



**Fátima Maria  
Almeida Gonçalves**

**Avaliação do ozono troposférico em Portugal -  
Análise Integradora**





**Fátima Maria  
Almeida Gonçalves**

**Avaliação do ozono troposférico em Portugal -  
Análise Integradora**

*“ Se nos lembrarmos melhor dos bons momentos, para que servem os maus?”*

— Boris Vian





**Fátima Maria  
Almeida Gonçalves**

**Avaliação do ozono troposférico em Portugal -  
Análise Integradora**

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 Alexandra Monteiro, Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Economia, Gestão e Engenharia Industrial da Universidade de Aveiro, e da Doutora Oxana Tchepel, Investigadora Auxiliar do CESAM - Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro.

Dissertação elaborada no âmbito do projeto *EMOSAT* - "Caracterização de fontes de emissão recorrendo à modelação atmosférica e dados de satélite" (PTDC/CTE - ATM/103253/2008, FCOMP-01-0124-FEDER-009035)



**o júri / the jury**

presidente / president

**Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes**  
Professora Associada, Universidade de Aveiro

vogais / examiners committee

**Doutora Maria Alexandra Castelo Sobral Monteiro**  
Professora Auxiliar Convidada, Universidade de Aveiro  
(Orientadora)

**Doutora Oxana Anatolievna Tchepel**  
Equiparada a Investigadora Auxiliar, Universidade de Aveiro  
(Orientadora)

**Professor Doutor Nelson Augusto Cruz de Azevedo Barros**  
Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Fernando Pessoa





**agradecimentos /  
acknowledgements**

Às minhas orientadoras Alexandra Monteiro e Oxana Tchepel pela orientação atenta e motivação nos momentos em que parecia mais desorientada.

Aos meus amigos por se mostrarem sempre compreensivos, motivadores e dispostos a rirem comigo e fazerem-me rir, acreditando sempre em mim. Ao meu irmão Nelson e à Patrícia Fernandes por me terem ajudado em alguns problemas que ia tendo ao longo deste trabalho.

E claro, obrigada à minha família que também sempre acreditou em mim e que compreenderam a minha má disposição juntamente com algumas ausências.

A todos eles um muito obrigada sentido porque sem eles nada disto seria possível.



## Palavras Chave

ozono troposférico, monitorização, dados de satélite, legislação, avaliação.

## Resumo

O ozono, poluente secundário é formado a partir dos poluentes libertados como o NO<sub>x</sub> e COV's. À superfície, o ozono troposférico apresenta diversos problemas, nomeadamente, para a saúde, para a vegetação, interferindo também nas alterações climáticas. Assim existe uma necessidade de avaliar os seus níveis regularmente e verificar quais as zonas mais críticas.

Com este trabalho pretende-se avaliar as concentrações de ozono troposférico em Portugal Continental, combinando duas abordagens, monitorização *in situ* e dados de satélite. O período de tempo com dados disponíveis nas duas abordagens e selecionado para este estudo, compreendeu os anos 2005-2010. As estações de monitorização em estudo foram escolhidas tendo em conta o, tipo de influência e de ambiente e a eficiência de coleta para o período de estudo, resultando num total de 20 estações selecionadas e distribuídas por todo Portugal Continental. Relativamente aos dados de deteção remota, para a recolha de dados de ozono troposférico foi utilizado o satélite Aura, que leva a bordo os instrumentos de medição OMI, MLS, TES e HIRLDS. Os três primeiros instrumentos foram utilizados neste trabalho para analisar a coluna vertical do ozono troposférico. O Aura foi o selecionado visto que era o que apresentava dados para o período de tempo requerido e uma melhor resolução espacial.

A análise dos dados das estações permitiu concluir que a estação de L. Olo apresentava sempre as concentrações de ozono mais elevadas, apesar de se encontrar numa zona rural, afastada de fontes emissoras. Os dados de satélite fornecem informação adicional, como é o caso de variação espacial, no entanto encontram-se sujeitos a algumas limitações devido ao facto de apenas fornecerem valores uma vez por dia e da medição ser feita em coluna e não à superfície, podendo por vezes impedir a obtenção de resultados mais assertivos comparativamente com as estações. Numa análise entre as duas abordagens na maioria dos casos os dados de satélites apresentam concentrações mais elevadas.



## Keywords

tropospheric ozone, monitoring, satellite data, legislation, assessment.

## Abstract

Ozone a secondary pollutant, is formed from pollutants such as NO<sub>x</sub> and VOC's. At the surface, tropospheric ozone has several problems, in particular to health, vegetation, also interfering in climate change. Thus there is a need to control their levels regularly and check which areas most are critical.

This study aims to assess the levels of tropospheric ozone in Portugal, combining two approaches, monitoring *in situ* and remote sensing data, making further analysis between the two approaches in order to verify whether there is any relationship between the two.

The study monitoring stations were chosen taking in account the type of influence, type of environment and collection efficiency for period of the study, resulting in a total of 20 stations distributed throughout Portugal Continental. Relatively to sensing remote data, to the collection of tropospheric ozone data, the satellite used was the Aura, that take on board measuring instruments like OMI, MLS, TES and HIRLDS. The first three instruments were used in this study to calculate the concentrations of tropospheric ozone. Aura was selected since it was presented data for the required period of time and showed a better spatial resolution.

Analysis of the data from stations concluded that the station L. Olo always had higher concentrations of ozone, despite being in a rural area, away from pollution sources. The satellite data provide something that stations can not, as is the case at concentrations in space, but are subject to certain limitations due to the fact that only provide values once per day, and measurement is performed in the column and not at surface, sometimes prevent getting results more assertive in comparison to stations. An analysis of the two approaches in most cases satellites data show higher values.



---

# Índice

<b>Índice</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>v</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Medições de ozono troposférico</b>	<b>5</b>
2.1 Enquadramento Legislativo . . . . .	5
2.2 Monitorização de Ozono <i>in-situ</i> . . . . .	7
2.2.1 Métodos de monitorização <i>in-situ</i> de $O_3$ . . . . .	12
2.3 Monitorização por deteção remota . . . . .	13
2.3.1 Métodos de deteção remota . . . . .	13
2.3.2 Instrumentos de deteção remota para medição de $O_3$ . . . . .	16
2.4 Aura . . . . .	20
2.4.1 TES . . . . .	20
2.4.2 OMI/MLS . . . . .	22
2.5 Estudos realizados utilizando satélites para medição de $O_3$ . . . . .	25
<b>3 Avaliação do <math>O_3</math> em Portugal por monitorização <i>in-situ</i></b>	<b>29</b>
3.1 Seleção das estações em estudo . . . . .	29
3.2 Análise do cumprimento da legislação . . . . .	32
3.2.1 Valor limite de $O_3$ para a proteção da saúde humana . . . . .	32
3.2.2 Limiares de Informação e Alerta para o $O_3$ . . . . .	36
3.2.3 AOT40 . . . . .	37
3.3 Análise de percentis e tendências . . . . .	38

3.4	Considerações em síntese das análises efetuadas . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Avaliação do <math>O_3</math> em Portugal utilizando dados de satélite</b>	<b>47</b>
4.1	Metodologia e resultados da análise dos dados de satélite . . . . .	47
4.1.1	Metodologia TES . . . . .	49
4.1.2	Resultados TES - Série temporal . . . . .	50
4.1.3	Metodologia OMI/MLS . . . . .	53
4.1.4	Resultados OMI/MLS - Distribuição espacial . . . . .	53
4.2	Comparação entre os dados de satélite e das estações de monitorização . . .	55
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>Referências</b>	<b>63</b>



---

## Lista de Figuras

2.1	Mapa com a localização das estações de monitorização de ozono em Portugal (mostrando os três tipo de estação: triângulos - industriais; quadrados - tráfego e círculos - fundo) ( <a href="http://www.qualar.org">www.qualar.org</a> ) . . . . .	9
2.2	Zonas e aglomerações definidas para Portugal Continental (Monteiro, 2007). . .	10
2.3	Exemplo da página da QualAR apresentando algumas das estações com os dados medidos ( <a href="http://www.qualar.org">www.qualar.org</a> ). . . . .	10
2.4	Método de aquisição de dados por deteção remota. . . . .	14
2.5	Espetro de absorção (Conway e Consortium, 1997). . . . .	15
2.6	Modos de observação, <i>nadir</i> (1), <i>limb</i> (2) e <i>ocultação</i> (3) (Gottwald e Bovensmann, 2011). . . . .	19
2.7	Localização do satélite de observação de ozono para o TOMS (sinal mais) e o SBUV (triângulos (Christakos et al., 2003)) . . . . .	19
2.8	Satélites para medição de ozono, com respetivas datas de lançamento e de desativação. . . . .	20
2.9	Cobertura global do TES, onde a cobertura global é repetida a cada 16 dias (Beer, 2006) . . . . .	21
2.10	Apresentação esquemática do método TOR, usado para calcular a TCO. . . . .	24
3.1	Mapa com a localização das estações de monitorização selecionadas para este estudo, com as urbanas assinaladas a vermelho, as suburbanas a amarelo e as rurais a verde. . . . .	30
3.2	Máximas diárias da média octo-horária de $O_3$ registadas no período de 2005-2009 nas estações selecionadas . . . . .	33
3.3	Máximas diárias da média octo-horária de $O_3$ registadas nos anos de 2010 e 2011 nas estações selecionadas . . . . .	34
3.4	Número de dias em que há excedências ao valor alvo nas estações em estudo . .	35

3.5	Número de dias em que os limiares de informação e de alerta são excedidos nas estações em estudo, durante o período 2005-2011. . . . .	36
3.6	Valores de AOT40 medidos nas estações em estudo para os períodos 2005-2009 e 2006-2010. . . . .	37
3.7	Percentil 30 e 75 das concentrações de ozono medidas nas várias estações em estudo durante o período analisado 2005-2011. . . . .	39
3.8	Números de excedências ao valor alvo por ano para cada estação para o período em análise, 2005-2011. . . . .	40
3.9	Números de excedências diárias por ano ao limiar de informação para cada estação para o período em análise, 2005-2011. . . . .	41
3.10	Números de excedências diárias por ano ao limiar de alerta para cada estação para o período em análise, 2005-2011. . . . .	42
3.11	Valor do AOT40 para as estações em estudo para o período em análise. . . . .	43
3.12	Valores do Percentil 30 em cada uma das estações durante os anos em estudo . . . . .	44
3.13	Valores do Percentil 75 em cada uma das estações durante os anos em estudo . . . . .	45
4.1	Modelo do Aura mostrando a localização dos instrumentos OMI, MLS, TES e HIRDLS (Schoeberl et al., 2004). . . . .	48
4.2	Os modos de observação dos instrumentos do Aura podem ser vistos, olhando pela parte de trás do satélite. Medições limb do MLS (verde); medições nadir do OMI (azul); medições limb e nadir do TES (vermelho); medições do HIRDLS (amarelo)(Schoeberl et al., 2004). . . . .	48
4.3	Medições do TES para $O_3$ troposférico em 5 anos . . . . .	50
4.4	Falhas no registo do TES durante o período de análise, 2005-2010. . . . .	52
4.5	Médias mensais de coluna de ozono troposférico obtidas pelo OMI/MLS sobre a Península Ibérica para os meses de janeiro e julho para o período de 2005-2010 . . . . .	54
4.6	Localização de cada estação relativamente à célula de medição do satélite. 1- L. Olo, Ermesinde, L. Balio e Custóias; 2- Ílhavo, F. Monte e I.G.Coimbra; 3- Chamusca; 5- Malpique e J. Magalhães; 6- Ervideira; 7- L. Balio, P. Pires, Beato, Restelo, M. Martins, Alfragide, Q. Marquês e Arcos; 8- Terena . . . . .	56
4.7	Médias mensais de ozono obtidos pelas estações em análise, para os meses de janeiro e julho. . . . .	57

---

## Lista de Tabelas

2.1	Valor alvo para a proteção da saúde humana e da vegetação e limiares de informação e de alerta à população, e respetivos valores, de acordo com a o Decreto-Lei 120/2010 de 23 de setembro (MAMAOT, 2010). . . . .	7
3.1	Lista de estações selecionadas . . . . .	31
4.1	Instrumentos do Aura e descrições (Schoeberl et al., 2004) . . . . .	49
4.2	Dias com valores acima do valor alvo ( $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e com valores do TES acima de $1.32 \times 10^{18}$ moléculas. $\text{cm}^{-2}$ . . . . .	52



# Abreviaturas e Símbolos

APA - Agência Portuguesa Ambiente

*BrO* - Monóxido de Bromo

CCDR - Comissão de Coordenação de Desenvolvimento Regional

*CH<sub>4</sub>* - Metano

*ClO* - Monóxido de Cloro

*CO* - Monóxido de Carbono

*COV's* - Composto Orgânicos Voláteis

*COVNM* - Composto Orgânicos Voláteis Não Metano

DOAS - Espectroscopia de Absorção Ótica Diferencial

DU - Unidade de Dobson

FTIR - Espectofotómetro Fourier de Transferência Infravermelha

GES DISC - Centro de Informação e de Base de Dados das Ciências da Terra na NASA  
Goddard

GOME - Global Ozone Monitoring Experiment

HCHO - Formaldeído

HIRDLS - High Resolution Dynamics Limb Sounder

HN - Hemisfério Norte

HS - Hemisfério Sul

IV - Radiação Infravermelha

IFOV - Instantaneous Field of View

L0 - Nível 0

L1 - Nível 1

L2 - Nível 2

L3 - Nível 3

LIMS - Limb Infrared Monitor of the Stratosphere

MLS - Microwave Limb Sounder

MOPITT - Measurements of Pollution in the Troposphere

NASA - National Aeronautics and Space Administration

*NO<sub>2</sub>* - Dióxido de Azoto

NOAA-POES - Polar-Orbiting Operational Environmental Satellites

*NO<sub>x</sub>* - Óxidos de Azoto

*O<sub>2</sub>* - Oxigénio

*O<sub>3</sub>* - Ozono

OMI - Ozone Monitoring Instrument

ppbv - parte por bilião por volume

SAGE - Stratospheric Aerosol and Gas Experiment

SBUV - Solar Backscatter UltraViolet

SCO - Stratospheric Column Ozone - Coluna de ozono estratosférico

STE - Stratospheric Tropospheric Exchange - Trocas entre a estratosfera e a troposfera  
TES - Tropospheric Emission Spectrometer  
TOC - Tropospheric Ozone Column - Coluna de Ozono Troposférico  
TOR - Tropospheric Ozone Residual - Ozono Troposférico Residual  
TOMS - Total Ozone Mapping Spectrometer  
TOVS - TIROS Operational Vertical Sounder  
UARS - Upper Atmosphere Research Satellite  
UV - Radiação Ultravioleta  
vmr - Volume Mixing Ratio

# Introdução

Atualmente, a qualidade do ar constitui uma das grandes preocupações ambientais para muitos dos países europeus, tal como para o resto do mundo. Em Portugal o ozono ( $O_3$ ) é um dos poluentes mais críticos, registando-se todos os anos, especialmente durante os meses de verão, excedências aos valores limite legislados (Monteiro, Miranda et al., 2007). O ozono troposférico, poluente fotoquímico secundário, é particularmente crítico devido aos seus efeitos perniciosos na saúde humana, principalmente para as populações de risco (idosos, crianças e pessoas com problemas respiratórios), efeitos na vegetação e também nos materiais (Agency, 2010), conduzindo a perdas económicas importantes. Este poluente é considerado também como um importante gás com efeito de estufa. No entanto, o seu contributo para o efeito de estufa é difícil de estimar dadas as variações da sua distribuição espacial (regional e vertical) e temporal (o tempo de vida do ozono varia entre algumas horas, na camada limite, e alguns dias a algumas semanas na troposfera livre) (Evtyugina, 2004). O ozono desempenha assim um papel importante na química da atmosfera dada a sua reactividade e o seu forte poder oxidante, participando nos mecanismos da oxidação dos vários poluentes atmosféricos. O ozono troposférico é formado predominantemente por reações fotoquímicas que envolvem os óxidos de azoto ( $NO_x$ ) e os compostos orgânicos voláteis (COV's), gerados tanto por atividades antropogénicas como biogénicas. A fotólise de dióxido de azoto ( $NO_2$ ) na presença de forte radiação solar liberta um átomo de oxigénio, que se combina com oxigénio molecular ( $O_2$ ), através de uma cadeia de reações formando o ozono troposférico (Kulkarni et al., 2011). A formação de ozono troposférico na atmosfera livre também depende de reações fotoquímicas envolvendo o metano ( $CH_4$ ), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis não metano (COVNM) com o  $O_2$ . A concentração do ozono troposférico na alta troposfera depende ainda do processo de troca entre a estratosfera e a troposfera (STE), que é prevalecte sobre certas condições meteorológicas (Kulkarni et al., 2011), podendo as concentrações junto à superfície também sofrer contribuições devido às STE.

Os níveis de ozono têm vindo a aumentar nas últimas décadas, sendo que na década de 1950 já se registavam que valores de ozono rural tinham aumentado (Feister e Warmbt, 1987).

Este comportamento está relacionado com o acréscimo das emissões dos seus precursores de origem antropogénica, os óxidos de azoto e hidrocarbonetos. Atendendo a que a radiação solar é uma condição necessária para a formação dos poluentes fotoquímicos secundários na troposfera, os episódios de poluição fotoquímica com concentrações elevadas de ozono ocorrem especialmente durante o verão na presença de determinadas condições meteorológicas (forte radiação solar, temperaturas elevadas e baixa dispersão) e variam bastante de ano para ano, tanto no espaço como no tempo (Evtyugina, 2004). Em Portugal Continental registam-se todos os anos excedências de  $O_3$ , existindo alguma tendência do  $O_3$  aumentar em determinados locais, como se pode observar através do estudo realizado sobre a Península Ibérica por Monteiro *et al.* (2012).

Existe uma importante preocupação em medir os poluentes atmosféricos e essa razão deve-se a diversos fatores tais como a avaliação da qualidade do ar, tendo em vista os seus efeitos sobre a saúde pública e o ambiente; a avaliação da influência de fontes emissoras de poluentes sobre a qualidade do ar; a obtenção de informação que possa servir de suporte ao desenvolvimento de políticas de gestão da qualidade do ar e a investigação de aspetos desconhecidos da qualidade do ar. Esta preocupação por parte dos países levou ao estabelecimento de legislação, por forma a que todos possam desfrutar de uma boa qualidade do ar. Em Portugal, no caso do ozono, os valores limite legislados encontram-se definidos no Decreto-Lei nº 102/2010 de 23 de setembro, que estabelece os objetivos de qualidade do ar tendo em conta as normas, as orientações e os programas da Organização Mundial de Saúde, destinados a preservar a qualidade do ar ambiente quando ela é boa e melhorá-la nos outros casos. No entanto, se ocorrerem excedências aos valores estipulados, compete às CCDR's (Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional) alertar as autoridades de saúde e o público, através dos órgãos de comunicação e posteriormente elaborar planos de melhorias para resolver esses incumprimentos. Sendo que já foram elaborados planos de melhoria para as Regiões do Norte e de Lisboa e Vale do Tejo. Na Região Norte foi elaborado um plano de melhoria para o ozono para o período de 2004-2005.

Tradicionalmente, os estudos de poluição do ar são baseados nos dados de medições de concentração de poluentes ao nível da superfície em diferentes locais, através das estações de monitorização da qualidade do ar e em alguns casos específicos através dos dados obtidos a partir de modelos de dispersão. Adicionalmente, os desenvolvimentos recentes na área da observação terrestre, que permitem o estudo da composição da baixa troposfera através de dados de satélite, constituem uma mais valia para a caracterização da qualidade do ar, incluindo este poluente. A caracterização e avaliação da qualidade do ar pode ser melhorada pela integração de diversas abordagens.

As estações à superfície, que medem ozono troposférico *in-situ*, apresentam dados limitados no espaço, ou seja, são medições pontuais com limitação de representatividade espacial, ao contrário dos dados obtidos por satélite. As observações de satélite sobre a coluna de ozono total e ozono troposférico medidos, oferecem a possibilidade de quantificar o poluente sobre grandes áreas, estudar uma grande escala temporal e o seu comportamento espacial. No en-



tanto, os dados obtidos por estes instrumentos apresentam algumas limitações relativamente aos dados obtidos pelas estações de monitorização *in-situ*, tais como o facto de poder haver cobertura de nuvens num dado dia e dessa forma não ser possível obter dados de ozono, como também, não permitirem obter de forma direta as concentrações de  $O_3$  junto à superfície. As estações à superfície, por outro lado, para além de medirem os níveis dos poluentes, são ainda importantes para comparar/validar os dados provenientes de satélite (Kulkarni et al., 2011).

Existem diversos instrumentos de deteção remota utilizados na medição de ozono troposférico como é o caso do SCIAMACHY (Scanning Imaging Spectrometer for Atmospheric Cartography), GOME (Global Ozone Monitoring Experiment), TOMS (Total Ozone Mapping System), GOMOS (Global Ozone Monitoring by the Occultation of Stars), OMI (Ozone Monitoring Instrument) entre outros. Desta forma torna-se importante avaliar o potencial da utilização dos dados de satélite como uma fonte adicional de informação para a análise da qualidade do ar.

O principal objetivo deste trabalho consiste na avaliação dos níveis de ozono, um dos poluente identificados como mais críticos em Portugal, combinando e integrando duas abordagens diferentes: a monitorização *in-situ*, usando os dados da Agência Portuguesa do Ambiente, disponíveis em [www.qualar.org](http://www.qualar.org) e deteção remota.

Após esta introdução do tema, o presente estudo encontra-se estruturado da seguinte forma: no capítulo 2, faz-se um enquadramento legal sobre o ozono, apresenta-se a monitorização *in-situ* e por deteção remota, e mencionam-se alguns instrumentos de medição de  $O_3$ , salientando-se os que foram usados. No capítulo 3 fez-se uma análise do ozono troposférico através dos dados obtidos pelas estações de monitorização da qualidade do ar. No capítulo 4 faz-se uma análise aos valores de ozono troposférico calculados através dos dados obtidos por satélite, onde será feito posteriormente uma análise integrada com os dados de monitorização *in-situ*. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho.



## Medições de ozono troposférico

O ozono troposférico é cada vez mais uma preocupação para todos os seres vivos, existindo a crescente necessidade de haver controlo sobre as suas concentrações e se estas excedem determinados parâmetros estabelecidos pela presente legislação. Portugal apresenta, há já alguns anos, ultrapassagens aos valores-limite legislados. Estas excedências conduzem à necessidade dos Estados Membros realizarem planos de melhoria exigidos pela União Europeia. Neste capítulo serão abordados temas como a legislação existente para o ozono, instrumentos de satélite utilizados para obter as concentrações de ozono troposférico e levantamento do estado de conhecimento no que diz respeito à avaliação dos níveis de  $O_3$  na troposfera.

### 2.1 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO

A Diretiva 96/62/CE de 27 de setembro de 1996 referente à gestão e qualidade do ar ambiente, também denominada Diretiva Quadro da qualidade do ar, veio definir um novo quadro legislativo e estabelecer as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar ambiente, no seio da União Europeia (UE). Em Portugal, este documento foi transposto para a ordem jurídica interna através do Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho. Esta Diretiva Quadro deu origem a 4 Diretivas Filhas, sendo a 3ª referente ao ozono, Diretiva 2002/03/CE. Mais tarde surgiu a Diretiva 2008/50/CE, de 21 de Maio, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro, que inclui as regras de gestão associadas ao ozono no ar ambiente, mantendo os valores alvo e os objetivos de longo prazo destinados a garantir uma proteção efetiva contra os efeitos da exposição ao ozono na saúde humana, na vegetação e nos ecossistemas (APA, 2013b). A Diretiva 2008/50/CE, de 21 de Maio revoga assim todas as outras anteriormente existentes.

Desta forma e, atualmente em Portugal, os objetivos para a qualidade do ar são fixados pelo DL n.º 102/2010 de 23 de setembro tendo em conta as normas, orientações e programas da Organização Mundial da Saúde (OMS) de forma a minimizar, prevenir e reduzir as emis-

sões de poluentes atmosféricos. Caso estes sejam ultrapassados é necessário tomar medidas de prevenção e precaução sendo as CCDR's muito importantes nestas situações uma vez que é a elas que compete a gestão e a avaliação da qualidade do ar, garantir a sua qualidade, a comunicação das excedências aos limiares legislados às autarquias, às direções de saúde e ao público em geral, através dos órgãos de comunicação. Para além disso, têm a responsabilidade de promover a aplicação e acompanhar a execução de planos de qualidade do ar, os quais estabelecem medidas destinadas a atingir o cumprimento dos valores limite ou valores alvo e respetivos programas de execução. Após a verificação do nível de qualidade do ar ambiente, caso os objetivos não sejam atingidos, devem ser tomadas medidas de forma a dar cumprimento aos valores limite e aos níveis críticos e sempre que seja possível atingir os valores alvo.

Relativamente ao poluente ozono, normalmente o interesse da população incide nos picos, que ocorrem durante períodos quentes e secos do verão. Estudos epidemiológicos revelam efeitos negativos na saúde humana quer devido a níveis agudos como crónicos. Deste modo a exposição ao ozono pode ser nefasta tanto em termos crónicos, exposição de longa duração com concentrações elevadas, como com concentrações mais baixas mas na mesma com longos períodos de exposição (WHO, 2004). É por este motivo que em termos legislativos existem valores limite relativos à exposição de curta duração (limiares de informação e alerta) e longa duração (médias octo-horárias: valor alvo de proteção à saúde humana e vegetação (AOT40)). Na Tabela 2.1 é possível encontrar definições para o valor alvo e limiares de informação e alerta tal como os valores a eles associados.

Tabela 2.1: Valor alvo para a proteção da saúde humana e da vegetação e limiares de informação e de alerta à população, e respetivos valores, de acordo com a o Decreto-Lei 120/2010 de 23 de setembro (MAMAOT, 2010).

	Definição	Valores
Valor-Alvo	Nível fixado com o objetivo, a longo prazo, de evitar efeitos nocivos para a saúde humana e/ou ambiente na sua globalidade, a alcançar, na medida do possível, no decurso de um período determinado	Valor alvo para <b>proteção da saúde</b> : $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (valor a não exceder em mais de 25 dias por ano civil, calculados em média em relação a 3 anos) (o parâmetro a analisar é o valor máximo das médias octo-horárias <sup>1</sup> do dia). Valor alvo para <b>proteção da vegetação</b> : $18\,000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ (calculados em média em relação a 5 anos) (AOT40 calculado com base em valores horários medidos de Maio a Julho (inclusive)).
Limiar de Informação	Nível acima do qual uma exposição de curta duração acarreta riscos para a saúde humana de grupos particularmente sensíveis da população e a partir do qual é necessária informação atualizada.	$180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Média horária)
Limiar de Alerta	Nível acima do qual uma exposição de curta duração acarreta riscos para a saúde humana da população em geral e a partir do qual devem ser adotadas medidas imediatas.	$240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Média horária)

## 2.2 MONITORIZAÇÃO DE OZONO *in-situ*

Em Portugal foi criado um sistema de informação que integra uma base de dados nacional online – QualAr - centralizada na Agência Portuguesa do Ambiente (APA) que tem como uma das funções divulgar dados das estações geridas pelas CCDR, bem como um Índice de Qualidade do Ar diário (IQAr) para as zonas e aglomerações (Jardim, Dias, Martins et al., 2008).

Nos anos de 2000 e 2001 foi realizado um levantamento detalhado de informação sobre a classificação atribuída a cada estação, junto das suas entidades gestoras. Em 2002 foi instalada uma rede de estações rurais de fundo. Desde então, o número de estações aumentou progressivamente, beneficiando a cobertura espacial do país (Jardim, Dias, Martins et al., 2008). Foram definidos procedimentos mais exigentes para a avaliação da qualidade do ar nas unidades de gestão estabelecidas para esse efeito (zonas e aglomerações), focando particularmente as medidas de controlo e garantia de qualidade das medições, a rastreabilidade

de todas as medições, a utilização de métodos de referência e equipamentos aprovados, a determinação da equivalência de métodos que não são de referência e a realização de exercícios de intercomparação (APA, 2013a).

A recolha e análise dos dados são contínuas, 24 horas, sendo os dados medidos guardados por uma memória interna e depois colocados online na base de dados [www.qualar.org](http://www.qualar.org). A CCDR competente é responsável pelo tratamento dos dados e elaboração do relatório anual de qualidade do ar, bem como pela informação às respetivas autarquias sempre que os valores limite dos poluentes legislados sejam excedidos.

Para além das estações de monitorização à superfície, existe ainda outro equipamento de monitorização, como as sondas de ozono para medições em altitude. As estações à superfície e as sondas de ozono são usadas normalmente para monitorizar locais, não sendo aptas para providenciar uma cobertura global. Essa informação complementar só pode ser conseguida através de observações de satélites ou de dados de modelação.

A avaliação da qualidade do ar pode ser realizada através da monitorização contínua com recurso às estações fixas. Em Portugal, a APA, em conjunto com as CCDR's realizam a monitorização da qualidade do ar. A rede das estações tem como principais objetivos (Monteiro, 2007):

- Medir e conhecer a concentração dos poluentes no ar;
- Informar sobre a qualidade do ar ambiente através de índices de qualidade do ar;
- Analisar o cumprimento da legislação nacional (valores limite, guia e limiares);
- Observar a evolução da qualidade do ar;
- Suportar a definição de acções para a melhoria da qualidade do ar.

As estações fixas apresentam-se distribuídas por todo o Portugal Continental, encontrando-se mais próximas de zonas sob influência industrial e áreas urbanas. A sua classificação é feita segundo os critérios EUROAIRNET (EEA, 1999): por tipo de influência (tráfego, industrial ou fundo) e por tipo de ambiente (urbana, suburbana ou rural). A Figura 2.1 mostra a distribuição espacial das estações em Portugal Continental, observando-se que grande parte delas se encontram sobretudo nas zonas costeiras junto às grandes urbanizações e áreas industriais, verificando-se pouca cobertura a nível do interior do país. Observa-se também que grande parte das estações são de tipo de influência de fundo. As estações, podem então ser de três tipos de ambiente, nomeadamente, tipo de zona onde se localiza: Urbana - zona construída contínua; Suburbana - zona em parte construída: implantação contínua de construções isoladas combinadas com zonas não urbanizadas (pequenos lagos, bosques, terrenos agrícolas); Rural - todas as zonas que não preenchem os critérios definidos para as zonas urbanas/suburbanas e apresentar ainda três tipos de influência, nomeadamente, fonte de emissão dominante: Tráfego - estação cuja localização leva a que o seu nível de poluição

seja influenciado principalmente pelas emissões do tráfego rodoviário de uma rua/estrada situada na proximidade; Industrial - estação cuja localização leva a que o seu nível de poluição seja influenciado principalmente por fontes industriais isoladas ou áreas industriais situadas na proximidade; Fundo - estação cujo nível de poluição não é influenciado especificamente por uma determinada fonte de emissão (nem tráfego rodoviário nem pela indústria), resultando antes da mistura de emissões de vários tipos de fontes. De acordo com o DL n.º 102/2010 de 23 de setembro, uma aglomeração é "uma zona que constitui uma conurbação caracterizada por um número de habitantes superior a 250 000 ou em que o número de habitantes se situe entre os 250 000 e os 50 000 e tenha uma densidade populacional superior a 500 hab.km<sup>-2</sup>", e uma zona é "uma área geográfica de características homogêneas, em termos de qualidade do ar, ocupação de solo e densidade populacional delimitada para fins de avaliação e gestão da qualidade do ar." A Figura 2.2, mostra as zonas e as aglomerações definidas para Portugal Continental.



Figura 2.1: Mapa com a localização das estações de monitorização de ozono em Portugal (mostrando os três tipos de estação: triângulos - industriais; quadrados - tráfego e círculos - fundo) ([www.qualar.org](http://www.qualar.org))

As medições são disponibilizadas pela APA, através do site online [www.qualar.org](http://www.qualar.org). Este sistema de informação possibilita não só o armazenamento dos dados de concentrações de todos os poluentes medidos nessas estações, mas também toda a informação relativa às estações, como se pode ver na Figura 2.3. Disponibiliza ainda informação diária sob a forma de índice da qualidade do ar, bem como o número de ultrapassagens aos limiares de informação de alerta. Os dados online são disponibilizados sem validação definitiva, devendo ser considerados como provisórios, e servem apenas para efeitos de informação ao público. A validação anual dos dados é detalhada e sujeita a vários controlos de qualidade, por parte das CCDR's

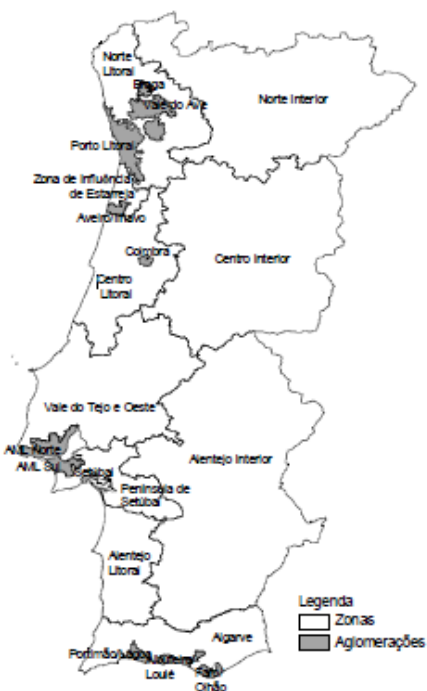


Figura 2.2: Zonas e aglomerações definidas para Portugal Continental (Monteiro, 2007).

e da APA, ficando concluída para disponibilização ao público, via QualAR, a 30 de setembro do ano seguinte àquele a que se referem (Jardim, Dias e Martins, 2009).

**Agência Portuguesa do Ambiente**  
**QualAR - Base de Dados On-line sobre Qualidade do Ar**  
 Índices • Medições • Previsões • Excedências • Estações • Estatísticas • Download • Informações  
 Dados • Informações

validados em definitivo disponíveis a partir de Outubro do ano seguinte. Para utilização de dados em fase de validação

Quinta, 30 de Maio de 2013 ■ Medições (dados não validados) Ver Mapa Índices

Escolha o dia que pretende consultar e pressione 'OK':  
 << 30 | Maio | 2013 >> OK

Região: Todos

■ Voltar aos dados de hoje.

Horas UTC: Hora legal de Inverno = Hora UTC; Hora Legal de Verão = Hora UTC + 1

Zona	Concelho	Estação	Tipo de Ambiente	Tipo de Influência	Hora UTC	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
						média horária µg/m <sup>3</sup>	média horária µg/m <sup>3</sup>	média octo-horária µg/m <sup>3</sup>	média horária µg/m <sup>3</sup>	média desde 0h00 µg/m <sup>3</sup>	média desde 0h00 µg/m <sup>3</sup>	média horária µg/m <sup>3</sup>
Norte Litoral	Viana do Castelo	<a href="#">Minho-Lima</a>	Rural	Fundo	16h	92	4	-	-	5	N.D.	-
Norte Interior	Vila Real	<a href="#">Douro Norte</a>	Rural	Fundo	15h	100	3	-	3	11	N.D.	-
Braga (a)	Braga	<a href="#">Fr. Bartolomeu Mártires-S. Vítor</a>	Urbana	Tráfego	15h	-	46	-	-	2	-	-
	Braga	<a href="#">Frossos-Braga</a>	Suburbana	Fundo	15h	104	4	-	-	2	-	-
Vale do Ave (a)	Guimarães	<a href="#">Cónego Dr. Manuel Páris-Azurém</a>	Urbana	Tráfego	13h	-	11	N.D.	-	5	-	N.D.
	Santo Tirso	<a href="#">Burgães-Santo Tirso</a>	Urbana	Fundo	15h	83	4	-	-	4	-	-
Vale do Sousa (a)	Paredes	<a href="#">Pe Moreira Neves-Castelões de Cepeda</a>	Urbana	Tráfego	13h	-	13	-	-	11	-	N.D.
	Paços de Ferreira	<a href="#">Paços de Ferreira</a>	Urbana	Fundo	15h	52	2	-	-	12	1	-

Figura 2.3: Exemplo da página da QualAR apresentando algumas das estações com os dados medidos (www.qualar.org).



Ao longo dos anos encontra-se um grande número de estudos a respeito dos níveis de ozono observados nos diversos locais do globo. Os dados históricos dos níveis de ozono mais antigos na Europa foram observados no Observatório de Montsouris (Paris) no período de 1876 a 1886. Observou-se que a concentração média diária (24 horas) era de  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Volz e Kley, 1988). Na década de 1950 a média diária de níveis de ozono rural tinha aumentado para  $30\text{-}40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e continuaram a aumentar até  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  na década de 1980 (Feister e Warmbt, 1987). No final de 1990 as médias das concentrações diárias tinham aumentado em pelo menos um fator de 2 do que eram na altura pré-industrial. Grande parte do aumento de  $O_3$  ocorreu na década de 1970, associado a um aumento tremendo de emissões de  $\text{NO}_x$  nesse período (Agency, 2012).

Grennfelt *et al.* (1987) e Feister e Pedersen (1989) foram os primeiros a reportar níveis elevados de ozono no verão, na Europa. Mostrando um aumento gradual desde o noroeste ao sudoeste. Infelizmente as suas análises não conseguiam ir muito além do sul dos Alpes devido a limitação dos dados do sul e este da Europa. Mais tarde, alguns relatórios confirmaram o gradiente padrão do ozono (Agency, 2012).

Outras medições realizadas nos diversos locais do mundo no final do século XVIII e no início do século XIX apresentam os valores médios mensais entre 5 e 17 ppbv (Pavelin *et al.*, 1999). O ozono troposférico tem vindo a aumentar de forma consistente nas últimas décadas, em especial nas latitudes médias. Este comportamento está relacionado com o crescimento das emissões dos precursores, de origem antropogénica, e manifesta-se em particular nos grandes centros populacionais e industrializados sujeitos a radiação intensa. O aumento mais significativo do ozono verificou-se durante os anos 70, relacionando-se com um aumento acentuado das emissões de  $\text{NO}_x$ . De um modo geral, o ciclo diário do ozono em zonas urbanas apresenta uma variação padrão que é dependente tanto das variações do tráfego automóvel responsável pelas emissões de precursores de  $O_3$ , como do ciclo solar diário. Deste modo, durante a noite e as primeiras horas da manhã, as concentrações de ozono apresentam os valores mínimos, aumentando gradualmente após as horas de maior intensidade de tráfego durante a manhã. As concentrações mais elevadas deste poluente são atingidas durante o período da tarde, que coincide com a máxima atividade fotoquímica. Durante o período noturno, a concentração de ozono apresenta níveis mais baixos que estão relacionados com os processos de remoção como a deposição seca e com as reações com o  $\text{NO}$  emitido pelos veículos automóveis durante o final da tarde. Todavia, alguns processos de transporte vertical e/ou transporte horizontal das massas de ar ricas em  $O_3$  podem contribuir para um segundo máximo de concentração durante o período noturno (Corsmeier *et al.*, 1997; Berkowitz, Fast e Easter, 2000; Eliasson, Thorsson e Andersson-Sköld, 2003; Salmond e McKendry, 2002). Pelo facto da radiação solar desempenhar um papel importante na química de formação do ozono, os episódios de concentrações elevadas deste poluente ocorrem especialmente nos dias de verão, na presença de condições meteorológicas particulares (forte radiação solar, temperaturas elevadas, vento fraco e estabilidade atmosférica). Estudos realizados concluíram que as concentrações de ozono de fundo variam entre os  $30$  e  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  nas latitudes médias

do hemisfério Norte, dependendo da intensidade da radiação solar (influenciada pela época do ano e pela latitude), localização geográfica, elevação e influência de emissões antropogénicas (McKendry, 2006; Fiore et al., 2003; Seinfeld e Pandis, 2006). Estudos realizados numa atmosfera sobre o Mediterrâneo Central verificaram uma tendência de aumento da concentração anual de fundo de ozono entre 1997 e 2001 de 48,2 ppbv a 52,2 ppbv (Nolle et al., 2002). Neste caso, a variação sazonal dos níveis de ozono apresentou os valores máximos durante a primavera e o verão. Em Portugal, os dados históricos mais antigos das concentrações de ozono foram observados em Coimbra entre 1870 e 1910 (Pavelin et al., 1999), tendo revelado valores médios mensais de ozono entre 5 e 10 ppbv.

### 2.2.1 Métodos de monitorização *in-situ* de $O_3$

O método de referência para a medição do ozono, é o método descrito pela norma EN 14625:2005 "Ambient Air Quality – Standard method for the measurement of concentration of ozone by ultraviolet photometry". Este método destina-se à determinação do ozono troposférico em contínuo, em estações fixas de medição da qualidade do ar utilizando o princípio de medição da fotometria do UltraVioleta (UV). Na célula de absorção do analisador, o ar ambiente amostrado é irradiado por uma radiação monocromática centrada a 253,7 nm proveniente de uma descarga de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Esta radiação ultravioleta é absorvida pelas moléculas de ozono presentes no ar ambiente, sendo a radiação não absorvida medida por um fotodíodo ou um detetor foto multiplicador, e convertida num sinal elétrico. Dois sistemas de células são geralmente empregues para medir a concentração de ozono, um de duas células, (uma de medida e outra de referência), e outro de uma só célula. No de duas células, a concentração ozono é determinada pela diferença da absorção da radiação ultravioleta entre a célula da amostra e uma célula de referência isenta de ozono. No outro, a diferença da absorção da radiação é determinada, passando alternadamente, o ar com ozono e ar isento de ozono. A radiação absorvida é diretamente proporcional à concentração de ozono no ar ambiente. Durante a monitorização do ozono devem ser assegurados os procedimentos de qualidade de modo a que as concentrações lidas cumpram os requisitos da incerteza máxima exigidos pela Diretiva 2008/50/CE. A seleção de um analisador para as estações de qualidade do ar é baseada no cálculo da incerteza expandida do método de medição. Esta incerteza expandida inclui as características atuais do analisador aprovado (é indispensável usar um analisador que tenha sido aprovado previamente pela Agência Portuguesa do Ambiente), e as condições do local, na estação de monitorização. O método é aplicável para a determinação do  $O_3$  presente no ar ambiente no intervalo de concentração de  $0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este intervalo de concentração representa a gama de certificação para os testes de aprovação. O método é aplicável para zonas classificadas como áreas rurais, suburbanas e urbanas de fundo. Os resultados são expressos em  $[\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}]$  para 293 K e 101,3 KPa. O método quando usado para outros fins que não o da Diretiva 2008/50/CE, a gama de concentração e o valor máximo para a incerteza não são aplicáveis (Brantes, 2011).

A estação deve ainda dispor de uma linha de amostragem dedicada para o analisador

de ozono preferencialmente moderadamente aquecida para evitar condensações. As condensações podem ocorrer no caso da temperatura ambiente ser elevada e/ou haver humidade elevada. A cabeça de amostragem deve ser desenhada de forma a impedir a entrada de pluviosidade para a linha de amostragem, e deve ser o mais curta possível a fim de minimizar o tempo de residência, um máximo de 10 segundos. O material utilizado no sistema de amostragem terá de ser inerte ao ozono, como por exemplo, teflon, vidro ou aço inoxidável, dado que o ozono reage com resíduos eventualmente presentes nas linhas de amostragem, estas devem ser regularmente limpas de poeiras, com mais ou menos frequência, consoante o nível de concentração de partículas no local de amostragem (Matos et al., 2010).

Para medição de ozono pode recorrer-se também a medições através de amostragem por difusão passiva. A amostragem por difusão passiva é realizada com a ajuda de tubos, os quais são colocados por um determinado tempo na área a amostrar. Dentro contém um cilindro com material adsorvente específico que fixa o poluente. Durante o período de amostragem o ar flui para seu interior, a uma taxa controlada por difusão molecular, sendo o poluente adsorvido no cilindro interior, obtendo-se assim um valor médio de concentração desse poluente para um determinado período de exposição. O princípio do método utilizado para a amostragem do ozono assenta no facto deste poluente atmosférico reagir com o 4,4'-dipiridiletieno (substância existente no tubo de colheita da amostra). Durante o período de exposição a sua ozonólise produz 4-piridilaldeído, o qual reage com o 3-metil-2-benzotiazolinohidrazona (MBTH) para produzir a correspondente quantidade de hidrazida amarela. A sua absorvância é, em seguida, medida a 430 nm. A reação de produção de 4-piridilaldeído é específica, logo não existem quaisquer interferências por efeito de óxidos de azoto, nem por compostos orgânicos (Boavida et al., 2003).

## 2.3 MONITORIZAÇÃO POR DETEÇÃO REMOTA

### 2.3.1 Métodos de deteção remota

Os métodos utilizados para o estudo da composição da baixa atmosfera utilizam a deteção remota. A deteção remota consiste num conjunto de técnicas que permitem obter informação sobre um objeto, sem estar em contacto direto com esse objeto. Existem várias formas de recolha de dados através da deteção remota, sendo a mais utilizada para análise à composição atmosférica, a distribuição da energia eletromagnética. Na maior parte dos sistemas de deteção remota o Sol representa a fonte inicial de energia. Nos sistemas que se encontram nas plataformas espaciais, intervêm ainda a transmissão e receção da energia, em geral sob a forma eletrónica para uma estação recetora e de processamento, em que os dados obtidos são posteriormente processados como imagens ou fotografias. No caso dos sistemas ativos, eles possuem a sua própria fonte de energia ou iluminação. Estes sistemas emitem a sua própria energia em direção à superfície terrestre, medindo a energia refletida pela superfície e transmitida pela atmosfera. São exemplos de sistemas ativos o SAR (Synthetic Aperture Radar), altímetros, etc.

Os sistemas têm capacidade de detetar e registar energia em várias zonas do espetro. A energia assim transmitida de e para a Terra é de natureza eletromagnética. De forma a que o sensor de deteção remota possa medir a energia refletida ou emitida por objeto à superfície, o objeto deve estar instalado numa plataforma aérea (aviões, satélites, Space Shuttle, sensores terrestres). No caso dos satélites, a sua órbita é escolhida de acordo com os objetivos da missão. Os sistemas colocados em plataformas espaciais, por estarem muito longe da superfície da terra, visualizam uma área muito grande mas não permitem obter grande detalhe, tudo dependendo da resolução espacial dos sensores. Esta é tanto maior, quanto maior for a Instantaneous Field of View (IFOV), isto é, o campo de visão instantânea do sensor. O IFOV corresponde ao cone angular de visibilidade do sensor num dado instante (Porto Editora, 2003-2013).

O estudo da deteção remota é focado na recolha remota de dados sobre a energia eletromagnética, com base em sistemas colocados em plataformas aéreas e espaciais, para auxiliar na inventariação, na cartografia e na monitorização dos recursos da Terra. A Figura 2.4, apresenta um exemplo do método de aquisição de dados da deteção remota.

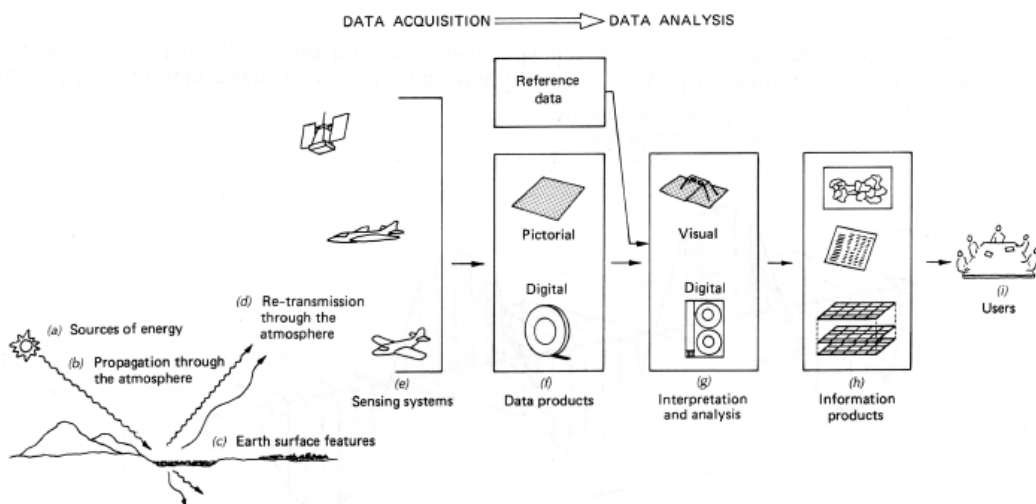


Figura 2.4: Método de aquisição de dados por deteção remota.

Em deteção remota, é comum caracterizar a energia eletromagnética pela localização do seu comprimento de onda no espetro eletromagnético. Os efeitos da atmosfera terrestre sobre a energia eletromagnética, dependem do trajeto por ela percorrido, da intensidade do sinal energético que está a ser detetado, das condições atmosféricas e do comprimento de onda envolvido. As causas do efeito da atmosfera terrestre sobre a energia eletromagnética, devem-se principalmente à dispersão e absorção. A absorção deve-se essencialmente ao efeito do vapor de água, dióxido de carbono e ozono. A consequência mais nítida em deteção remota é que a atmosfera é praticamente impermeável a certas gamas de comprimento de onda. O ozono absorve principalmente na gama do ultravioleta e visível (Schlöpfer, Keller e Itten, 1996). A Figura 2.5, mostra o espetro de absorção da atmosfera para diferentes comprimentos

de onda. As medições óticas dos gases traçadores podem ser determinadas usando canais de sensores localizadas em certas bandas do espectro de absorção. Para quantificar a quantidade do gás é aplicada uma técnica denominada de técnica de absorção diferencial. Esta técnica permite fazer um rácio entre os canais que são influenciados na banda de absorção, canais de medição<sup>2</sup> e os que não são, canais de referência. Os canais de medição devem ser sensíveis às variações de concentração do gás traçador e não deixar que outros gases interfiram no sinal do gás traçador de interesse (Schläpfer, Keller e Itten, 1996)

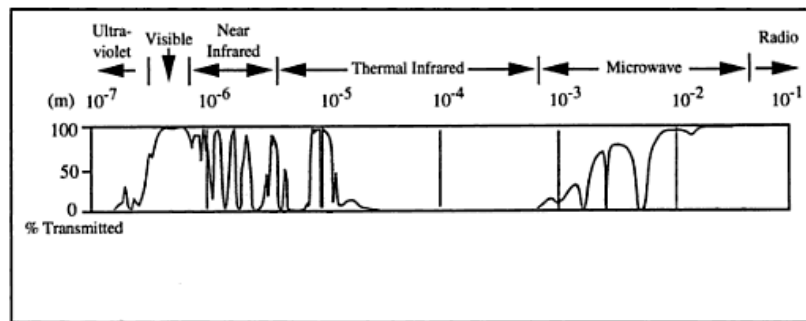


Figura 2.5: Espectro de absorção (Conway e Consortium, 1997).

Os sistemas de detecção remota espacial fornecem uma vista repetitiva e consistente de valor incalculável na monitorização do sistema da Terra e do efeito da actividade humana na Terra. Algumas aplicações da detecção remota são: monitorização ambiental, detecção e monitorização de mudanças globais, agricultura, exploração de recursos naturais, meteorologia, cartografia (média escala, uso do solo), vigilância e reconhecimento militar (Schowengerdt, 1997).

A detecção remota apresenta algumas vantagens, bem como limitações. Relativamente às vantagens a detecção remota permite detetar características que não são visíveis ao olho humano, como em florestas densas ou na região da Antártida; fornece dados em contínuo da área pretendida; ajuda na formulação de políticas e programas para o meio ambiente porque é um método rápido e fornece informação continuamente; facilita na detecção de áreas de desastres naturais, sendo muito útil para a detecção de danos, estimando as perdas, para a prestação de assistência, reabilitação e ajuda na reconstrução e ainda consegue fornecer dados sobre uma grande área. De facto, a detecção remota começa a ser fundamental para o sucesso de modelação de numerosos processos naturais e culturais (Walsh et al., 1999; Nemani et al., 2003; Karaska et al., 2004). O método providencia informação espacial, temporal e espectral de uma maneira que nós esperamos que seja eficiente e económica. A própria radiação eletromagnética emitida por sistemas de sensores de detecção ativos, pode ser intrusiva e afetar o fenómeno que está a ser investigado. Deste modo é necessária uma pesquisa adicional para saber o quão intrusiva a radiação pode ser. Existe ainda a possibilidade de os instrumentos

<sup>2</sup>Os canais de medição são sensíveis aos gases traçadores de interesse, os canais de referência estão localizados o mais perto possível dos canais de medição, sem no entanto, serem influenciados por nenhum gás de absorção.

não estarem calibrados e resultar em dados não calibrados. Os dados obtidos por detecção remota podem ser caros na sua recolha e análise, porém a informação retirada através deste método justifica a despesa devido à cobertura espacial e temporal (Jensen, 2007).

### 2.3.2 Instrumentos de detecção remota para medição de $O_3$

Os satélites permitem caracterizar o ozono por todo o globo terrestre todos os dias, fornecendo dados abrangentes, sendo capazes de caracterizar a atmosfera até nas áreas mais remotas da Terra. Os satélites são ainda capazes de quantificar os níveis totais de ozono, os perfis de ozono e os componentes relevantes para a química da atmosfera. Os instrumentos que são normalmente utilizados na detecção remota, na medição de ozono atmosférico ao nível do solo são o espectrofotómetro Dobson e o Light Detection and Ranging (LIDAR<sup>3</sup>) (Kempler, 2011).

O espectrofotómetro Dobson desenvolvido em 1924, foi o primeiro instrumento a ser utilizado na medição de  $O_3$ , e versões mais modernas do mesmo continuam a fornecer dados. Em 1993 existiam 71 estações com o espectrofotómetro Dobson pelo mundo, sendo as únicas fontes de longo prazo de dados de  $O_3$ , com uma estação em Arosa na Suíça a fornecer dados continuamente desde os anos de 1920. Todavia o método de Dobson é fortemente afetado por aerossóis e poluentes na atmosfera, e as medições são disponibilizadas apenas sobre uma pequena área. O espectrofotómetro Dobson é usado normalmente para calibração de outros equipamentos. Os espectrofotómetros de Dobson podem ser empregues na medição da coluna total de ozono e traçar perfis de ozono na atmosfera. As medições da coluna total de  $O_3$  são realizadas fazendo uma comparação entre a frequência do espectro de ultravioleta que é fortemente absorvida pelo  $O_3$  com outro que não absorve. As medições podem ser baseadas na luz que provém do sol da lua ou das estrelas. Diferentes técnicas permitem que as medições possam ser feitas em variadas condições ambientais e durante todo o dia (Kempler, 2011).

A utilização dos satélites começa pela primeira vez na Rússia a 4 de outubro de 1957, onde foi lançado o primeiro satélite, Sputnik 1 do tamanho de uma bola de basquetebol e que demorou cerca de 98 minutos a fazer uma órbita elíptica em torno da Terra. Um mês depois foi lançado o Sputnik 2 levando a bordo o primeiro ser vivo a chegar ao espaço, uma cadela chamada Laika. Em fevereiro de 1958 os Estados Unidos da América lançam o seu primeiro satélite, o Explorer 1. Em 1960 é lançado o satélite Echo I, concebido para explorar o campo das comunicações através do espaço. Apresentava um design simples, uma forma de balão com 30 metros de diâmetro que funcionava como um refletor, enviando sinais para estações na superfície da Terra. Com o passar dos anos foram desenvolvidos muitos mais satélites com as mais diversas capacidades de medições para diferentes poluentes, como para o caso do ozono.

O Nimbus-7 apresentou a maior duração de observação da Terra do que qualquer outro satélite, de 1978 a 1993. A bordo levava três instrumentos para medição de ozono, o LIMS (Limb Infrared Monitor of the Stratosphere), o SBUV (Solar Backscatter Ultraviolet) e o TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer).

---

<sup>3</sup>LIDAR é uma técnica de medição de  $O_3$  que se baseia na absorção da luz do laser pelo ozono.

O LIMS era um sensor utilizado para medir os perfis de ozono na atmosfera pela radiação infravermelha (IV). O instrumento era capaz de medir o ozono desde o fundo da estratosfera até ao topo da atmosfera com uma resolução vertical de 3 km. Para além do ozono, o LIMS observava outros parâmetros que influenciam a química do ozono como o vapor de água,  $NO_2$ ,  $HNO_3$  e a temperatura. O SBUV comparava a radiação solar incidente com a radiação de fundo da atmosfera para determinar os níveis de  $O_3$ . O sensor analisava 12 comprimentos de onda de radiação UV e essa informação era utilizada para calcular os perfis verticais de  $O_3$  e do  $O_3$  total. A radiação UV, a diferentes comprimentos de onda, passava na atmosfera a diferentes profundidades, fornecendo informação do  $O_3$  a diferentes níveis de pressão ao longo da atmosfera, estando operacional de outubro 1978 a junho de 1990. O TOMS partilhava alguns componentes com o SBUV e fazia o mapeamento global de  $O_3$  total diariamente através do mesmo método. O TOMS do Nimbus-7 é único porque forneceu um mapa global dos níveis de  $O_3$  para cada dia, desde 1 de novembro de 1978 até 6 de maio de 1993.

Os satélites NOAA-POES (Polar-Orbiting Operational Environmental Satellites) foram os primeiros satélites meteorológicos operados pelos Estados Unidos. Para além de providenciarem dados meteorológicos eram ainda capazes de medir os níveis de  $O_3$  total. Estes dados podem ser aferidos através de um conjunto de instrumentos que compõem o TOVS (TIROS Operational Vertical Sounder). A principal missão do TOVS era medir a temperatura e a humidade da atmosfera através de microondas e medições de radiação IV. O TOVS possuiu um canal de 9.6 micron que permitia estimar níveis de  $O_3$  total durante o dia como de noite.

Uma forma de obter dados de  $O_3$  mais precisos, seria utilizando o SBUV/2, que foi levado a bordo do NOAA.9 em dezembro de 1984, sendo depois desativado em fevereiro de 1998. Similar ao SBUV que esteve no Nimbus-7, no entanto não possuía o componente do TOMS. Através das medições da radiação UV backscattered, este era capaz de medir o  $O_3$  total com uma precisão de mais ao menos 1%, e para os perfis de  $O_3$  a precisão era de mais ao menos 5% no topo da estratosfera acima do nível de ozono máximo.

Em abril de 1995 foi lançado o satélite ERS-2 (European Remote Sensing Satellite) levando consigo a bordo o instrumento GOME (Global Ozone Monitoring Experiment). O GOME é um espectrómetro que utiliza o modo de visualização *nadir* e que observa a radiação solar transmitida através da atmosfera terrestre ou da sua superfície para uma gama entre 240 nm e 793 nm (Gottwald e Bovensmann, 2011). Os espetros registados são utilizados para obter uma imagem pormenorizada do conteúdo de ozono, dióxido de azoto, vapor de água, oxigénio, óxido de bromo e outros gases residuais. A órbita do ERS-2 permitia uma cobertura global da Terra de 3 em 3 dias. Em março de 2002 foi lançado o Envisat, sendo um sucessor ao ERS-2, transportando consigo o instrumento de medição SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartographY, um espectrómetro de Absorção de Imagens Digitalizadas para Cartografia Atmosférica), encontrando-se operacional até abril de 2012, com uma resolução espacial de 30 km x 60 km. O SCIAMACHY para fazer medições

utilizava a técnica de espectroscopia de absorção ótica diferencial (DOAS<sup>4</sup>), utilizando os três modos de visualização: *nadir*, *limb* e *ocultação*. O instrumento faz observações para a gama de comprimento de onda de 214nm - 2386 nm (Gottwald e Bovensmann, 2011). Um dos objetivos do SCIAMACHY era determinar certos parâmetros da química da troposfera, tais como calcular a capacidade oxidante da troposfera; a produção e destruição fotoquímica do ozono troposférico e a poluição troposférica (queima de biomassa, poluição industrial). O SCIAMACHY tinha a capacidade de caracterizar colunas na troposfera de  $O_3$ , CO,  $CH_4$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ , HCHO,  $H_2O$ , BrO,  $CO_2$  e aerossóis.

O uso de satélites apresenta diversas vantagens, entre as quais a rapidez com que se consegue obter dados para grandes áreas da superfície terrestre, possibilitando ainda o estudo de áreas remotas. Na meteorologia o método possibilita medir os perfis de temperatura, pressão e vapor de água, a velocidade do vento e perfis de concentração de compostos (Jensen, 2007). A detecção remota pode ser realizada em modo de observação *nadir*, *limb* e *ocultação*. No modo de observação *nadir* é analisado o volume da atmosfera diretamente abaixo do instrumento, no modo de observação *limb*, o instrumento faz a observação para a outra extremidade da atmosfera. A medição de *ocultação* usa o mesmo modo de observação que o *limb*, mas com o sol ou a lua no seu campo de visão, normalmente para a calibração de equipamento. Estes três modos de observação estão esquematicamente apresentados na Figura 2.6.

O Ozono Troposférico Residual (TOR), é uma estimativa da coluna total de ozono troposférico (TOC), foi inicialmente calculado pela diferença entre a coluna total de ozono do TOMS e a coluna de ozono estratosférico (SCO) determinado pelo instrumento SAGE. No entanto esta parceria terminou porque a correlação entre os dois não era a melhor devido à baixa resolução do SAGE. Posteriormente foram feitas tentativas de modo a desenvolver mapas de TOR usando os dados da SCO obtidas pelo instrumento SBUV, fornecendo valores em bases diárias. Um dos problemas que existiram em aplicar os dados do TOMS com o SBUV para estimar os valores de TOR diariamente foram as diferenças na resolução espacial. O instrumento SBUV não faz scanning ao contrário do TOMS, e apresenta uma resolução de 200 km (SAGE, 1992) com uma diferença de 25° de longitude entre cada célula, enquanto o TOMS apresenta uma resolução espacial de 50 km e uma resolução de 1° de latitude por 1,25° de longitude (Fishman, Wozniak e Creilson, 2003). Para resolver este problema, as lacunas dos dados do SBUV foram contornadas usando procedimentos de interpolação de forma a que os dados do ozono estratosférico estejam disponíveis nos mesmo locais que o TOMS (Christakos et al., 2003). Para uma melhor compreensão tem-se a Figura 2.7, indicando a

---

<sup>4</sup>A técnica DOAS, usada para detetar gases residuais atmosféricos, baseia-se num procedimento de filtragem, em que os espectros atmosféricos medidos (divididos por um espectro de referência), têm a função de eliminar os elementos espectrais amplos, mantendo os elementos espectrais estreitos. Os primeiros devem-se à difusão pelas moléculas de ar e pelos aerossóis, bem como à absorção pelos aerossóis e pelas nuvens. Os últimos devem-se à absorção dos gases residuais. Os espectros filtrados são depois correlacionados com o corte transversal da absorção das espécies de gás, derivada das medições laboratoriais. A vantagem desta técnica é a de não depender das medições da radiação absoluta (Gottwald e Bovensmann, 2011).



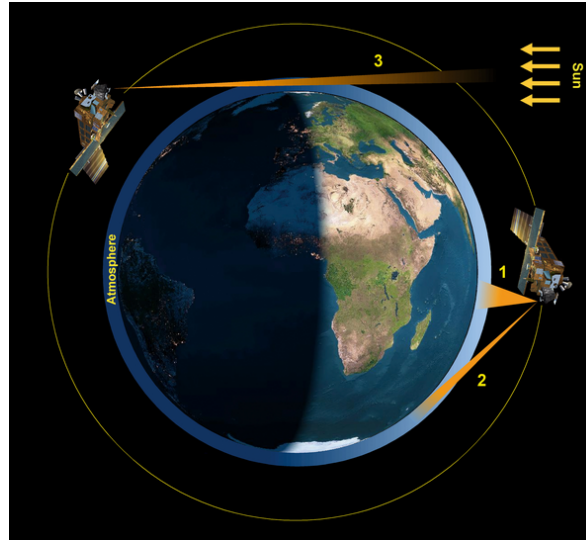


Figura 2.6: Modos de observação, *nadir* (1), *limb* (2) e *ocultação* (3) (Gottwald e Bovensmann, 2011).

localização das medições do SBUV no mesmo dia que o TOMS e onde se vê claramente que o TOMS fornece uma cobertura muito maior devido à sua capacidade de scanning sobre a Terra.

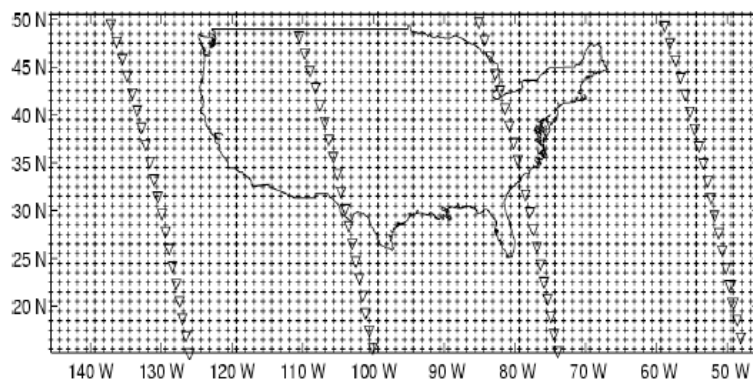


Figura 2.7: Localização do satélite de observação de ozônio para o TOMS (sinal mais) e o SBUV (triângulos (Christakos et al., 2003))

Contudo para o caso de estudo desenvolvido no âmbito desta tese, o satélite a ser utilizado para recolha de dados será o Aura, lançado a 15 de julho de 2004, carregando a bordo o instrumento de medição de ozônio total, OMI, com um fornecimento de dados semelhante ao TOMS, mas com uma resolução espacial de 13 km x 24 km. Esta capacidade permite obter informação com um maior nível de resolução espacial. O OMI, juntamente com outro instrumento do Aura, o MLS que mede o ozônio estratosférico deverá resultar numa SCO muito melhor que a obtida pelo SBUV, devido à maior resolução espacial e ao maior número de medições por parte do MLS. O satélite contém mais dois instrumentos o HIRDLS (High Resolution Dynamics Limb Sounder) e o TES (Tropospheric Emission Spectrometer). O



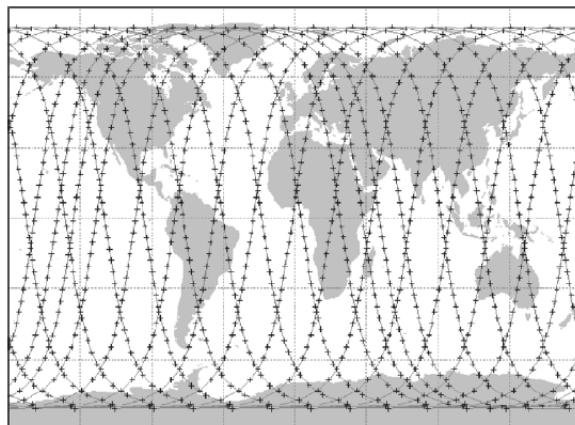


Figura 2.9: Cobertura global do TES, onde a cobertura global é repetida a cada 16 dias (Beer, 2006)

e que opera nos modos de observação *nadir* e *limb*, denominada de *global survey mode*. Pela *global survey mode*, os produtos do TES realizam medição dos perfis de temperatura, vapor de água, CO,  $CH_4$  na troposfera e na estratosfera de  $NO_2$  e  $HNO_3$ . As medições globais destes perfis são essenciais no estudo da química do ozono troposférico e dos problemas relacionados com as alterações climáticas, como é o caso da poluição atmosférica (Luo, 2005).

O instrumento apresenta uma cobertura espacial de 5,3 km x 8.5 km e uma resolução espacial de 0,5 km x 5 km em *nadir*, com cerca de 180 km entre medições consecutivas ao longo das faixas orbitais em *global survey mode* (Shim et al., 2009). A *global survey mode* fornece dados em dias alternados e a sua cobertura global repete-se a cada ciclo de 16 dias. A Figura 2.9, mostra a órbita global do TES.

Este instrumento permite obter informação com uma resolução espectral precisa de  $0,1\text{ cm}^{-1}$  (*nadir*) ou  $0,025\text{ cm}^{-1}$  (*limb*). Esta resolução precisa permite ao TES identificar os comprimentos de onda a que as substâncias chave estão a emitir e medir as suas linhas de absorções de radiação IV na troposfera. Estas linhas são utilizadas para identificar as substâncias e determinar a sua altitude na troposfera. As medições do TES ajudam ainda a determinar perfis de humidade, temperaturas, refletância e emissividade<sup>6</sup> à superfície de um local.

Instrumentos como o GOME ou o Measurements of Pollution in the Troposphere (MOP-PIT), têm fornecido medições de algumas espécies como o CO, no entanto o TES está focado especialmente no mapeamento global da distribuição de ozono troposférico e em entender os fatores que controlam as concentrações de ozono (Beer, 2006).

A informação deste instrumento é disponibilizada em 3 níveis de processamento, nível 1B (L1B), nível 2 (L2) e o nível 3 (L3). Cada produto consiste num ficheiro diferente para cada poluente. Os dados do L3 resultam de uma interpolação de perfis atmosféricos do L2 da *global survey mode*, de forma a passar para uma grelha global uniforme em latitude e longitude,

<sup>6</sup> quantidade de luz solar que é refletida e a quantidade de calor que é emitida pela superfície da Terra

visto que a aplicação mais importante do L3 do TES é permitir aos seus utilizadores visualizar as distribuições globais das espécies atmosféricas.

O TES mede os gases traçadores que desempenham um importante papel na química da troposfera, a sua interação com os seres vivos e a troca dos gases com a estratosfera. A localização destas substâncias é feita a 3 dimensões - não só em latitude e longitude mas também em altitude. O TES mede ainda como variam as condições ao longo do tempo a escalas locais, regionais e globais.

#### 2.4.2 OMI/MLS

O OMI é um instrumento de scanning que opera no modo de observação *nadir* medindo na gama do visível (350 - 500 nm) e de UV, sendo que na gama de UV apresenta dois comprimentos de onda, (UV-1: 270 - 314 nm; UV-2: 306-380 nm) (Ziemke, Chandra et al., 2006). Deteta radiação solar backscattered para medir a coluna total de ozono sobre a Terra, apresentando uma resolução espacial de 13 km x 24 km em modo de visualização *nadir* com 1,25° de longitude x 1° de latitude. É um instrumento de monitorização que permite obter colunas e perfis de ozono, aerossóis, irradiância UV da superfície,  $NO_2$ ,  $SO_2$ , HCHO, BrO, OCIO e Optical Centroid Cloud Pressure (OCCP).

As medições do ozono do OMI são determinadas através do algoritmo OMTO3 versão 8.5, uma extensão do algoritmo do TOMS versão 8. O uso do OMTO3 versão 8.5 tem algumas vantagens sobre o predecessor devido às medições de OCCP. As medições de OCCP melhoram a obtenção dos dados da coluna total de ozono, especialmente na presença de nuvens (Ziemke, Labow et al., 2011).

O OMI pretende responder a algumas perguntas mas a mais importante para este trabalho é "Qual é o papel do ozono troposférico na mudança do clima?", para responder a esta questão, todos os dias obtém dados sobre os valores de ozono troposférico por todo o globo. O significativo aumento da resolução espacial das medições do OMI, tal como o elevado número de comprimento de ondas observadas, comparativamente com o TOMS, GOME e SCIAMACHY, estabelece um novo padrão para gases traçadores e monitorização da qualidade do ar a partir do espaço (OMI, 2012).

Os dados do OMI são processados pelo OMI Science Investigator-led Processing System (SIPS), localizado em Greenbelt, Maryland e arquivado no Centro de Informação e de Base de Dados das Ciências da Terra na NASA Goddard (GES DISC). Os dados do OMI encontram-se disponíveis a 4 níveis de processamento, nível 0 (L0), nível 1B (L1B), nível 2 (L2) e nível 3 (L3). Os produtos dos níveis 0, 1B e 2 contêm dados sobre uma faixa, enquanto o produto de nível 3 contêm dados globais que são compostos ao longo do tempo (diariamente ou mensalmente) ou sobre o espaço para as pequenas redes de ângulo igual cobrindo todo o globo (OMI, 2012).

O MLS é um instrumento de medição através de microondas, que usa uma técnica de sondagem através do modo de visualização *limb* para medir a pressão na mesosfera e estratosfera, temperatura na alta troposfera, ozono (Ziemke, Labow et al., 2011) e outros componentes

como o monóxido de cloro (ClO),  $H_2O$  e  $HNO_3$  (Gottwald e Bovensmann, 2011).

O MLS continua o esforço anteriormente realizado pelo UARS MLS (Upper Atmosphere Research Satellite), para medir a SCO, utilizando uma tecnologia mais avançada para fornecer dados adicionais sobre medições de outros compostos, inclusivamente HCl,  $N_2O$ , OH,  $H_2O$  e BrO que desempenham um papel importante na química da estratosfera. O UARS MLS estava capacitado para medir o vapor da água na alta troposfera, que é importante para se perceber a variação climática, no entanto o Aura MLS irá melhorar estas medições (Schoeberl et al., 2004).

O principal objetivo científico do MLS é ajudar a melhorar a compreensão e a obtenção de dados relativamente à depleção da camada de ozono principalmente no ártico, durante o período em que o monóxido de cloro na estratosfera se apresenta em concentrações elevadas e que devido às suas reações químicas leva à diminuição do ozono nessa camada (Douglass, Schoeberl e Hilsenrath, 2007). Pretende ainda melhorar a compreensão sobre as mudanças climáticas, efeitos da ação vulcânica e do ozono troposférico. Para este último as medições servem para determinar a distribuição do ozono troposférico superior, perceber os efeitos da aviação sobre o clima e a distribuição do ozono troposférico total com a ajuda do OMI.

Apresenta uma resolução espacial de 5 km "(cross-track)"x 500 km "(along-track)"x 3 km na vertical. Os dados da SCO do MLS foram reorganizados para 1° latitude x 1,25° longitude para serem compatíveis com os dados L3 em grelha da coluna total de ozono do OMI (Ziemke, Chandra et al., 2006).

O instrumento de observação remota MLS consiste num sistema com uma antena de scanning de 1,6 m, em três radiómetros <sup>7</sup> com bandas espectrais centradas em 63, 183 e 202 GHz, multiplexadores <sup>8</sup> óticos e um sistema interno de calibração. A antena faz um scan na vertical sobre uma altitude que varia entre os 5 e os 90 km a cada 65,536 s. Um espelho no interior do radiómetro seleciona o sinal atmosférico do sistema da antena, a calibração de uma fonte interna, ou uma vista de referência zero do espaço. Os sinais do espelho são depois separados nos três radiómetros, onde sofrem umas modificações sendo depois transmitidos para a Terra.

---

<sup>7</sup>instrumento que serve para medir ou detetar a energia radiante

<sup>8</sup>unidade funcional que torna possível que muitos sinais diferentes entrem e saiam do computador pelo mesmo meio de transmissão

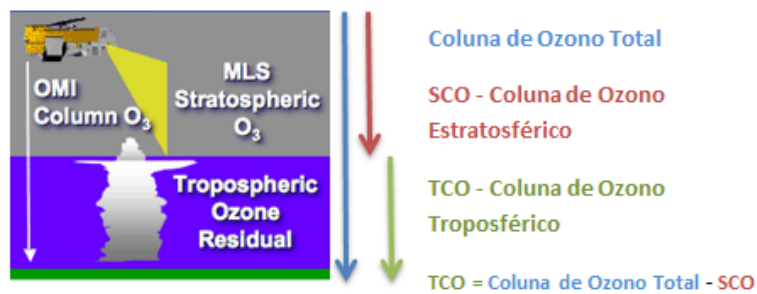


Figura 2.10: Apresentação esquemática do método TOR, usado para calcular a TCO.

O OMI e o MLS são utilizados em conjunto para determinação do ozônio troposférico e encontram-se a 705 km de altitude, com uma inclinação de 98,2°. Apresentando uma órbita sincronizada de 98,8 minutos (14,6 orbitas por dias, em média) (Ziemke, Labow et al., 2011). Os dois instrumentos continuaram as observações começadas pelos TOMS/SBUV. Os mais recentes conseguem ser melhores nos resultados obtidos visto que apresentam uma tecnologia superior. O MLS providenciará a coluna de ozônio estratosférico que é depois subtraída à coluna de ozônio total calculada pelo OMI, sendo desta forma possível estimar a coluna de ozônio troposférico. A Figura 2.10 apresenta uma representação esquemática do método TOR de modo a ajudar na sua compreensão.

O uso do MLS a bordo do Aura para medir a SCO é uma melhoria significativa para aliviar alguns dos problemas associados ao uso do SBUV ou ao UARS MLS. As medições do SBUV apresentam dificuldades na recolha de dados de ozônio na baixa estratosfera ( $\sim 25\text{km}$ ). Uma questão importante para o método de medição do TOR envolvendo instrumentos de satélites independentes uns dos outros é o uso de vários instrumentos na calibração que pode influenciar seriamente na precisão da determinação do TCO. Uma das grandes vantagens das medições com o OMI/MLS para a calibração dos mapas globais de TCO é que estes podem ser obtidos em base diária, o que não era possível com anteriores medições por satélite (Ziemke, Chandra et al., 2006) Como estes instrumentos têm feito medições logo após o seu lançamento, tem permitido medições de TCO quase todos os dias, desde agosto de 2004 até ao presente. As medições em contínuo têm permitido que os dados possam ser comparados com modelos globais de ozônio troposférico em mais detalhe do que em estudos anteriores, uma vez que estes eram limitados a latitudes tropicais e subtropicais (Martin et al., 2002).

Os dados do OMI são recolhidos em formato de grelha, L3 e o MLS em L2 sendo usados para produzir mapas de SCO e TCO diários ou de médias mensais. Todos os mapas do OMI/MLS para SCO e TCO foram primeiramente determinados em base diária passando depois para médias temporais.

## 2.5 ESTUDOS REALIZADOS UTILIZANDO SATÉLITES PARA MEDIÇÃO DE $O_3$

O conceito do método do ozono troposférico residual é aplicado pela primeira vez pelo Fishman *et al.* (1990), recorrendo ao uso dos instrumentos TOMS do Nimbus 7 para determinar a coluna total de ozono e ao SAGE e o SAGE-1 para determinar a coluna de ozono estratosférico. Para além dos problemas de calibração existentes entre os dois instrumentos, existia um outro, relacionado com a obtenção de dados relativamente à cobertura espacial e temporal. Apesar do TOMS apresentar valores quase diários, para praticamente todo o globo, o SAGE estava limitado a 30 medições de perfis de ozono por dia, precisando de perto de um mês para abranger uma latitude de 50°S - 50°N (Ziemke, Labow et al., 2011). Mais tarde o SAGE é substituído passando a ser utilizado o SBUV, começando então os perfis de ozono a serem determinados pela conjugação do TOMS/SBUV. No estudo de Fishman *et al.* (2003), é mostrado que apesar de haver similaridades entre as duas técnicas esta última é mais eficaz na obtenção de dados. Em Fishman *et al.* (2003), são comparados os valores da SCO obtidos pelo SAGE com os de SBUV realizados no estudo. Utilizando os dados do TOMS com o SBUV para a determinação dos dados do TOR globais, o estudo mostrou que com o SBUV os valores de TOR eram cerca de 9% mais elevados quando comparados com os obtidos identicamente pela relação TOMS/SAGE.

Kulkarni *et al.* (2011) analisam a variabilidade do ozono troposférico através dos instrumentos TOMS/SBUV, mostrando a variação do mesmo ao longo desta área para o período de 1997-2005 sobre a Península Ibérica. Neste estudo, eles mostram que algumas zonas da península são mais afetadas pelo poluente que outras. As zonas mais críticas são a zona costeira atlântica oeste com 44 DU (Dobson Units)<sup>9</sup> e a costa do mediterrâneo com 42 DU, para os meses de junho e julho. As concentrações mais baixas para estas duas áreas são de 30 DU no mês de dezembro. A zona dos Pirenéus, a zona central da península e a zona costeira norte do atlântico apresentam nos meses de junho e julho concentrações de 39 DU, 40 DU e 41 DU respetivamente. As concentrações mais baixas, mais uma vez ocorrem no mês de dezembro e são de 28 DU, 29 DU e 28 DU respetivamente. Kulkarni *et al.* (2011) mostram que as concentrações elevadas nas zonas a oeste da península se devem à presença do anticiclone dos Açores. Os dados mostram que existe um aumento no número de meses com valores elevados de ozono troposférico durante o período de 1997-2005, quando comparado com o intervalo de 1979-1993. Este aumento no número de meses com elevados valores de ozono troposférico segundo Kulkarni *et al.* (2011) pode ser atribuído ao aumento das emissões antropogénicas de gases percursores que reforçam a produção fotoquímica localizada do ozono troposférico, ao transporte de longo alcance dos seus percursores na atmosfera livre, juntamente com a topografia, o clima e a densidade populacional.

---

<sup>9</sup> A unidade de Dobson (DU) é a unidade de medida da coluna de ozono na atmosfera terrestre. Se todo o ozono desta coluna tivesse de ser comprimido à temperatura e pressão padrão (STP) (0 °C e 1 pressão atmosférica) e espalhado uniformemente por toda a zona, formaria uma camada com aproximadamente 3 mm de espessura. Uma unidade Dobson define-se como uma espessura de 0,01 mm em condições STP.

A partir de 2004 surge então a medição do TOR através dos instrumentos OMI/MLS, em Ziemke *et al.* (2006) é mostrado o algoritmo de como se obtêm estes dados através da junção destes instrumentos, fazendo referência a Fishman *et al.* (2003) mostrando que até então a técnica do TOR apresentava mais limitações. Ziemke *et al.* (2006) refere um estudo sobre o ozono troposférico global ao longo de um ano, desde agosto de 2004 até agosto de 2005, com o intuito de caracterizar as propriedades básicas da variabilidade anual e os padrões regionais. Neste estudo, os dados de observação são agrupado e apresentados com valores médios de 2 meses (setembro-novembro, dezembro-fevereiro, março-maio e junho-agosto). De setembro-novembro de 2004 os valores mais altos de  $O_3$  incidem sobre o HS, numa larga região desde o equador no Atlântico até 30°-40° S ao longo de todas as longitudes. As medições do OMI/MLS indicam um aumento de TCO ( $> 40$  DU) sobre a região da Amazônia no Brasil durante estes meses devido à queima de biomassa. As medições destes instrumentos para dezembro 2004 a fevereiro de 2005 mostram os valores mais baixos de TCO globais. De março-maio de 2005 as concentrações de TCO global apresentam-se mais elevadas nas latitudes médias a norte. Em março-maio as latitudes médias a norte mostram valores similares de ozono ( $> 40-45$  DU), tanto em terra como nas regiões oceânicas, o mesmo é observável para os meses de junho-agosto de 2005. Porém os valores mais elevados de TCO (entre 45-50 DU) em julho-agosto estendem-se ao longo de duas regiões, a primeira desde o este da Ásia até ao oceano Atlântico e a segunda sobre a região do mediterrâneo. As regiões polares a sul apresentam valores baixos de ozono troposférico (20 DU ou  $<$ ) nos meses de verão e de outono. Estes valores baixos podem ser atribuídos à baixa produção fotoquímica de ozono e à pouca influência de trocas com a estratosfera, comparativamente com outras latitudes (Ziemke, Chandra *et al.*, 2006). Ziemke *et al.* (2006) mostram ainda que os mapas de OMI/MLS para determinarem o ozono troposférico têm um potencial forte na procura de fontes de poluição seja a nível regional ou global, apesar de as medições terem conhecido algumas dificuldades devido aos instrumentos pela técnica utilizada, porém o melhoramento na obtenção das medições é um trabalho que se encontra em constante desenvolvimento.

Lelieveld e Dentener (2000), aplicam um modelo global tridimensional para quantificar a fotoquímica do ozono troposférico e comparar as categorias das principais fontes. Este modelo indica que as STE providenciam um importante fluxo de ozono para a troposfera, *in-situ* a fotoquímica deste poluente controla a abundância e a distribuição  $O_3$  na parte da troposfera que pode ser caracterizada como quimicamente ativa. No HN tanto os níveis como os ciclos sazonais de ozono são dominados por processos fotoquímicos. No HS o ozono à superfície também é em grande parte controlado pela fotoquímica deste poluente secundário. No entanto as STE contribuem mais significativamente para o ciclo sazonal em locais de fundo. A razão é que a fotoquímica no HN é mais acentuada pelas emissões antropogénicas de precursores de  $O_3$ , principalmente o  $NO_x$ . O ozono que tenha sido produzido fotoquimicamente na troposfera também contribui significativamente para os níveis de  $O_3$  na baixa estratosfera, especialmente durante o verão, uma vez que durante esse período, na baixa estratosfera nas latitudes médias, o  $O_3$  troposférico excede o  $O_3$  estratosférico, como consequência do elevado



transporte através da tropopausa. Foi ainda realizado um cenário para o futuro pelos Lelieveld e Dentener (2000), simulando o ozono troposférico para o ano de 2025, o qual mostra que o ozono à superfície irá aumentar, particularmente nas latitudes subtropicais a norte, devido às emissões de NO<sub>x</sub> pelo uso dos combustíveis fósseis. No entanto apesar de ser precário prever o crescimento industrial, parece muito provável que a combustão e consequentemente emissões de NO<sub>x</sub> venham a aumentar, nos países desenvolvidos. Embora as emissões de NO<sub>x</sub> possam até diminuir na Europa Ocidental e América do Norte nas próximas décadas, o ozono troposférico vai aumentar numa escala hemisférica. Calcula-se ainda que, como resultado, os níveis críticos O<sub>3</sub> sejam substancialmente excedidos em partes do sul dos Estados Unidos, Europa e Ásia (Lelieveld e Dentener, 2000).

As sondas de ozono são instrumentos que já provaram ser um método viável para se obter perfis de ozono troposférico com elevada resolução vertical (Brodin et al., 2011). Jaffe e Ray (2007) compararam medições de ozono no Colorado à superfície com sondas de ozono, localizadas a menos de 3.5 km da estação. Os resultados obtidos mostraram uma concentração de 44,2 ppbv pela sonda de ozono e na estação uma concentração de 40,0 ppbv. Esta similaridade sugere que os dois locais, estão a medir a mesma massa de ar<sup>10</sup>. No entanto a comparação entre as duas medições não responde a questões acerca de como é que esta relação, relativamente à massa de ar, pode mudar consoante o tempo e a elevação. Chevalier *et al.* (2007) comparou 26 estações à superfície localizadas pela Europa (com elevações entre os 115 m e os 3350 m acima do nível médio do mar) com perfis ascendentes e descendentes de avião em Frankfurt, na Alemanha. Descobriram que o ajustamento do conjunto de dados melhora com o aumento da altitude. A média anual das medições à superfície mostravam um desvio anual com os perfis de avião de menos de 8% acima dos 2000 m, de menos de 15% acima dos 1000 m e acima dos 40% abaixo dos 1000 m. Os perfis de avião foram comparados adicionalmente com perfis de ozono de sondas de ozono de uma zona rural na Suíça, mostrando novamente que a concordância entre os dados era melhor a altitudes mais elevadas, menos de 2% acima de 1200 m e mais de 10% abaixo dessa altitude. Estes resultados indicam que os perfis na atmosfera livre tendem a ser representativos das condições de ozono ao nível do solo a uma cota alta, mesmo numa escala regional. No entanto, fica ainda a dúvida de quanto as sondas de ozono serão representativas das concentrações de ozono troposférico numa escala local, e se existe relações entre alterações diárias ou sazonais. Como as sondas de ozono são lançadas tipicamente uma vez por semana, um ano de estudo não apresenta um forte argumento estatístico de tendências no comportamento dos dados observados (Brodin et al., 2011).

---

<sup>10</sup>Uma massa de ar, em meteorologia, é um volume de ar definido pela sua temperatura e pelo teor de vapor de água. Abrange centenas ou milhares de quilómetros quadrados e possui as mesmas características da superfície que se encontra abaixo dela.



## Avaliação do $O_3$ em Portugal por monitorização *in-situ*

Este capítulo tem como objetivo fazer uma avaliação do ozono troposférico em Portugal, através de dados de monitorização *in-situ*. Para tal foram previamente selecionadas um conjunto de estações fixas de monitorização, e posteriormente analisados os dados de  $O_3$  em termos de cumprimento de legislação e tendências.

### 3.1 SELEÇÃO DAS ESTAÇÕES EM ESTUDO

De modo a selecionar um conjunto de estações representativas e adequadas para o presente estudo, foram definidos os seguintes critérios:

- **Tipo de influência** Fundo;
- **Tipo de ambiente** Urbana, suburbana e rural;
- **Período de tempo a analisar** 2005-2011;
- **Eficiência de coleta de dados das estações** 90% durante o ano, 75% no verão e 75% no inverno

Excluíram-se logo de início as estações com o tipo de influência de tráfego e industrial por estas terem uma representatividade espacial muito reduzida, na ordem dos metros. Deste modo foram selecionadas as estações do tipo de influência de fundo uma vez que se pretende realizar uma avaliação da qualidade do ar em Portugal Continental, usando uma abordagem integrada: recorrendo à monitorização *in-situ* e à deteção remota. Dado que os satélites apresentam uma célula de medição com alguns quilómetros de extensão, as estações de fundo são as que apresentam uma maior representatividade na intercomparação e integração dos valores das duas abordagens.

O intervalo de tempo de 2005 a 2011, foi o período selecionado, uma vez que era necessário um intervalo de tempo em que as duas abordagens tivessem valores para posterior avaliação e comparação. Para além do tipo e período a analisar, verificou-se a eficiência de coleta das estações de monitorização, para dados anuais, verão e inverno, onde estes valores teriam de ser superiores a 90%, 75% e 75% respetivamente.

No final, tendo em conta todos estes parâmetros, as estações selecionadas para o estudo foram 20 e encontram-se apresentadas na Figura 3.1.

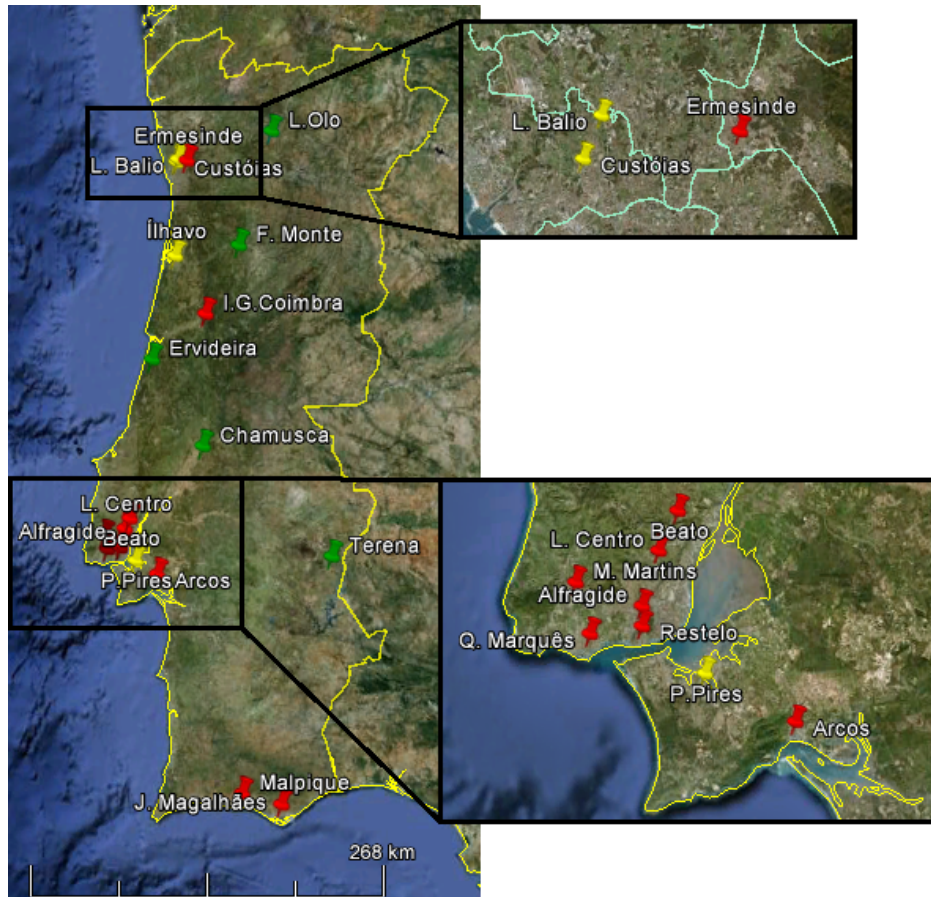


Figura 3.1: Mapa com a localização das estações de monitorização selecionadas para este estudo, com as urbanas assinaladas a vermelho, as suburbanas a amarelo e as rurais a verde.

É de salientar, no entanto que, apesar da eficiência global ser cumprida, existem falhas de dados em algumas estações durante determinados períodos de tempo, como é o caso de Fornelo do Monte (F. Monte), sem registo no ano de 2005, Lamas de Olo (L. Olo) sem registo para os anos de 2010 e 2011, Terena em 2005 e 2011 e as estações de Malpique e Joaquim Magalhães (J. Magalhães) apenas têm dados para o intervalo de 2005-2007. Estas foram, todavia, consideradas para haver alguma informação sobre as concentrações de ozono de norte a sul do país. Pela Tabela 3.1 é possível ver o tipo de ambiente e de influência de cada estação e ainda o período de dados selecionados.

Tabela 3.1: Lista de estações selecionadas

Estações	Tipo de Ambiente	Tipo de Influência	Período	Observações
Alfragide	Urbana	Fundo	2005-2011	
Arcos	Urbana	Fundo	2005-2011	
Beato	Urbana	Fundo	2005-2011	
Chamusca	Rural	Fundo	2005-2011	
Custóias	Suburbana	Fundo	2005-2011	
Ermesinde	Urbana	Fundo	2005-2011	
Ervideira	Rural	Fundo	2005-2011	
F. Monte	Rural	Fundo	2006-2011	sem registo no ano de 2005
Ílhavo	Suburbana	Fundo	2005-2011	
I.G. Coimbra	Urbana	Fundo	2005-2011	
J. Magalhães	Urbana	Fundo	2005-2011	Sem registos no período de 2007-2011
L. Balio	Suburbana	Fundo	2005-2011	
L. Centro	Urbana	Fundo	2005-2011	
L. Olo	Rural	Fundo	2005-2009	Estação com valores elevados principalmente no ano de 2005 e em registos no ano de 2010 e 2011. Sem registos nos anos de 2010 e 2011
Malpique	Urbana	Fundo	2005-2011	Sem registos no período de 2007-2011
M. Martins	Urbana	Fundo	2005-2011	
P. Pires	Suburbana	Fundo	2005-2011	
Q. Marquês	Urbana	Fundo	2005-2011	
Restelo	Urbana	Fundo	2005-2011	
Terena	Rural	Fundo	2006-2010	sem registo nos anos de 2005 e 2011

## 3.2 ANÁLISE DO CUMPRIMENTO DA LEGISLAÇÃO

Neste subcapítulo é feita a análise dos dados de  $O_3$  registados nas estações de monitorização em estudo, com o objetivo de avaliar o cumprimento da legislação em vigor (Decreto-Lei nº102/2010 de 23 de setembro), sendo para tal necessário o devido tratamento de dados referentes a cada tipo de parâmetro avaliado, nomeadamente: valores alvo de  $O_3$  para a proteção da saúde humana e da vegetação, o AOT40 e valores limite de informação e alerta. Neste subcapítulo é ainda apresentada uma análise para diferentes percentis (30% e 75%).

### 3.2.1 Valor limite de $O_3$ para a proteção da saúde humana

Para determinar as excedências ao valor limite de  $O_3$  para a proteção da saúde humana, com um valor de concentração máximo diário de  $120 \mu g.m^{-3}$ , foi necessário determinar médias octo-horárias, tendo em atenção que este parâmetro não deve ser excedido mais do que 25 dias no ano.

As Figuras 3.2 e 3.3, representam as máximas diárias da média octo-horária de  $O_3$  para o período de 2005 a 2011, mostrando claramente episódios de ozono <sup>1</sup> em algumas estações e em alguns meses. Observa-se que o maior índice de excedências ocorre nos períodos mais quentes do ano, de junho a setembro, já expectável por se tratarem dos meses em que ocorre maior grau de radiação solar e atividade fotoquímica.

---

<sup>1</sup>Entende-se usualmente por episódio de ozono como sendo um período de cerca de algumas horas até alguns dias, caracterizado por elevadas concentrações de ozono e conseqüentemente por ultrapassagens aos limiares definidos na legislação. Estes episódios ocorrem sob condições meteorológicas específicas de alta pressão atmosférica, muito calor e estagnação da circulação atmosférica, dificultando a dispersão dos precursores de ozono emitidos para a atmosfera (Perez, Martins e Jardim, 2006).

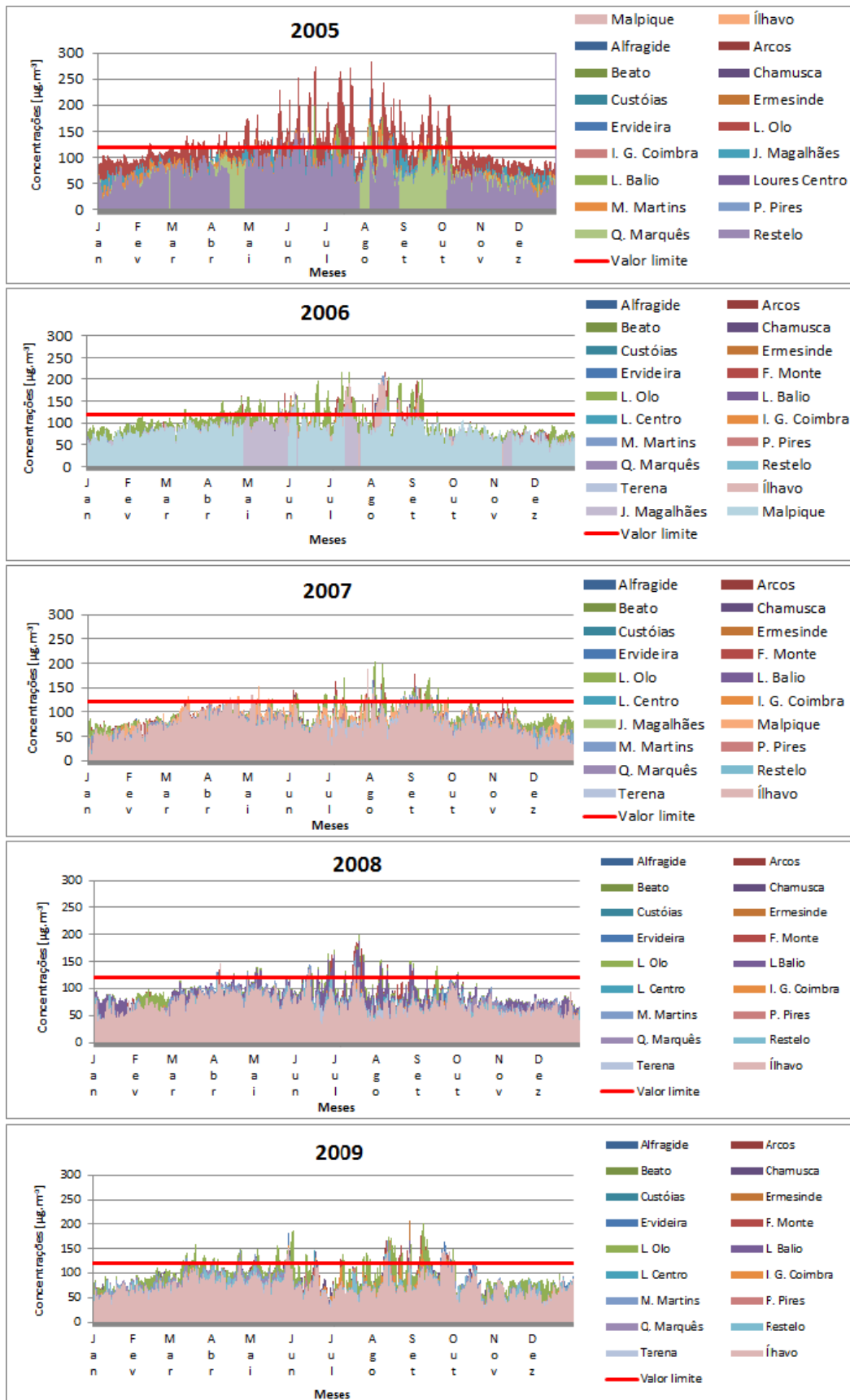


Figura 3.2: Máximas diárias da média octo-horária de  $O_3$  registadas no período de 2005-2009 nas estações selecionadas

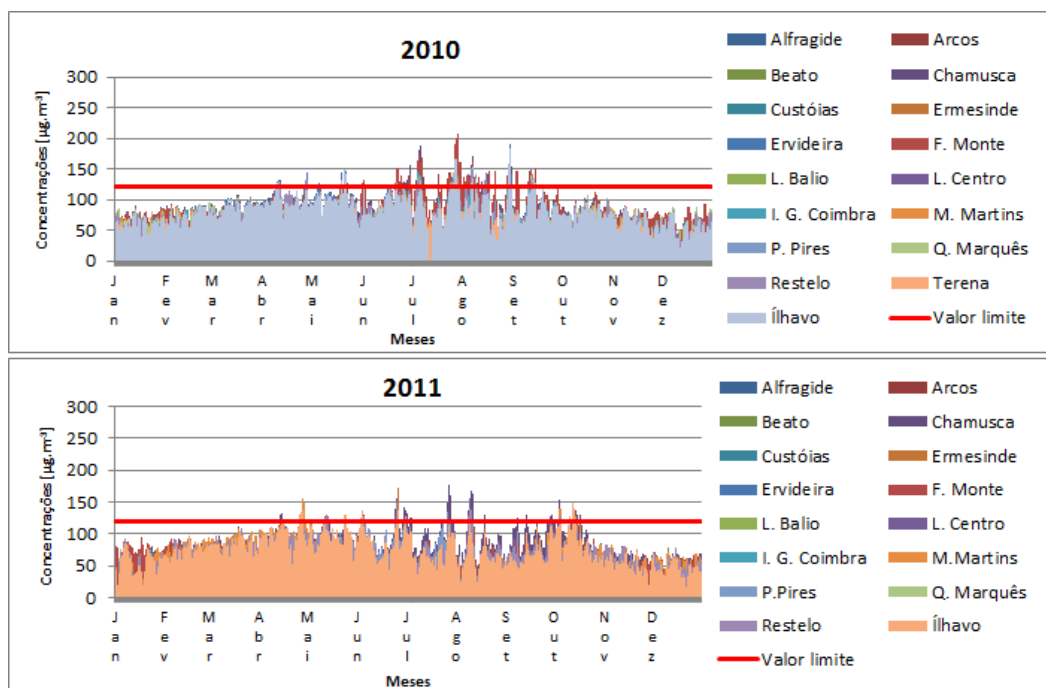


Figura 3.3: Máximas diárias da média octo-horária de  $O_3$  registadas nos anos de 2010 e 2011 nas estações selecionadas

Pela análise das Figuras 3.2 e 3.3, verifica-se que em todos os anos, a estação de L. Olo é a que apresenta maior número de excedências comparativamente com as outras estações de monitorização. Esta estação está localizada numa aldeia no Parque Natural do Alvão, sem influência de tráfego rodoviário ou qualquer indústria, registando, no entanto, com frequência níveis elevados de ozono troposférico, facto que tem suscitado preocupações relativamente a repercussões graves na saúde humana e vegetação próxima. As estações de F. Monte, Chamusca e Ílhavo também apresentam valores bastante elevados em todos os anos. No ano de 2010 as estações com concentrações mais elevadas foram F. Monte, Chamusca, Ílhavo e Ervideira, já em 2011 as estações com valores mais significativos foram Chamusca e Ílhavo. A estação de L. Olo não possui dados para este período.

Observando as Figuras 3.2 e 3.3, verifica-se que o ano de 2005 apresenta os valores de excedência mais elevados, chegando mesmo a ultrapassar os  $250 \mu\text{g.m}^{-3}$  na estação de L. Olo. O ano de 2011 apresenta as concentrações mais baixas. Existe ainda uma tendência ao longo de todos os anos analisados, em que os episódios de ozono mais elevados se encontram entre os meses de junho e setembro, no entanto, para o ano de 2011, outubro apresenta um episódio de ozono acentuado. Regista-se uma outra tendência ao longo dos anos, a estação de L. Olo apresenta sempre os valores mais elevados, juntamente com F. Monte.

Os elevados níveis de ozono apresentados pela estação de monitorização de L. Olo são ainda atualmente alvo de estudo, havendo apenas hipóteses que precisam de ser confirmadas. Correia (2007) apresenta algumas hipóteses no seu trabalho, onde diz que as razões para as excedências em L. Olo poderão dever-se ao facto das fontes de emissão de precursores do



ozono se encontrarem a longa distância e de ocorrer a sua produção noutros locais e durante o dia serem transportados até L. Olo, através de circulações de mesoscala ou sinópticas, ou então uma possível intrusão de massas de ar ricas em ozono estratosférico. Um outro parâmetro pode ser a temperatura do ar ambiente, uma vez que influencia a produção de poluição fotoquímica ativando a reação de dissociação do dióxido de azoto. Como um dos métodos de eliminação do  $O_3$  da atmosfera é através da sua reação com NO, é possível que as elevadas concentrações de  $O_3$  neste local sejam também devidas à ausência desse poluente na atmosfera uma vez que a estação se encontra longe de indústrias e tráfego automóvel (maiores fontes de emissão).

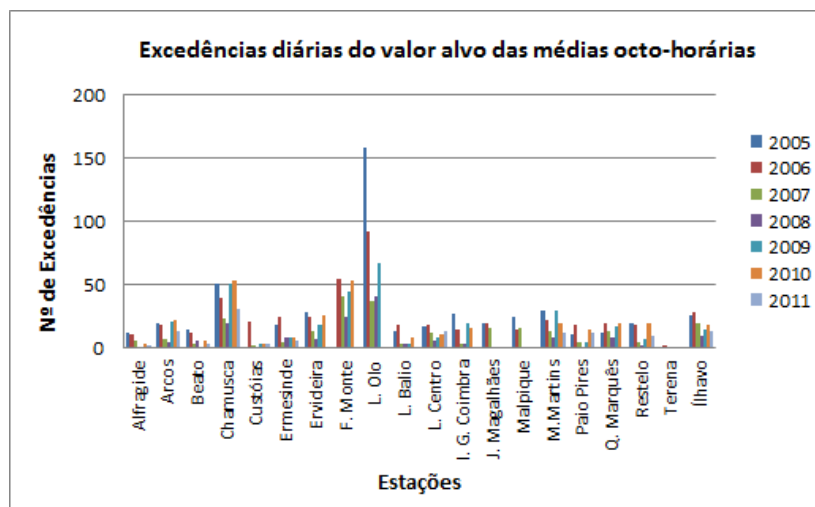


Figura 3.4: Número de dias em que há excedências ao valor alvo nas estações em estudo

Através da Figura 3.4 verifica-se que as estações de L. Olo, Chamusca e F. Monte, são as que apresentam o maior número de dias em que há excedências ao valor de proteção à saúde humana. O ano de 2005 para a estação de L. Olo é o que apresenta valores mais críticos, uma vez que só nesse ano houve excedências ao valor alvo em 158 dias, seguido do ano 2006 onde há excedências em 92 dias.

Ainda pela análise da Figura 3.4, verifica-se que L. Olo e Chamusca excedem mais de 50 dias em três dos anos, no entanto para a Chamusca são poucos os dias acima dos 50, enquanto que para L. Olo a margem de diferença é bastante maior. F. Monte ultrapassa os 50 dias em dois anos da análise.

A estação de Terena é a que apresenta um menor número de excedências, 3 (2 em 2006 e 1 em 2007) e a estação de L. Olo a que apresenta mais, 395 ao longo dos 6 anos. No entanto se for feita uma comparação entre os anos, o ano de 2011 é o que apresenta um valor mais baixo, 122 excedências ao valor da proteção da saúde humana e 2005 o ano com maior número de excedências 504, seguindo-se os anos de 2006 e 2009 com 493 e 319 excedências respetivamente.

### 3.2.2 Limiares de Informação e Alerta para o $O_3$

O limiar de informação,  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , é definido na legislação através do Decreto-Lei n.º 102/2010 de 23 de Setembro, como "um nível acima do qual uma exposição 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".

O limiar de alerta,  $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , é também definido pelo mesmo DL como, "um nível acima do qual uma exposição 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 102/2010 de 23 de setembro".

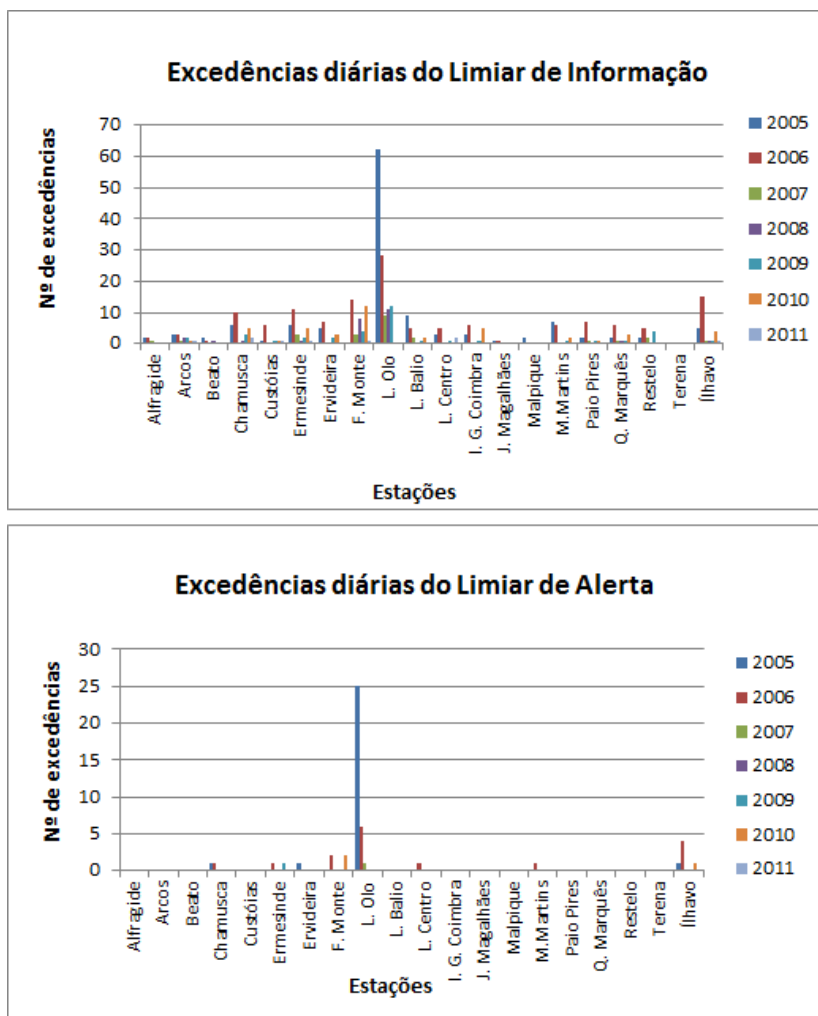


Figura 3.5: Número de dias em que os limiares de informação e de alerta são excedidos nas estações em estudo, durante o período 2005-2011.

Na Figura 3.5 apresenta-se o número de dias no período do estudo, em que ocorreram ultrapassagens a estes dois limiares. Os resultados encontrados confirmam o que já tinha sido verificado na análise dos valores octo-horários: as estações L.Olo, F. Monte e Chamusca são as que apresentam também maiores números de excedências ao limiar de informação, destacando-

se L.Olo pela maior magnitude do número de ultrapassagens. Para além de L. Olo apenas as estações da Chamusca, Ermesinde, F. Monte e Ílhavo apresentam ultrapassagens acima de 10 dias. O ano de 2005 é o mais crítico para L. Olo, no entanto pelo gráfico verifica-se que o ano 2006 comparativamente com 2005 foi mais grave, uma vez que nesse ano, o número de excedências foi elevado para um grande número de estações. Estações como Alfragide, Beato, Custóias, Ervideira, L. Centro, I.G. Coimbra, J. Magalhães, Malpique, Paio Pires e Restelo apresentam anos sem ultrapassagens ao limiar de informação. O ano de 2011 é o que apresenta o valor mais baixo de excedências (9), e o ano de 2006 o ano em que houve maior número de excedências (126). Observa-se ainda que a estação de monitorização Terena não apresenta nenhuma excedência ao limiar de informação para qualquer dos anos em estudo.

Pela observação da Figura 3.5 constata-se que a estação de L. Olo é a única que apresenta níveis bastante elevados para o limiar de alerta, atingindo, em 2005, 25 dias de excedência. Contando com a estação de monitorização de L. Olo apenas mais 6 estações apresentam excedências a este limiar, as restantes não apresentam nenhum registo de ultrapassagem. Os anos de 2008 e 2011 não apresentam nenhuma excedência ao limiar de alerta e os anos de 2007 e 2009 apenas apresentam 1 excedência.

### 3.2.3 AOT40

No que diz respeito à proteção da vegetação, a verificação do cumprimento do valor alvo de  $18000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ , calculado através do parâmetro AOT40 <sup>2</sup>, é feita para os intervalos de tempo 2005-2009 e 2006-2010. Estes intervalos foram selecionados desta forma, visto que na legislação atual é requerido que os dados utilizados para a avaliação sejam de 3 a 5 anos seguidos.

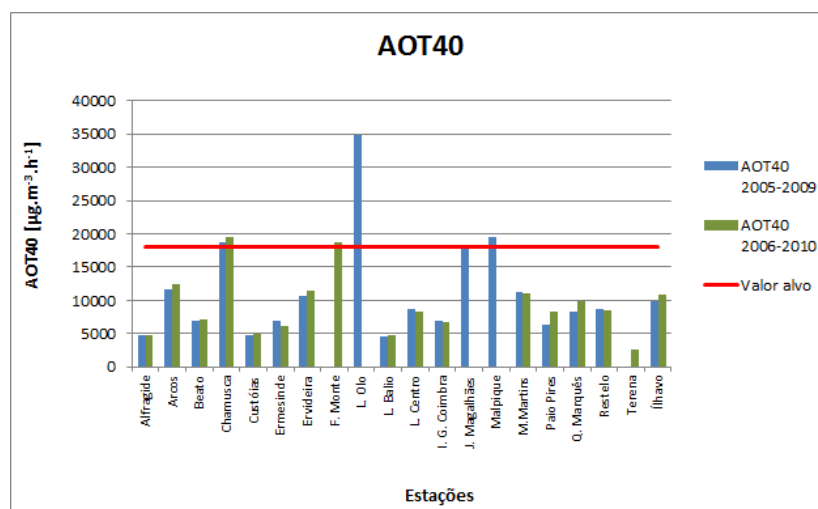


Figura 3.6: Valores de AOT40 medidos nas estações em estudo para os períodos 2005-2009 e 2006-2010.

<sup>2</sup>O parâmetro AOT40, designa a soma da diferença entre as concentrações horárias superiores a  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  e o valor  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  num determinado período, utilizando apenas valores horários medidos diariamente entre as 8 e as 20 horas, tempo da Europa Central (TEC)

Para o cálculo deste parâmetro foi necessário converter de Tempo Universal Coordenado (UTC) para TEC. Observando-se que para o cálculo do AOT40 em tempo TEC seria necessário realizar-se o cálculo entre as 9 e as 21 horas, havendo portanto o desfasamento de uma hora. Por fim, realizou-se o somatório dos valores de AOT40 para o intervalo de anos de 2005-2009 e 2006-2010, com base em valores horários de maio a julho, conforme é definido na atual legislação.

Na Figura 3.6, observa-se que o valor alvo de AOT40 é ultrapassado em 4 estações, nomeadamente L. Olo, F. Monte, Chamusca e Malpique. Para as estações de monitorização de L. Olo, F. Monte e Malpique só foi possível calcular um intervalo de AOT40, uma vez que estas estações não apresentam dados em certos intervalos de tempo utilizados para o estudo. É de salientar ainda que Terena também só apresenta valores para um intervalo, porque tal como acontece com as outras quatro estações mencionadas, não apresenta dados em todos os anos de análise, sendo ainda a estação que apresenta valores mais baixos para o parâmetro. Lamas de Olo ultrapassa largamente o valor alvo de  $18000 [\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}]$ , enquanto as outras quatro estações excedem ligeiramente o valor.

### 3.3 ANÁLISE DE PERCENTIS E TENDÊNCIAS

De forma a estimar os valores de fundo e os valores mais elevados que caracterizam os vários locais de monitorização em estudo, foram calculados os valores de percentil 30 (P30) e percentil 75 (P75) para cada estação e cada ano analisado (Gerardo, 2009).

Da Figura 3.7 concluiu-se que os valores do percentil 30, que se aproximam do valor de fundo, que caracteriza cada um destes locais, varia entre  $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (L. Balio) e  $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (L. Olo), representando uma gama média de  $30\text{-}60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para a maioria das estações. Existem oscilações entre os vários anos analisados para cada estação, havendo um intervalo de  $5\text{-}10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . No entanto, no ano de 2005 para L. Olo essa oscilação é maior relativamente aos outros anos em estudo. A estação de L. Balio apresenta os menores valores de P30 e L.Olo apresenta os valores mais elevados de P30 ( $\sim 75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Para o P30 os anos 2009 e 2010 são na maioria dos casos os anos em que prevalecem os maiores valores para as estações em análise.

Relativamente aos valores mais elevados, P75, registados nas várias estações de fundo analisadas, verifica-se mais uma vez que os valores mais baixos se registam na estação rural de fundo L. Balio  $\sim 45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , e os mais elevados em L. Olo, quase todos superiores a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Em média os valores de P75 oscilam entre  $60\text{-}80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  para a maioria das estações. Os anos de 2005, 2009 e 2010 são os anos que apresentam os valores mais elevados para o P75 e o ano de 2008, o ano que apresenta na maioria dos casos o valor mais baixo.

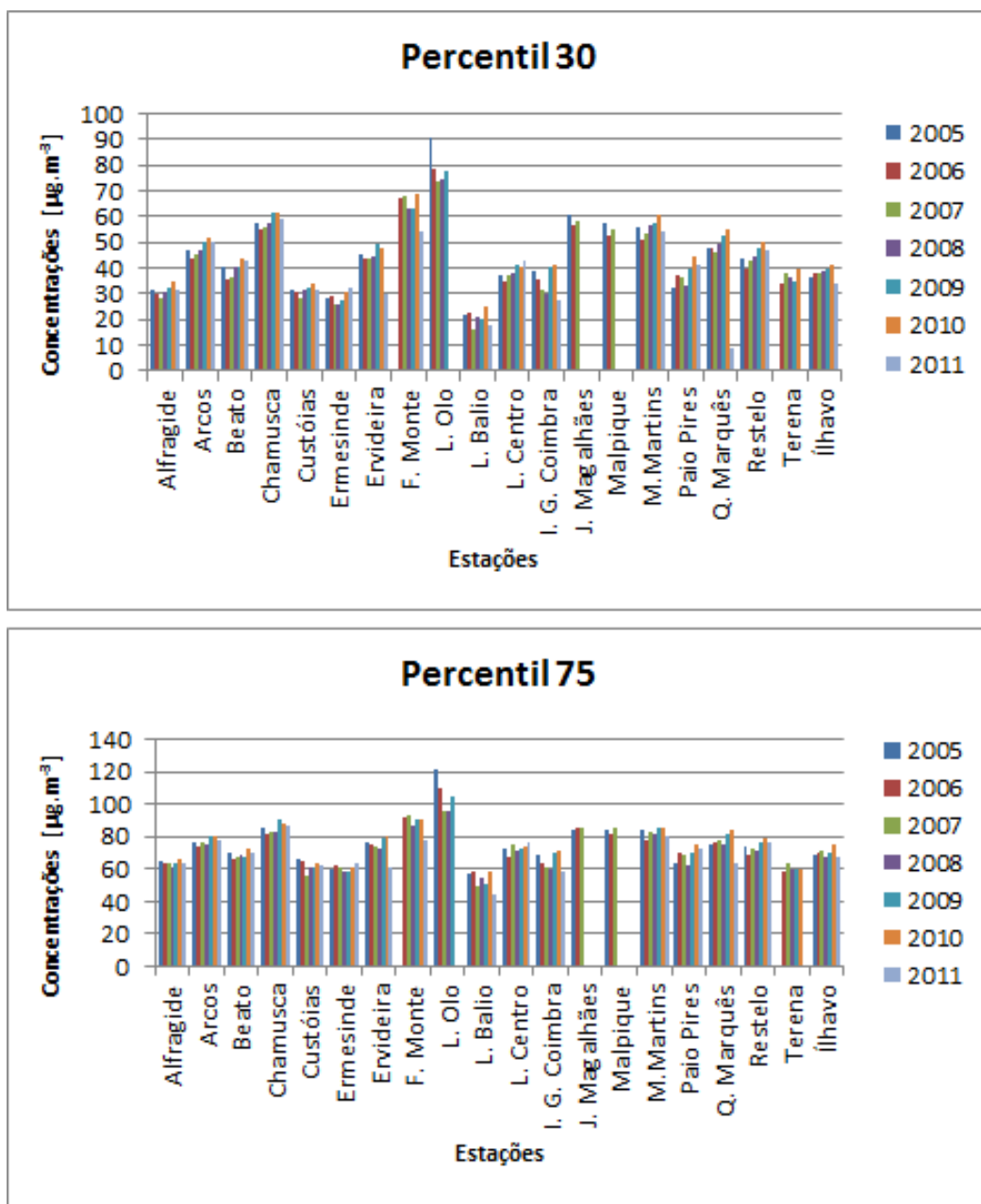


Figura 3.7: Percentil 30 e 75 das concentrações de ozono medidas nas várias estações em estudo durante o período analisado 2005-2011.

#### 3.4 CONSIDERAÇÕES EM SÍNTESE DAS ANÁLISES EFETUADAS

De modo a sistematizar e resumir a análise de todos os parâmetros apresentados neste capítulo, esta secção contém os resultados obtidos, dispostos espacialmente. Com esta análise espacial é possível perceber quais as zonas mais críticas ao longo do país e que ano apresentou maiores preocupações.

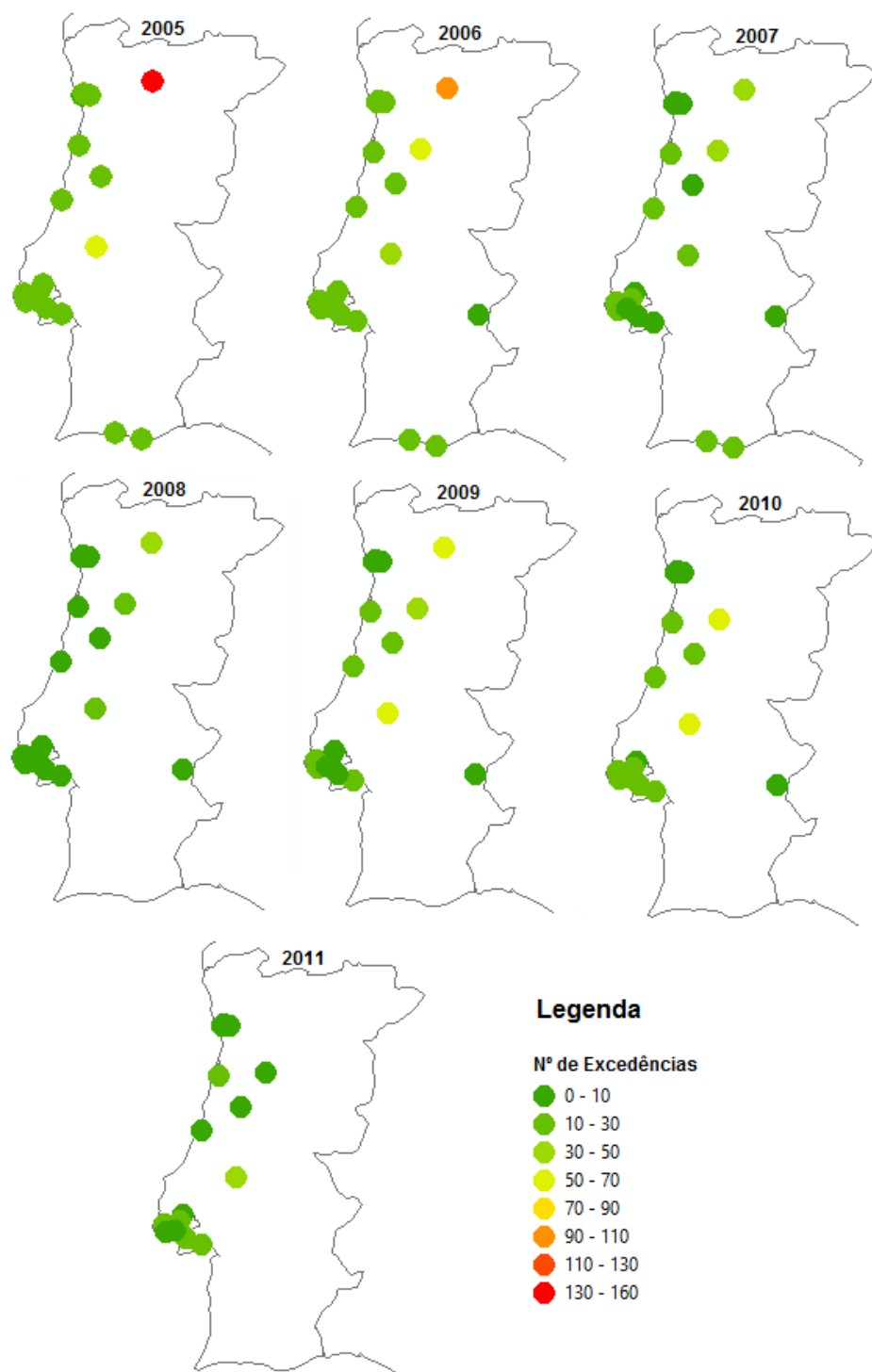


Figura 3.8: Números de excedências ao valor alvo por ano para cada estação para o período em análise, 2005-2011.

Numa primeira análise a Figura 3.8 apresenta o números de excedências ao valor alvo para cada estação ao longo do período de estudo. Através da Figura 3.8 verifica-se que as estações localizadas na costa ocidental e sul não possuem excedências em nenhum dos anos analisados. Todavia observa-se que as estações do interior (rurais) apresentam ultrapassagens

ao valor alvo, nomeadamente as estações de L. Olo, F. Monte e Chamusca. Os anos mais críticos são 2005, 2006, 2009 e 2010.

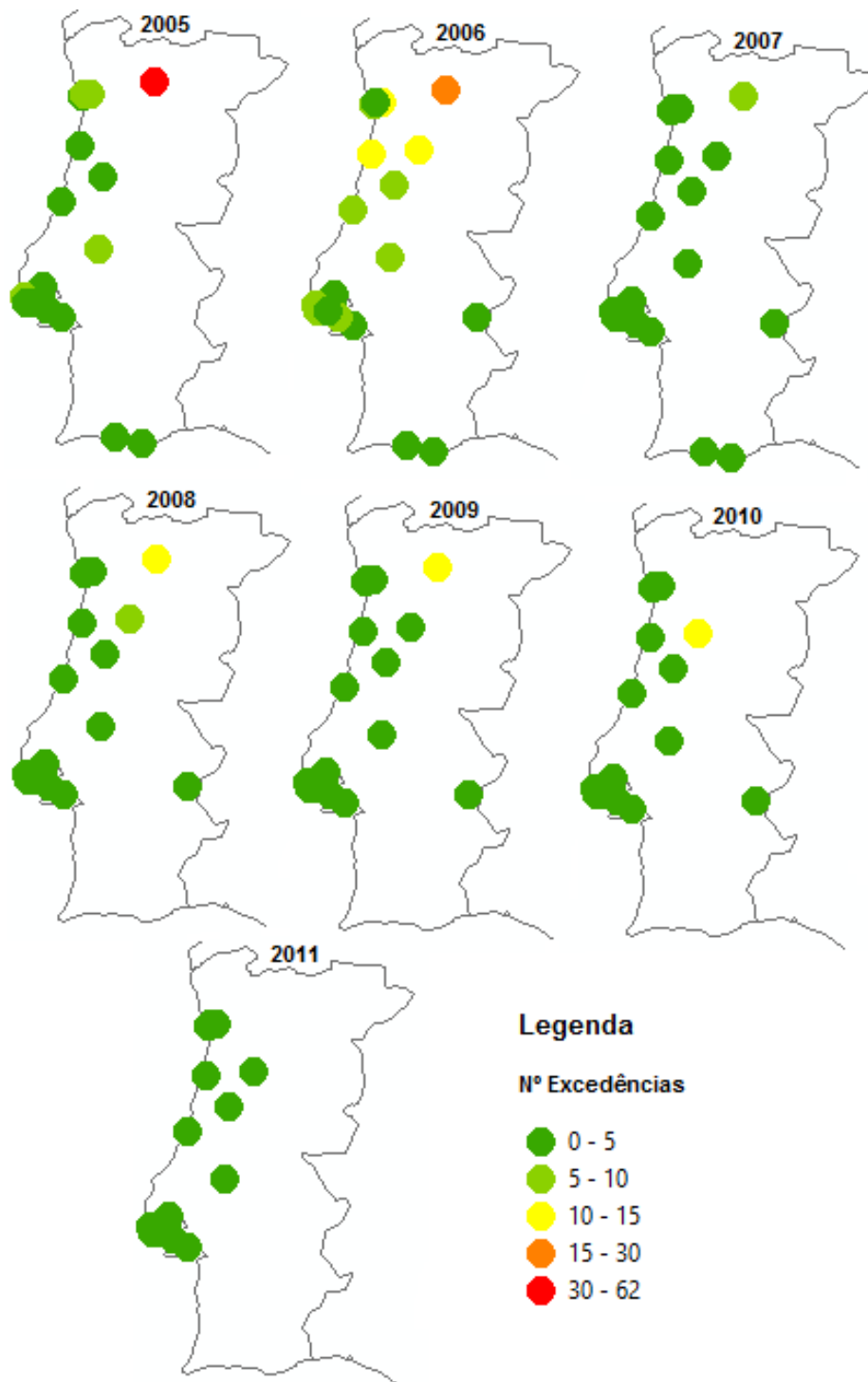


Figura 3.9: Números de excedências diárias por ano ao limiar de informação para cada estação para o período em análise, 2005-2011.

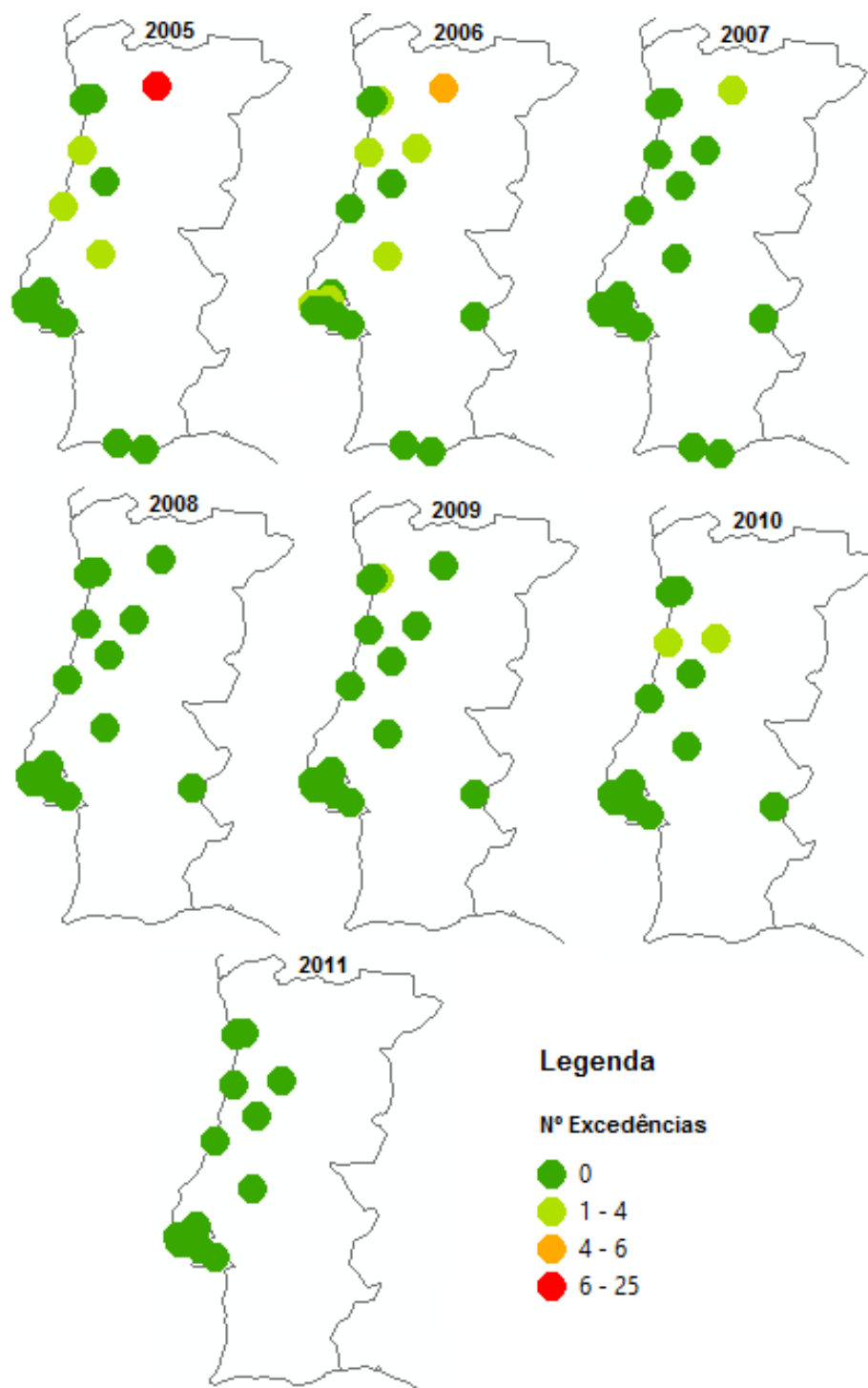


Figura 3.10: Números de excedências diárias por ano ao limiar de alerta para cada estação para o período em análise, 2005-2011.

Através da Figura 3.9, observa-se que a estação de L. Olo é a que apresenta sempre maior número de dias de excedência ao limiar de informação. Verifica-se também que as estações do interior são as que apresentam maiores excedências e que o ano de 2006 é o mais crítico. No ano de 2006 verifica-se que na zona metropolitana de Lisboa é o ano em que existe maiores



excedências. À exceção dos anos de 2005 e 2006, durante os restantes anos as estações junto ao litoral apresentam poucas excedências ( $\leq 5$  ao ano). As estações no sul do país não apresentam registos a partir do ano de 2007 porque não possuem dados para esse período de tempo.

Na Figura 3.10, observa-se que são as estações do interior do país que apresentam mais dias com ultrapassagens ao limiar de alerta, a estação de L. Olo é a que apresenta o maior número de dias com ultrapassagens. Como se verifica ainda pela Figura 3.10, grande parte das estações do litoral não apresentam qualquer tipo de excedência ao limiar de alerta durante todo o período de análise. No entanto no ano de 2005 duas estações do litoral apresentam excedências e nos anos de 2009 e 2010 também existem estações com ultrapassagens. As estações no sul do país não apresentam registos a partir do ano de 2007 porque não possuem dados para esse período de tempo.

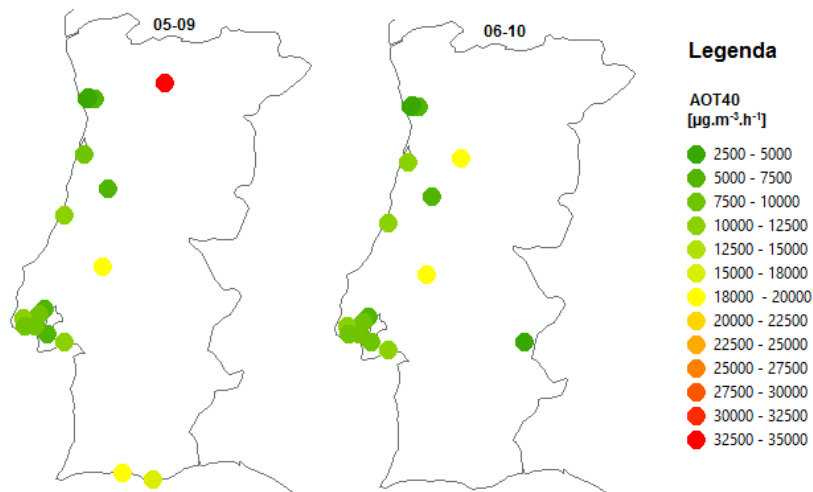


Figura 3.11: Valor do AOT40 para as estações em estudo para o período em análise.

Na Figura 3.11 verifica-se que mais uma vez são as estações do interior que apresentam valores mais críticos. Este parâmetro está relacionado com a vegetação e estas estações no interior são todas rurais, normalmente áreas onde a vegetação é mais abundante. As estações do sul do país, Malpique e J. Magalhães ao contrário do que já foi analisado em outros parâmetros apresentam para o AOT40 valores elevados, chegando mesmo uma das estações a ultrapassar o valor legislado.

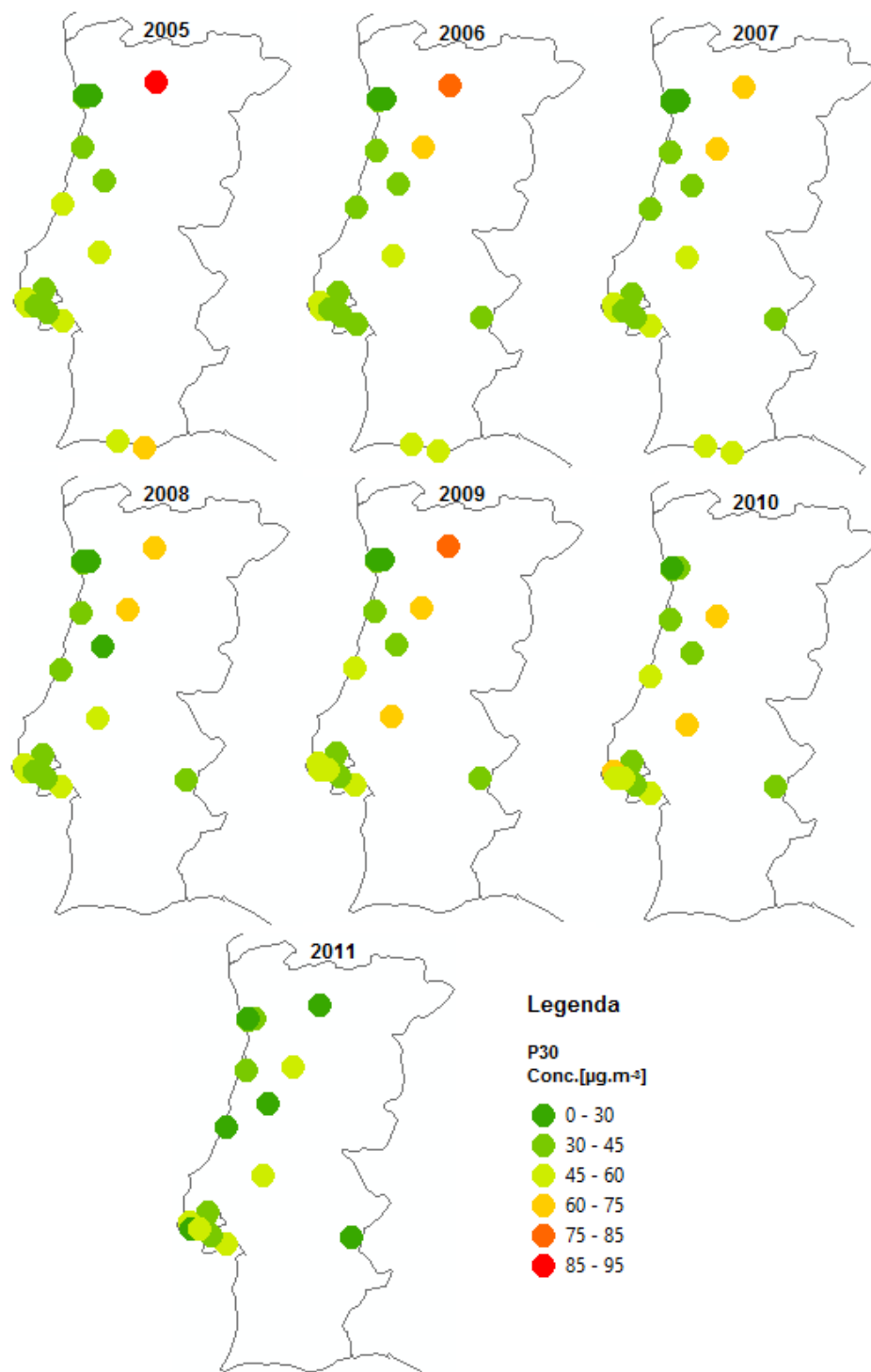


Figura 3.12: Valores do Percentil 30 em cada uma das estações durante os anos em estudo

Para além dos parâmetros legislados, apresenta-se também a distribuição espacial encontrada para os valores de P30 e P75 anteriormente calculados e analisados, Figuras 3.12 e 3.13, respetivamente. Relativamente ao P30, as estações costeiras a norte apresentam as concentrações mais baixas,  $< 45 \mu\text{g.m}^{-3}$ . As estações da área metropolitana de Lisboa apresentam

valores entre  $30-75 \mu\text{g.m}^{-3}$ , enquanto que as do interior possuem os valores mais elevados num intervalo de  $60-95 \mu\text{g.m}^{-3}$ . As estações de monitorização a sul do país apresentam uma gama de valores de  $45-75 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Não existem registos para as estações do sul do país entre 2008-2011.

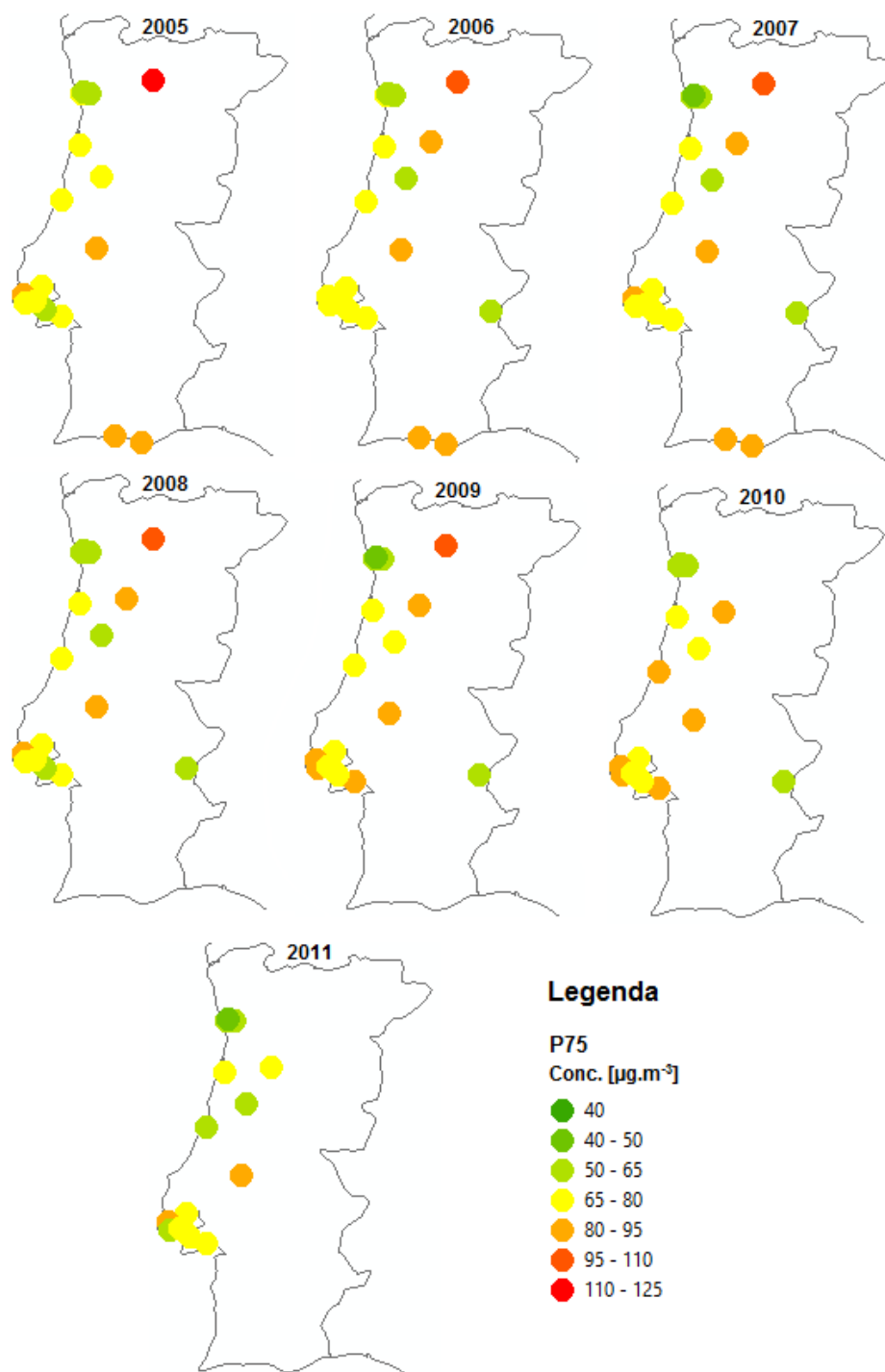


Figura 3.13: Valores do Percentil 75 em cada uma das estações durante os anos em estudo

Através da análise da Figura 3.13 verifica-se que a área urbana do Porto apresenta os valores mais baixos de todo o Portugal Continental para o P75, 40-65  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . A zona metropolitana de Lisboa apresenta valores consideravelmente mais elevados de P75 comparativamente com os da área urbana do Porto, 50-95  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . As estações a sul do país apresentam valores elevados, 80-95  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , não apresentando valores para o período de 2008-2011 pelo facto de não apresentarem registos para esses anos. As estações no interior apresentam dos valores mais elevados do país, observando-se que L. Olo apresenta os valores mais elevados. No entanto estações como I.G. Coimbra e Terena apresentam valores baixos na maioria dos anos, principalmente Terena.

## Avaliação do $O_3$ em Portugal utilizando dados de satélite

Os cientistas têm vindo a estudar a concentração de ozono na atmosfera desde 1920. Desde então, os instrumentos evoluíram de espectrómetros terrestres, aeronaves, foguetes a satélites. Desenvolvimentos feitos nos instrumentos de medição de ozono permitiram expandir as medições das estações à superfície para uma cobertura global diária de perfis de ozono na atmosfera (Kempler, 2011). Neste capítulo serão abordados os instrumentos utilizados para a obtenção das concentrações de  $O_3$ , e a metodologia para a sua avaliação. O principal objetivo deste capítulo é caracterizar a distribuição espacial de  $O_3$  sobre Portugal Continental e posteriormente fazer uma integração com os valores medidos à superfície, obtidos a partir das estações de monitorização.

### 4.1 METODOLOGIA E RESULTADOS DA ANÁLISE DOS DADOS DE SATÉLITE

Como já fora mencionado, para este estudo foi selecionado o satélite Aura tendo em conta que apresenta os dados de observação, para o período pretendido para a análise e uma resolução espacial melhor, comparativamente com outros satélites já utilizados anteriormente. Na Figura 4.1 é possível ver a localização de cada instrumento e na Tabela 4.1, estão apresentadas algumas das características dos instrumentos que constituem o satélite. O Aura tem como objetivo melhorar as medições relativamente aos constituintes da atmosfera.

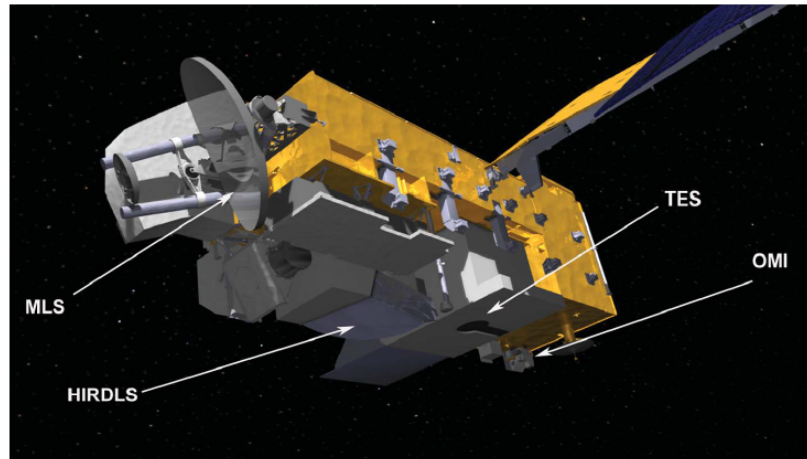


Figura 4.1: Modelo do Aura mostrando a localização dos instrumentos OMI, MLS, TES e HIRDLS (Schoeberl et al., 2004).

Estes instrumentos efetuam as suas medições nos modos de observação *nadir* e *limb* separadamente, ou então através dos dois. A Figura 4.2 mostra como é feita cada tipo de medição consoante o instrumento utilizado. A missão do Aura tem por princípio responder a três perguntas: Está a camada de ozono estratosférico a recuperar como previsto? Quais são as fontes e os processos que controlam os poluentes troposféricos? Qual é o impacto quantitativo dos constituintes nas mudanças climáticas? (Schoeberl et al., 2004)

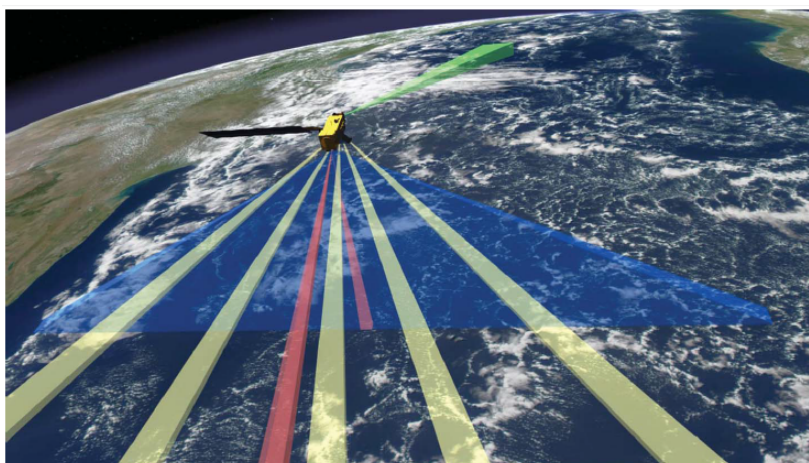


Figura 4.2: Os modos de observação dos instrumentos do Aura podem ser vistos, olhando pela parte de trás do satélite. Medições limb do MLS (verde); medições nadir do OMI (azul); medições limb e nadir do TES (vermelho); medições do HIRDLS (amarelo)(Schoeberl et al., 2004).

Tabela 4.1: Instrumentos do Aura e descrições (Schoeberl et al., 2004)

Acrónimos	Nome	Constituintes	Descrição de Instrumentos
HIRDLS	High Resolution Dynamics Limb Sounder	Perfil de T, $O_3$ , $H_2O$ , $CH_4$ , $N_2O$ , $NO_2$ , $HNO_3$ , $N_2O_5$ e aerossóis	Filtro radiométrico IF <i>limb</i>
MLS	Microwave Limb Sounder	Perfis de T, $H_2O$ , $O_3$ , ClO, BrO, HCl, OH, $HO_2$ , $HNO_3$ , HCN, $N_2O$ , CO	Microwave Limb Sounder, 118GHz a 2.5THz, Resolução vertical 1.5-3 km
OMI	Ozone Monitoring Instrument	Coluna total de $O_3$ , $SO_2$ , aerossóis, $NO_2$ , BrO, OCIO, HCHO, UV-B	Espectrómetro <i>nadir</i> , 270-500 nm, assinatura espectral 13 km x 24 km para o ozono e aerossóis
TES	Tropospheric Emission Spectrometer	Perfil de T, $O_3$ , $CH_4$ , $NO_2$ , $HNO_3$ , $CH_4$ , $H_2O$	<i>Limb</i> (até 34 km) e <i>nadir</i> para IV, assinatura espectral <i>nadir</i> 5.3 x 8.5 km, <i>limb</i> 2.3 km

O Aura está designado para fornecer uma avaliação global sobre o ozono troposférico e os seus percursores, bem como a contribuição do ozono estratosférico para o ozono troposférico. As medições do OMI, combinadas com as medições estratosféricas do MLS e do TES, providenciarão nova informação sobre fontes de poluição e o seu transporte (Schoeberl et al., 2004). Para este estudo serão utilizados os dados destes três instrumentos, TES para série temporal e OMI/MLS para distribuição espacial.

#### 4.1.1 Metodologia TES

O TES como já referido, apresenta 3 níveis de processamento, todavia, para este trabalho, vão ser utilizados dados do L3 para o  $O_3$ . A obtenção dos dados deste instrumento referentes ao  $O_3$  troposférico, foi realizada através do site da NASA (National Aeronautics and Space Administration), mais precisamente da plataforma Giovanni <http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/giovanni> que fornece uma forma simples e intuitiva para visualizar, analisar e aceder a uma vasta gama de dados referentes à deteção remota da Terra. Giovanni é um acrónimo

para GES-DIS (Goddard Earth Sciences Data and Information Services Center) Interactive Online Visualization ANd aNalysis Infrastructure. Na plataforma, seleciona-se a opção "Aura Tropospheric Emission Spectrometer (TES)", posteriormente escolhendo o produto correspondente para o caso de estudo, o TL3O3D.002, no parâmetro  $O_3$  Tropospheric Column Density (Nadir). Para o estudo atual foi selecionada a área com latitude entre 35.578 e 43.312 e longitude entre -11.152 e -3.770, para uma série temporal de janeiro de 2005 a dezembro de 2010. A área selecionada diz respeito a Portugal Continental visto que o objetivo do presente estudo está vocacionado para essa área. O período selecionado é justificado pela pretensão posterior de comparar os valores obtidos pelo satélite com os das estações de monitorização *in-situ*. Os dados recolhidos pelo instrumento são organizados num documento de texto onde aparece o dia da medição e a concentração do  $O_3$ , que está expressa em moléculas. $cm^{-2}$ . Sabe-se que 1 DU é igual a  $2,69 \times 10^{16}$  moléculas. $cm^{-2}$ . Após o tratamento dos dados do TES, obteve-se um gráfico para posterior análise integradora com as estações.

#### 4.1.2 Resultados TES - Série temporal

Os dados do TES estão disponíveis de 2 em dois 2 dias, conseguindo apenas repetir o mesmo ciclo, na mesma área a cada 16 dias. Por exemplo, passando numa zona em Portugal, apenas 16 dias depois é que volta a passar exatamente na mesma zona. Deste modo é necessário que haja interpolação espacial dos dados. Para o estudo foram retirados dados de série temporal deste instrumento, sendo possível a análise da evolução do poluente ao longo do tempo.

Os dados apresentados na Figura 4.3, representam a quantidade de  $O_3$  na troposfera e verificam uma periodicidade anual. Janeiro apresenta valores mais baixos de ozono, que aumentam até junho, julho, agosto e setembro, onde os valores das concentrações atingem um valor mais elevado, voltando a diminuir novamente até dezembro. Os valores das concentrações coincidem com as alturas de maior insolação, por isso já seria de esperar que nestes meses os valores fossem mais elevados.

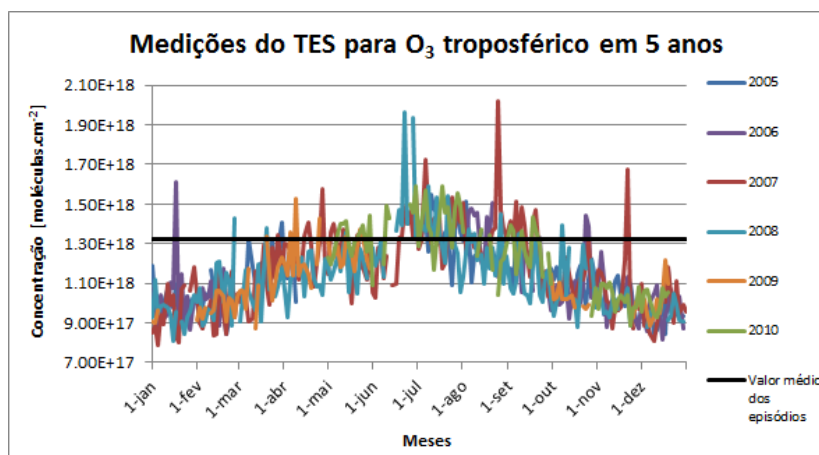


Figura 4.3: Medições do TES para  $O_3$  troposférico em 5 anos

Para a comparação dos dados de satélite com as estações, foi selecionada apenas uma



estação, Chamusca. Foi a estação selecionada pelo facto de se apresentar no centro do país, ser uma estação rural de fundo, apresentar registos para todo o período e ser uma das estações com mais excedências ao longo dos anos de análise. O processo para uma análise integradora entre as duas abordagens foi feita do seguinte modo: (1) selecionou-se a estação para intercomparação dos dados, (2) determinou-se o máximo de cada dia através das médias octo-horárias, (3) colocaram-se lado a lado os dados de cada abordagem do ano respetivo e dispôs-se os valores da estação do mais elevado para o mas baixo, (4) verificou-se quais os que estavam acima do valor alvo ( $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ ), (5) calculou-se a média dos valores do TES para os dias correspondentes aos valores acima do valor alvo, (6) foi traçada uma reta no gráfico (Figura 4.3) com o valor da média dos valores do TES obtidos para episódios, de modo a fazer a comparação integradora para os episódios de ozono entre as duas abordagens de modo a verificar se os episódios de ozono nas duas abordagens são coincidentes. O valor obtido foi de  $1.32 \times 10^{18}$  moléculas. $\text{cm}^{-2}$ , que representa o valor médio obtido dos episódios de ozono dos dados do TES que correspondem a episódios de ozono medidos pela estações de monitorização *in-situ*.

Na análise dos dados, verificou-se que alguns dos valores mais altos não correspondiam a excedências do valor alvo nas estações, sendo que dos 141 dias em que o valor se encontrava acima da reta, só em 33 dos dias é que havia coincidência entre as excedências das estações e valores do TES acima da reta. Na análise das estações também se observou que em alguns dos dias em que havia excedências nas estações não havia registos do TES. Na Tabela 4.2 estão representados os dias em que os valores das estações se encontram acima do valor alvo e que os valores do TES ultrapassam a reta dos  $1.32 \times 10^{18}$  moléculas. $\text{cm}^{-2}$ .

Como se pode verificar pela Figura 4.3, existem vários dias com valor acima da reta que corresponde ao valor médio dos episódios de ozono, obtido pela análise do tratamento de dados, sendo que alguns deles se destacam de forma mais acentuada, no entanto serão apenas analisados alguns dos dias em estudo. O ano de 2006 apresenta um pico elevado para o dia 17 de janeiro, no entanto não existe coincidência com os valores da monitorização *in-situ*, o mesmo se passa para o ano de 2007 para o dia 21 de novembro. No ano de 2007, no dia 25 de agosto existe um pico muito elevado nos dados obtidos pelo TES, verificando-se que o valor das estações no dia 27 de agosto se apresenta também como um dos mais elevados, a 6 de julho para ambas as abordagens os valores são também dos mais elevados. Para o ano de 2008 o dia 30 de junho apresentam uma elevada concentração, tal como o dia 29 de junho medido pela estação apresenta um dos valores mais elevados. Deste modo para estes casos, pode dizer-se que neste caso há correspondência de valores. É de salientar que os dados dos TES só são obtidos de dois em dois dias.

O TES durante os anos de análise não apresenta registos em alguns períodos, na Figura 4.4, é possível verificar onde ocorrem essas falhas de registo. Observa-se que os anos de 2009 e 2010, são os anos que apresentam menos dados e que os anos de 2007 e 2008 os que apresentam maior registo de dados.

Pela análise feita verifica-se que existem dias em que há concordância entre as duas

Tabela 4.2: Dias com valores acima do valor alvo ( $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) e com valores do TES acima de  $1.32 \times 10^{18} \text{ moléculas.cm}^{-2}$ .

2005	2006	2007	2008	2009	2010
10 jul	7 jul	6 jul	7 jun	21 mar	26 jun
12 jul	6 ago	23 ago	29 jun		28 jun
20 jul	8 ago	27 ago	15 jul		30 jun
22 jul	10 ago	4 set	17 jul		4 jul
3 ago	12 ago	6 set			6 jul
5 ago	22 ago				8 jul
13 ago					26 jul
					28 jul
					30 jul
					13 ago

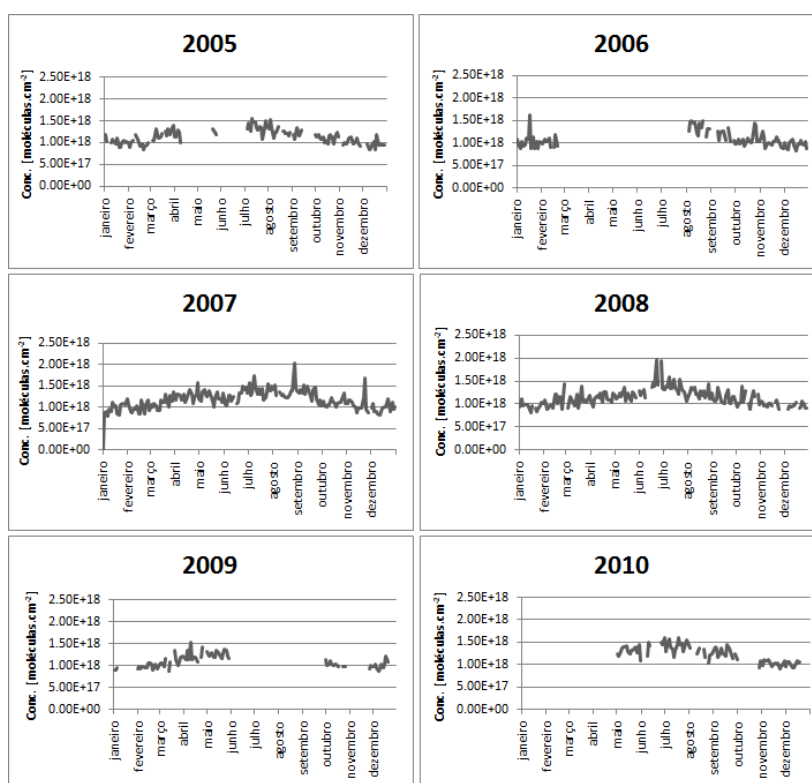


Figura 4.4: Falhas no registo do TES durante o período de análise, 2005-2010.

abordagens, no entanto também se verifica o contrário, neste caso observa-se que num grande número de dias não há grandes concordâncias entre as excedências nas estações e valores medidos no TES. Deste modo verifica-se que os instrumentos de satélites apresentam ainda

algumas falhas, precisando assim de mais estudos e desenvolvimentos na sua área. Como se verificou pelos registos, podem não apresentar dados por longos períodos de tempo, o que não é benéfico para estudos sobre o ozono troposférico, deixando de ser possível por vezes fazer comparações entre os valores obtidos pelos instrumentos e pelas estações *in-situ*.

#### 4.1.3 Metodologia OMI/MLS

O OMI apresenta diversos produtos, que permitem a análise da composição da atmosfera. No entanto, para este estudo serão usados os dados L3, os produtos globais diários deste nível são produzidos sobre uma pequena grelha de 1° latitude x 1,25° longitude cobrindo o globo terrestre. O OMI fornece ainda diversos produtos que podem ser utilizados para calcular outros componentes já mencionados anteriormente.

Os dados de ozono troposférico calculados através dos instrumentos OMI/MLS foram obtidos através do site [http://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data\\_services/cloud\\_slice/new\\_data.html](http://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/cloud_slice/new_data.html). Os valores analisados correspondem a médias mensais calculadas em vmr, convertidas posteriormente para ppbv, para o período de 2005-2010. Os ficheiros são fornecidos como documentos de texto com linhas que continham as concentrações. Para leitura mais fácil, transpôs-se as linhas das concentrações para colunas com a respetiva latitude e longitude. Na Península Ibérica, com o crescente aumento dos percursos de ozono, NO<sub>x</sub>, COV's, ou CO provenientes do tráfego, indústria ou fogos florestais, o potencial de produção de ozono troposférico tem tendência a aumentar. Apesar do presente estudo se focar apenas sobre Portugal Continental, para esta análise em particular, selecionou-se toda a Península Ibérica, para deste modo se apresentar uma variação espacial dos dados disponíveis. A análise para este caso foi feita apenas para os meses de janeiro e julho, no período de 2005-2010, de forma a conseguir uma análise interanual e sazonal.

Após o tratamento dos dados obtidos pelo OMI/MLS, foi possível obter a distribuição espacial do poluente O<sub>3</sub> na troposfera nos meses de janeiro e julho, apresentada na Figura 4.5. Posteriormente pretende-se fazer uma análise integradora da distribuição espacial com os dados pontuais das estações à superfície.

#### 4.1.4 Resultados OMI/MLS - Distribuição espacial

O resultado do tratamento dos dados do OMI/MLS foi a Figura 4.5. Através dela é possível observar a distribuição espacial de valores médios mensais da coluna de O<sub>3</sub> troposférico, em ppbv, nos meses de janeiro e julho para o período de 2005-2010.

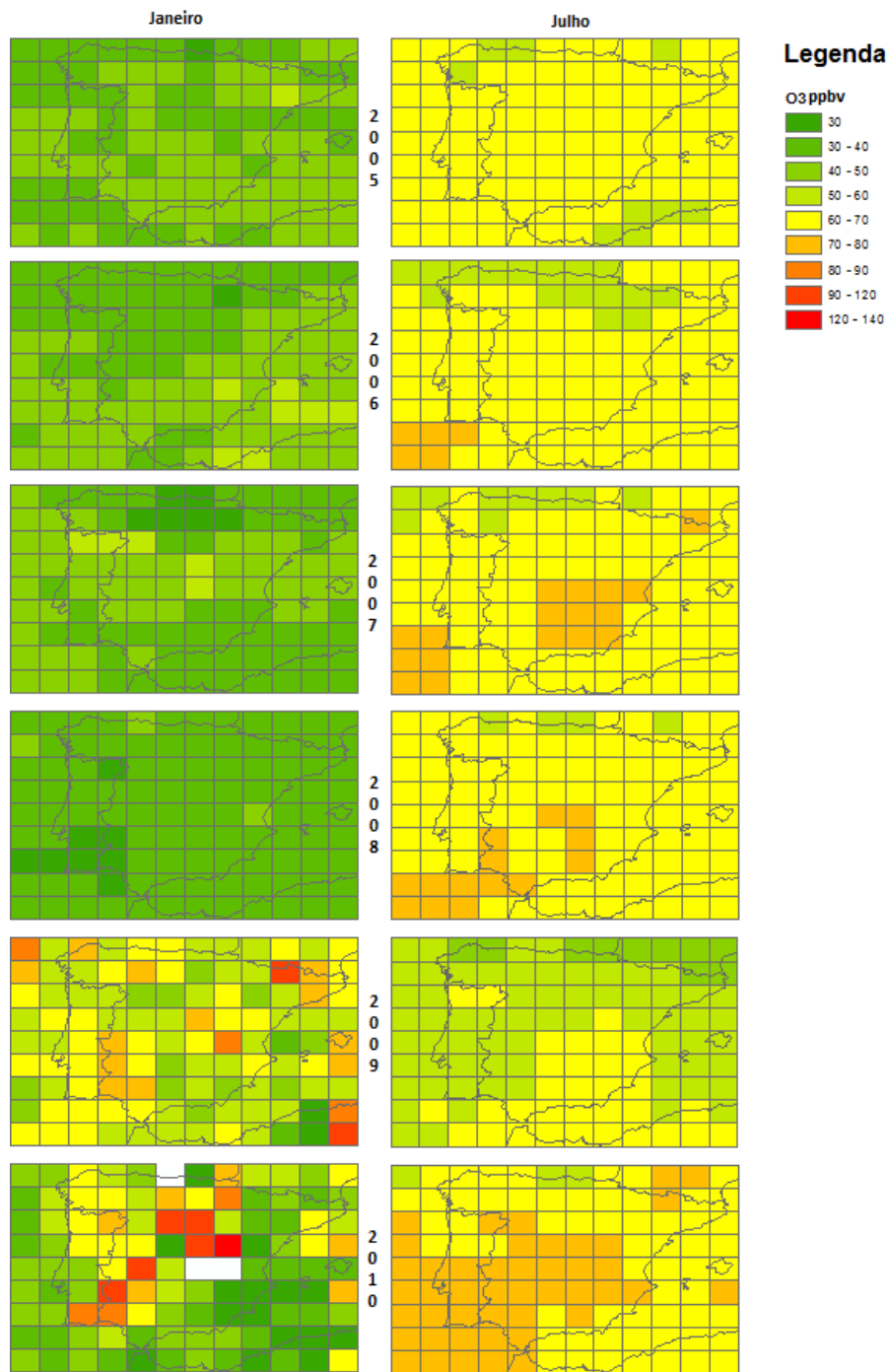


Figura 4.5: Médias mensais de coluna de ozono troposférico obtidas pelo OMI/MLS sobre a Península Ibérica para os meses de janeiro e julho para o período de 2005-2010

Como se pode observar pela Figura 4.5 os valores de ozono no mês de julho apresentam-se altos mas a variação não é muita, quanto a janeiro os valores apresentam-se mais baixos. O mês de janeiro apresenta valores baixos comparativamente com julho, o que é expectável, visto janeiro ser um mês com pouca radiação solar comparativamente com julho. Os meses em estudo apresentam-se os dois com valores semelhantes durante os anos de análise, à exceção

dos anos de 2009 e 2010. No mês de janeiro, nos anos de 2009 e 2010 existe alguma variação que fez com que as máximas nesses anos fossem de 105 ppbv e 136,4 ppbv, respetivamente. Porém para janeiro de 2010 existem valores de 9,4 ppbv sendo o ano em que os valores de ozono se apresentam com maior variação. Observa-se ainda que o mês de julho de 2009 é o ano que apresenta valores mais baixos, da análise desse mês. O ano com concentrações mais elevadas para julho é o ano de 2010 com 77,2 ppbv. No entanto é de salientar que estas concentrações mais elevadas se encontram em Espanha e não em Portugal. Relativamente só a Portugal no ano de 2009, verificam-se na mesma valores mais elevados de ozono em janeiro do que em julho, por uma variação de cerca de 10 ppbv. Em 2010 o cenário já é um pouco diferente, de norte a centro as concentrações encontram-se no mesmo intervalo para os dois meses, do centro ao algarve, janeiro apresenta valores mais baixos e no algarve, janeiro apresenta concentrações mais elevadas que julho.

Como se pode ver pela Figura 4.5 as concentrações mais elevadas no mês de julho apresentam-se na zona da costa mais a oeste. Segundo Kulkarni *et al.*, (2011), uma das justificações para este acontecimento poderá dever-se à presença do anticiclone dos Açores, durante o verão, geralmente centrado sobre as ilhas dos Açores e que se estende em crista pelo Mar Cantábrico para as ilhas britânicas e para o Ocidente e para a Europa Central carregando a poluição sobre o Oceano Atlântico até à zona mais a oeste da Península Ibérica. O anticiclone que é responsável pelo ar seco, associado a uma situação sem nuvens, com elevados valores de radiação solar e em ricos percursos de ozono, tornando-o um local ideal para a produção fotoquímica de ozono troposférico. Algumas zonas em Espanha também apresentam valores mais elevados, esses valores estão relacionados com locais com elevada densidade populacional o que por sua vez faz com que haja também elevada poluição de origem antropogénica. As células a branco em janeiro de 2010 são de locais para os quais não existem dados de satélite, o motivo poderá estar relacionado com a existência de nuvens, visto que 2010 foi um ano chuvoso (I.P. 2010).

#### 4.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS DE SATÉLITE E DAS ESTAÇÕES DE MONITORIZAÇÃO

Com o objetivo de comparar os dados de satélite com os dados das estações de monitorização e qualidade do ar, procedeu-se a uma visualização e análise das Figuras 4.5 e 4.7. Através da sua observação é possível verificar se existem variações significativas entre as duas metodologias ou se estas são concordantes. Na Figura 4.6 estão identificadas quais as células que contêm estações de monitorização e qualidade do ar.

De forma a facilitar a comparação dos dados obtidos por satélite com os dados fornecidos pelas estações, optou-se por converter as unidades de  $\mu\text{g.m}^{-3}$  para ppbv, tendo em conta condições standard de temperatura e pressão ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $P = 101,3 \text{ kPa}$ ) e admitindo-se que 1 ppbv equivale a  $1,996 \mu\text{g.m}^{-3}$ . No entanto, é importante salientar que os valores obtidos pelos satélites correspondem a coluna da troposfera, enquanto que nas estações corresponde ao nível de superfície.

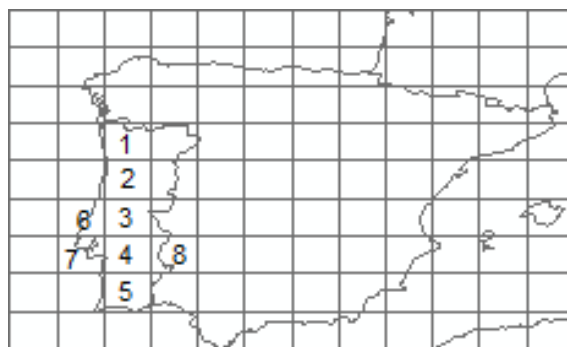


Figura 4.6: Localização de cada estação relativamente à célula de medição do satélite. 1- L. Olo, Ermesinde, L. Balio e Custóias; 2- Ílhavo, F. Monte e I.G.Coimbra; 3- Chamusca; 5- Malpique e J. Magalhães; 6- Ervideira; 7- L. Balio, P. Pires, Beato, Restelo, M. Martins, Alfragide, Q. Marquês e Arcos; 8- Terena

Observando as Figuras 4.5 e 4.7 verifica-se que os valores de ozono dos dados de satélite para os meses de janeiro e julho são mais elevados que os das estações. Os valores relativos aos meses de janeiro com exceção dos anos de 2009 e 2010 são coincidentes nas duas abordagens, verificando-se nesses dois anos valores bastante elevados de ozono para o mês de janeiro. No mês de julho, os dados de satélite apresentam-se com uma diferença de 30-40 ppbv acima dos dados das estações de monitorização, no entanto no ano de 2009 os valores entre as duas abordagens encontram-se com valores mais próximos, à exceção do norte do país. As concentrações de ozono observadas nas estações apresentam sempre valores mais baixos para janeiro durante todo o período de estudo, ao contrário do que acontece nos dados de satélite. Observa-se ainda que diferença entre os meses de janeiro e julho nas estações fixas é menos acentuada que a calculada pelos dados de satélite.

Todavia apesar de as unidades de dados de satélite e das estações apresentadas serem as mesmas para a análise do  $O_3$  troposférico, o significado é diferente, não é possível fazer uma comparação direta entre uns dados e outros, uma vez que o modo de medição é completamente diferente. Os instrumentos do satélite medem a coluna total de ozono enquanto as estações medem apenas à superfície até uma determinada altitude. Os dados de satélite ainda apresentam alguns erros associados e o facto de a área da célula ser ainda muito grande, não facilita a que as medições sejam muito precisas. No entanto os satélites acrescentam informação adicional que não é possível obter através de medições nas estações, visto que estas só conseguem fornecer medições pontuais. Através dos satélites é possível fazer uma avaliação espacial dos constituintes da atmosfera e ainda avaliar o transporte a longa distância dos mesmos.

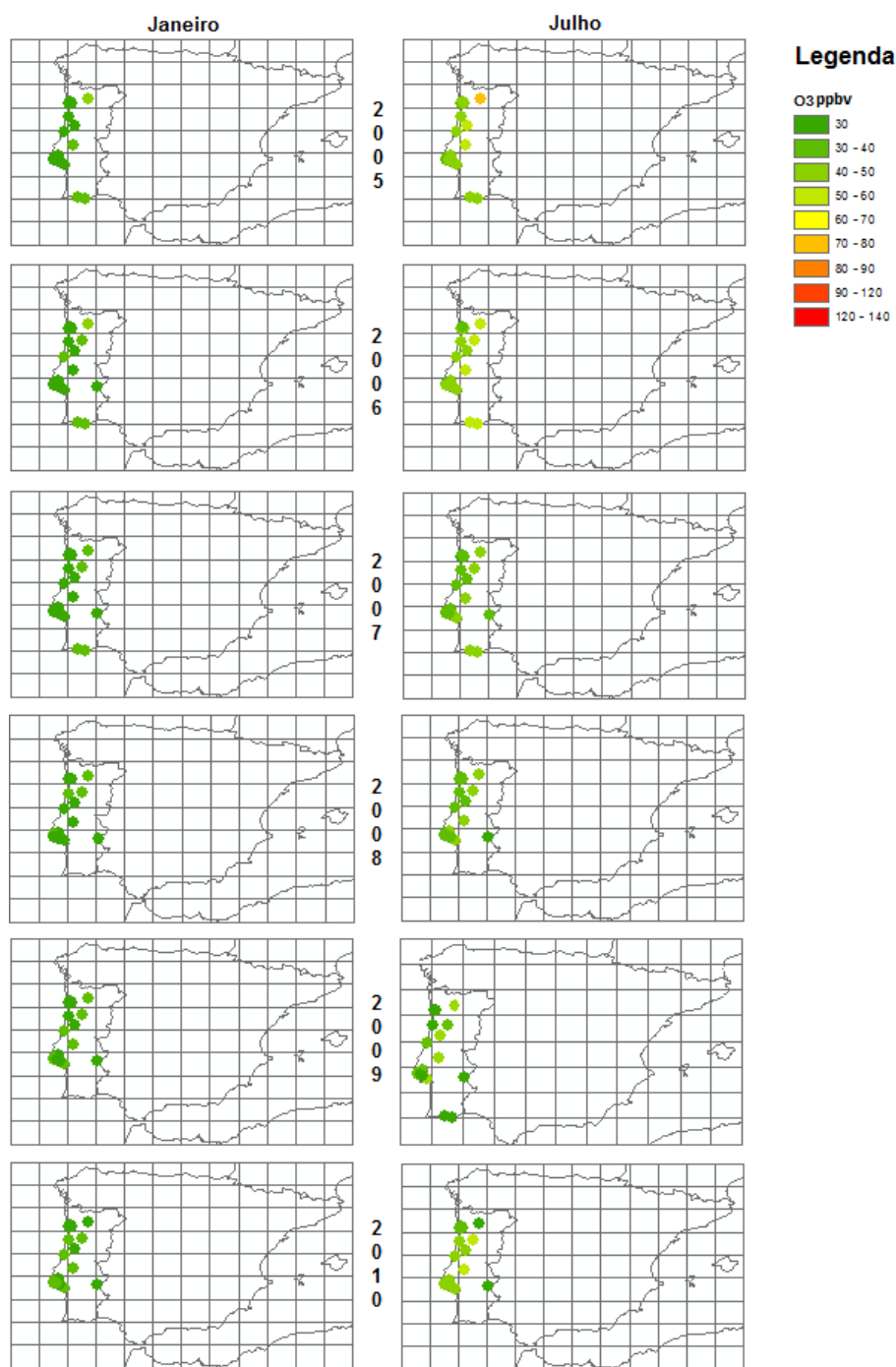


Figura 4.7: Médias mensais de ozono obtidos pelas estações em análise, para os meses de janeiro e julho.

No âmbito deste trabalho, apresenta-se uma abordagem inovadora que permite uma análise integradora de dados de satélite para avaliação do  $O_3$  troposférico com os dados das estações de monitorização, aplicados a Portugal Continental. Apesar desta integração ter várias limitações, como a resolução espacial e temporal, entre outras. Os dados são diferentes, nunca podem coincidir, no entanto, são complementares.





## Conclusões

Este trabalho tinha como objetivo realizar uma avaliação das concentrações de ozono na troposfera utilizando dados das estações de monitorização de qualidade do ar e também dados de satélite, como informação adicional. Entre as várias estações de medição existentes em Portugal Continental apenas foram selecionadas 20 devido aos critérios de seleção definidos como, tipo de influência, tipo de ambiente, período a analisar e eficiência de coleta. Apesar de o período de coleta ser entre 2005-2011 as estações de Malpique e J. Magalhães, que apenas apresentam dados entre 2005-2007, foram selecionadas para haver um conjunto de estações fixas representativo de todo o país. O tipo de influência teve de ser de fundo, uma vez que se pretende fazer uma avaliação integrada da qualidade do ar em Portugal Continental, usando a monitorização *in-situ* e a deteção remota.

Ao longo do trabalho foram feitas avaliações aos diversos parâmetros exigidos pela legislação. Através desta avaliação verificou-se que os anos de 2005 e 2006 foram os mais graves no que respeita a ultrapassagens do valor alvo para a proteção humana, com 504 e 493 excedências ao longo dos 2 anos respetivamente. A análise de séries temporais dos anos de estudo, permitiu concluir que a estação de L. Olo era a estação com mais excedências, seguida de Chamusca e F. Monte, com 395, 268 e 218 respetivamente. Verificou-se ainda que a formação de ozono ocorre nas estações do ano mais quentes, principalmente nos meses de junho a setembro. Observa-se que as estações que se encontram mais para o interior apresentam mais excedências ao valor alvo relativamente às estações junto à costa. L. Olo apesar de ser uma estação rural e não ter qualquer fonte perto dela é a estação que apresenta dados com valores mais elevados de excedências.

Relativamente aos limiares de informação e alerta, os anos de 2005 e 2006 são também os anos mais críticos. Apesar do ano de 2005 apresentar mais excedências ao valor alvo, é o ano de 2006 que possuiu mais ultrapassagens ao limiar de informação, 138 em 2006 e 128 em 2005. Para o limiar de alerta, o ano de 2005 volta a ter valores superiores, sendo que grande parte dessas excedências foram em L. Olo. Os anos de 2008 e 2011 não apresentaram nenhuma excedência ao limiar de alerta. O parâmetro AOT40 apresenta excedências para 4

estações, com L. Olo a ultrapassar em larga escala o valor legislado, chegando quase ao dobro deste valor máximo.

A estação de L. Olo apresenta os valores mais elevados para o P30, podendo chegar a  $95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , no entanto as restantes estações do interior também apresentam valores elevados. Nas estações de monitorização da área metropolitana de Lisboa, também se observa valores elevados para P30,  $30\text{-}75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . As estações a sul do país apresentam valores perto da gama de valores da área metropolitana de Lisboa,  $45\text{-}75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Para o P75 a estação de L. Olo continua a apresentar os valores mais elevados, porém as restantes estações do interior continuam a ter dos valores mais elevados do país, no entanto, estações como I.G. Coimbra e Terena apresentam valores baixos na maioria dos anos. A zona metropolitana de Lisboa apresenta valores razoavelmente mais elevados que a área do Porto,  $50\text{-}95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  comparativamente com os  $40\text{-}65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  do Porto.

Adicionalmente para a realização deste estudo foram analisados os dados de satélite. Os satélites são importantes para os estudos de qualidade do ar, porque fornecem uma observação espacial sobre o tipo de constituinte que se pretende analisar e não apenas dados pontuais. O satélite Aura foi o selecionado por apresentar registo para o período de estudo pretendido e pela qualidade da resolução espacial ser razoavelmente melhor de que alguns satélites utilizados para o mesmo efeito. Os instrumentos escolhidos do Aura foram o TES, o OMI e o MLS, sendo o primeiro utilizado para análise de séries temporais e os dois últimos para análise espacial do poluente.

O instrumento de medição TES apresenta algumas falhas no registo de dados de séries temporais, havendo determinados períodos durante os anos, em que não apresenta concentrações de ozono troposférico. Todavia quando o TES apresentava valores para o ozono, alguns dos episódios de ozono coincidiam com os dados das estações, mostrando que em certos períodos existe correlação entre os dois.

Os valores obtidos pelos instrumentos OMI/MLS mostravam um mês de janeiro com valores de ozono troposférico mais baixos aos valores de julho, no entanto para os anos de 2009 e 2010, isso já não se verifica, mostrando locais com concentrações de ozono muito mais elevadas que em julho. O ano de 2010 apresenta um valor máximo de 136,54 ppbv em janeiro, enquanto que julho do mesmo ano apresenta um máximo de 77,2 ppbv, no entanto é de referir que essas concentrações elevadas dizem respeito a Espanha. Ainda na análise espacial feita entre os dados do OMI/MLS e as estações de monitorização de qualidade do ar observa-se a existência de uma falha na tendência inicial mostrada ao longo de quase todos os anos. O mês de julho do ano de 2009 apresenta os valores mais baixos de todos nos dados de satélite. Os valores relativos ao mês de janeiro, com exceção dos anos de 2009 e 2010, apresentam dados coincidentes nas duas abordagens, no entanto, no mês de julho existe uma discrepância de 20-30 ppbv. Os dados obtidos pelas estações de monitorização apresentam-se semelhantes no mês de janeiro durante o período de análise, verificando-se o mesmo para o mês de julho.

Concluiu-se que apesar de os satélites ainda terem algumas limitações relativamente à recolha de dados, estes acrescentam informação adicional que não é possível através de me-

dições nas estações, visto que estas só conseguem fornecer medições fixas para determinados pontos do espaço. Através dos satélites é ainda possível fazer uma avaliação espacial dos constituintes da atmosfera e avaliar o transporte a longa distância dos mesmos.



## Referências

- Agency, European Environment (2010). *The European environment — state and outlook 2010: synthesis*. URL: <http://www.eea.europa.eu/soer/synthesis/synthesis>.
- (fevereiro de 2012). *Tropospheric ozone: background information*. <http://www.eea.europa.eu/publications/TOP08-98/page004.html>.
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente (2013a). *Avaliação da Qualidade do Ar*. <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=316&sub3ref=386>.
- (2013b). *Ozono Troposférico*. <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=82&sub2ref=316&sub3ref=384>.
- Beer, R. (2006). “TES on the aura mission: scientific objectives, measurements, and analysis overview”. Em: *Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on* 44.5, pp. 1102–1105. ISSN: 0196-2892. DOI: 10.1109/TGRS.2005.863716.
- Berkowitz, C.M., J.D. Fast e R.C. Easter (2000). “Boundary layer vertical exchange processes and the mass budget of ozone: Observations and model results”. Em: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 105.D11, pp. 14789–14805.
- Boavida, F., P. Carreira, D. Jardim, F. Ferreira, S. Mesquita e H.T.P. Torres (setembro de 2003). *Metodologia e métodos usados na avaliação preliminar da qualidade do ar em Portugal, no âmbito da Directiva 2002/03/CE – Ozono (O3)*. Rel. téc. Instituto do Ambiente.
- Brantes, J. (nov. de 2011). *Determinação do ozono em estações de medição da qualidade do ar*. Rel. téc. Agência Portuguesa do Ambiente.
- Brodin, M., D. Helmig, B. Johnson e S. Oltmans (2011). “Comparison of ozone concentrations on a surface elevation gradient with balloon-borne ozonesonde measu-

- rements”. Em: *Atmospheric Environment* 45.31, pp. 5431–5439. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.07.002. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231011007035>.
- Chevalier, A., F. Gheusi, R. Delmas, C. Ordóñez, C. Sarrat, R. Zbinden, V. Thouret, G. Athier e J.M. Cousin (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”. Em: *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, pp. 4311–4326.
- Christakos, G., A. Kolovos, M.L. Serre e M. Vukovich (2003). “Generating High Spatial Resolution Analyses of SBUV Stratospheric Ozone for Calculating the Tropospheric Ozone Residual (TOR)”. Em: *INTERNATIONAL GEOSCIENCE AND REMOTE SENSING SYMPOSIUM*. Vol. 3, pp. 2100–2102.
- Conway, E.D. e The Maryland Space Grant Consortium (1997). *An Introduction to Satellite Image Interpretation*. An Introduction to Satellite Image Interpretation. Johns Hopkins University Press. ISBN: 9780801855771. URL: <http://books.google.pt/books?id=iGrHsr2U8p0C>.
- Correia, A.I.C. (2007). “Simulação do ozono no ar ambiente no Nordeste Transmontano”. Tese de mestrado. Portugal: Universidade de Aveiro.
- Corsmeier, U., N. Kalthoff, O. Kolle, M. Kotzian e F. Fiedler (1997). “Ozone concentration jump in the stable nocturnal boundary layer during a LLJ-event”. Em: *Atmospheric Environment* 31.13, pp. 1977–1989. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00358-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231096003585>.
- Douglass, A.R., M.R. Schoeberl e E. Hilsenrath (2007). *Stratospheric Processes And their Role in Climate*. <http://www.atmosp.physics.utoronto.ca/SPARC/Newsletter26/EOS.html>.
- EEA (fevereiro de 1999). *Criteria for EUROAIRNET - The EEA Air Quality Monitoring and Information Network*. Rel. téc.
- Eliasson, I., S. Thorsson e Y. Andersson-Sköld (2003). “Summer nocturnal ozone maxima in Göteborg, Sweden”. Em: *Atmospheric Environment* " 37.19, pp. 2615–2627. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00205-X. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135223100300205X>.
- Evtyugina, M.G. (2004). “Poluição fotoquímica na costa portuguesa”. Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro.
- Feister, U. e U. Pedersen (1989). *Report No.1: Ozone Measurements January 1985 - December 1985*. EMEP CCC report: Chemical Co-Ordinating Centre. Norwegian Inst. for Air Research. URL: <http://books.google.pt/books?id=nz1TPwAACAAJ>.
- Feister e Warmbt (1987). “Long term measurements of surface ozone in the German Democratic Republic”. Em: *Journal of Atmospheric Chemistry* 5.

- Fiore, A., Daniel J Jacob, Hongyu Liu, Robert M Yantosca, T Duncan Fairlie e Qinbin Li (2003). “Variability in surface ozone background over the United States: Implications for air quality policy”. Em: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* 108.D24.
- Fishman, J., A.E. Wozniak e J.K. Creilson (2003). “Global distribution of tropospheric ozone from satellite measurements using the empirically corrected tropospheric ozone residual technique: identification of the regional aspects of air pollution”. Em: *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, pp. 893–907.
- Gerardo, P.M.A. (2009). “Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal”. Tese de mestrado. Portugal: Universidade de Aveiro.
- Gottwald, M. e H. Bovensmann (2011). *SCIAMACHY: Exploring the Changing Earth’s Atmosphere*. Springer Netherlands. ISBN: 9789048198962. URL: [http://books.google.pt/books?id=1uJ%5C\\_zZ%5C\\_ON4MC](http://books.google.pt/books?id=1uJ%5C_zZ%5C_ON4MC).
- Grennfelt, P., J. Saltbones e J. Schjoldager (1987). *Oxidant data collection in OECD - Europe 1985-87 (OXIDATE). Report on ozone, nitrogendioxide and peroxyacetyl nitrate, April-September 1985*. Rel. téc. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (NILU OR 22/87).
- I.P., Instituto de Meteorologia (2010). *Boletim Climatológico Anual - Ano 2010*. Rel. téc. Instituto de Meteorologia, I.P.
- Jardim, D., A. Dias e C. Martins (setembro de 2009). *Avaliação dos Níveis de Ozono no Ar Ambiente em Portugal - Verão 2008*. Rel. téc. Agência Portuguesa do Ambiente.
- Jardim, D., A. Dias, C. Martins, F. Ferreira e J. Monjardin (setembro de 2008). *Evolução da Qualidade do Ar em Portugal entre 2001 e 2005 - Setembro 2008*. Rel. téc. Agência Portuguesa do Ambiente.
- Jensen, J.R. (2007). *Remote Sensing Of The Environment: An Earth Resource Perspective*. Prentice-Hall Series in Geographic Information Science. Pearson Prentice Hall. ISBN: 9780131889507. URL: <http://books.google.pt/books?id=A6YsAQAAMAAJ>.
- Karaska, M.A., R.L. Huguenin, J.L. Beacham, M. Wang, J.R. Jensen e R.S. Kaufmann (2004). “AVIRIS measurements of chlorophyll, suspended minerals, dissolved organic carbon, and turbidity in the Neuse River, North Carolina”. Em: *Photogrammetric engineering and remote sensing* 70.1, pp. 125–134.
- Kempler, S. (2011). *Measurement of Atmospheric Ozone*. [http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/ozone/keep-for-review/pre-codi/ozone\\_measurements.shtml](http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/ozone/keep-for-review/pre-codi/ozone_measurements.shtml).
- Kulkarni, P.S., D. Bortoli, R. Salgado, M. Antón, M.J. Costa e A.M. Silva (2011). “Tropospheric ozone variability over the Iberian Peninsula”. Em: *Atmospheric Environment* 45.1, pp. 174–182. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.029. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231010008046>.

- Lelieveld, J. e F.J. Dentener (2000). “What controls tropospheric ozone?” Em: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105.D3, pp. 3531–3551. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/1999JD901011. URL: <http://dx.doi.org/10.1029/1999JD901011>.
- Luo, M. (abril de 2005). *TROPOSPHERIC EMISSION SPECTROMETER (TES) - Level 3 Algorithms, Requirements & Products*. Rel. téc. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology.
- MAMAOT, Ministério da Agricultura do Mar do Ambiente e do Ordenamento do Território (setembro de 2010). *Decreto-Lei nº102/2010*.
- Martin, R.V., D.J. Jacob, J.A. Logan, I. Bey, R.M. Yantosca, A.C. Staudt, Q. Li, A.M. Fiore, B.N. Duncan, H. Liu, P. Ginoux e V. Thouret (2002). “Interpretation of TOMS observations of tropical tropospheric ozone with a global model and in situ observations”. Em: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107.D18, pages. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/2001JD001480. URL: <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001480>.
- Matos, J., A.B. Marques, J. Brantes e N. Silva (maio de 2010). *Manual de métodos e de procedimentos operativos das redes de monitorização da qualidade do ar – Amostragem e Análise*. Agência Portuguesa do Ambiente.
- McKendry, I.G. (2006). “Background concentrations of PM<sub>2.5</sub> and ozone in British Columbia, Canada”. Em: *Geography/Atmospheric Science, The University of British Columbia*.
- Monteiro, A. (2007). “Desenvolvimento de um sistema de avaliação e previsão da qualidade do ar para Portugal”. Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro.
- Monteiro, A., A. Carvalho, I. Ribeiro, M. Scotto, S. Barbosa, A. Alonso, J.M. Baldasano, M.T. Pay, A.I. Miranda e C. Borrego (2012). “Trends in ozone concentrations in the Iberian Peninsula by quantile regression and clustering”. Em: *Atmospheric Environment*.
- Monteiro, A., A.I. Miranda, C. Borrego e R. Vautard (2007). “Air quality assessment for Portugal”. Em: *Science of The Total Environment* 373.1, pp. 22–31. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.10.014. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969706008060>.
- Nemani, R.R., C.D. Keeling, H. Hashimoto, W.M. Jolly, S.C. Piper, C.J. Tucker, R.B. Myneni e S.W. Running (2003). “Climate driven increases in global terrestrial net primary production from 1982 to 1999”. Em: *Science* 300.5625, pp. 1560–1563.
- Nolle, M., R. Ellul, G. Heinrich e H. Gusten (2002). “A long-term study of background ozone concentrations in the central Mediterranean-diurnal and seasonal variations on the island of Gozo”. Em: *Atmospheric Environment* 36.8, pp. 1391–1402. DOI: doi:10.1016/S1352-2310(01)00505-2. URL: <http://www.ingentaconnect.com/content/els/13522310/2002/00000036/00000008/art00505>.



- OMI, Team (jan. de 2012). *Ozone Monitoring Instrument (OMI) DATA User's Guide*. Rel. téc. NASA.
- Pavelin, E.G., C.E. Johnson, S. Rughooputh e R. Toumi (1999). "Evaluation of pre-industrial surface ozone measurements made using Schönbein's method". Em: *Atmospheric environment* 33.6, pp. 919–929.
- Perez, A.T., C. Martins e D. Jardim (dezembro de 2006). *Avaliação dos Níveis de Ozono no Ar Ambiente em Portugal - Verão 2005*. Rel. téc. Instituto do Ambiente. Porto Editora, Porto (2003-2013). *deteção remota*. URL: <http://www.infopedia.pt/deteccao-remota>.
- SAGE (mai. de 1992). *SAGE I and SAGE II, Aerosol Profiles from*.
- Salmond, J.A. e I.G. McKendry (2002). "Secondary ozone maxima in a very stable nocturnal boundary layer: observations from the Lower Fraser Valley, BC". Em: *Atmospheric Environment* 36 (38), pp. 5771–5782. DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00698-2.
- Schläpfer, D., J. Keller e K.I. Itten (1996). "Imaging spectrometry of tropospheric ozone and water vapor". Em: *AA Balkema, Rotterdam*, pp. 439–446.
- Schoeberl, M.R., A.R. Douglass, E. Hilsenrath, P.K. Bhartia, J. Barnett, J. Gille, R. Beer, M. Gunson, J. Waters, P.F. Levelt e P. DeCola (2004). "Earth Observing System missions benefit atmospheric research". Em: *Eos, Transactions American Geophysical Union* 85.18, pp. 177–181. ISSN: 2324-9250. DOI: 10.1029/2004E0180001. URL: <http://dx.doi.org/10.1029/2004E0180001>.
- Schowengerdt, Robert A. (1997). *Remote Sensing, Models and Methods for Image Processing*. Academic Press.
- Seinfeld, J.H. e S.N. Pandis (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. A Wiley-Interscience publications. Wiley. ISBN: 9780471720188. URL: <http://books.google.pt/books?id=tZEpAQAAMAAJ>.
- Shim, C., L. Qinbin, L. Ming, S. Kulawik, H. Worden, J. Worden, A. Eldering, G. Diskin, G. Sachse, A. Weinheimer, D. Knapp, D. Montzca e T. Campos (2009). "Satellite observations of Mexico City pollution outflow from the Tropospheric Emissions Spectrometer (TES)". Em: *Atmospheric Environment* 43.8, pp. 1540–1547. ISSN: 1352-2310. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.11.026. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008010765>.
- Volz, A. e D. Kley (1988). "Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century". Em: *Nature* 6161, 240–242. DOI: 10.1038/332240a0. URL: <http://www.nature.com/nature/journal/v332/n6161/full/332240a0.html>.

- Walsh, S.J., T.P. Evans, W.F. Welsh, B. Entwisle e R.R. Rindfuss (1999). "Scale dependent relationships between population and environment in northeastern Thailand". Em: *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing* 65.1, p. 97.
- WHO (2004). *Health aspects of air pollution – Results from the WHO project "Systematic review of health aspects of air pollution in Europe"*. Rel. téc. World Health Organization.
- Ziemke, J.R., S. Chandra, B.N. Duncan, L. Froidevaux, P. K. Bhartia, P. F. Levelt e J. W. Waters (2006). "Tropospheric ozone determined from Aura OMI and MLS: Evaluation of measurements and comparison with the Global Modeling Initiative's Chemical Transport Model". Em: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111.D19. ISSN: 2156-2202. DOI: 10.1029/2006JD007089. URL: <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD007089>.
- Ziemke, J.R., G.J. Labow, P.K. Bhartia, S. Chandra, L. Froidevaux e J.C. Witte (2011). "A global climatology of tropospheric and stratospheric ozone derived from Aura OMI and MLS measurements". Em: *Atmos. Chem. Phys* 11.17, pp. 9237–9251.