, concentrações de ozono bastante elevadas, com múltiplas ultrapassagens aos valores legislados, todos os anos.

De acordo com a informação disponível no sítio Qualar da Agência Portuguesa do Ambiente (www.qualar.apambiente.pt), a estação DN para o período deste estudo (2006-2013) apresenta um número considerável de ultrapassagens ao Limar de Alerta (LA) para a proteção da saúde humana ($240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Visando identificar as causas para este problema, a Universidade de Aveiro (UA) em colaboração com outras entidades participou entre 2005 e 2007 no projeto de investigação “FOTONET - Poluição atmosférica fotoquímica no Nordeste Transmontano: origem, transporte e dispersão”. Este projeto teve como principal objetivo a investigação dos processos e mecanismos que estão na base da formação de ozono nesta região. Para concretizar este projeto foram efetuadas campanhas de monitorização em contínuo de ozono e dos seus precursores em locais distintos no Parque Natural do Alvão (PNAL). Foi efetuado o lançamento de balões meteorológicos a diferentes horas do dia, nos períodos noturno e diurno, de modo a medir a concentração de ozono e de parâmetros meteorológicos como a temperatura, a humidade relativa, a pressão atmosférica e a velocidade e direção do vento, desde a superfície até 30 km de altura.

Evtyugina et al. (2007) procederam à análise dos dados recolhidos de 23 de junho a 1 de julho de 2006 no PNAL, mais concretamente em Ermelo (500 m *Above Mean Sea Level* (AMSL)) e em Lamas de Olo (950 m AMSL), onde esta localizada a estação de monitorização de qualidade do ar DN. De acordo com os resultados obtidos a concentração de ozono é mais elevada e com amplitudes diárias mais baixas, em Lamas

de Olo. É, ainda, salientado que as concentrações de ozono são, em ambos os locais, bastante elevadas, inclusive durante a noite, sendo apontado como a principal causa o fraco consumo de ozono por reação com os óxidos de azoto, pois as concentrações deste são muito baixas na região. Foi ainda demonstrado que as concentrações de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são mais elevadas em Ermelo, resultado da vegetação existente no local e promovendo a destruição de ozono.

Com recurso ao modelo meteorológico e de qualidade do ar TAPM (The Air Pollution Model), Correia (2007) simulou as condições meteorológicas e concentrações de ozono no ar ambiente do Nordeste Transmontano, concluindo que o modelo não foi capaz de simular com fiabilidade a qualidade do ar na região devido à complexidade topográfica do local.

Tendo em conta a necessidade adicional de conhecer a origem e influência dos níveis de ozono registados neste local, Gama (2008) estudou os processos e mecanismos que podem afetar a concentração de ozono assim como a possível influência do transporte a média e longa distancia e os padrões de trajetórias à escala sinótica. Recorrendo ao modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) e a técnicas de *clustering*, agrupou a origem e o trajeto das massas de ar que chegam a estação DN em padrões principais de escoamento. Verificou que o período do ano, assim como as trajetórias definidas pelas massas de ar, influenciam significativamente as concentrações de ozono na região (existindo mesmo excedências quando o período do ano e as trajetórias não são as mais favoráveis à produção deste poluente). Apesar de ser no verão que se atingem os valores máximos de temperatura verificou-se que o período da primavera é aquele que apresenta os valores médios mensais mais elevados, característica comum a diversas estações localizadas no hemisfério norte, como referido por Monks (2010). A origem destes níveis elevados de ozono na primavera não reúne contudo consenso (Chevalier et al., 2007).

Gama (2008) analisou ainda a influência da altitude nos níveis de ozono registados no Nordeste Transmontano. A concentração obtida na estação DN é superior aos valores verificados a cotas mais baixas, nomeadamente em Arnal (940 m) e Ermelo (287 m). Comparando as concentrações de ozono em Arnal e na estação DN verifica que os perfis de concentração ao longo do tempo são bastante idênticos, apresentando uma diferença média de concentração de $13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. A influência da topografia de Arnal, que promove uma maior deposição de ozono, é apontado como a causa para esta diferença. Por outro lado, comparando com os níveis de ozono em Ermelo, os perfis de ozono são novamente idênticos, contudo, a diferença de concentração média é bastante mais elevada (34

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Esta localidade situa-se num vale, o que poderá promover uma maior remoção de ozono por deposição e consumo por interação com os COV, como referido por Evtyugina et al. (2007). Estes resultados apontam ainda para que os níveis verticais de ozono no local sejam muito estratificados, sendo mais baixos a cotas inferiores e aumentando com a altitude.

Para além dos trabalhos já referidos, Carvalho et al. (2010) descrevem as principais características atmosféricas responsáveis pelos níveis elevados de ozono na região, recorrendo a uma análise de anomalias sinóticas (temperatura, vento, humidade e pressão) e à análise de trajetórias usando o modelo HYSPLIT. Os resultados sugerem que as anomalias estão associadas a maior produção fotoquímica (temperatura aumenta e a humidade relativa diminui) e revelam um padrão característico de escoamento de NE oriundo das Astúrias e Galiza. O recurso ao modelo HYSPLIT e utilizando técnicas de *clustering* permitiu identificar quatro padrões principais de escoamento sinótico (1000 m) associados aos níveis elevados de ozono na região, nomeadamente, o Padrão de Nordeste (NE (45%)), de Oeste (W (40%)), de Norte/Noroeste (N/NW (16%)) e Sudeste (SE (4%)).

Monteiro et al. (2012) também estudaram as causas para os níveis elevados de ozono registados na estação DN, focando num episódio particularmente elevado de ozono ocorrido em Julho de 2005. Recorreram a técnicas de modelação numérica da qualidade do ar, em conjunto com a análise estatística de *cross spectrum* e ao modelo HYSPLIT para identificação da origem das massas de ar que chegam à estação DN. Os resultados indicam que os níveis de ozono registados neste episódio particular não serão de origem local, mas sim devidos ao transporte de precursores e de ozono. Verificaram uma grande correlação entre os picos de ozono e ventos oriundos de oeste, que em conjugação com a análise estatística sugere que a circulação de brisas marítimas potencia o transporte o ozono e os seus precursores da costa para o interior.

Apesar dos vários estudos já realizados para compreender a origem dos níveis de ozono elevados medidos neste local remoto (DN) existem ainda muitas incertezas quanto ao seu carácter local.

Este trabalho pretende contribuir para uma melhor compreensão e caracterização dos padrões de concentração deste poluente no nordeste transmontano, recorrendo-se para tal:

- Análise e comparação do comportamento dos níveis de ozono medidos nas estações existentes no Nordeste Transmontano, nomeadamente na estação

localizada no Instituto Politécnico de Bragança (IPB) e nas estações de fundo rural DN e ML pertencentes a rede de monitorização da CCDR-N;

- Análise estatística avançada (transformada de *wavelet*) para avaliar a eventual correlação entre os níveis de ozono nas diferentes estações;

No capítulo 2 são revistos os vários mecanismos de produção e remoção de ozono troposférico, assim como os processos de transporte que influenciam a distribuição espacial de ozono ao nível do solo. Descreve-se brevemente os principais efeitos na saúde humana, vegetação e materiais das concentrações elevadas de ozono e o enquadramento legislativo atualmente em vigor.

No capítulo 3 apresentam-se as razões para a escolha dos três locais de monitorização, assim como a caracterização da área envolvente a cada um dos locais de monitorização. Procede-se ao tratamento dos dados de qualidade do ar das estações DN, ML e da estação localizada no IPB para verificação do cumprimento da legislação em vigor.

No capítulo 4, estudam-se as séries temporais dos valores de concentração de ozono medidos na estação DN, ML e IPB, para o período de 2006 a 2013, e selecionaram-se os episódios de ozono para este estudo. Estes episódios específicos são analisados e caracterizados recorrendo-se a dados meteorológicos medidos e às trajetórias das massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT.

No capítulo 5 recorre-se a métodos estatísticos avançados (transformada *wavelet*) para avaliar a correlação e semelhança de ozono nos três locais em estudo, nos dias de episódios selecionados, em particular.

No capítulo 6 apresentam-se as conclusões mais relevantes deste estudo, assim como as recomendações para trabalho futuro.

Capítulo 2 - Ozono Troposférico

Neste capítulo serão abordados de forma sintetizada os vários mecanismos de produção e remoção de ozono troposférico, assim como os processos de transporte que influenciam a distribuição espacial de ozono ao nível do solo. Pretende-se também fazer uma breve descrição dos principais efeitos das concentrações elevadas de ozono - na saúde humana, vegetação e materiais - e do enquadramento legislativo atualmente em vigor.

2.1 - Balanço do ozono troposférico

O balanço atmosférico de ozono é determinado pelas suas taxas de produção e destruição. A produção fotoquímica e as intrusões de ozono estratosférico são as principais fontes deste poluente, e por outro lado, a deposição seca e a remoção fotoquímica de ozono são os principais sumidouros do mesmo (Barros, 1999; Fowler et al., 2008). Na Figura 1 apresenta-se um esquema sumário dos processos de produção e destruição de ozono, onde se identificam os processos acima referidos.

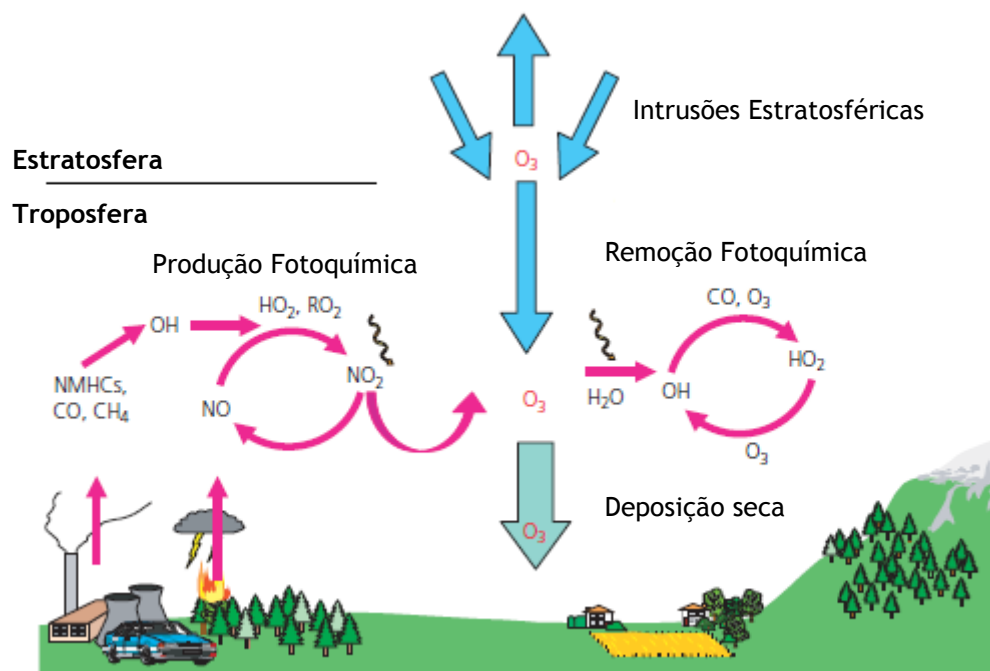
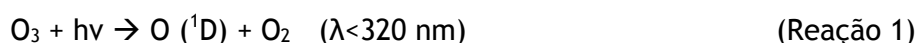


Figura 1 - Esquema resumo dos processos de produção e destruição de ozono. Adaptado de Fowler et al., (2008).

2.1.1 - Produção e destruição fotoquímica

A destruição e produção fotoquímica do ozono, é impulsionada pela disponibilidade dos principais precursores de ozono (metano, monóxido de carbono, COVs e óxidos de azoto) e pelas condições meteorológicas caracterizadas por temperatura elevada e radiação solar intensa (Midgley et al., 2001).

A existência de radicais livres intermédios, como é o caso do átomo de oxigénio excitado O(1D), que resultam principalmente da fotólise do próprio ozono (Reação 1), é um dos aspetos chave nos ciclos fotoquímicos do ozono (Fowler et al., 2008).



Este átomo pode reagir com uma molécula M (normalmente N ou O₂) e dar origem ao ozono, como se pode verificar nas reações 2 e 3, ou reagir com o vapor de água e formar os radicais hidroxilo (OH) como se verifica pela reação 4.



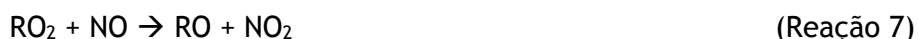
O radical OH reage principalmente com COVNM, CH₄ e CO, iniciando os ciclos de produção e destruição de ozono. Segundo Seinfeld e Pandis (2006) esta é a espécie mais importante na troposfera.

De acordo com Derwent et al. (2007) nem todos os COVNM antropogénicos contribuem de modo equivalente para a produção de ozono. O grupo dos compostos orgânicos aromáticos é aquele que apresenta, em geral, um maior potencial para a produção de ozono, quando comparado com o grupo dos hidrocarbonetos e dos compostos orgânicos oxigenados. Para além destes, os COVNM biogénicos têm um papel preponderante na produção fotoquímica de ozono (Evyugina et al., 2009).

As reações do OH com CH₄ e CO leva à formação de radicais peroxilo (CH₃O₂ e HO₂), assim como a oxidação de COV por reação com o radical OH (durante o dia) e com o radical NO₃ (durante a noite) pode dar origem aos radicais peroxilo (RO₂).

Estas reações, não envolvendo diretamente o ozono, têm um papel preponderante nas concentrações que se registam na troposfera pois estes radicais peroxilo irão influenciar a conversão de NO em NO₂ e conseqüente formação de ozono. Quando estas espécies de radicais peroxilo estão presentes, juntamente com níveis de NO

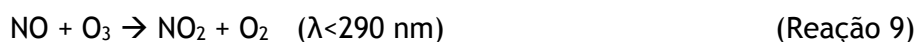
significativos, estes reagem e dão origem a NO₂, sem que ocorra destruição de ozono, como se indica pelas seguintes reações.



Este NO₂ sofrendo fotólise aumenta os níveis de NO, que poderão novamente reagir com os radicais e originar o NO₂, libertando um átomo de oxigénio no seu estado fundamental O(3P) (Reação 8). Este átomo, por sua vez, reage como o oxigénio produzindo o ozono, como referido na reação 3.



Na ausência destes radicais peroxilo o NO proveniente da fotólise do NO₂ reagiria rapidamente com o ozono regenerando o NO₂ (reação 9):



Esta reação tem particular importância durante o período noturno em locais onde a concentração de NO é significativa. Não ocorrendo fotólise de NO₂, não existe a produção de O(3P) e por consequência não ocorre produção de ozono.

2.1.2 - Deposição Seca

O ozono pode ser depositado na maioria das superfícies, incluindo, solo, superfícies aquáticas e vegetais, sendo que estas últimas constituem o principal recetor deste poluente (Feliciano, 2001). Este processo, em termos globais representa o mecanismo mais importante de remoção do poluente na camada limite atmosférica (Valinhas, 2003), limitando assim o tempo de vida e o máximo de concentração de ozono à superfície (Fowler et al., 2008).

Feliciano (2001) estudou o processo de deposição seca em Portugal para os poluentes ozono, dióxido de enxofre, e óxidos de azoto, concluindo que o processo de deposição seca de ozono é o mais fácil de descrever. Refere que o tipo e as condições da superfície são determinantes para a sua remoção, demonstrando, de um modo geral, a correlação entre a atividade fisiológica das plantas (abertura e fecho de estomas) - quer ao longo do dia, quer ao longo do ciclo de crescimento anual - com a deposição seca de ozono.

2.1.3 - Dispersão e transporte de ozono

Além dos processos e mecanismos descritos, a dispersão e transporte têm particular influência na distribuição de ozono e seus precursores (Borrego et al., 2002; Monteiro et al., 2005). Estes podem ser transportados durante vários dias, contudo o seu tempo de vida depende significativamente da altitude, latitude e estação do ano (Seinfeld e Pandis, 2006).

Atendendo ao tempo de vida das espécies e aos reservatórios considerados, estes processos podem dar origem a três escalas de transporte de ozono e seus precursores (Barros, 1999):

- I. *“Produção rápida de ozono a partir de precursores reativos e distribuição à mesoescala e seguidamente à escala regional”*
- II. *“Produção progressiva de ozono ao longo de um processo de transporte da escala regional à escala global”*
- III. *“Transporte dos precursores e formação lenta de ozono a escala global”*

De salientar que as escalas referidas (global, sinótica ou regional e mesoescala) são responsáveis sobretudo pelo transporte horizontal (Barros, 1999).

À escala global, os sistemas de alta e baixa pressão (anticlones e ciclones), determinam as circulações gerais do planeta. O ozono, em zonas com elevados índices de poluição, é rapidamente produzido e transportado, juntamente com alguns dos seus precursores, a longa distância, originando uma produção lenta de ozono (Barros, 1999). O mesmo autor refere que os grandes episódios de ozono ocorrem à escala sinótica, com duração de alguns dias e âmbito espacial da ordem da escala do fenómeno meteorológico associado. Saavedra et al. (2012) estudaram a influência dos padrões sinóticos no transporte de massas de ar durante os episódios de ozono registados no Noroeste (NW) da Península Ibérica, verificando que 55% dos episódios verificados estão associados a sistemas de alta pressão. Estes sistemas propiciam condições favoráveis à acumulação e à produção fotoquímica de ozono, com a advecção de massas de ar ricas em ozono em condições de céu limpo e temperaturas elevadas (Seinfeld e Pandis, 2006; Saavedra et al., 2012).

À meso-escala, novamente associada a condições anticiclónicas, as circulações térmicas induzem fenómenos como a brisa marítima, de vale e ou de montanha, podendo promover o transporte e recirculação de ozono e seus precursores (Barros, 1999; Saavedra et al., 2012). Este tipo de circulação, atendendo às características da região

em estudo, poderá ter alguma influência nos níveis de ozono medidos, tal como referido por Monteiro et al. (2005).

O transporte horizontal desempenha um papel preponderante nos níveis de ozono registados, contudo importa considerar também o transporte vertical de ozono, responsável em parte pelo transporte de ozono entre a estratosfera e a troposfera, e pelo transporte de ozono produzido na camada limite para a troposfera livre (Barros, 1999).

Há evidências que os níveis de ozono registados na troposfera são influenciados pela intrusão de massas de ar ricas em ozono, provenientes da estratosfera (Stohl e Trickl, 1999; Cristofanelli e Bonasoni, 2009). A altitude a que uma região se encontra poderá favorecer o processo de transporte vertical de ozono (CCDR-N, 2008), o que poderá ser particularmente relevante neste estudo dado que a estação DN se situa a uma altitude superior 900 m.

2.2 - Efeitos do ozono

O ozono é um composto químico extremamente oxidante, que pode reagir com uma vasta gama de componentes celulares, biológicos e materiais. Atinge, em certos locais da troposfera, valores bastante elevados e pode ser responsável por uma série de efeitos indesejáveis na saúde humana, materiais, vegetação e ecossistemas (Brauer e Brook, 1997; EEA, 2013).

A maioria das evidências destes níveis elevados de ozono troposférico na saúde humana estão relacionadas com exposições a curto prazo (horas). Os efeitos de exposições prolongadas são mais difíceis de detetar sendo ainda incertos (EEA, 2011a).

Uma relação bem identificada e quantificada refere-se aos efeitos do ozono a nível pulmonar. Estudos epidemiológicos e experimentais indicam que a exposição a níveis de ozono elevados levam ao agravamento de efeitos pulmonares agudos e a um aumento de efeitos crónicos, inerentes aos danos permanentes resultado da exposição de ozono (Fowler et al., 2008; WHO, 2003). Na Tabela 1 são apresentados alguns dos efeitos agudos e crónicos inerentes à exposição a níveis elevados de ozono.

Tabela 1 - Efeitos do ozono na saúde humana (adaptado de Fowler et al., 2008).

	Estudos experimentais	Estudos epidemiológicos
Efeitos agudos	Redução da função pulmonar	Redução da função pulmonar
	Inflamação e hiperatividade das vias respiratórias	Aumento da medicação para a asma
	Depleção do fluido pulmonar antioxidante	Mais consultas de emergência devido a problemas respiratórios
Efeitos crónicos	Alterações morfológicas das vias respiratórias	Redução da função pulmonar em crianças e jovens adultos

Para além dos níveis de ozono, existem outros fatores que influenciam os efeitos que este poluente tem sobre a saúde humana, nomeadamente a faixa etária. Esta faz variar a dose de ozono passível de assimilação por cada organismo e que por sua vez, faz aumentar a complexidade deste sistema (Fowler et al., 2008; EEA, 2011a). As crianças são o grupo de maior risco, devido à maior dose inalada por massa corporal, quando comparadas adultos. Para além disso, os seus pulmões ainda não estão totalmente desenvolvidos e os problemas de asma são mais frequentes nestas idades. As crianças têm também uma atividade no exterior mais elevada, aumentando o seu risco de exposição (EPA, 2014).

Em Portugal, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) disponibiliza os conselhos de saúde a adotar consoante o Índice de Qualidade do Ar (IQA). Este índice está associado às concentrações de diversos poluentes (NO₂, SO₂, CO, O₃, PM10) no ar ambiente, refletindo a pior situação possível entre as concentrações destes poluentes. No caso do ozono, o índice depende dos valores horários de ozono. Na Tabela 2 indicam-se os conselhos a ter, para cada um dos IQA, assim como os níveis de ozono associados a estes índices.

Tabela 2 - Índice da qualidade do ar associado as concentrações de ozono. Adaptado de APA (APA, 2015;APA, 2015b).

IQA ozono	Concentração $\mu\text{g.m}^{-3}$ (valores horários de ozono)		Conselhos de saúde
	Mínima	Máxima	
Mau	240	-----	<i>“Todos os adultos devem evitar esforços físicos ao ar livre. Os grupos sensíveis (crianças, idosos e indivíduos com problemas respiratórios) deverão permanecer em casa com as janelas fechadas e utilizando de preferência sistemas apropriados de circulação/refrigeração do ar.”</i>
Fraco	180	239	<i>“As pessoas sensíveis (crianças, idosos e indivíduos com problemas respiratórios) devem evitar atividades físicas intensas ao ar livre. Os doentes do foro respiratório e cardiovascular devem ainda respeitar escrupulosamente os tratamentos médicos em curso ou recorrer a cuidados médicos extra, em caso de agravamento de sintomas. A população em geral deve evitar a exposição a outros fatores de risco, tais como o fumo do tabaco e a exposição a produtos irritantes contendo solventes na sua composição.”</i>
Médio	120	179	<i>“As pessoas muito sensíveis, nomeadamente crianças e idosos com doenças respiratórias devem limitar as atividades ao ar livre.”</i>
Bom	60	119	“Nenhuns.”
Muito Bom	0	59	“Nenhuns.”

O ozono também tem efeitos na vegetação e ecossistemas, incluindo florestas, parques naturais e áreas desertas, tendo particular impacto durante a fase de crescimento da planta (EPA, 2012). Este poluente leva a que se reduza a atividade fotossintética, com potencial diminuição do crescimento da planta, (APA, 2010) o que poderá implicar a redução da produção agrícola e perdas económicas relevantes (EPA, 2012).

Para além das perdas económicas inerentes a uma menor produtividade agrícola, a deterioração de diversos materiais (exemplo borracha e têxteis), causada pela exposição a este poluente, também pode ter impactos económicos significativos (CCDR-N, 2008).

2.3 - Enquadramento Legislativo

De modo a prevenir ou mitigar os efeitos que o ozono tem na saúde humana, nos ecossistemas e nos materiais, o panorama legislativo da qualidade do ar ambiente tem vindo a ser objeto de um vasto trabalho a nível Europeu e Nacional (APA, 2015c), evoluindo constantemente para incorporar os progressos técnicos e científicos.

A nova Diretiva-Quadro (2008/50/CE) publicada em 2008, inclui regras de gestão para o ozono no ar ambiente (APA, 2015d). Foi transposta para direito nacional pelo Decreto Lei de 23 de setembro de 2010 (DL 102/2010).

Este Decreto-Lei 102/2010 define, atualmente, os objetivos da qualidade do ar ambiente, atendendo às normas, às orientações e aos programas da Organização Mundial de Saúde (OMS), e tendo em conta a preservação da qualidade do recurso ar (APA, 2015d). Estabelece valores limiar à exposição de curta duração (valores horários) e de longa duração (médias octo-horárias: valor alvo para a proteção da saúde humana) e ainda para a proteção da vegetação (AOT40). A definição destes valores limiar e alvo para ozono, assim como os respetivos valores associados estão sumariados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros legais aplicados ao ozono, a sua definição e respetivo valor.

Parâmetro	Definição	Valor
Valor Alvo para a proteção da saúde humana (VA). (a não exceder mais de 25 dias por ano civil)	Um nível fixado com o intuito de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos na saúde humana, a atingir, na medida do possível, durante um período determinado de tempo.	120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Determinado pela análise do máximo diário da média octo-horária.
Valor Alvo para a proteção da vegetação.	Um nível fixado com o intuito de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos no ambiente, a atingir, na medida do possível, durante um período determinado de tempo.	18000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Determinado em média em relação a 5 anos e com base nos valores horários medidos de Maio a Julho.
Limiar de Informação (LI)	Um nível acima do qual uma exposição de ozono de curta duração apresenta riscos para a saúde humana de grupos particularmente sensíveis da população, a partir do qual é necessária a divulgação imediata de informações adequadas.	180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (média horária)
Limiar de Alerta (LA)	Um nível acima do qual uma exposição de ozono de curta duração apresenta riscos para a saúde humana da população em geral e a partir do qual devem ser adotadas medidas imediatas, segundo as condições constantes no Decreto Lei.	240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (média horária)

No capítulo seguinte faz-se a análise do cumprimento da legislação dos valores de ozono medidos nas três estações de monitorização para o período em estudo (2006-2013), assim como a caracterização da área envolvente a cada uma das estações, investigando os potenciais fatores que poderão influenciar as concentrações de ozono nesta região

Capítulo 3 - Análise de dados de ozono

Neste estudo procedeu-se à análise das concentrações de ozono medidas nas estações DN, Minho-Lima (ML) e IPB, de 2006 a 2013, sendo relevante caracterizar adequadamente a área envolvente a cada um destes locais de monitorização no que diz respeito a fontes de precursores de ozono, altitude, entre outros. Na Figura 2 apresenta-se a localização das três estações de monitorização.



Figura 2 - Localização das estações de monitorização.

A escolha destas três estações prende-se com questões geográficas e com tipo de estação de monitorização. Pretende-se cobrir a região Norte, de modo a avaliar possíveis correlações entre os níveis de ozono medidos nas várias estações.

Assim sendo, selecionou-se a única estação rural de fundo, ML, localizada na região Norte (para além de DN) e ainda a estação localizada no IPB de modo a permitir uma cobertura mais abrangente da região Norte, que contribua para uma melhor compreensão da dinâmica deste poluente.

3.1 - As estações de monitorização

A estação de monitorização DN, pertencente à rede de monitorização da CCDR-N, localiza-se na antiga freguesia Lamas de Olo, com cerca de 109 habitantes, estando integrada no Parque Natural do Alvão, concelho de Vila Real (INE, 2011). É uma estação rural de fundo, situada a 1086 m de altitude, sendo a única estação da CCDR-N localizada no interior da região norte. Na Figura 3 pode observar-se com maior detalhe a localização da estação DN e a sua área envolvente.

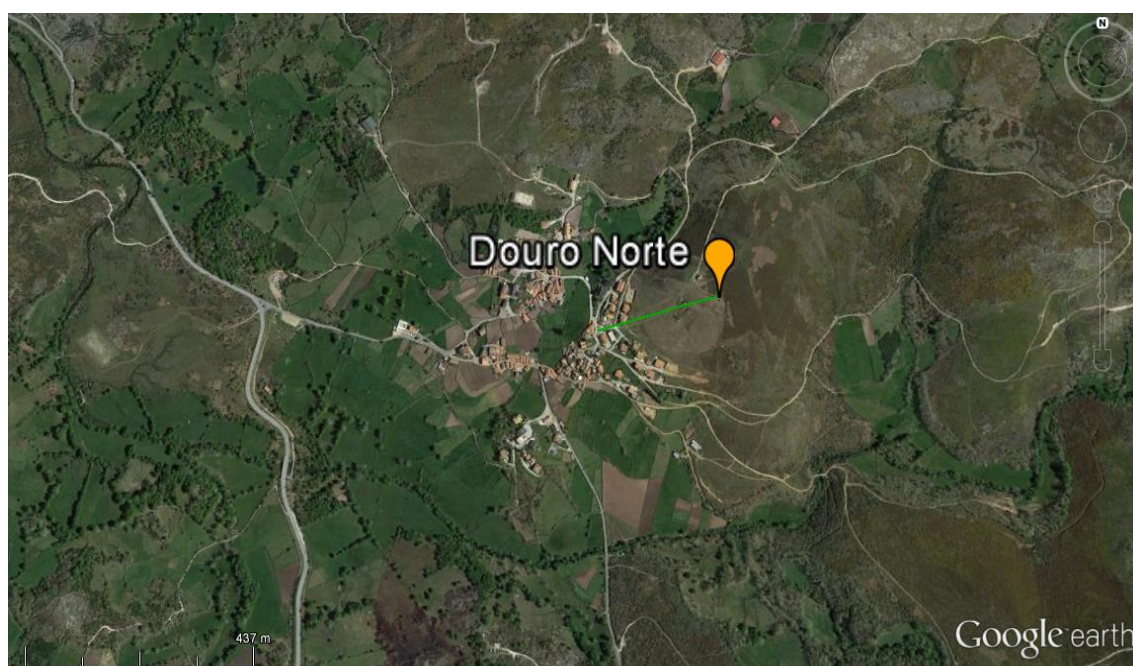


Figura 3 - Localização da estação DN.

Esta estação, para além do ozono, mede poluentes como o monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2) e partículas (PM10 e PM2,5).

Não se verifica a proximidade de fontes emissoras antropogénicas de precursores de ozono. No entanto, eventuais fontes biogénicas e os fatores geográficos, como a altitude deste local, poderão ter influência nos níveis de ozono registados (Cristofanelli et al., 2013). A altitude elevada poderá promover a exposição a uma maior intensidade de radiação solar, proporcionando a formação deste poluente, assim como a compressão da camada de mistura, imposto pelo relevo, provoque o aumento da concentração destes níveis de ozono troposférico (DGA, 2001). A altitude poderá ainda favorecer o processo de transporte vertical de ozono e assim influenciar significativamente a sua concentração (CCDR-N, 2006).

Outra das estações incluídas no presente estudo foi a estação ML. A localização desta estação pode ser observada na Figura 4.

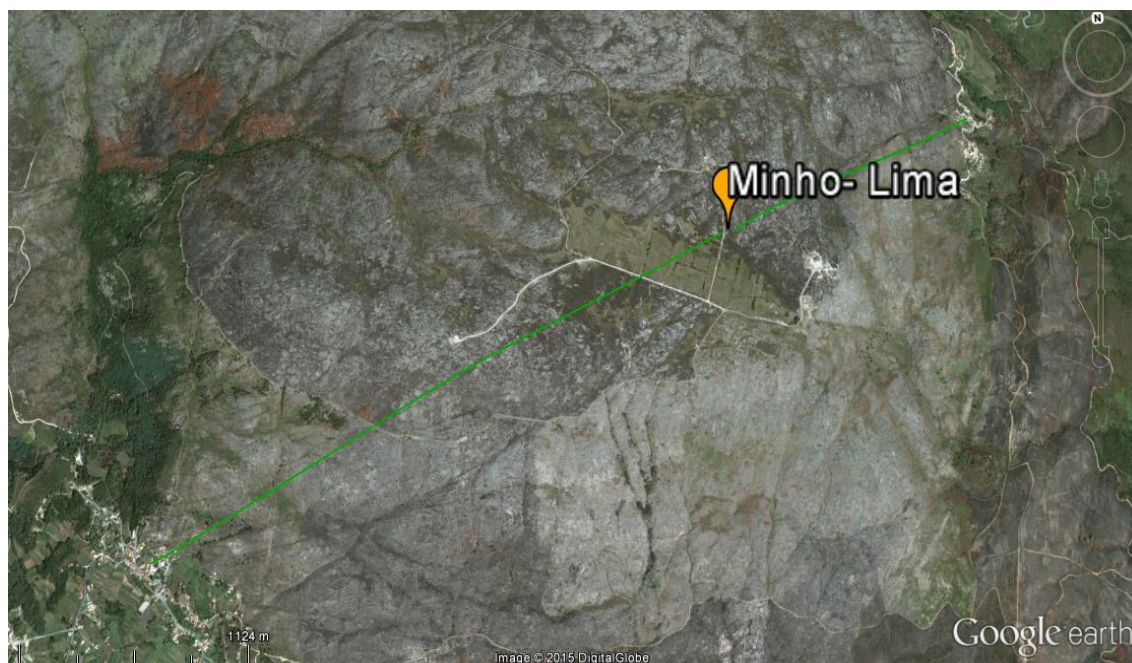


Figura 4 - Localização da estação ML.

A estação de monitorização ML cuja localização se apresenta na Figura 4, no concelho de Viana do Castelo, também integra a rede de monitorização da CCDR-N. Tal como a estação DN, é também uma estação de fundo rural, situada a 777 m de altitude. De acordo com os censos de 2011 (INE, 2011) nas áreas circundantes à estação, nomeadamente na localidade de Montaria, a cerca de 3,2 Km, habitam 549 pessoas. Esta estação mede os mesmos poluentes que a estação DN, excetuando o SO_2 .

Não se verifica, novamente, a proximidade de fontes de emissão antropogénicas, e neste caso, a vegetação existente na zona envolvente aparenta ser mais escassa, estando a estação localizada num maciço rochoso.

Para além destas estações, analisou-se a área envolvente à estação localizada no IPB (Figura 5).

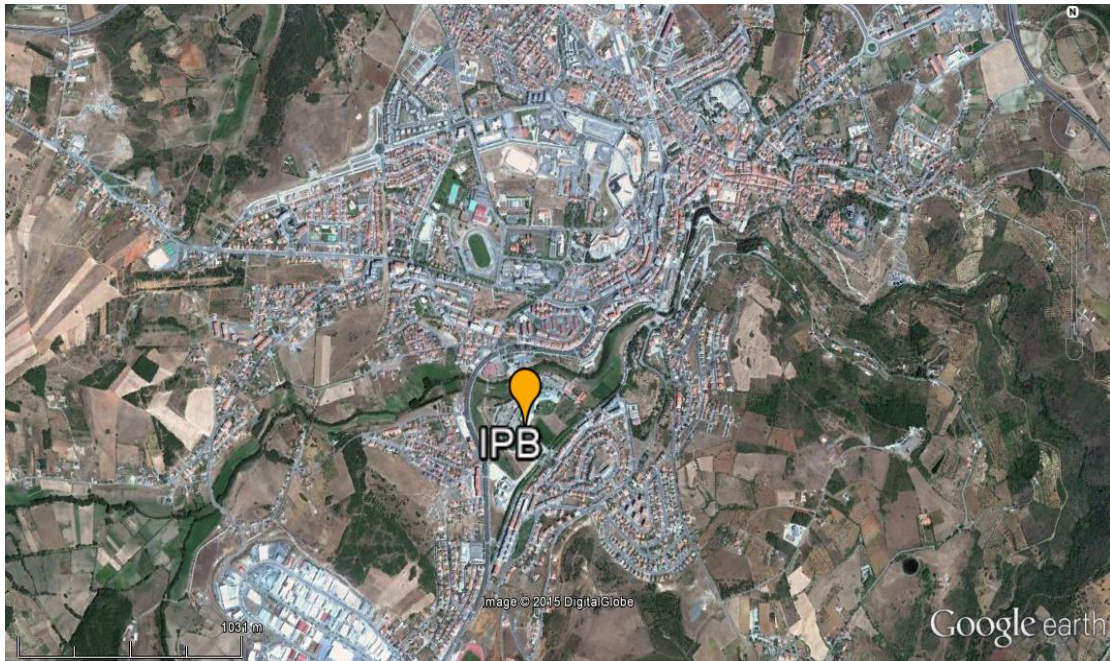


Figura 5 - Localização da estação do IPB.

Esta estação de monitorização pertence ao IPB, registando as concentrações de ozono numa base horária, através de um analisador fotométrico de UV instalado no campus do IPB, ventilado e fora da influência de emissões locais (Rodrigues e Feliciano, 2013). O estabelecimento de um protocolo entre a UA e o IPB permitiu o acesso aos dados e a sua utilização para fins de investigação.

Tendo em conta as características topográficas na envolvente do *campus* do IPB, na cidade de Bragança, a estação encontra-se a uma altitude média de cerca de 700 m. A cidade de Bragança é considerada como um aglomerado de dimensão média com uma população residente de 22 000 habitantes (Rodrigues e Feliciano, 2013). Atendendo à localização da estação, considerou-se que pode ser classificada como um estação urbana de fundo (ambiente urbano com influência de fundo).

Para além do ozono e do NO_2 , monitoriza os seguintes parâmetros meteorológicos: temperatura do ar, radiação, humidade relativa, velocidade e direção do vento.

3.2 - Tratamento de dados e do cumprimento da legislação

Nesta secção efetua-se o tratamento e análise dos dados de concentração de ozono das três estações (DN, ML e IPB) para o período de 2006 a 2013. O tratamento de dados é elaborado em concordância com o estabelecido pela Diretiva-Quadro 2008/50/CE, no anexo VII, de modo a avaliar o cumprimento dos valores legislados durante este período.

3.2.1 - Eficiência de recolha de dados.

Em primeiro lugar procedeu-se à determinação da eficiência horária de recolha de dados das estações. Esta eficiência, para o ozono, de acordo com o Anexo I da referida diretiva, deve ser igual ou superior a 75% (janeiro a março, e outubro a dezembro) no inverno e a 90% no verão (abril a setembro). Na Figura 6 encontram-se as eficiências obtidas para cada uma das estações, no inverno e no verão, para o período em causa. A determinação da eficiência é fundamental para a análise do cumprimento dos valores legislados, sendo apenas consideradas como validas às séries que satisfazem os níveis mínimos de eficiência.

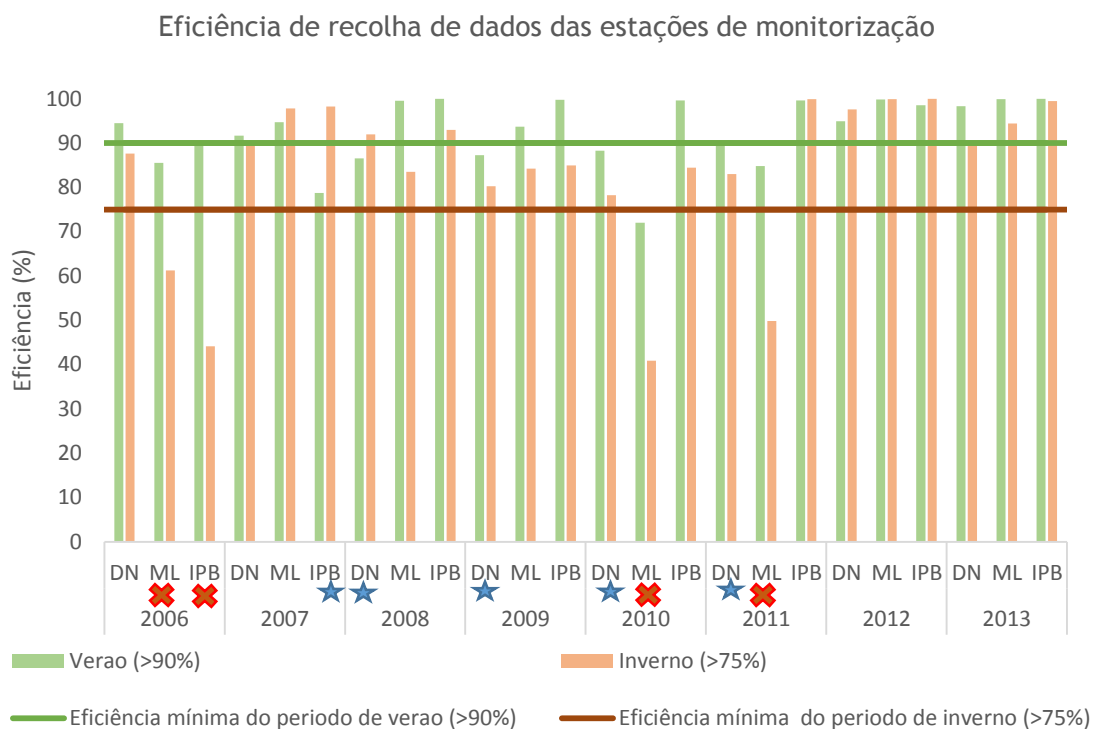


Figura 6 - Eficiência de recolha de dados das estações de monitorização ML, DN e IPB.

As estações assinaladas a com uma ★ apresentam eficiência de recolha de dados apenas no período de inverno, enquanto que, o ✗ indica falta de eficiência nos períodos de inverno e verão, sendo excluídas as respetivas séries da análise.

Na estação DN verifica-se uma falta de eficiência de recolha de dados durante o verão de 2008 a 2011. A estação do IPB apenas cumpre na totalidade os requisitos de recolha de dados a partir de 2008. Por último, a estação ML não é eficiente em 2006, 2010 e 2011.

Nos últimos anos, 2012 e 2013, todas as estações cumpriram as taxas mínimas de eficiência.

3.2.2 - Limiar de informação e de alerta de ozono

O tratamento de dados permitiu ainda avaliar o cumprimento da legislação em vigor, nomeadamente face aos valores limiar à exposição de curta duração (limiar de informação ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e alerta ($240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)).

Como referido anteriormente, o LI representa um nível acima do qual a exposição a ozono acarreta riscos para a saúde dos grupos mais vulneráveis da população e requerendo que se informe de imediato as populações. O LA corresponde ao nível acima do qual a exposição acarreta riscos para a saúde humana da população em geral, devendo ser tomadas medidas imediatas, nomeadamente, a elaboração de planos de ação de curto prazo quando este limiar é ultrapassado durante 3 horas consecutivas (APA, 2010).

As excedências a estes valores legais, registadas no período de 2006 a 2013, nas estações em estudo estão apresentadas na Figura 7.



Figura 7 - Número de excedências ao LA e LI.

A estação DN é a que apresenta no período de 2006-2013 um maior número de excedências ao LI, atingindo em 2006 um total de 95 excedências. O número de excedências reduzido de 2008 a 2011 nesta estação devera estar relacionado com a exclusão destas séries por não cumprirem os critérios de eficiência de recolha de dados no período de verão.

Relativamente à estação ML verifica-se a excedência ao LI em 2013, e na estação localizada no IPB em 2007 e 2011.

Da análise das excedências ao LA, constata-se que a estação DN é a que regista um maior número de ultrapassagens a este limiar, sendo este excedido em 2006, 2007 e 2012. Na estação do IPB apenas ocorre uma ultrapassagem, em 2011, e em ML nenhuma.

3.2.3 - Valor alvo para a proteção da saúde humana

Por último avaliou-se o cumprimento da legislação face ao valor de longa duração, o VA para a proteção da saúde humana. Este representa o nível a atingir de modo a evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos do ozono.

O VA para a proteção da saúde humana ($120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), corresponde ao valor máximo diário das médias móveis octo-horárias, não devendo este parâmetro ser excedido mais do que 25 dias por ano. As médias móveis octo-horárias (8 horas) calculadas a partir dos dados horários, são determinadas desde as 17h (o 1º período de cálculo) e as 16h do dia seguinte (último período de cálculo). Consideraram-se válidas as médias octo-horária com, pelo menos, 75% de valores horários, ou seja, no mínimo 6 horas por cada período de 8 horas (Diretiva 2008/50/CE).

As excedências ao VA para a proteção da saúde humana registadas nas estações DN, ML e IPB, para o período de 2006 a 2013, estão sumariadas na Figura 8.

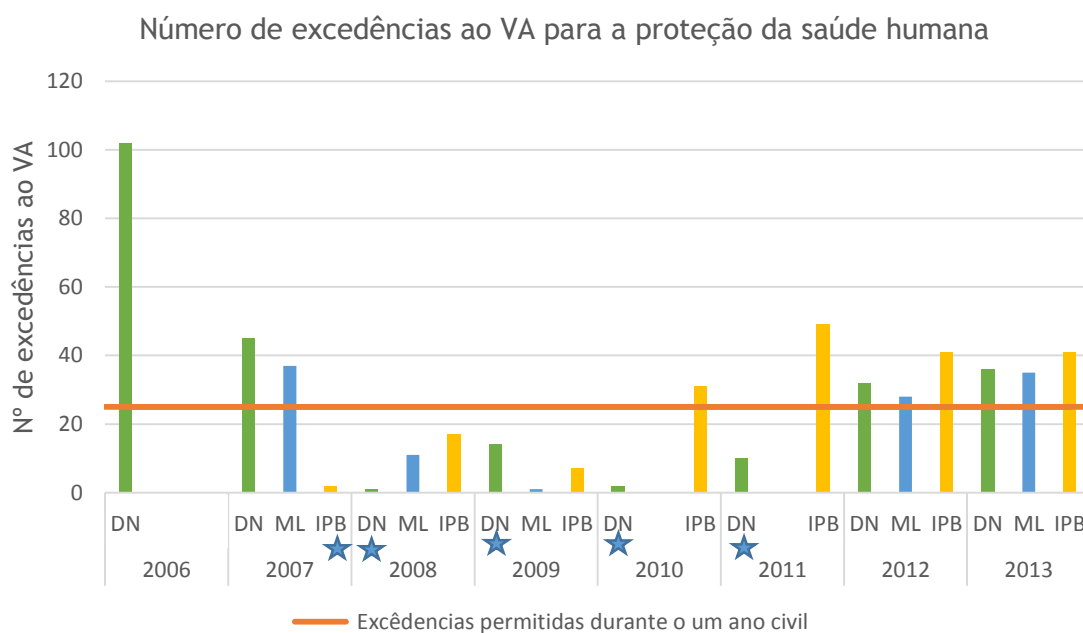


Figura 8 - Número de excedências ao VA para a proteção da saúde humana.

Constata-se que a estação DN apresenta em todos os anos (com eficiência de recolha de dados) um total de excedências superior ao limite anual permitido (25 excedências por ano civil), sendo o ano mais crítico o de 2006, onde o número de excedências é superior a 100.

Na estação ML também se verificam ultrapassagens ao VA nos anos de 2007, 2012 e 2013, com um total de excedências ao VA superior ao permitido.

Por último, na estação localizada no IPB, o total de excedências apenas ultrapassa o permitido por legislação nos anos de 2010, 2011, 2012 e 2013.

De modo a procurar identificar a origem destes níveis elevados de ozono, que poem em causa o cumprimento da legislação em vigor, no capítulo seguinte, faz-se a análise das séries temporais de ozono (2006-2013), identificando episódios específicos, que se estudam recorrendo ao modelo HYSPLIT e à análise das concentrações de ozono *versus* parâmetros meteorológicos.

Capítulo 4 - Estudo de episódios de ozono

Neste capítulo, procede-se à análise das séries temporais da concentração de ozono medidas nas estações DN, ML e IPB, de 2006 a 2013, selecionando-se episódios de ozono. Estes episódios específicos foram analisados com recurso a dados meteorológicos e a trajetórias das massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT. De referir que para esta análise foram utilizadas as séries de dados completas, mesmo aquelas que não apresentaram eficiência de recolha de dados.

4.1 - Seleção de episódios

A análise das séries temporais de concentração de ozono medidas nas estações DN, ML e IPB, de 2006 a 2013, permitiu obter os perfis anuais da concentração deste poluente e identificar períodos com elevados níveis de concentração de ozono.

Considerou-se como episódio de ozono um período de tempo com elevados índices de ozono excedendo o VA em duas ou mais estações e simultaneamente excedendo o LI em pelo menos uma das estações.

Na Figura 9 apresenta-se resumidamente o processo de seleção de episódios de ozono.

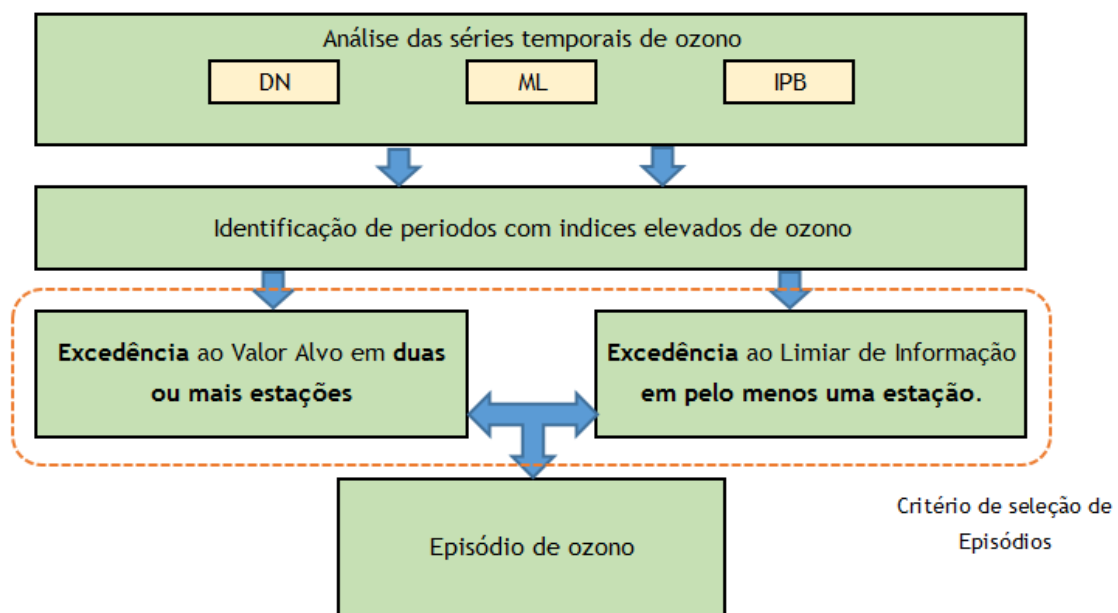


Figura 9 - Esquema resumo da metodologia de seleção de episódios de ozono.

Seguindo a metodologia descrita, foram identificados 10 episódios de ozono ocorridos no nordeste transmontano, de entre os quais se optou por destacar os episódios que ocorreram nos dias 10 de julho e 14 de agosto de 2006, 19 de julho de 2008, 18 de outubro de 2011 e 8 de julho de 2013. O critério para a escolha dos episódios teve por base as excedências mais elevadas em simultâneo com uma maior diversidade de características dos episódios.

Nas Figura 10 à Figura 17 apresentam-se os episódios selecionados.

❖ 2006

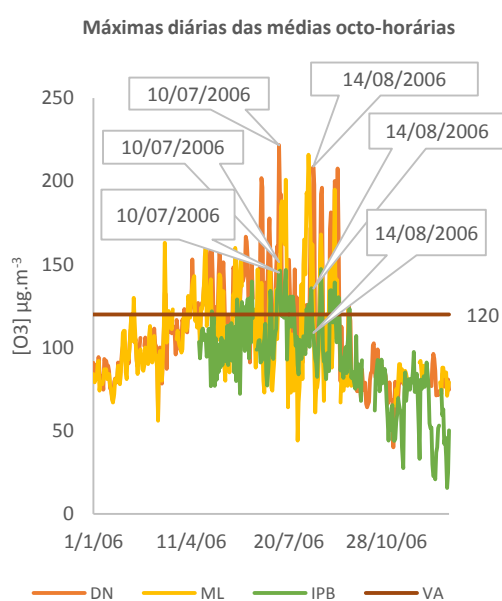


Figura 10 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2006 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

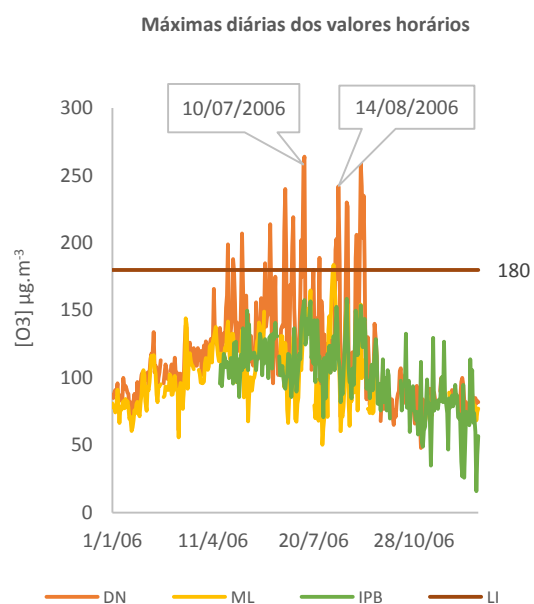


Figura 11 - Máximas diárias dos valores horários de 2006 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

❖ 2008

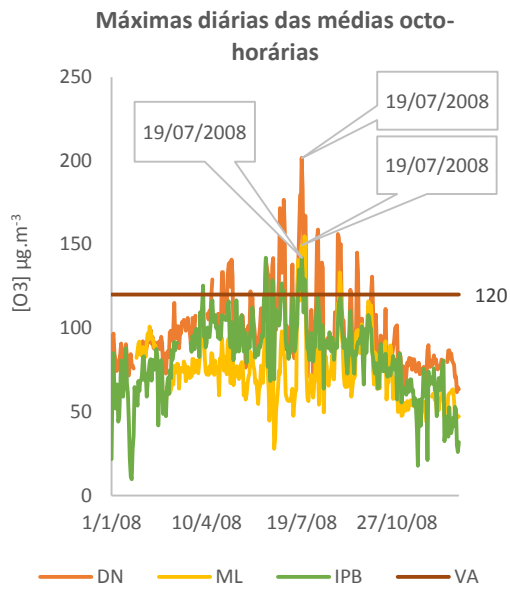


Figura 12 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2008 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

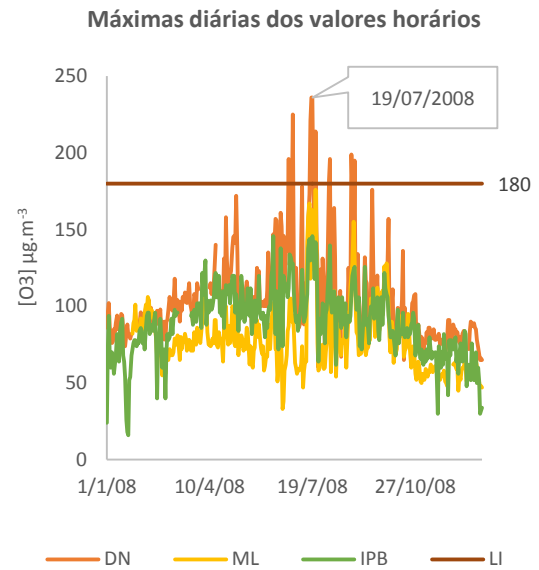


Figura 13 - Máximas diárias dos valores horários de 2008 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

❖ 2011

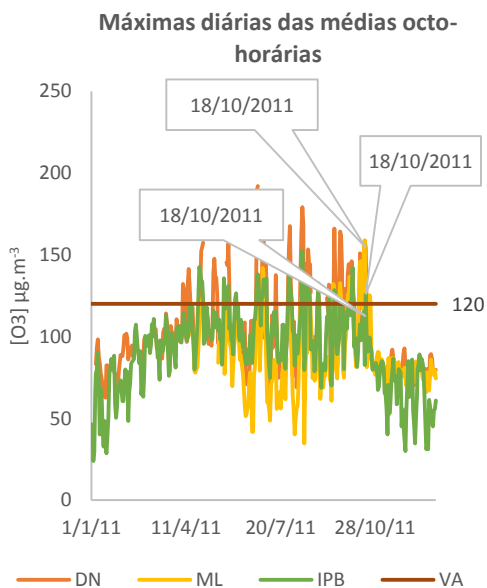


Figura 14 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2011 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

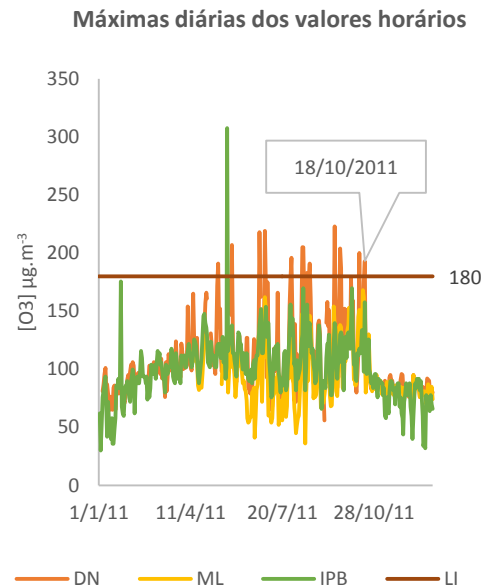


Figura 15 - Máximas diárias dos valores horários de 2011 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

❖ 2013

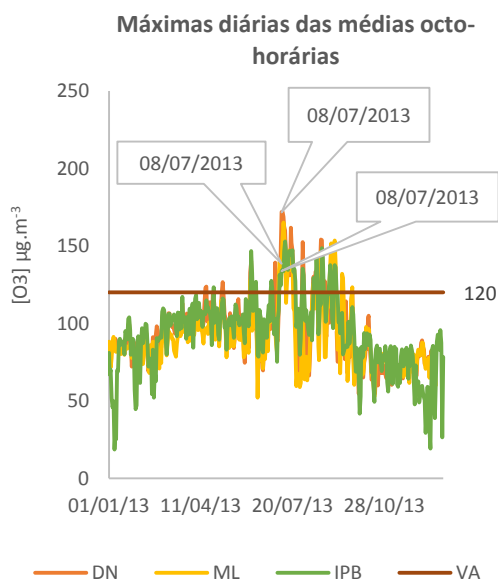


Figura 16 - Máximas diárias das médias octo-horárias de 2013 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

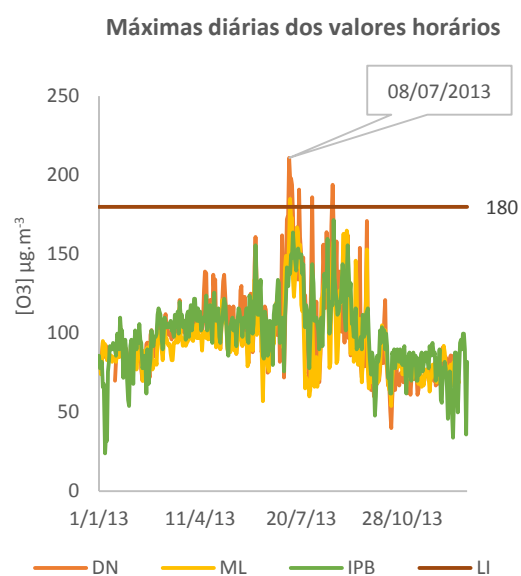


Figura 17 - Máximas diárias dos valores horários de 2013 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Na Tabela 4 estão sumariadas as características gerais dos episódios selecionados.

Tabela 4 - Síntese das características gerais dos episódios.

Episódios	10 Julho 2006	14 Agosto 2006	19 Julho 2008	18 Outubro 2011	8 Julho 2013
Excedência ao VA	Nas 3 estações	DN e ML	Nas 3 estações	DN e IPB	Nas 3 estações
Máximo Horário diário ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	258	242	236	193	211
Máximo das médias octo-horárias ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	222	209	202	154	172
Duração do episódio (h)	7	6	9	1	4

De referir que, nos dias anteriores ao episódio de 14 de agosto, verificam-se excedências ao VA nas três estações, contudo este dia (14) foi escolhido tendo em conta a magnitude da excedência horária diária ($242 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) registada na estação DN.

Do mesmo modo que o registado no episódio de 14 de agosto de 2006, nos dias anteriores a esta data, como por exemplo no dia 4 do mesmo mês, verificam-se

excedências ao VA nas três estações, contudo o dia 18 de outubro foi escolhido tendo em conta a magnitude da excedência horária (193 ug.m^{-3}) registada neste dia na estação DN. De referir ainda que no dia 12 outubro a magnitude da excedência horária é similar, contudo, nas médias octo-horárias os valores registados são muito mais baixos.

Constata-se que a grande maioria dos episódios tem duração superior a quatro horas e com máximos horários de ozono superiores a 200 ug.m^{-3} , com exceção do episódio de dia 18 de outubro 2011.

O episódio de dia 18 de outubro é o episódio de ozono menos intenso, excedendo o apenas LI durante 1 hora. Para além de ser o único episódio que não ocorre no período de verão, distingue-se dos restantes pois apenas se verificam excedência ao VA nas estações DN e IPB, permitindo deste modo, a análise de um episódio com características diferentes dos restantes.

4.2 - Caracterização

De modo a investigar a origem e a formação de ozono nestes episódios, procedeu-se a uma análise das condições meteorológicas verificadas, em cada episódio, e a uma análise de trajetórias usando o modelo HYSPLIT (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).

Na Figura 18 apresenta-se resumidamente o processo seguinte a seleção dos episódios de ozono.

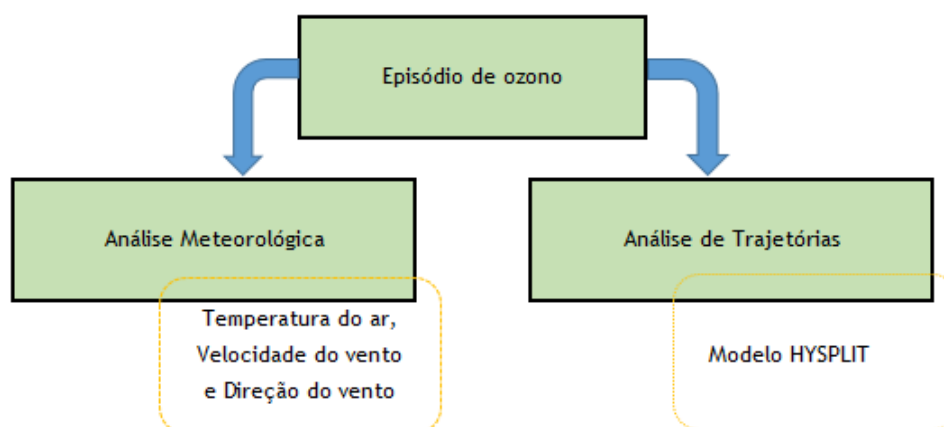


Figura 18 - Esquema resumo da metodologia após a seleção dos episódios.

Os dados meteorológicos usados para esta caracterização, nomeadamente temperatura, velocidade e direção do vento, foram medidos na estação DN para o ano 2006, sendo utilizados nos restantes anos os dados medidos no IPB devido a não disponibilidade dos anteriores. Os dados do IPB não são totalmente representativos das condições meteorológicas da região, contudo servem de indicação geral e complemento à análise efetuada.

O modelo HYSPLIT foi escolhido pois permite simular desde situações complexas de dispersão a trajetórias simples de massas de ar, adequando-se à tarefa pretendida neste ponto (ARL 2015).

Para a utilização do modelo HYSPLIT, foi necessário colocar as coordenadas geográficas de cada uma das estações de monitorização e escolher o arquivo meteorológico do modelo, optando-se pelo arquivo GDAS (Global Data Assimilation System). Na Figura 1 em Anexo, apresenta-se o ambiente de trabalho da simulação da trajetória do episódio 1 (10 Julho 2006), com arquivo GDAS e a localização das estações.

As retro trajetórias das massas de ar nas 48 horas antes da chegada ao três locais de monitorização e conseqüentemente antes do início do episódio. Utilizou-se um período de 48 horas, pois o período de permanência do ozono na atmosfera, a uma latitude de 40°N, é de 8 dias (Seinfeld e Pandis, 2006). Para cada uma das estações foram elaboradas três trajetórias, a diferentes alturas acima do nível do solo, nomeadamente a 100, 500 e 1000 m. A 100 m a circulação das massas de ar poderá indiciar possíveis efeitos de turbulência térmica local. A altura mais elevada (1000 m) é representativa do escoamento sinótico. A altura intermédia poderá dar a indicação se o escoamento que se verifica a 500 m segue o padrão sinótico, ou se é influenciado pela turbulência local, ou ambas. Na Figura 2 em Anexo apresenta-se o ambiente de trabalho da simulação da trajetória do episódio 1 (10 Julho 2006), no qual são introduzidos os parâmetros supracitados.

4.2.1 - Episódio 1 - 10 de julho de 2006

Na Figura 19 apresentam-se os perfis de ozono e temperatura para este episódio.

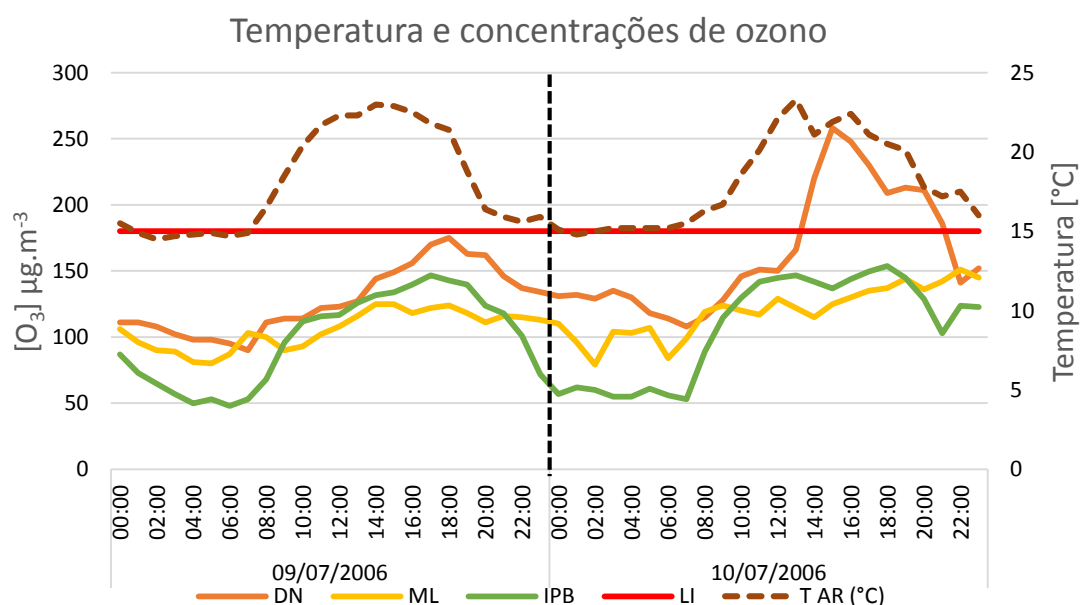


Figura 19 - Temperatura (°C) e concentrações de ozono (µg.m⁻³) do episódio 1.

Com base na Figura 19 analisando mais detalhadamente o dia anterior e o dia do episódio, é possível verificar que os perfis de concentração de ozono apresentam um comportamento similar entre as estações, destacando-se a estação DN com concentrações máximas de ozono bastante superiores, principalmente no dia do episódio (diferença da ordem dos 100 µg.m⁻³).

O período em causa é marcado por temperaturas relativamente elevadas, superiores a 14 °C e com um máximo de 24 °C, em ambos os dias apresentados.

Na estação do IPB verifica-se uma maior amplitude no ciclo diurno de ozono: a concentração de ozono tende a aumentar no início da manhã, atingindo concentrações elevadas durante a tarde, e diminuindo após o ocaso. Este perfil de concentração é o que mais se assemelha ao perfil de temperatura medido.

No perfil das concentrações de ozono na estação DN é também possível observar o aumento da concentração de ozono a partir do início da manhã, contudo, após o ocaso, a diminuição da concentração de ozono não é tão notória. Este facto poderá dever-se a concentrações noturnas de NO_x baixas no local e à ocorrência de condições específicas de estabilidade noturna, tal como relatado previamente por Evtyugina et al. (2009). É possível verificar ainda que o pico de ozono dos dias 9 e 10 de julho ocorre com um desfaseamento de 2h em relação ao pico de temperatura, o que poderá sugerir transporte de ozono.

Na estação ML, este ciclo diário, tem uma menor amplitude constatando-se, contudo, a mesma tendência de aumento a partir da manhã, com valores máximos de ozono durante a tarde.

Na Figura 20, para além dos valores de concentração medidos nas três estações de monitorização, apresentam-se os perfis de velocidade e direção do vento.

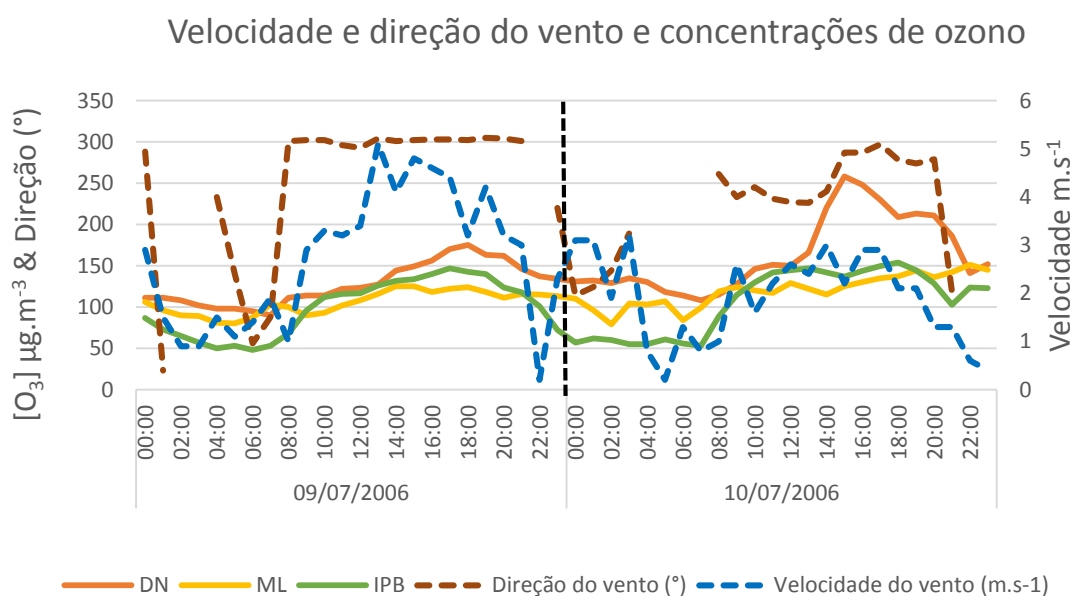


Figura 20 - Velocidade (m.s⁻¹) e direção do vento (°) e concentrações de ozono (µg.m⁻³) do episódio 1.

O dia 9 apresenta uma direção de vento maioritariamente de Noroeste e com velocidades do vento superiores, enquanto que no dia 10 a orientação é maioritariamente de Sul (Sudeste até ao início da manhã e Sudoeste durante o dia), com velocidades do vento mais reduzidas.

Por último, e como referido anteriormente, de modo a identificar e caracterizar a origem das massas de ar que chegaram aos três locais de monitorização e assim avaliar um possível transporte de ozono, recorreu-se ao modelo HYSPLIT. A hora escolhida para a simulação foi as 14h, tendo em conta que é a esta hora que se inicia o episódio. As trajetórias obtidas são apresentadas na Figura 21.

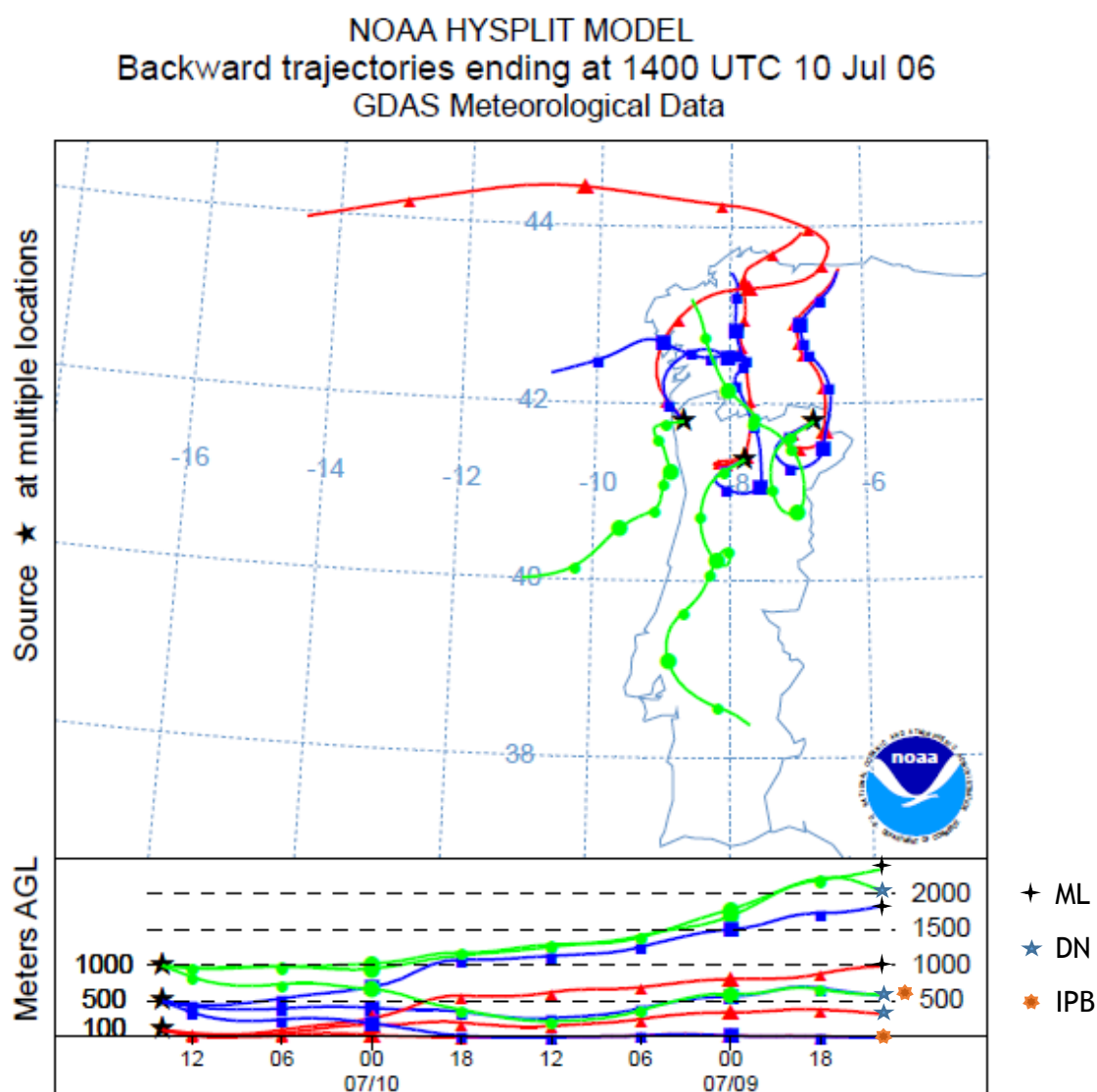


Figura 21 - Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 1.

Verifica-se que as massas de ar que atingem as estações DN, ML e IPB, não apresentam, para as diferentes alturas acima do solo, um padrão de escoamento comum.

Contudo, é possível identificar um padrão de N, comum para as circulações à superfície (100 e 500 m) e um padrão de S/SW, de influência sinótica (a 1000 m).

As trajetórias à superfície, principalmente as que se deslocam para as estações do IPB e DN, apresentam a ocorrência de recirculação das massas de ar, indicando condições de estabilidade, que proporcionam a acumulação de ozono.

Este episódio poderá ser associado a um dos quatro principais padrões de escoamento para a ocorrência de episódios de ozono no nordeste transmontano, (Carvalho et al., 2010): o padrão de N. Este padrão está também relacionado com condições favoráveis à produção fotoquímica e um enriquecimento de ozono das massas de ar, e o seu transporte de longas distâncias para a região Noroeste da Península Iberica ((Monteiro et al., 2012; Saavedra et al., 2012).

4.2.2 - Episódio 2 - 14 de agosto de 2006

Na Figura 22 apresenta-se o perfil de ozono nas 3 estações de monitorização, destacando-se a amplitude da concentração de ozono registada estação DN no dia 14.

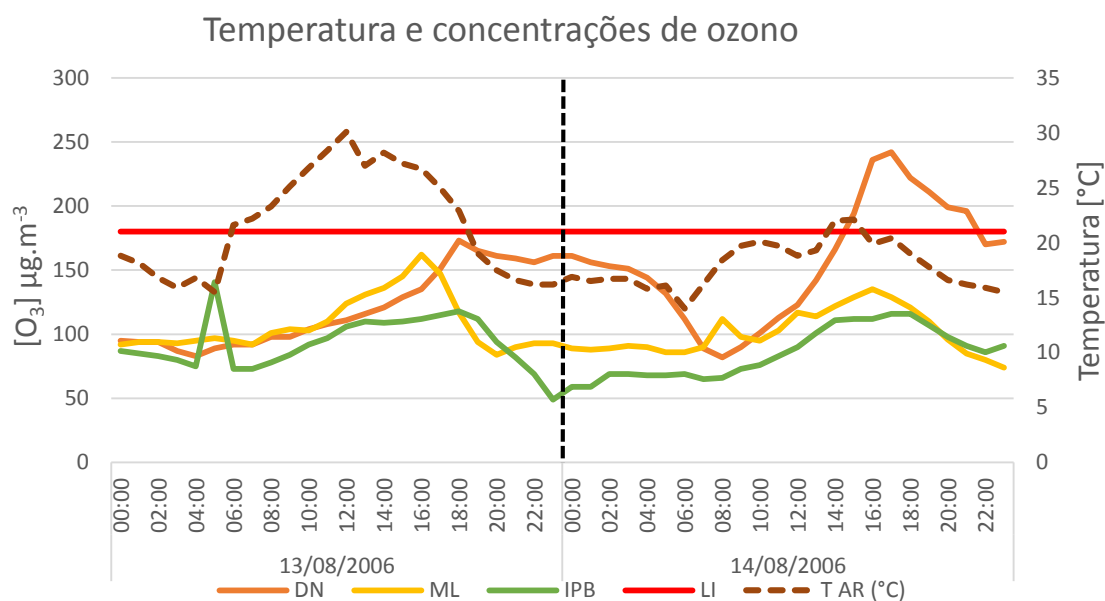


Figura 22 - Temperatura (°C) e concentrações de ozono (µg.m⁻³) do episódio 2.

Analisando os perfis diários de temperatura é possível também constatar um desfasamento (cerca de 2h), para todas as estações, entre os valores máximos de ozono e os valores máximos de temperatura, provavelmente relacionado com o transporte de ozono. Acresce que os valores de temperatura são mais baixos no dia do episódio,

podendo indicar que os níveis elevados de ozono registados não se devem apenas à produção fotoquímica.

Durante estes dois dias, os perfis de concentração de ozono apresentam, em todas as estações, ao início da manhã, uma tendência crescente e com máximos de ozono durante a tarde (16-18h). Consta-se ainda que os valores noturnos de ozono, na estação DN, são bastante elevados, superiores a $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, e quase não descem durante a noite.

Seguidamente e de acordo com a metodologia, procedeu-se à análise do perfil diário da direção e velocidade do vento, como se apresenta na Figura 23.

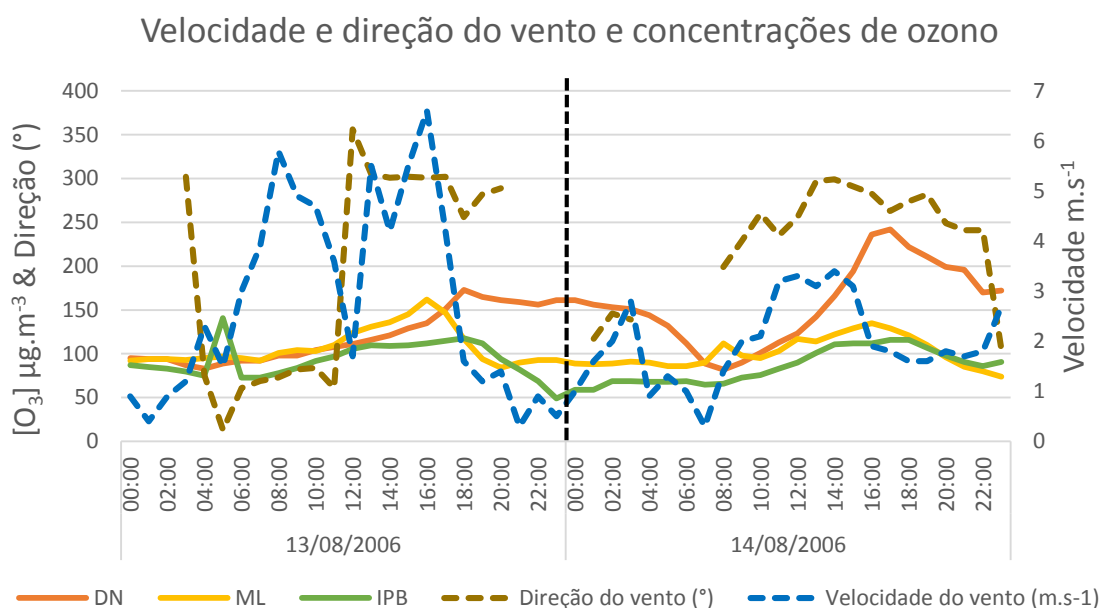


Figura 23 - Velocidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e direção do vento ($^{\circ}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) do episódio 2.

Da análise do perfil de ventos é claramente visível que o dia 13 apresenta velocidades de vento muito superiores e com grandes oscilações. Por outro lado, no dia 14 verificam-se períodos de grande calma, com velocidades do vento mais baixas (velocidade média de $1,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) e com o máximo de velocidade ao início da tarde. A calma noturna poderá favorecer a acumulação de ozono na região.

Durante o dia 13 a direção do vento é maioritariamente de N, enquanto que no dia seguinte (episódio) apresenta durante a manhã um padrão de W, alterando progressivamente a orientação para S/SW e N/NW durante a tarde.

Recorrendo ao modelo HYSPLIT simularam-se as retro trajetórias das massas de ar que chegam aos 3 locais de monitorização, às 15h no dia do episódio, como mostra a Figura 24.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 1500 UTC 14 Aug 06
 GDAS Meteorological Data

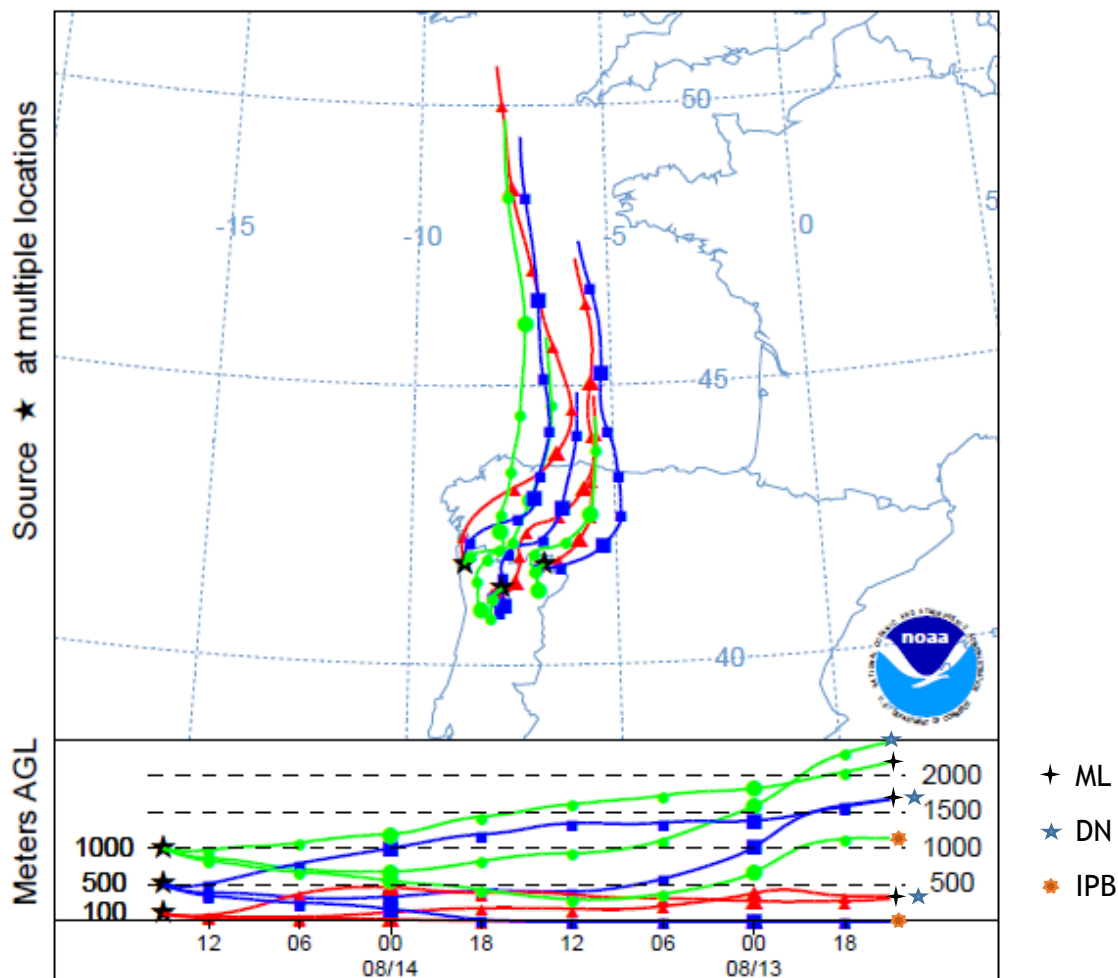


Figura 24 - Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 2.

É possível constatar pela análise da Figura 24 que as trajetórias que atingem as estações DN, IPB e ML apresentam a 100, 500 e 1000 m um padrão de escoamento semelhante, oriundo de N. Além deste é possível verificar a ocorrência de alguma recirculação de massas de ar junto dos locais de medição.

De acordo com Carvalho et al. (2010), o padrão de escoamentos sinótico de N/NW, é um dos quatro padrões principais de escoamento associado à ocorrência de episódios de ozono na região (16%), transportando ozono (e precursores) de regiões mais a norte, nomeadamente, da Galiza.

4.2.3 - Episódio 3 - 19 de julho de 2008

No episódio de 19 de julho de 2008 o perfil da concentração de ozono (Figura 25) apresenta um comportamento similar para ambos os dias nas estações ML e IPB, contudo na estação DN verifica-se um desfasamento entre os máximos de ozono.

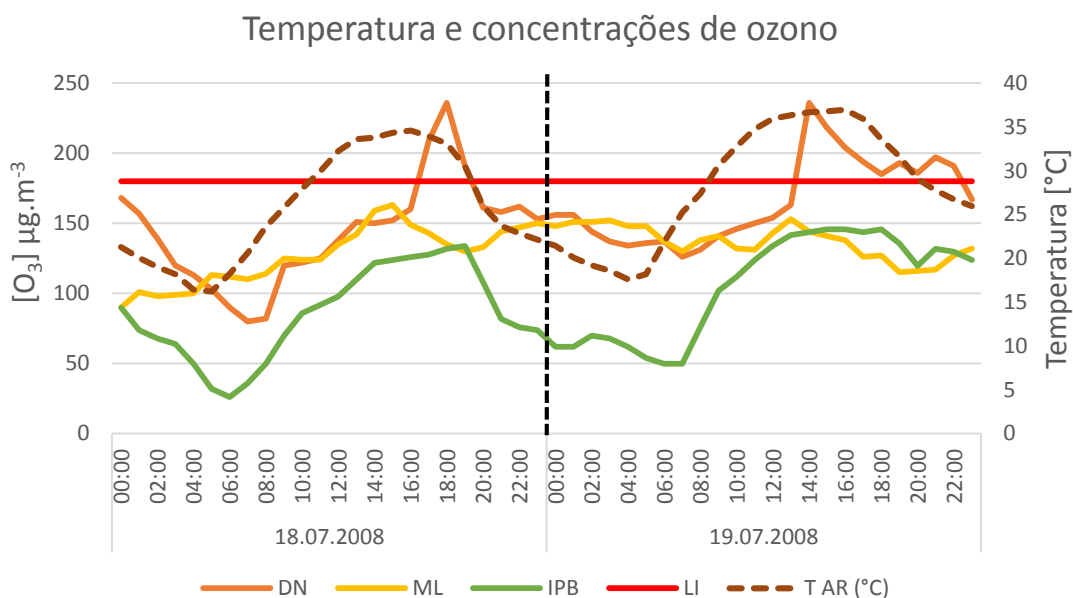


Figura 25 - Temperatura (°C) e concentrações de ozono (µg.m⁻³) do episódio 3.

Analisando o perfil de temperatura dos dias 18 e 19 (Figura 25) verifica-se que estes são bastante semelhantes, com mínimos de temperatura perto das 5h e máximos de temperatura, acima dos 33 °C, às 12h. Trata-se de um episódio com temperaturas bastante elevadas, que promovem a produção fotoquímica.

O perfil de concentração de ozono, registado nestes dias na estação do IPB, apresenta um comportamento similar ao do perfil da temperatura, contudo com um desfasamento de duas horas.

Na estação ML as concentrações de ozono não apresentam, durante o período em análise oscilações muito significativas, quando comparado com as estações do IPB e DN, variando entre 90 e 160 µg.m⁻³. Nesta estação os níveis noturnos de ozono são bastante elevados e não se verifica um desfasamento entre a concentração de ozono e o perfil de temperatura.

Por último, o perfil de concentração de ozono na estação DN, apresenta um padrão mais semelhante ao registado na estação do IPB, também com desfasamento de 2 horas entre as concentrações de ozono e temperatura. É possível verificar que no dia do

episódio as concentrações de ozono registadas durante a madrugada e manhã são bastante elevadas, o que poderá sugerir a hipótese de acumulação de ozono na região.

Juntamente com o perfil de temperatura, procedeu-se à análise do perfil da direção e velocidade do vento, representados na Figura 26.

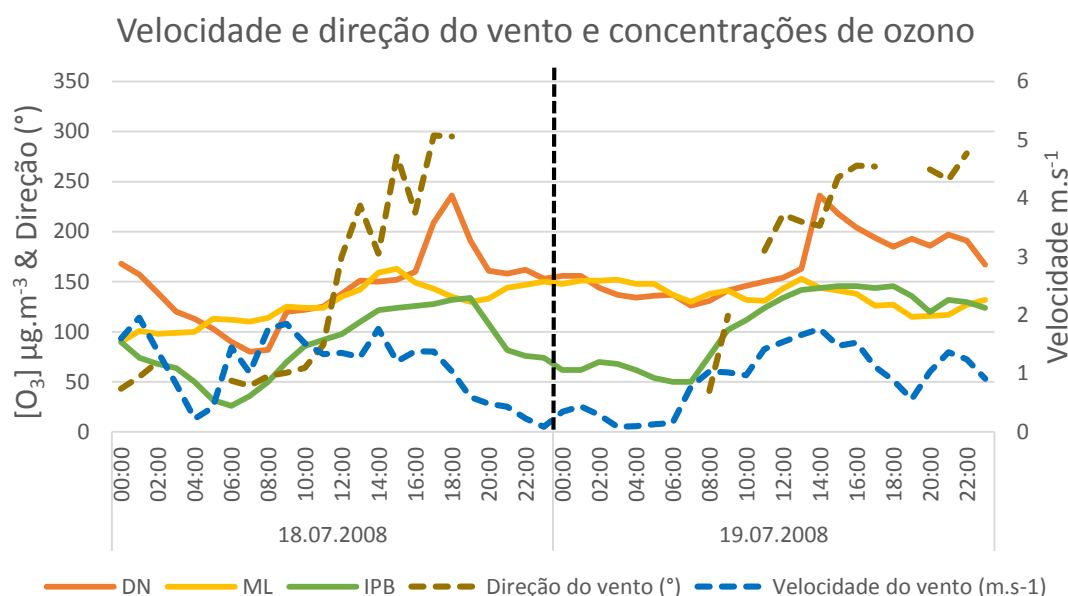


Figura 26 - Velocidade (m.s⁻¹) e direção do vento (°) e concentrações de ozono (μg.m⁻³) do episódio 3.

Da análise do perfil do vento verifica-se que em ambos os dias a velocidade média do vento é baixa, inferior a 2 m.s⁻¹. Estas condições de calmaria poderão estar associadas com acumulação de ozono e a permanência de concentrações elevadas durante a noite.

O dia 18 apresenta, progressivamente, durante a manhã uma direção de NE e S/SE, alterando durante a tarde a orientação para oeste. No dia 19, durante a manhã o vento apresenta uma direção de SW, alterando para W ao início da tarde.

Este episódio inicia-se por volta das 14h, sendo simulado para esta hora, com recurso ao modelo HYSPLIT, as trajetórias das massas de ar que chegam às diferentes estações, como se verifica na Figura 27.

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 1400 UTC 19 Jul 08
 GDAS Meteorological Data

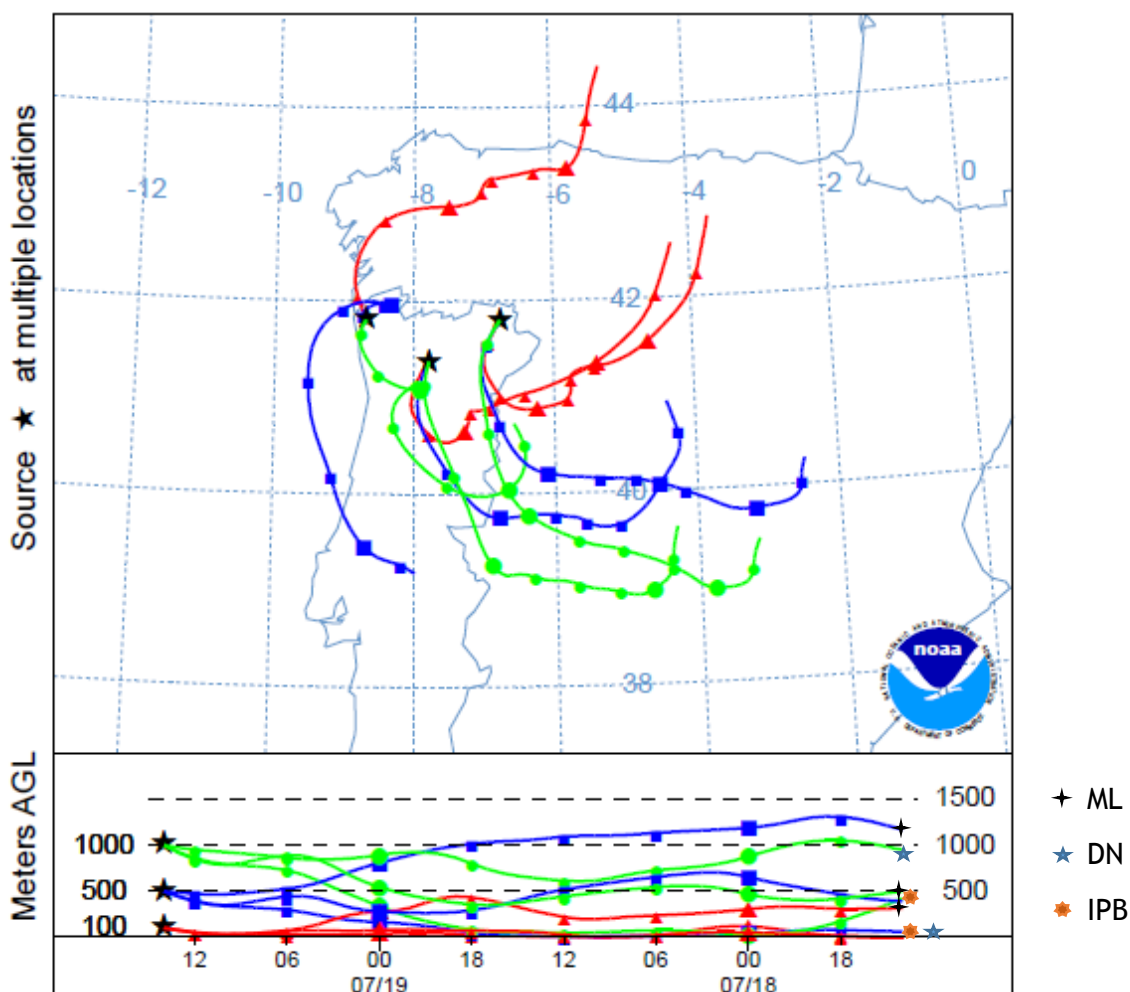


Figura 27 - Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 3.

É possível constatar que as massas de ar que chegam à estação do IPB e DN a 500 e 1000 m provêm de SE (interior da Península Ibérica). As massas de ar a 100 m apresentam uma direção inicial de Nordeste.

Por outro lado as massas de ar que alcançam a estação de ML apresentam um comportamento distinto, para as várias alturas. A 500 m é possível verificar que o ar se desloca de W com recirculação das massas de ar, o que poderá justificar os valores elevados de ozono durante a noite do dia do episódio. A 1000 m verifica-se que a massa de ar apresenta o mesmo padrão de escoamento sinótico (SE).

Pela análise das trajetórias será expectável que a origem de ozono nas estações DN e IPB apresente alguma semelhança. O padrão de escoamentos sinótico de E/SE já foi descrito por vários autores (Carvalho et al., 2010; Monteiro et al., 2012; Saavedra et al.,

2012) como sendo um padrão que favorece a ocorrência de episódios de ozono no nordeste da Península Ibérica, pois a este padrão estão associados dias quentes, com céu limpo e velocidades de vento baixas, que favorecem a produção fotoquímica de ozono.

4.2.4 - Episódio 4 - 18 de outubro de 2011

Como referido anteriormente, este episódio de ozono (Figura 28) é o menos intenso, sendo também o único escolhido que não ocorre no período de verão.

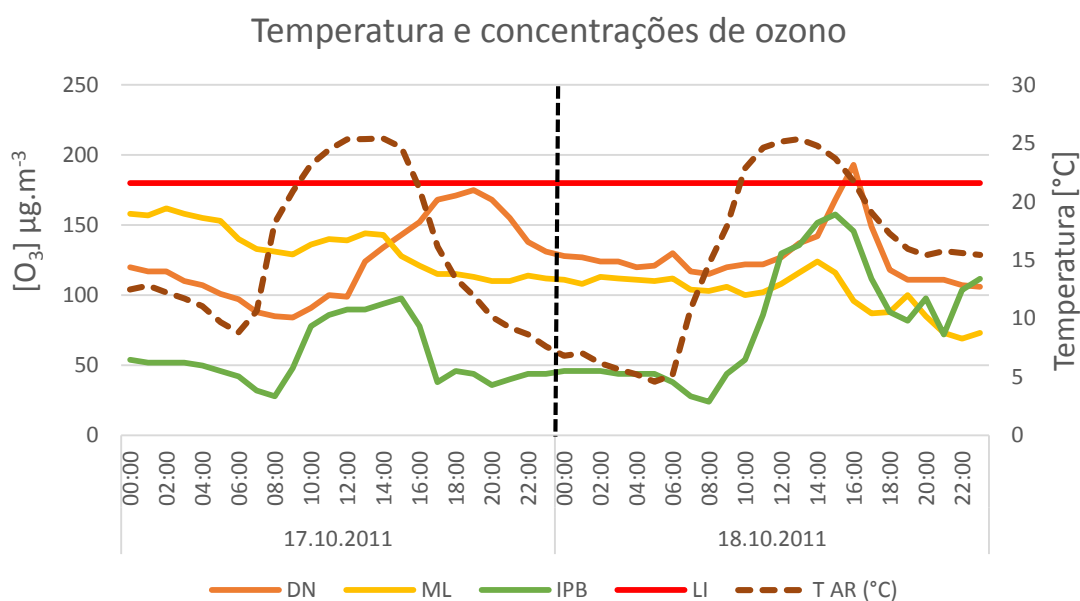


Figura 28 - Temperatura (°C) e concentrações de ozono (µg.m⁻³) do episódio 4.

Analisando o perfil diário de temperatura, verifica-se valores mínimos inferiores a 9 °C e máximos de 25 °C. Este tipo de variação de temperatura, não se constatou em nenhum dos episódios anteriores.

Na estação do IPB é visível o ciclo diurno típico de ozono, assemelhando-se novamente ao perfil de temperatura com um desfasamento de 2h. Em ambos os dias a concentração de ozono é mínima ao início da manhã, registando-se valores inferiores a 50 µg.m⁻³, sugerindo a presença de concentrações elevadas de NO_x (típicas de ambiente urbano) que levou ao consumo de ozono durante o período noturno. Os valores máximos verificam-se ao início da tarde sendo que no dia do episódio os valores de ozono mais elevados (máximo 160 µg.m⁻³).

Analisando o perfil de concentração de ozono na estação DN verifica-se no dia 18 (dia do episódio) um aumento da concentração de ozono no início da manhã, atingindo o máximo às 16h. Do mesmo modo que para a estação do IPB, comparando as

concentrações de ozono registadas na estação DN com a temperatura, verifica-se novamente a existência de desfasamento entre o máximo de concentração de ozono e o máximo de temperatura. Contudo, este desfasamento é superior ao registado no IPB, sendo aproximadamente de 2-3h.

Por último, comparando o perfil diário da concentração de ozono nas estações DN e IPB é possível verificar que os máximos de concentração no dia do episódio ocorrem com um desfasamento de duas a quatro horas entre elas, isto é, o máximo da estação IPB verifica-se entre as 12-14h e na estação DN às 16h.

Na estação ML e DN, os valores de fundo (mínimos) de ozono são superiores a $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e valores diários máximos superiores a $170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, podendo sugerir novamente a acumulação de ozono de um dia para o outro.

Além do perfil de temperatura, a direção e velocidade do vento também foram alvo de análise, como se pode verificar na Figura 29.

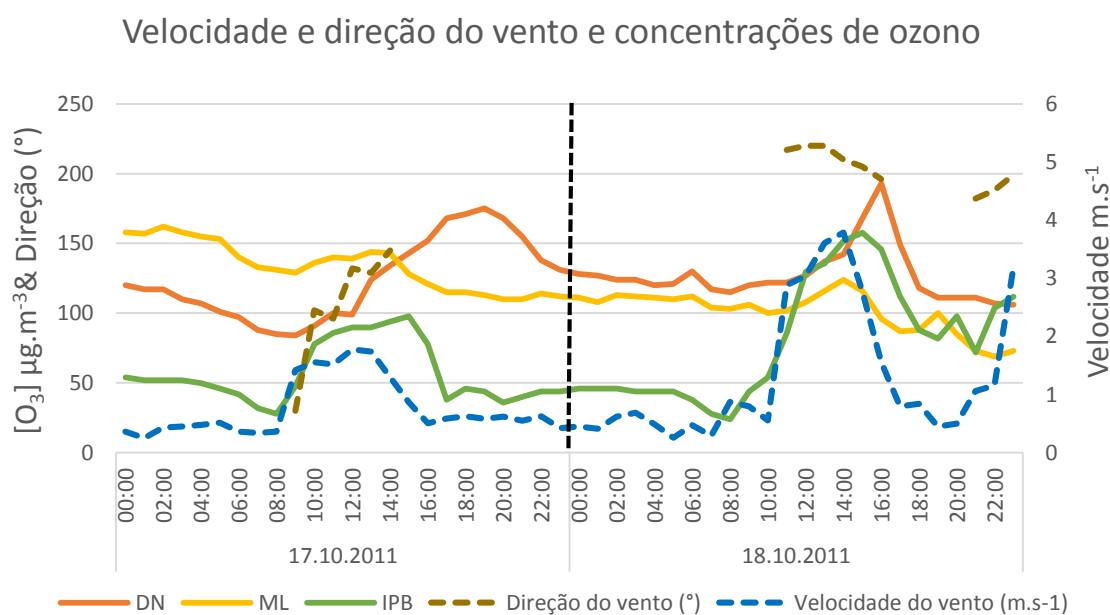


Figura 29 - Velocidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e direção do vento ($^{\circ}$) e concentrações de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) do episódio 4.

Analisando o perfil do vento, verifica-se que a velocidade do vento é claramente superior no dia 18 com uma velocidade média de $1,31 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, sendo máxima ao início da tarde.

No dia 17 durante a manhã verifica-se predominantemente a direção E/SE. Após as 14h verifica-se uma calmaria que se prolongou durante a madrugada e manhã de dia 18. Como referido anteriormente, esta poderá estar relacionada com a acumulação de ozono

durante o período noturno. Após este período de calma, há aumento significativo de velocidade do vento com uma direção de S/SW.

Para o dia 18 (dia do episódio) simulou-se, recorrendo ao modelo HYSPLIT, as trajetórias das massas de ar que chegam aos locais de monitorização às 16h, hora deste episódio de ozono. Na Figura 30 apresenta-se as trajetórias das massas de ar obtidas para este episódio.

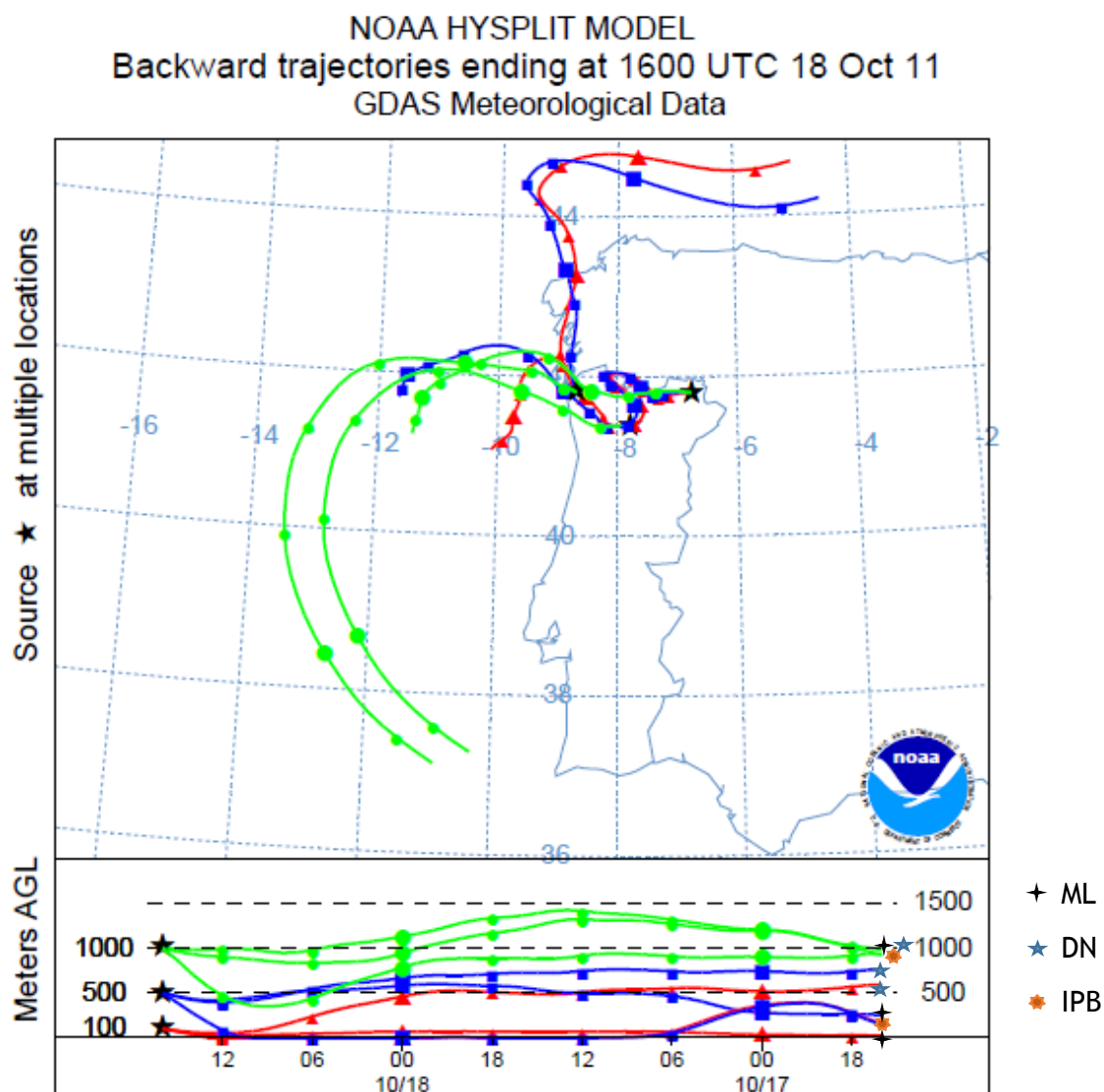


Figura 30 - Retro Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 4.

Constata-se que as massas de ar que atingem as estações DN, IPB e ML a esta hora apresentam semelhanças, nomeadamente no padrão de escoamento de N com recirculação à superfície (100-500 m) e no padrão de escoamento sinótico (1000 m) de W.

O padrão de escoamento sinótico de W já foi anteriormente identificado como um padrão de escoamento principal nos episódios de ozono, nomeadamente, por Carvalho et al. (2010). Este padrão é dos mais frequentes (40%), contudo é também um dos padrões que demonstra uma maior variabilidade de trajetórias durante o dia. Estas massas de ar poderão ser enriquecidas com ozono, e os seus precursores, nomeadamente na zona urbana do Porto, e sofrer transporte para outros locais como referido por Borrego et al. (2013).

4.2.5 - Episódio 5 - 8 de julho de 2013

Na Figura 31 apresentam-se os valores de concentração de ozono medidos nas 3 estações durante este último episódio, assim como a temperatura. Destaca-se a estação DN com valores de pico de ozono bastante superiores aos registados em ML e IPB.

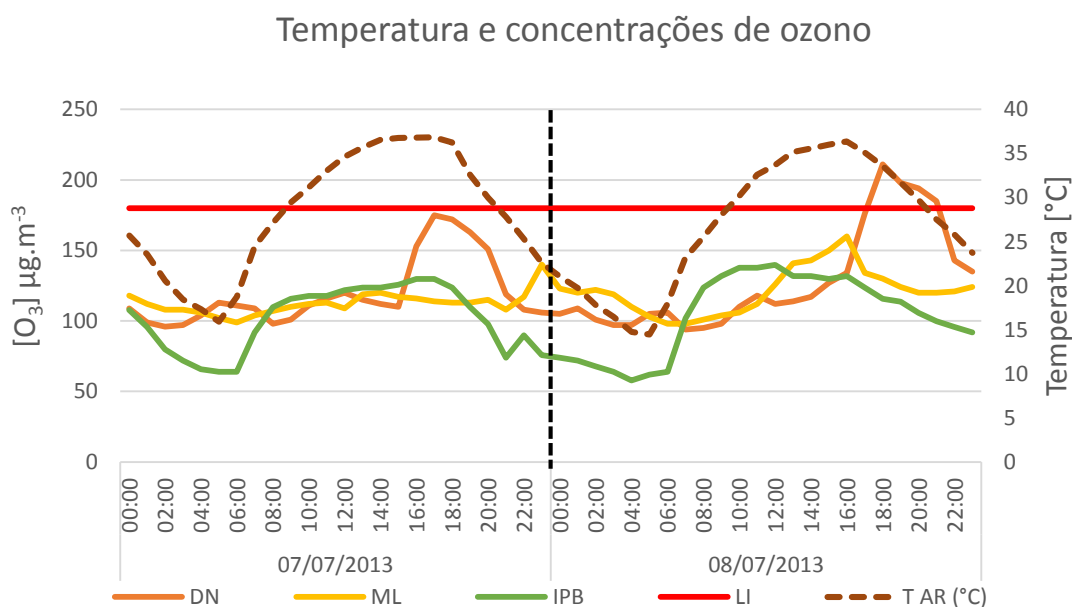


Figura 31 - Temperatura (°C) e concentrações de ozono (µg.m⁻³) do episódio 5.

Analisando o perfil de temperatura verifica-se que ambos os dias apresentam um perfil idêntico com valores a ultrapassar os 30 °C durante o dia e a descer até perto dos 15 °C durante a noite.

Relativamente ao perfil de concentração de ozono na estação do IPB verifica-se que um perfil típico de produção fotoquímica no dia 7, com um mínimo ao início da manhã e máximo durante a tarde. Contudo, o perfil do dia 8 (dia do episódio) regista entre as 6 e as 7 h da manhã um aumento significativo da concentração de ozono, atingindo o máximo por volta das 10-12h. Neste dia observam-se durante a manhã concentrações mais elevadas do que durante a tarde, algo que não é comum aos demais episódios e

não típico do perfil diário de ozono. De referir ainda que neste dia o máximo de concentração de ozono ocorre 2h antes do máximo de temperatura, logo os níveis de ozono registados não deverão ser apenas de origem fotoquímica.

Relativamente à concentração de ozono na estação DN sobressaem novamente as concentrações elevadas e com pequenas variações durante a noite. Do mesmo modo que para a estação do IPB, o perfil de concentração de ozono não é comum aos restantes episódios. As concentrações noturnas de ozono não apresentam grande variação com o início da manhã, há um efeito notório de acumulação de ozono de um dia para o outro, podendo justificar que o pico no dia do episódio seja mais elevado, verificando-se que a concentração apenas cresce significativamente por volta das 15-16h. Consta-se novamente a existência de desfasamento entre os máximos de ozono e os máximos de temperatura em ambos os dias, podendo sugerir a hipótese de transporte.

Por último, analisando o perfil de concentração da estação ML verifica-se que nesta estação, em ambos os dias, a concentração de ozono apresenta sempre valores elevados (superiores a $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). O dia 8 (dia do episódio) apresenta um perfil típico de ozono, com um aumento a partir da manhã e máximo durante a tarde (16h).

O perfil da velocidade e direção do vento que se verificou neste período apresenta-se na Figura 32.

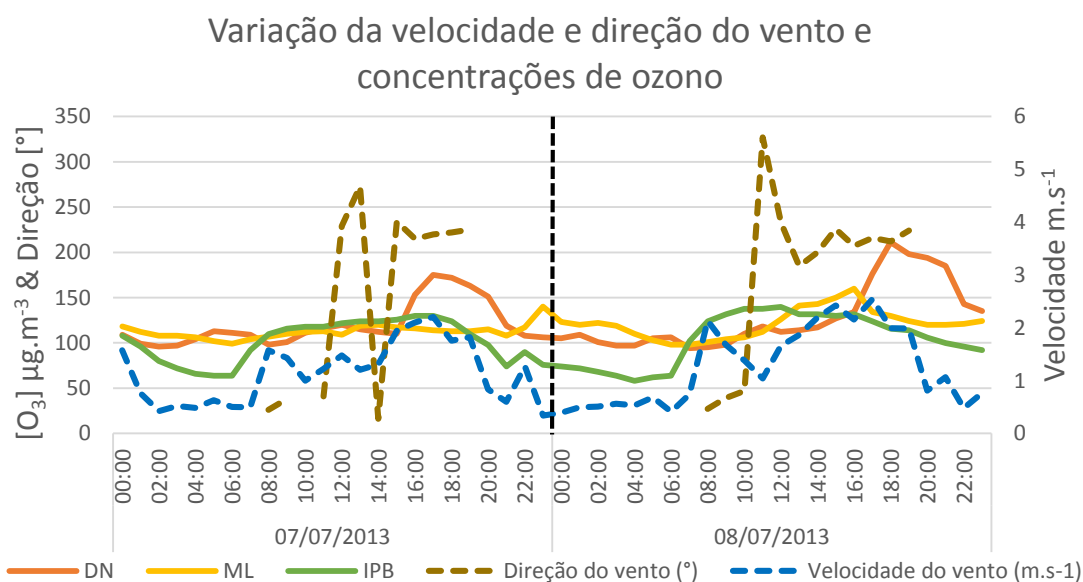


Figura 32 - Velocidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e direção do vento (°) e concentrações de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) do episódio 5.

Verifica-se um perfil de velocidade do vento idêntico para os 2 dias em análise. Durante a madrugada registam-se períodos de calma. No início da manhã os valores

vão aumentando e oscilando durante o dia, ocorrendo, os máximos de velocidade durante a tarde (máximo de $2,5 \text{ m.s}^{-1}$).

Analisando o perfil de direção do vento do dia 8, dia do episódio, verifica-se durante a manhã, um perfil maioritariamente de NE, enquanto que durante a tarde o escoamento é de S/SW.

De seguida, analisaram-se as trajetórias das massas de ar que chegam as estações de monitorização às 14h do dia do episódio, obtidas pelo modelo HYSPLIT (Figura 33).

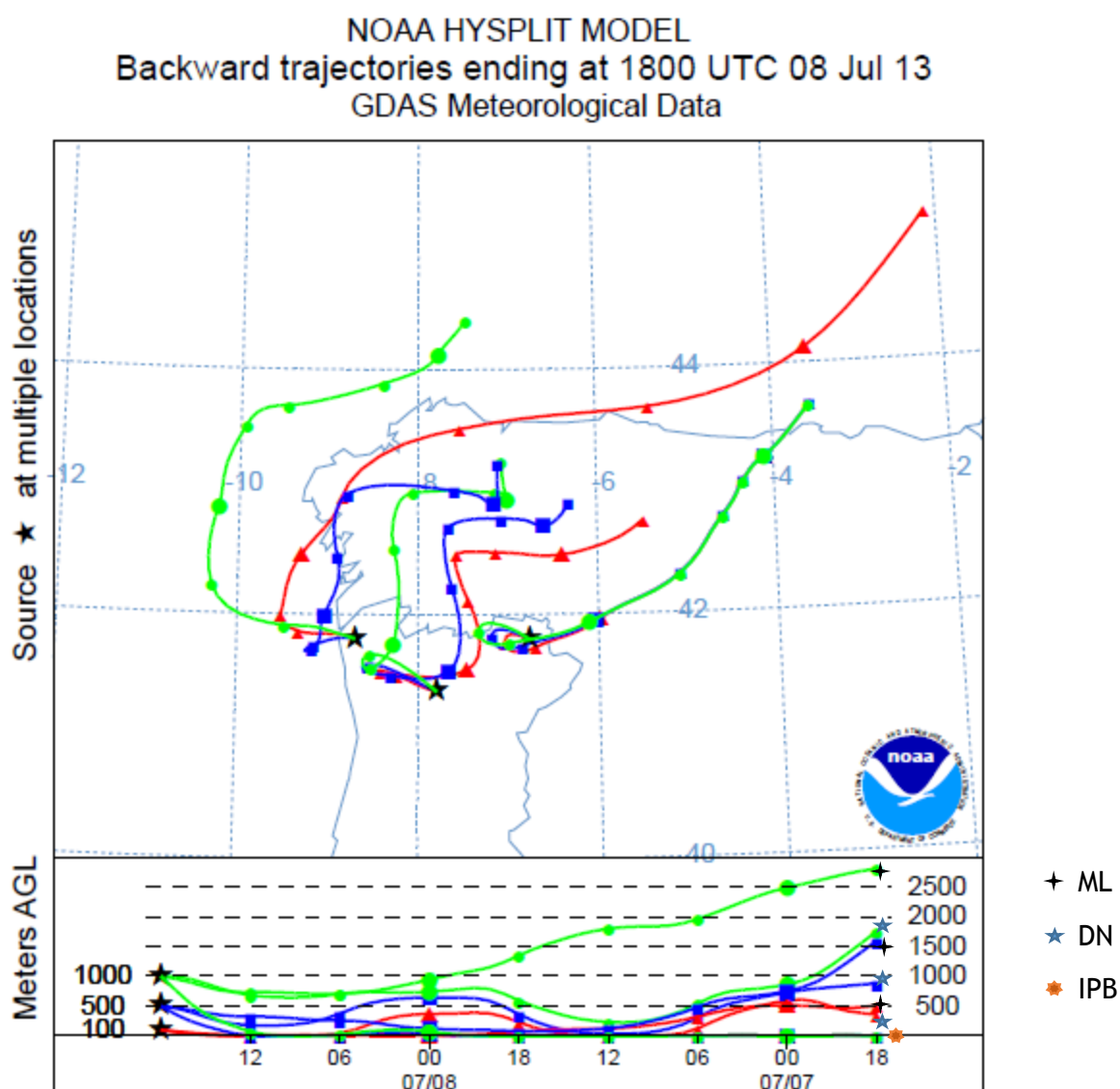


Figura 33 - Trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT para o episódio 5.

É possível constatar que as massas de ar que chegam às estações DN, IPB e ML apresentam um padrão de escoamento idêntico, oriundo de NE.

Verifica-se a existência de alguma recirculação no dia em que ocorre este episódio de ozono, que poderá estar relacionada com a acumulação de ozono, já referida na análise dos perfis de concentração de ozono.

4.2.6 - Resumo da caracterização dos episódios

De modo a sumariar a informação descrita anteriormente compilaram-se as características principais de cada um dos episódios na Tabela 5.

Tabela 5 - Resumo das características principais dos episódios.

Episódios		10 julho 2006	14 agosto 2006	19 julho 2008	18 outubro 2011	8 julho 2013
Perfil diário de ozono	Concentrações elevadas durante a noite	✓ (>100 µg.m ⁻³)	✓ (>150 µg.m ⁻³)	✓ (>120 µg.m ⁻³)	✓ (>120 µg.m ⁻³)	✓ (>90 µg.m ⁻³)
	Máximo (hora)	15-16 h	16 h	14h	16 h	18h
	Desfasamento com a temperatura (h)	± 2h	± 2h	± 2h	± 2h	± 3h
Temperatura		14 a 24 °C	8 a 29 °C	15 a 34 °C	4 a 25 °C	15 a 35 °C
Velocidade do vento		Calmaria noturna e velocidades baixas durante o episódio	Calmaria noturna e velocidades baixas durante o episódio	Calmaria noturna e velocidades baixas durante o episódio	Calmaria noturna e velocidades mais elevadas durante o dia do episódio	Calmaria noturna e velocidades mais elevadas durante o dia do episódio
Massa de Ar	Origem	N (100 e 500 m) e S/SW (1000 m)	N	E/SE	N (100 e 500 m) e W (1000 m)	NE
	Recirculação (movimento superficial circular)	✓	✓	✓ (Principalmente na estação ML)	✓	✓

Analisando a Tabela 5, verifica-se que o máximo de ozono nos episódios ocorre maioritariamente por volta das 16h, e sempre com um desfasamento de 2 a 3 horas para o máximo de temperatura.

Constata-se também que em todos os episódios analisados, as concentrações noturnas de ozono são bastante elevadas, o que sugere a hipótese de acumulação de ozono na região.

Recorrendo-se ao modelo HYSPLIT foi possível, verificar por um lado a recirculação das massas de ar (sugerindo novamente condições de estabilidade que proporcionam a acumulação deste poluente), e por outro, que os episódios analisados apresentam quase sempre um padrão distinto de escoamento.

De referir ainda que os padrões de escoamento dos episódios de ozono apresentados neste trabalho fazem parte do grupo dos padrões sinóticos principais para a ocorrência de episódios de ozono identificados por outros autores (Saavedra et al., 2012; Carvalho et al., 2010).

Pela análise dos episódios constata-se que os níveis de ozono são quase sempre superiores na estação DN, seguindo-se ML e IPB. Verifica-se ainda que o perfil de ozono registado na estação do IPB é o que mais se assemelha, em todos os episódios, ao perfil típico de ozono. Por outro lado, na estação ML, os níveis de ozono apresentam pouca variação.

Para uma melhor compreensão dos níveis de ozono, no capítulo seguinte recorre-se a métodos estatísticos avançados (transformada *wavelet*) para avaliar a correlação e semelhança de ozono nos três locais em estudo.

Capítulo 5 - Análise estatística tempo-frequência

A análise estatística para este estudo foi elaborada com o apoio dos investigadores Sónia Gouveia e Manuel Scotto do Departamento de Matemática da UA, tendo sido eles os responsáveis pela aplicação da técnica. Apenas a análise de resultados estatísticos obtidos para o período dos episódios efetuada neste trabalho (Figura 34).

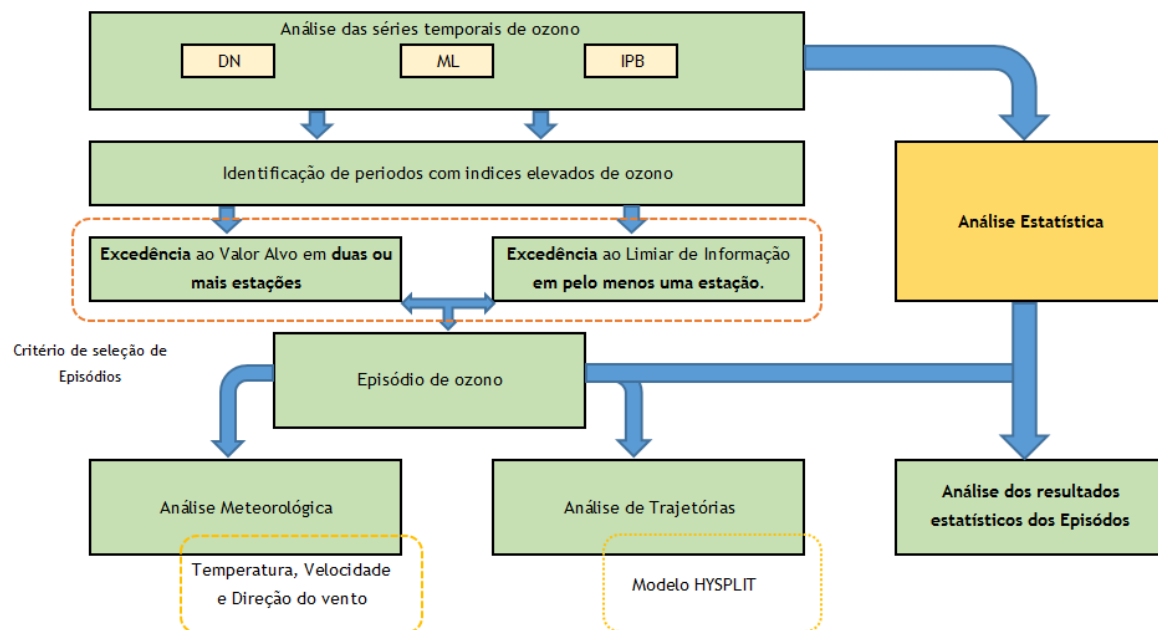


Figura 34 - Esquema resumo da metodologia aplicada neste estudo.

De seguida é descrito sumariamente o método estatístico usado de transformadas *wavelet* e os resultados em conjunto com a sua análise e interpretação.

5.1 - Descrição sumaria do método (Transformada *wavelet*)

Séries temporais como as concentrações de ozono são geradas por sistemas complexos não lineares dos quais ainda existem inúmeras incertezas. Desta forma, a determinação de comportamentos previsíveis nestes sistemas, como tendências e periodicidades é de grande interesse (Grinsted et al., 2004).

Os métodos matemáticos tradicionais utilizados para examinar periodicidades no domínio da frequência, como as análises de Fourier, assumem que os processos são estacionários no tempo. Contudo, a decomposição da transformada *wavelet* permite a

estimativa da coerência e do desfasamento entre duas séries temporais como função de tempo e frequência, permitindo assim localizar periodicidades (Grinsted et al., 2004).

Considerando X_t e Y_t com $t=1$ um par de series temporais de ozono, representando as entradas e as saídas de um sistema X;Y, pode-se definir a transformada *Cross wavelet* como:

$$W_{xy}(j, t) = W_x(j, t) \times W_y^*(j, t)$$

Onde $W_x(j, t)$ é a transformada *wavelet* de X_t , e $W_y^*(j, t)$ é o complexo conjugado, com $j=1,2,\dots,J$ (período) relacionado com a escala da *wavelet* a que está associada a frequência de certos intervalos de tempo, permitindo identificar os sinais comuns entre as séries, isto é, possibilita verificar quando existe covariância (Varanis e Pederiva, 2011).

Como $W_{xy}(j, t)$ é uma função complexa, esta pode ser escrita como:

$$W_{xy}(j, t) = |W_{xy}(j, t)| \times e^{-i \arg(W_{xy}(j, t))}$$

Onde $|W_{xy}(j, t)|$ representa a amplitude e $\arg(W_{xy}(j, t))$ representa o argumento complexo. Para processos independentes (sem covariância entre X e Y) W_{xy} é nulo. Por outro lado, grandes valores de $|W_{xy}(j, t)|$ indicam que X_t e Y_t exibem uma grande covariância, para uma dada fase relativa do $\arg(W_{xy}(j, t))$.

A análise do $\arg(W_{xy}(j, t))$ meramente sugestiva das casualidades entre as séries temporais X_t e Y_t . Com esta formulação, a fase relativa permite avaliar um desfasamento (α) tal que $X(t+\alpha)$ e $Y(t)$ apresentam uma maior covariância: se $\alpha < 0$ indica que X procede de Y enquanto que se $\alpha > 0$ indica que Y procede de X.

A covariância de X e Y pode ser também descrita em termos de módulos quadráticos normalizados de $W_{xy}(j, t)$, e a coerência quadrática pode ser definida como:

$$C_{xy}(j, t) = \frac{|W_{xy}(j, t)|^2}{W_x(j, t) \times W_y(j, t)}$$

A função real $C_{xy}(j, t)$ varia entre 0 e 1, em que 1 indica um relação linear perfeita (correlação) entre as duas séries para um certo tempo e frequência. Deste modo $C_{xy}(j, t)$ pode ser usada para quantificar a força da correlação tempo-frequência entre as duas séries em análise.

A estimativa da fase nas análises de *cross spectrum* são apenas fiáveis se a coerência obtida for significativa. Neste trabalho, o nível de significância foi estimado por

simulação considerando a hipótese nula de que as séries temporais X e Y são geradas por um processo de primeira ordem estacionária auto-regressivo (AR1 de Torrence, 1998). Para estimar o nível de significância da coerência de X e Y, um conjunto de 300 séries substitutas foram geradas com os coeficientes AR1 da série de tempo original. Então, a coerência *wavelet* foi estimada para cada par de substitutos (X_i, Y_i) , $i = 1, 2, \dots, 300$ e o nível de significância foi definido como o percentil 0,95 das amplitudes da coerência das séries substitutas para cada transformada *wavelet* à escala j (período). Os valores de coerência observados acima deste limite foram considerados significativos (ao nível de 5%).

De referir que nesta análise estatística, representou-se em conjunto a fase relativa e a coerência entre as series X e Y de modo a facilitar a análise dos dados. A coerência significativa é assinalada pelos pontos mais escuros (traço mais grosso), enquanto que a fase relativa, que permite a análise do desfaseamento entre as séries é assinalada no eixo dos y, como se pode verificar na Figura 35.

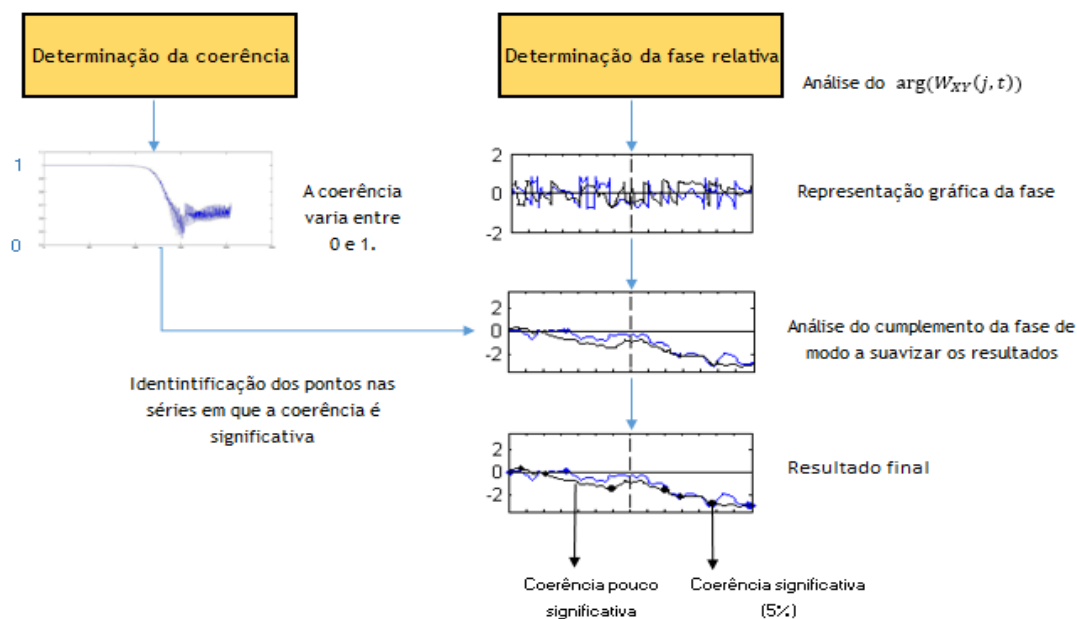


Figura 35 - Esquema resumo da representação da fase e da coerência.

Sugere-se a consulta do livro Percival e Walden (2006) para uma melhor compreensão das transformadas de *wavelet*.

De modo a tornar toda a informação descrita neste subtópico mais sucinta, elaborou-se um esquema resumo (Figura 36).

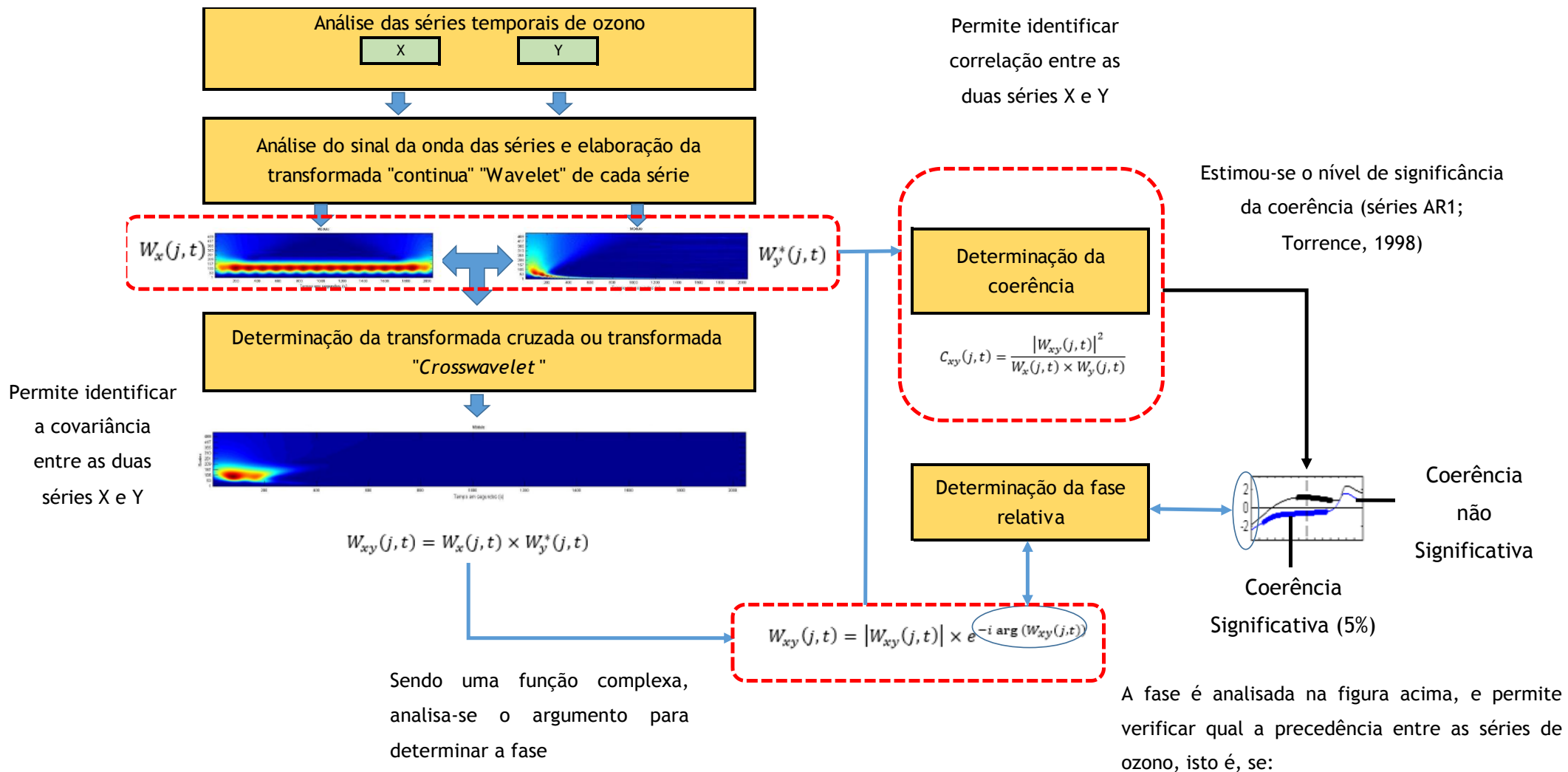


Figura 36 - Esquema resumo do método estatístico.

5.2 - Resultados obtidos

Neste trabalho foram considerados 2 pares de séries temporais, nomeadamente:

- Séries temporais das concentrações de ozono na estação DN (X) e as séries na estação ML (Y).
- Séries temporais das concentrações de ozono na estação DN (X) e as séries na estação IPB (Y).

Com recurso ao método atrás descrito determinou-se a transformada *Crosswavelet* para os referidos pares de séries temporais de ozono.

A Figura 37 apresenta a transformada para os 5 episódios em estudo, e para os 2 pares de séries temporais. Esta análise temporal inclui o período 7 dias antes e depois do episódio.

Os intervalos de tempo estudados para avaliar a coerência (correlação) e a covariância entre as séries temporais foram alargados até períodos de 64h (± 3 dias) dado que nestes é expectável haver coerência entre estas associada à prevalência das condições e padrões meteorológicos. A verificação deste sinal servirá para confirmar e sustentar a aplicação desta técnica a este trabalho de dados. De qualquer forma os períodos com maior interesse para este estudo serão da ordem de algumas horas, dado que é o dia do episódio (centro do eixo dos x) que nos interessa analisar.

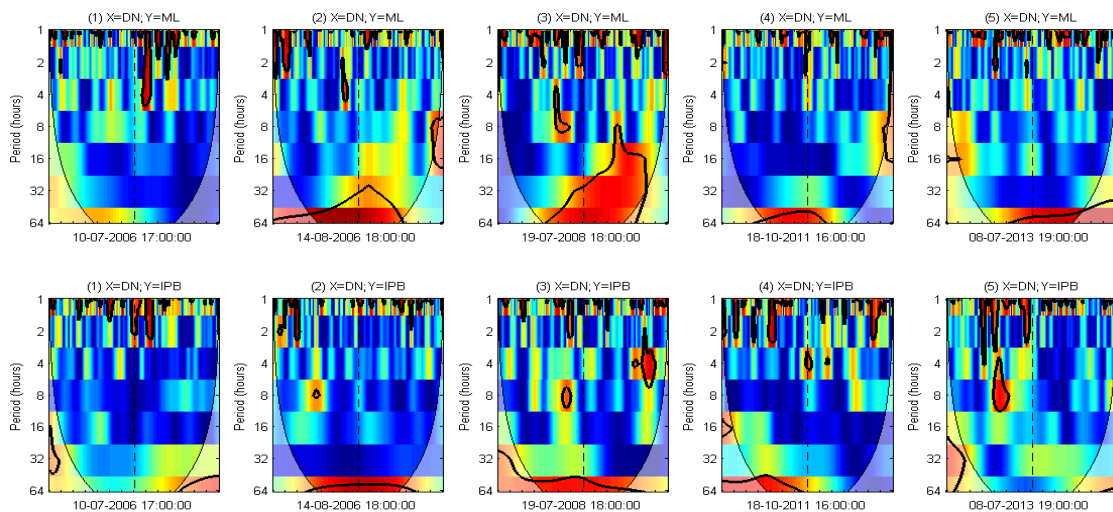


Figura 37 - Transformada *Crosswavelet* das séries temporais de ozono para DN \rightarrow ML (em cima) e DN \rightarrow IPB (em baixo) para os 5 episódios selecionados anteriormente (colunas). No eixo da esquerda apresenta-se o período de tempo (J) para o qual se verifica a correlação. A linha espessa delimita as regiões de coerência significativa (5%) e o sombreado mostra as regiões afetadas por efeitos de borda.

A presença de uma tonalidade vermelha, indica covariância positiva, caso contrario, a covariância é expressa em tons de azul.

Paralelamente a transformada representou-se graficamente a coerência e o desfasamento entre os dois pares das séries de ozono (Figura 38).

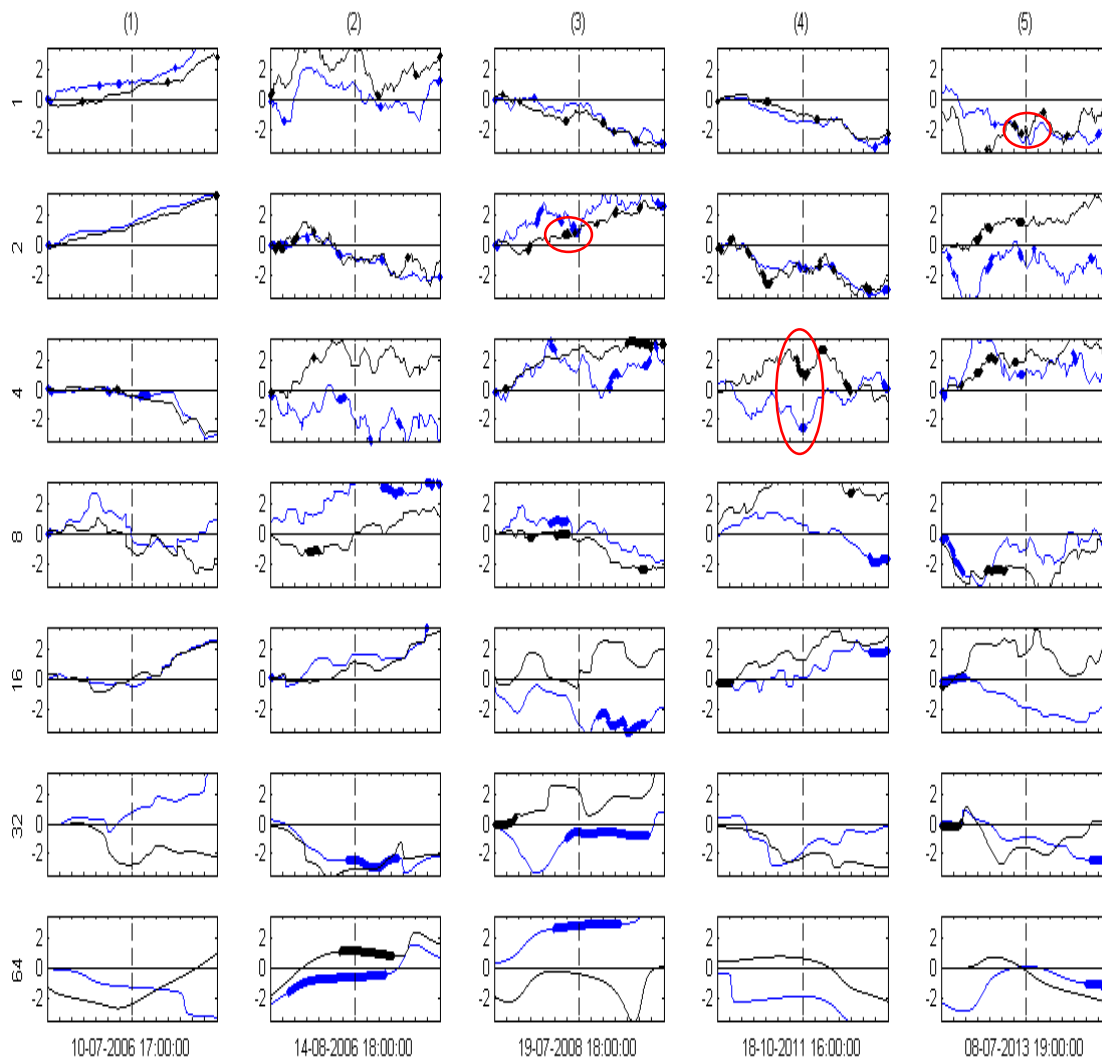


Figura 38 - Análises tempo-frequência para as duas séries temporais (DN--> ML a preto e DN--> IPB a azul) e considerando uma escala de 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 64h (eixo do x) e um total de 6 dias (3 dias antes e depois do pico do episódio- eixo do y).

Na Figura 38, os gráficos a possível a coerência significativa entre as séries temporais das concentrações de ozono (assinalado a traço grosso), permitindo verificar o desfasamento entre as séries de ozono, isto é, se α (eixo dos y) < 0 indica que X (DN) procede de Y (ML ou IPB) enquanto que se > 0 indica que Y procede de X.

Tal como seria de esperar, verifica-se um relacionamento elevado encontrado nas escalas temporais superiores (64h, 2-3 dias), relacionado com a duração e permanência

dos sistemas meteorológicos à escala sinóptica (caracterizados por padrões meteorológicos e de concentração de poluentes semelhantes) e corroborando a utilização desta técnica das transformadas *wavelets* para análise de coerência entre séries temporais de concentrações de poluentes e de ozono neste caso em particular.

Pela análise das Figura 37 e Figura 38 verifica-se que o grau de relacionamento (coerência) é elevado para os episódios 3, 4 e 5, mas com características de fase (desfasamento) e período da fase distintos (assinalados nos gráficos da Figura 38):

- Episódio 3: DN->ML e DN->IPB (dia antes do episódio) com cerca de 2h de desfasamento.

Este desfasamento entre DN e o IPB foi já identificado na análise das séries temporais das concentrações de ozono (Figura 25). Há, no entanto, correlação também com ML que não é possível de se verificar na mesma Figura (as concentrações de ozono não apresentam para o período em causa grandes oscilações o que de certo modo não torna visível este desfasamento).

- Episódio 4: DN->ML; IPB->DN (cerca de 4h)

Ambos os desfasamentos assinalados aqui e associados a correlação elevada entre as séries de valores de ozono estão de acordo com a análise elaborada anteriormente (4.2.3), aquando da análise meteorológica dos episódios.

- Episódio 5: ML->DN (cerca de 1h)

O desfasamento identificado nesta análise estatística é concordante com a análise dos perfis de concentração de ozono registados nestas estações, elaborada no subcapítulo 4.3.5, onde se apontou já um desfasamento de 1-2h.

Nos restantes episódios (1 e 2) o grau de relacionamento entre os dois pares de estações não é significativo em nenhuma das escalas temporais inferiores a 16h (dia do episódio).

Esta análise demonstrou ser uma ferramenta útil para a compreensão da origem dos episódios de ozono em estudo nomeadamente a identificação de um potencial transporte de ozono (e seus precursores) quer de DN->ML e DN->IPB (dependendo dos episódios em estudo), pois permitiu identificar a correlação entre 3 dos 5 episódios analisados, corroborando a análise elaborada atrás (Capítulo 4).

Nos 3 episódios em que foi possível identificar correlação constatou-se que os resultados obtidos, quer para o sinal, quer para o desfasamento entre as séries de ozono,

são diferentes o que sugere uma origem não comum destes episódios de ozono, sendo resultado de causas distintas.

A ausência de correlação entre os dois pares de estações (ML-DN e DN e IPB) sugere que os restantes episódios em estudo registados na região deverão ter uma influência mais local, que necessitaria de uma investigação mais detalhada para perceber e identificar eventuais fontes emissoras e atividade fotoquímica.

Em suma, a realização desta análise estatística vem comprovar que não existe uma causa única para a ocorrência destes episódios de ozono nesta região Portuguesa, uma vez que os episódios apresentam diferentes correlações, quer no período quer no tipo de desfasamento.

Capítulo 6 - Conclusões

Na presente dissertação procedeu-se à análise das concentrações de ozono medidas na estação DN, no Nordeste Transmontano, através de uma análise comparativa com dados registados nas duas estações de monitorização vizinhas, nomeadamente, IPB (a Este de DN) e ML (a Oeste de DN).

Pela análise das series temporais de ozono, foi possível identificar, para o período de 2006-2013, 10 episódios de ozono. Destes, selecionaram-se 5, considerados mais para uma análise mais detalhada.

Para o estudo destes 5 episódios recorreu-se à análise dos parâmetros meteorológicos e ainda à elaboração de trajetórias para o estudo das massas de ar, com o objetivo de identificar o que pode ter estado na origem destes níveis de ozono e o que estes níveis de ozono, registados nos diferentes locais de monitorização, podem ter em comum.

De seguida aplicaram-se técnicas estatísticas avançadas (transformada de *wavelet*) que permitem quantificar a coerência e a correlação existente entre as séries de ozono medidas nas diferentes estações à data dos episódios.

Constatou-se que em todos os episódios analisados, as concentrações noturnas de ozono sobretudo na estação DN são bastante elevadas. Esta hipótese sugere a acumulação de ozono na região potenciada pelas baixas concentrações de NO_x local, tal como referido por Evtugina et al. (2009). Verificou-se que os episódios de ozono selecionados caracterizaram-se por velocidades do vento muito baixas durante a noite, favorecendo a estagnação atmosférica e a acumulação de ozono.

Os resultados sugerem que o ozono registado no local não se deve exclusivamente à produção local uma vez que o máximo de ozono nos episódios ocorre maioritariamente por volta das 16h, e sempre com um desfasamento de 2 a 3 horas para o perfil de temperatura.

Recorrendo-se ao modelo HYSPLIT foi possível verificar, por um lado a recirculação das massas de ar (sugerindo novamente condições de estabilidade que proporcionam a acumulação deste poluente), e por outro, que os episódios analisados apresentam quase sempre um padrão distinto entre o escoamento sinótico e as concentrações à superfície. Contatou-se ainda que os padrões de escoamento identificados neste trabalho fazem parte do grupo dos padrões sinóticos principais associados à ocorrência de episódios de ozono identificados por outros autores (Saavedra et al., 2012; Carvalho et al., 2010).

O método estatístico baseado nas transformadas *wavelet* provou ser uma mais-valia para a investigação da origem das concentrações elevadas de ozono nesta região, permitindo identificar a existência de correlação entre as séries temporais de ozono em alguns episódios, e quantificar o desfasamento entre estas e consequentemente compreender de forma mais clara o que poderá estar a influenciar as concentrações de ozono nesta região remota de Portugal.

Contatou-se um relacionamento elevado encontrado nas escalas temporais superiores (64h, 2-3 dias), possivelmente relacionado com a permanência dos sistemas meteorológicos à escala sinóptica que corrobora a utilização da técnica das transformadas *wavelets* para análise de coerência entre séries temporais de concentrações de poluente e de ozono neste caso em particular

Verificou-se que, quer o sinal, quer o desfasamento entre as séries de ozono nos episódios em que se obteve correlação elevada (3 dos 5 episódios), apresentam resultados diferentes, o que leva a concluir que a origem de episódios de ozono não é comum, comprovando-se que não existe uma causa única para a ocorrência destes episódios de ozono nesta região Portuguesa.

Assim sendo, conclui-se que existe um conjunto de fatores, incluindo condições meteorológicas que potenciam a produção fotoquímica local, o transporte de ozono e seu precursores provenientes de regiões urbanas mais distantes (quer de W como E) e ainda outros fatores de cariz mais local como a altitude elevada, onde se situam alguns locais de monitorização.

Por último, sugere-se a aplicação deste tipo de análise estatística a outras estações, nomeadamente nas estações existentes na área metropolitana do Porto, de modo a confirmar, ou não, a importância desta zona urbana nos episódios de ozono registados no nordeste transmontano. Esta análise estatística poderá ainda ser particularmente interessante para a aplicação a outros poluentes críticos, como por exemplo a matéria particulada (PM10 e PM2.5).

Referências

APA. (2010). Relatório de Ambiente e Saúde: procedimentos regionais de informação e alerta no âmbito da qualidade do Ar. Lisboa.

Barros, N. (1999). Poluição atmosférica por foto-oxidantes: O ozono troposférico na Região de Lisboa. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.

Borrego, C., Miranda, a. I., Coutinho, M., Ferreira, J., e Carvalho, a. C. (2002). Air quality management in Portugal: Example of needs and available tools. *Environmental Pollution*, 120(1), 115-123.

Borrego, C., Souto, J. a., Monteiro, a., Dios, M., Rodríguez, a., Ferreira, J., ... Miranda, a. I. (2013). The role of transboundary air pollution over Galicia and North Portugal area. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2924-2936.

Brauer, M., e Brook, J. R. (1997). Ozone personal exposures and health effects for selected groups residing in the Fraser Valley. *Atmospheric Environment*, 31(14), 2113-2121.

Carvalho, a., Monteiro, a., Ribeiro, I., Tchepel, O., Miranda, a. I., Borrego, C., ... Casares, J. J. (2010). High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. *Atmospheric Environment*, 44(8), 1020-1031.

CCDR-N. (2006). Estado da Qualidade do Ar na Região Norte - 2005: Identificação de medidas para melhoria da qualidade do ar na Região Norte no que respeita ao ozono e seus precursores. Relatório R1, (No. AMB - QA - 6/2006), Universidade de Aveiro.

CCDR-N. (2008). Avaliação da Qualidade do Ar Na Região Norte 2006. R2 - Agosto 2008, (No. AMB - QA - 6/2008), Universidade de Aveiro.

Chevalier, a., Gheusi, F., Delmas, R., Ordóñez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., ... Cousin, J.-M. (2007). Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001-2004. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7(1), 1327-1356.

Correia, A. I. C. (2007). Simulação do ozono no ar ambiente no Nordeste Transmontano. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.

Cristofanelli, P., e Bonasoni, P. (2009). Background ozone in the southern Europe and Mediterranean area: influence of the transport processes. *Environmental Pollution* (Barking, Essex : 1987), 157(5), 1399-406.

Cristofanelli, P., di Carlo, P., Altorio, D., Dari Salisburgo, C., Tuccella, P., Biancofiore, F., ... Bonasoni, P. (2013). Analysis of Summer Ozone Observations at a High Mountain Site in Central Italy (Campo Imperatore, 2388 m a.s.l.). *Pure and Applied Geophysics*, 170(11), 1985-1999.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Passant, N. R., e Pilling, M. J. (2007). Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. *Environmental Science & Policy*, 10(5), 445-453.

DGA, DCEA/FCT/UNL (2001). Campanhas para a Avaliação Preliminar da Qualidade do Ar em Portugal - O₃ - Tubos de Difusão. Alfragide.

EEA. (2013). Air pollution by ozone across Europe during summer 2013: Overview of exceedances of EC ozone threshold values: April - September 2013. European Environment Agency Technical report No 3/2014. Copenhaga.

Evyugina, M. G., Nunes, T., Alves, C., e Marques, M. C., (2007). Poluição Fotoquímica em áreas rurais do nordeste transmontano. Atas da 9ª Conferencia Nacional do Ambiente, Aveiro, 2007.

Evyugina, M. G., Nunes, T., Alves, C., e Marques, M. C., (2009). Photochemical pollution in a rural mountainous area in the northeast of Portugal. *Atmospheric Research*, 92(2), 151-158.

Feliciano, M. J. S. (2001). Deposição Seca de Poluentes Gasosos em Ecossistemas do Sul da Europa : Medição e Parametrização. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.

Fowler, D., Amann, M., Anderson, R., Ashmore, M., Cox, P.,; Depledge, M., Derwent, D., Grennfelt, P., Hewitt, N., Hov, O., Jenkin, M., Kelly, F., Liss, P., Pilling, M., Pyle, J., Slingo, J., Stevenson, D. (2008). Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications. RS1276 ed. London : The Royal Society, 2008. 132 p.

Gama, C. (2008). Ozono no Nordeste Transmontano: problema local ou regional. Universidade de Aveiro. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.

Grinsted, A., Moore, J. C., e Jevrejeva, S. (2004). Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. *Nonlinear Processes in Geophysics*, 11(5).

INE, (2011). *Censos 2011: resultados definitivos - Portugal*. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística, 2011.

Midgley, P. M., Reuther, M. J., e Williams, M. (2001). *Transport and Chemical Transformation in the Troposphere: Proceedings of EUROTRAC Symposium 2000, Garmisch-Patenkirchen, Germany, 27-31 March 2000*. Springer Science & Business Media.

Monteiro, a., Strunk, a., Carvalho, a., Tchepel, O., Miranda, a. I., Borrego, C., ... Elbern, H. (2012). Investigating a high ozone episode in a rural mountain site. *Environmental Pollution*, 162, 176-189.

Monteiro, a., Vautard, R., Borrego, C., e Miranda, a. I. (2005). Long-term simulations of photo oxidant pollution over Portugal using the CHIMERE model. *Atmospheric Environment*, 39(17), 3089-3101.

Percival, D. B., e Walden, A. T. (2006). *Wavelet Methods for Time Series Analysis*. Cambridge, Publisher: Cambridge University Press.

Rodrigues, F., e Feliciano, M. (2013). Ozono superficial em atmosfera urbana do Nordeste Transmontano. Universidade de Aveiro. *In: Borrego, C., Miranda, A.I., Arroja, L., Fidélis, T., Castro, E.A., Gomes, A.P. (eds.). Atas da 10ª Conferência Nacional do Ambiente/XII Congresso Nacional do Ambiente, 6 a 8 de Novembro de 2013. Vol. IV, pp. 879-880. ISBN: 978-989-98673-0-7. Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal.*

Saavedra, S., Rodríguez, a, Taboada, J. J., Souto, J. a, e Casares, J. J. (2012). Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in northwestern Iberia. *The Science of the Total Environment*, 441, 97-110.

Seinfeld, J. H., e Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. Atmospheric Chemistry and Physics (Vol. 2nd)*. John Wiley & Sons, Inc.

Stohl, A., e Trickl, T. (1999). A textbook example of long-range transport: Simultaneous observation of ozone maxima of stratospheric and North American origin in the free troposphere over Europe. *Journal of Geophysical Research*, 104(D23), 30445.

Valinhas, M. J. (2003). *Modelação da Deposição de Poluentes Atmosféricos: Aplicação ao conceito de Cargas Críticas*. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para a obtenção do grau de Mestre em Poluição Atmosférica.

Varanis, M. V. M., e Pederiva, R. (2011). Detecção de Correlação entre Séries Temporais Utilizando Espectro Cruzado Wavelet e Coerência Wavelet., 711-714.

WHO. (2003). Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter , Ozone and Nitrogen Dioxide. Report on a WHO Working Group Bonn, Germany 13-15 January 2003, (January), 98.

Sítios na Internet

APA. (2015a). Agência Portuguesa do Ambiente - Qualidade do Ar. Retrieved June 6, 2015, from <http://qualar.apambiente.pt/INDEX.PHP?page=1&subpage=7>

APA. (2015b). Agência Portuguesa do Ambiente - Qualidade do Ar. Retrieved June 6, 2015, from <http://qualar.apambiente.pt/INDEX.PHP?page=1&subpage=8>

APA. (2015c). Ozono Troposférico. Retrieved June 10, 2015, from <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=316&sub3ref=384>

APA. (2015d). Qualidade do Ar Ambiente. Retrieved June 10, 2015, from <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=316>

ARL. (2015). Air Resources Laboratory - HYSPLIT - Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model. Retrieved June 17, 2015, from http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php

EPA. (2012). Ecosystem Effects | Ground-level Ozone | US EPA. Retrieved June 10, 2015, from <http://www.epa.gov/groundlevelozone/ecosystem.html>

EPA. (2014). Ground Level Ozone Health Effects. Retrieved June 10, 2015, from <http://www.epa.gov/groundlevelozone/health.html>

Anexo - Figura 1 - Ambiente de trabalho com a simulação do modelo HYSPLIT (localização das estações).

Anexo - Figura 2 - Ambiente de trabalho com a simulação do modelo HYSPLIT (alturas, definição da trajetória e período em análise).