



Carla Maria dos Santos Gama da Silva **Ozono no Nordeste Transmontano:
problema local ou regional**



Carla Maria dos Santos Gama da Silva **Ozono no Nordeste Transmontano:
problema local ou regional**

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 Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

aos meus pais:
a minha mãe, que se aguentou ao nosso lado
o meu pai, sempre ao lado dela

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria da Conceição Machado Alvim Ferraz
professora auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à Professora Teresa Nunes: pela sua enorme disponibilidade, orientações científicas, confiança e amizade. Muito obrigada!

Da mesma forma, agradeço também à Doutora Ana Cristina Carvalho, pela disponibilidade e interesse demonstrados.

À Sondar, em especial à Eng.^a Arlinda Duarte, por permitir a disponibilização de algum do tempo necessário à escrita deste trabalho.

A todos os amigos que estiveram presentes, principalmente à Joaquina, Pipas e Luz (também ao João, Mariana, Inês e Milena), agradeço toda a disponibilidade, tanto no download dos ficheiros meteorológicos, como nas muitas revisões de texto, traduções à última da hora, ou procura de dados que pareciam não existir...

Aos quatro Margalhas – Manuela, João, Gui e Ju – e aos amigos de casa – Pipas, Rubi, André, Ana, Joana e Diana (e Charlie) – por toda a paciência e todo o apoio. Pelas impressões. Por todas as refeições. Pela companhia nos dias sortudos de universidade. Pelos chás e comida vegetariana que acompanharam as últimas noites de trabalho.

Termino com uma palavra de agradecimento, mais formal, ao NOAA ARL, pela disponibilização do modelo de transporte e dispersão HYSPLIT usado neste trabalho, e pela disponibilização on-line da plataforma READY, através da qual foram extraídos os ficheiros meteorológicos necessários.

palavras-chave

ozono troposférico, Lamas de Olo, trajectórias retrógadas, *clustering*, transporte a longa distância, concentrações de fundo, altitude

resumo

A estação de qualidade do ar de Lamas de Olo tem vindo a registar, desde a sua entrada em funcionamento em 2004, elevados níveis de concentração de ozono, contribuindo com uma percentagem significativa para o número total de excedências registadas a nível nacional. Esta estação é a única existente na Zona Norte Interior, situando-se em pleno Parque Natural do Alvão, a 1086 m de altitude.

A série de concentrações de ozono registadas nesta estação exhibe um comportamento anual caracterizado pela presença de um máximo das concentrações médias mensais durante a Primavera (Abril), característica comum a muitas outras estações remotas do Hemisfério Norte. Contudo, é durante o Verão que se verificam os maiores picos de concentração horária, resultado das condições atmosféricas e meteorológicas que se verificam neste período, que promovem a ocorrência de episódios de poluição fotoquímica.

Para avaliar a contribuição do transporte de longa distância nos níveis de concentração de ozono, simularam-se através do programa HYSPLIT os percursos descritos pelas massas de ar 96 horas antes da sua chegada a Lamas de Olo. Para conferir validade estatística ao estudo, as trajectórias foram agrupadas consoante a sua semelhança, através de um algoritmo de *clustering* do tipo “bottom-up”. Para cada cluster calculou-se a concentração média de ozono associada.

Os resultados mostram uma influência significativa dos padrões de trajectória nas concentrações de ozono, especialmente durante o Verão. Massas de ar provenientes de Espanha, França, Reino Unido e Países Baixos, bem como massas de ar que apresentem elevado tempo de residência no norte da Península Ibérica, dão origem em média a concentrações mais elevadas de ozono do que as provenientes do Oceano Atlântico. Este aspecto reflecte a importância da produção fotoquímica ao longo de processos de transporte de grande escala (escala regional / global), relacionada também com os *inputs* de poluentes que as massas de ar recebem ao longo do seu trajecto.

Contudo, os vários dados analisados neste trabalho evidenciam também uma forte influência “local” nos níveis de ozono registados, uma vez que as características geográficas da estação (altitude, localização rural) são propícias ao registo de elevados níveis de concentração de ozono.

keywords

tropospheric ozone, Lamas de Olo, backward trajectories, clustering, long-range transport, remote concentrations, high-altitude

abstract

In the past four years, measurements taken at Lamas de Olo measurement site showed high ozone levels. This remote site, located in the middle of Alvão Natural Park, 1086 m asl, plays a significant role on the total amount of exceedances registered in Portugal.

The annual cycle of ozone concentrations recorded at this measurement site is characterised by a spring maximum (peaking during the month of April) which is a common feature at background sites in the Northern Hemisphere. Nevertheless it is during the Summer that the hourly concentrations are higher, due to the typical atmospheric and meteorological conditions which promote photochemical pollution episodes.

Air masses back trajectories 96 hours before the arrival at the background station were simulated using HYSPLIT. A “bottom-up” cluster methodology was used to group trajectories into clusters according to their characteristics, and ozone mean levels were calculated for each cluster. This allowed to evaluate the role of long-range transport on the ozone levels recorded at Lamas de Olo.

The results show a significant influence of the transport path on ozone concentrations, especially in the summer. Air masses from Europe (Spain, France, United Kingdom, etc.) generally originate higher ozone levels than the ones arriving from the Atlantic Ocean. This feature shows the role of photochemical production along long-range transport phenomena, and the input of pollutants into air masses, along their path.

This study also suggested that the ozone levels are affected by the characteristics of the assessed site. The geographic location of Lamas de Olo (altitude, remote site) promotes the recording of high ozone levels.



Índice

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Ozono troposférico: aspectos teóricos introdutórios..... | 7 |
| 2.1. Balanço do ozono troposférico..... | 7 |
| 2.1.1. Mecanismos de produção e remoção | 7 |
| 2.1.2. Processos de dispersão e transporte..... | 12 |
| 2.1.2.1. Mecanismos de troca entre a estratosfera e a troposfera | 12 |
| 2.1.2.2. Sistemas de altas e baixas pressões | 14 |
| 2.1.2.3. Brisas..... | 15 |
| 2.2. Efeitos do ozono troposférico | 16 |
| 2.3. Enquadramento legal | 19 |
| 3. Caracterização de padrões de poluentes fotoquímicos..... | 23 |
| 3.1. Variabilidade anual | 23 |
| 3.2. Variabilidade diurna | 34 |
| 3.3. Variabilidade espacial..... | 36 |
| 3.3.1. Altitude | 37 |
| 3.4. Síntese | 43 |
| 4. Avaliação da influência das circulações atmosféricas à escala sinóptica nas concentrações de ozono em Lamas de Olo | 47 |
| 4.1. Metodologia..... | 48 |
| 4.1.1. Determinação das trajectórias retrógadas | 48 |
| 4.1.1.1. Modelo HYSPLIT | 49 |
| 4.1.1.2. Arquivo GDAS | 51 |
| 4.1.2. <i>Clustering</i> de trajectórias retrógadas..... | 53 |
| 4.1.2.1. Algoritmo de <i>clustering</i> | 54 |
| 4.1.3. Concentrações de ozono associadas a cada cluster..... | 57 |
| 4.1.3.1. Teste de Kruskal-Wallis..... | 59 |
| 4.2. Apresentação e discussão de resultados | 60 |
| 4.2.1. Períodos de Verão..... | 62 |
| 4.2.2. Períodos de Inverno..... | 75 |
| 4.3. Síntese | 81 |
| 5. Conclusões | 83 |
| 6. Recomendações | 87 |



Bibliografia 89

Anexos 93

Anexo A | Excedências

Anexo B | PNAL

Anexo C | Arquivo GDAS

Anexo D | Clustering



Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1-1: Representação da rede de monitorização da qualidade do ar da Região Norte [fonte: CCDRN, 2008]. | 3 |
| Figura 2-1: Estimativa do balanço global para o ozono troposférico [adaptado de Académie des Sciences, 1993]. | 7 |
| Figura 2-2: Representação esquemática das reacções envolvendo a conversão de NO a NO ₂ e formação de O ₃ : a) ciclo fotoquímico básico NO-NO ₂ -O ₃ sem presença de COV; b) ciclo fotoquímico NO-NO ₂ -O ₃ na presença de COV [adaptado de Evtyugina, 2004]. | 9 |
| Figura 2-3: Evento de folga da tropopausa, determinado durante a missão HIAPER [fonte: http://utls.tiimes.ucar.edu/science/start05.html]. | 14 |
| Figura 2-4: Representação esquemática das brisas de vale e das brisas de montanha [fonte: http://www.physicalgeography.net/fundamentals/7o.html]. | 15 |
| Figura 2-5: Planta sujeita a elevadas concentrações de ozono [fonte: DGA, 1999]. | 19 |
| Figura 3-1: Ciclo anual de ozono em Lamas de Olo – registado nos anos 2004, 2005, 2006 e 2007, e no período 2004-2007 no seu todo. | 24 |
| Figura 3-2: Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2004. | 27 |
| Figura 3-3: Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2005. | 27 |
| Figura 3-4: Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2006. | 28 |
| Figura 3-5: Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2007. | 28 |
| Figura 3-6: Caixas de bigodes representando as concentrações de NO _x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2004. | 29 |
| Figura 3-7: Caixas de bigodes representando as concentrações de NO _x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2005. | 29 |
| Figura 3-8: Caixas de bigodes representando as concentrações de NO _x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2006. | 30 |
| Figura 3-9: Caixas de bigodes representando as concentrações de NO _x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2007. | 30 |
| Figura 3-10: Representação do perfil médio horário de ozono nas estações de medição da Região Norte em 2005 [fonte: CCDRN, 2006]. | 35 |
| Figura 3-11: Representação do perfil médio horário de ozono nas estações de medição da Região Norte em 2006 [fonte: CCDRN, 2008]. | 36 |



| | |
|--|----|
| Figura 3-12: Perfil médio horário de ozono da estação de Lamas de Olo, relativo aos meses de 2006 | 37 |
| Figura 3-13: Comparação entre os perfis verticais de ozono medidos no âmbito do projecto MOZAIC e as concentrações médias registadas em várias estações de qualidade do ar localizadas a diversas altitudes, entre Janeiro de 2001 e Julho de 2004 [fonte: <i>Chevalier et al., 2007</i>] | 39 |
| Figura 3-14: Concentrações de O ₃ , NO e NO ₂ em Arnal e em Lamas de Olo, entre 28 de Abril e 15 de Maio de 2006. | 41 |
| Figura 3-15: Concentrações de O ₃ , NO e NO ₂ em Ermelo e em Lamas de Olo, entre 02 de Junho e 01 de Julho de 2006..... | 42 |
| Figura 4-1: Janela de configuração de trajectórias da interface do modelo HYSPLIT | 51 |
| Figura 4-2: Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo nos meses de Fevereiro e Março de 2006..... | 56 |
| Figura 4-3: Metodologia: tarefas envolvendo o programa HYSPLIT ou os seus utilitários | 57 |
| Figura 4-4: Etapas intermédias no cálculo das concentrações médias de ozono associadas a cada grupo de trajectórias de massas de ar advectadas a Lamas de Olo, a partir dos clusters determinados anteriormente | 58 |
| Figura 4-5: Metodologia seguida: etapas pós-uso do programa HYSPLIT | 59 |
| Figura 4-6: Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 6 clusters determinados para o período entre Junho e Agosto de 2005 | 63 |
| Figura 4-7: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas entre Junho e Agosto de 2005, em função da classe de massa de ar | 63 |
| Figura 4-8: Representação das trajectórias individuais que compõem os clusters representativos de massas de ar provenientes de Norte, referentes ao período I | 65 |
| Figura 4-9: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono registadas entre Junho e Agosto de 2005, em função da classe de massa de ar e do período do dia (diurno / nocturno)..... | 66 |
| Figura 4-10: Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 7 clusters determinados para o período entre Abril e Junho de 2006 | 67 |
| Figura 4-11: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas entre Abril e Junho de 2006, em função da classe de massa de ar | 67 |
| Figura 4-12: Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 5 clusters determinados para o período entre Julho e Setembro de 2006 | 68 |



| | |
|---|----|
| Figura 4-13: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas entre Julho e Setembro de 2006, em função da classe de massa de ar..... | 68 |
| Figura 4-14: Temperaturas (médias hexahorárias) registadas entre Julho e Setembro de 2006, em função da classe de massa de ar..... | 69 |
| Figura 4-15: Trajectórias retrógadas "médias", nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 6 clusters determinados para o período de Abril 2007 | 70 |
| Figura 4-16: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas em Abril 2007, em função da classe de massa de ar..... | 70 |
| Figura 4-17: Trajectórias retrógadas "médias", nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 6 clusters determinados para o período entre Maio e Julho de 2007 | 71 |
| Figura 4-18: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas entre Maio e Julho de 2007, em função da classe de massa de ar..... | 71 |
| Figura 4-19: Trajectórias retrógadas "médias", nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 5 clusters determinados para o período entre Agosto e Setembro de 2007 | 72 |
| Figura 4-20: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas entre Agosto e Setembro de 2007, em função da classe de massa de ar | 72 |
| Figura 4-21: Temperaturas (médias hexahorárias) registadas entre Agosto e Setembro de 2007, em função da classe de massa de ar..... | 73 |
| Figura 4-22: Identificação geográfica das principais fontes de poluentes no território europeu [fonte:] | 74 |
| Figura 4-23: Trajectórias retrógadas "médias", nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 3 clusters determinados para o período entre Fevereiro e Março de 2006..... | 75 |
| Figura 4-24: Trajectórias retrógadas "médias", nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 7 clusters determinados para o período entre Outubro de 2006 e Fevereiro de 2007 | 77 |
| Figura 4-25: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas entre Outubro e Dezembro de 2006, em função da classe de massa de ar..... | 77 |
| Figura 4-26: Trajectórias retrógadas "médias", nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 5 clusters determinados para o período de Março de 2007..... | 79 |
| Figura 4-27: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO _x registadas em Março de 2007, em função da classe de massa de ar | 79 |
| Figura 4-28: Trajectórias retrógadas "médias", nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 3 clusters determinados para o período entre Outubro e Dezembro de 2007..... | 80 |



Figura 4-29: Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO_x registadas entre Outubro e Dezembro de 2007, em função da classe de massa de ar 80



Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2-1: Fontes de emissão dos precursores de ozono | 8 |
| Tabela 2-2: Cuidados de saúde aconselhados à população, consoante as concentrações de ozono no ar ambiente [adaptado de: http://www2.dao.ua.pt/gemac/previsao_qar] | 18 |
| Tabela 2-3: Definições de valor-alvo, objectivo a longo prazo, limiar de informação e limiar de alerta, de acordo com o Decreto-Lei n.º 320/2003..... | 20 |
| Tabela 2-4: Valores-alvo normativos | 21 |
| Tabela 2-5: Objectivos a longo prazo normativos | 21 |
| Tabela 2-6: Valores normativos para os limiares de informação e de alerta | 21 |
| Tabela 3-1: Médias mensais dos máximos diários de temperatura registados na estação de Lamas de Olo | 32 |
| Tabela 3-2: Precipitação registada na estação de Lamas de Olo..... | 32 |
| Tabela 3-3: Número de excedências ao limiar de informação registadas em Lamas de Olo | 34 |
| Tabela 3-4: Número de excedências ao limiar de alerta registadas em Lamas de Olo..... | 34 |
| Tabela 3-5: Algumas estações de qualidade do ar e respectivas altitudes e concentrações médias de ozono [fonte: <i>Chevalier et al., 2007</i>] | 40 |
| Tabela 3-6: Caracterização dos pontos de amostragem Arnal e Ermelo..... | 41 |
| Tabela 4-1: Tempo de vida fotoquímico do ozono (em dias) a várias altitudes, estações e latitudes, simulado a partir de um modelo [fonte: <i>Liu et al., 1988</i>]. | 47 |
| Tabela 4-2: Comparação entre os arquivos meteorológicos FNL e GDAS [fontes: <i>Leung, 2006</i> ; http://www.arl.noaa.gov/archives.php]..... | 52 |
| Tabela 4-3: Identificação dos períodos temporais para os quais se avaliou a influência das circulações atmosféricas de larga escala nos níveis de ozono em Lamas de Olo | 62 |



Acrónimos

| | |
|---------|---|
| AOT40 | Accumulated exposure above a threshold concentration of 40 ppb |
| CAFE | Clean Air for Europe |
| FOTONET | Poluição Atmosférica Fotoquímica no Nordeste Transmontano: Origem, Transporte e Dispersão |
| TAPM | The Air Pollution Model |
| IQA | Índice de Qualidade do Ar |
| UE | União Europeia |
| UNECE | United Nations Economic Commission for Europe |
| CLRTAP | Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça de Longa Distância |
| PNAL | Parque Natural do Alvão |
| HYSPLIT | HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model |
| ARL | Air Resources Laboratory |
| NOOA | National Oceanic and Atmospheric Administration |
| GDAS | Global Data Assimilation System |
| NCEP | National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction |
| READY | Real-time Environmental Applications and Display sYstem |
| ECMWF | European Centre for Medium-Range Weather Forecasts |
| NCAR | National Center for Atmospheric Research |
| SPVAR | variância espacial |
| TSV | variância espacial total |
| CCDR-N | Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte |



1. Introdução

O ozono é um composto que existe naturalmente na atmosfera, encontrando-se concentrado sobretudo em duas regiões: cerca de 90% encontra-se na estratosfera, onde desempenha um papel essencial ao suporte da vida na Terra, absorvendo grande parte da radiação ultravioleta emitida pelo Sol; os restantes 10% encontram-se na troposfera, onde, pelo contrário, este composto está associado a repercussões negativas.

Na estratosfera, constituindo em parte aquilo a que vulgarmente se designa a camada de ozono, este constituinte é produzido pela fotólise do oxigénio molecular e consumido através de reacções com óxidos de azoto e com compostos halogenados. As emissões antropogénicas, principalmente as de compostos halogenados, têm um efeito negativo sobre o ozono estratosférico, conduzindo à redução dos níveis naturalmente presentes na estratosfera.

Pelo contrário, na troposfera, as emissões antropogénicas são responsáveis por um aumento dos níveis de ozono naturalmente presentes no ar ambiente. Nos níveis mais baixos da atmosfera, onde a radiação solar incidente não é suficientemente energética para promover a fotólise do oxigénio molecular, o ozono forma-se a partir de reacções envolvendo metano, monóxido de carbono, óxidos de azoto e compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM). Determinadas condições meteorológicas, como elevadas temperaturas e grande quantidade de radiação solar incidente, promovem a produção fotoquímica de ozono.

Num estudo conduzido por *Derwent e Hough* (1990), estima-se que os níveis de concentração de ozono ao nível do solo fossem, antes da revolução industrial, semelhantes aos valores reportados na série do Observatório de Montsouris – a mais antiga série de dados de ozono validada (1876-1910), que regista concentrações da ordem dos 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Desde então, com o aumento das emissões dos compostos precursores, as concentrações de ozono sofreram uma tendência crescente, apresentando hoje em dia valores muito mais elevados que no passado, e constatando-se muitas desigualdades no que respeita à sua distribuição geográfica e sazonal.



Além da produção fotoquímica, uma outra fonte de ozono contribui para os níveis que se registam na troposfera: a intrusão nesta camada de massas de ar ricas em ozono provenientes das camadas mais altas da atmosfera. Estimativas apontam para que 20% do ozono que existe ao nível do solo tenha origem na estratosfera (Académie des Sciences, 1993), ocorrendo as intrusões através de descontinuidades da tropopausa.

Como acontece com qualquer outra substância presente no ar ambiente, é o balanço entre as contribuições das suas fontes e dos seus sumidouros que determina os níveis de ozono presentes à superfície. Factores como localização geográfica, proximidade a grandes fontes de precursores de ozono e condições meteorológicas influenciam as concentrações de ozono numa dada região (Vingarzan e Taylor, 2003).

As repercussões da exposição a elevados níveis deste poluente – altamente reactivo, com características oxidantes – são várias. Dadas as suas propriedades, o ozono pode interferir com os tecidos biológicos, sendo responsável por efeitos prejudiciais na saúde humana, principalmente ao nível do sistema respiratório. Actua negativamente sobre as plantas, diminuindo o seu crescimento e a sua produção, podendo levar a perdas económicas importantes. Pode causar fragilidade, fendas e outras alterações químicas em diversos materiais, nomeadamente diminuição da elasticidade da borracha, corrosão de metais e redução da resistência dos tecidos e dos plásticos. Este poluente interage quimicamente com uma grande variedade de compostos presentes na atmosfera, contribuindo para a formação de deposição ácida e para a ocorrência de episódios de *smog* fotoquímico – o ozono é considerado, de entre os poluentes associados à poluição fotoquímica, o mais importante. É ainda um gás de estufa, associado a um contributo significativo para o fenómeno das alterações climáticas (Solomon et al., 2007).

Pelos seus efeitos perniciosos e pela extensão com que se verificam episódios caracterizados por elevadas concentrações de ozono ao nível do solo (denominados simplesmente episódios de ozono), o problema da poluição fotoquímica tem suscitado uma atenção crescente, tanto a nível europeu como nacional. O ozono troposférico é dos poluentes que sido alvo de maior preocupação por parte das entidades competentes da União Europeia (UE) (EEA, 2008).

Nesse sentido, torna-se necessário compreender e prever os processos que regulam os níveis de ozono e de outros oxidantes fotoquímicos numa dada região, por forma a



permitir uma estratégia eficiente de controlo das concentrações, implementando medidas que conduzam à sua redução.

Os poluentes primários responsáveis pela formação de ozono são transportados das áreas urbanas e industriais para outras, por vezes situadas a uma distância considerável das fontes de poluentes. As condições meteorológicas são determinantes no transporte de poluentes e na actividade fotoquímica. Por estas razões, é necessário que a variação das concentrações de ozono na superfície terrestre seja analisada a uma escala regional e não apenas a uma escala local (Felipe-Sotelo et al., 2006).

A entrada em funcionamento, em Fevereiro de 2004, da estação de monitorização da qualidade do ar de Lamas de Olo, a única existente na Zona Norte Interior do país (figura 1-1), revelou um problema até então desconhecido pela maioria da população: os elevados níveis de ozono troposférico que se registam no Nordeste Trasmontano. Esta estação, localizada em pleno Parque Natural do Alvão (PNAL) a 1086 m de altitude, regista frequentemente concentrações elevadas de ozono – foi responsável por 23,4%, 44,0%, 13,2% e 33,3% das excedências ao limiar de alerta que se registaram a nível nacional, nos anos 2004, 2005, 2006 e 2007, respectivamente; chegou mesmo a apresentar a média horária mais elevada observada em toda a Europa no ano de 2005, $361 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (EEA, 2006).

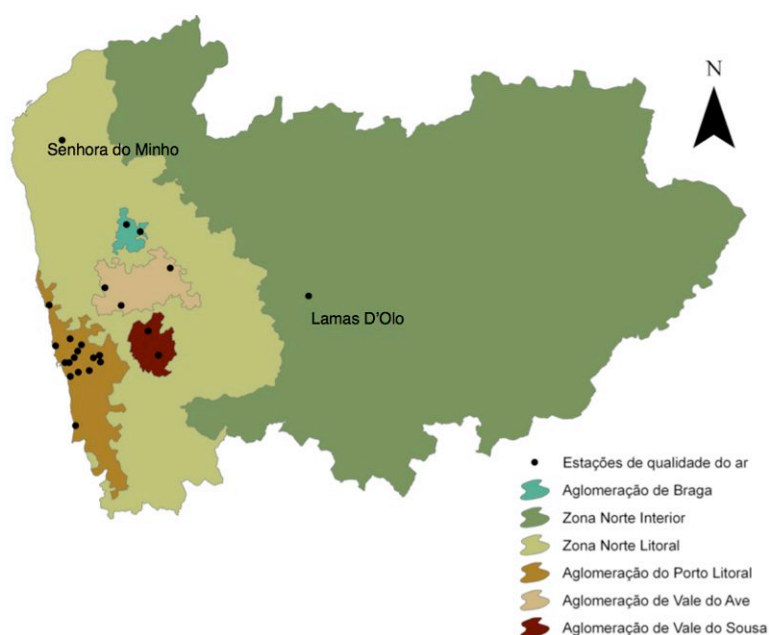


Figura 1-1 | Representação da rede de monitorização da qualidade do ar da Região Norte [fonte: CCDRN, 2008].



Entre 2005 e 2007, a Universidade de Aveiro esteve envolvida, juntamente com outras entidades, num projecto de investigação intitulado "FOTONET – Poluição Atmosférica Fotoquímica no Nordeste Transmontano: Origem, Transporte e Dispersão". No âmbito deste projecto realizou-se, no Verão de 2006, uma campanha intensiva de medição em contínuo da qualidade do ar em vários locais do Nordeste Transmontano, sobretudo na área abrangida pelo PNAL (incluindo também, em alguns dos pontos, medição de parâmetros meteorológicos). Foi ainda implementada uma rede de amostradores passivos numa malha de 40 x 40 km, em redor da estação de Lamas de Olo, monitorizando as concentrações médias semanais de ozono e dióxido de azoto. Recentemente, entre 02 e 06 de Agosto de 2008, foi conduzida uma campanha envolvendo o lançamento de balões meteorológicos, para medir a concentração de ozono, a temperatura e a humidade relativa do ar, a pressão atmosférica e o vento, desde a superfície até cerca de 30 km de altura.

No seguimento deste projecto, *Evtyugina et al.* (2007) analisam dados de qualidade do ar recolhidos em duas zonas do PNAL, localizadas a altitudes distintas, durante nove dias consecutivos (de 23 de Junho a 01 de Julho de 2006); durante este período, as concentrações de ozono são mais elevadas na Zona Alta, e apresentam menor amplitude diária face ao verificado na Zona Baixa. Em ambos os locais os níveis são, no entanto, muito elevados – mesmo durante o período nocturno – podendo este facto estar relacionado com o fraco consumo de ozono por reacção com monóxido de azoto, uma vez que as concentrações de óxidos de azoto na região são muito baixas. *Evtyugina et al.* (2007) analisam ainda COVs medidos nos dois locais durante a campanha experimental, e avaliam a contribuição individual dos diferentes hidrocarbonetos na produção fotoquímica de ozono; concluem que os compostos de origem biogénica (isopreno e monoterpenos) têm uma importância relevante na produção fotoquímica de ozono, principalmente na Zona Baixa do PNAL.

Correia (2007) simula a qualidade do ar no Nordeste Transmontano, através da aplicação do modelo meteorológico e de qualidade do ar TAPM (The Air Pollution Model). Apesar da componente meteorológica do modelo apresentar boas correlações entre os valores simulados e os valores medidos para os parâmetros temperatura e radiação solar, o modelo apresenta fraco desempenho na simulação dos parâmetros velocidade e direcção do vento, precipitação, e concentração média horária de ozono (componente da qualidade do ar).



É, portanto, propositado, um esforço adicional na compreensão dos processos e mecanismos que regulam os níveis de ozono na região em estudo; determinados tópicos, como o transporte a média e longa distância, com envelhecimento das massas de ar e interacção com *inputs* locais de poluentes precursores, não foram ainda investigados. Só através do conhecimento destes processos e mecanismos será possível o desenvolvimento de um modelo capaz de simular as concentrações de ozono na Zona Norte Interior de Portugal, por forma a testar medidas que conduzam à melhoria da qualidade do ar nesta região.

Este trabalho pretende esclarecer alguns pontos no que respeita às possíveis origens do ozono troposférico que existe no Nordeste Transmontano, nomeadamente:

- como se comportam – e quais os motivos deste comportamento – as concentrações de ozono na estação de qualidade do ar de Lamas de Olo;
- qual a influência do transporte a média e longa distância e dos padrões de trajectória à escala sinóptica nos níveis de concentração de ozono da região em estudo.

Serão abordados, no Capítulo 2, conceitos teóricos inerentes ao comportamento do ozono, alguns já sucintamente apresentados nesta introdução. Apresentar-se-ão, de uma forma simplificada, as reacções de produção e de consumo de ozono, os processos de remoção deste poluente da troposfera, e os processos de transporte mais relevantes que afectam o ozono e/ou os seus precursores. Serão identificados os principais efeitos decorrentes de exposições a elevadas concentrações de ozono, em especial na saúde humana. Por último, será apresentado o enquadramento legislativo em vigor na União Europeia e em Portugal, e algumas das estratégias de controlo da poluição fotoquímica.

No Capítulo 3 será analisada a série de concentrações de ozono registadas na estação de Lamas de Olo, tentando explicar a variabilidade anual e a variabilidade diária – tendo por base bibliografia consultada, e face ao que se verifica noutras estações de monitorização da qualidade do ar. Serão ainda sucintamente analisadas as principais variáveis responsáveis pelas desigualdades que se verificam na distribuição espacial das concentrações de ozono, dando destaque ao efeito da altitude.



No Capítulo 4 é investigada a influência do transporte a média e longa distância, e dos padrões de trajectória à escala sinóptica, nos níveis de concentração de ozono que se registam em Lamas de Olo, partindo da simulação do percurso descrito pelas massas de ar nas 96 horas anteriores à chegada ao Nordeste Transmontano.

As conclusões da presente dissertação apresentam-se no Capítulo 5.

No Capítulo 6, apresentam-se recomendações e outras considerações finais.

2. Ozono troposférico: aspectos teóricos introdutórios

2.1. Balanço do ozono troposférico

A distribuição espacial do ozono na troposfera apresenta muitas desigualdades, tanto à superfície, como em altitude. A distribuição espacial – e temporal – de ozono é controlada pelos mecanismos responsáveis pela sua produção e remoção, e ainda pelos processos dinâmicos de transporte de poluentes na atmosfera – neste caso, de ozono e dos seus precursores – que serão nesta secção analisados.

Na figura 2-1, apresentam-se as diversas fontes e sumidouros de ozono na troposfera, e suas respectivas contribuições. Note-se que esta é uma estimativa para o balanço global ao nível da troposfera, não reflectindo necessariamente a realidade de uma região específica, onde a contribuição de cada um dos processos apresentados pode variar (consoante as características do local em questão).

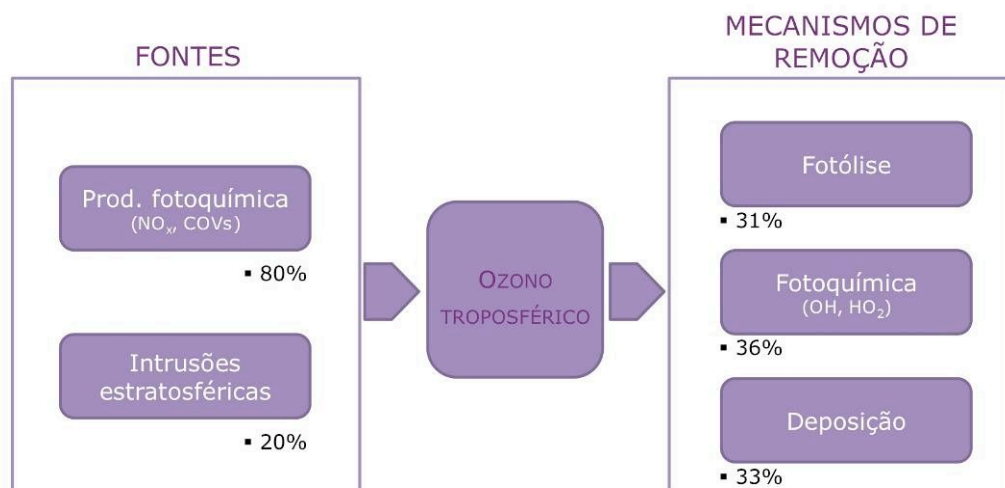


Figura 2-1 | Estimativa do balanço global para o ozono troposférico [adaptado de *Académie des Sciences*, 1993].

2.1.1. Mecanismos de produção e remoção

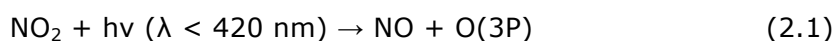
Na troposfera, o ozono (O₃) forma-se a partir de reacções fotoquímicas – promovidas em situações de temperatura elevada e radiação solar intensa – entre os seus precursores. São quatro os principais grupos de precursores: metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NO_x) e compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM). Na tabela 2-1, apresentam-se as principais fontes, tanto naturais como antropogénicas, destes compostos.



Tabela 2-1 | Fontes de emissão dos precursores de ozono.

| Precursor | Fontes biogénicas | Fontes antropogénicas |
|-----------------|---|---|
| NO _x | Incêndios florestais, descargas eléctricas atmosféricas, actividade microbológica no solo | Queima de combustíveis fósseis (veículos, produção de energia, processos industriais) |
| COVNM | Actividade biológica da vegetação | Refinarias, veículos, evaporação de combustíveis e de solventes |
| CH ₄ | Incêndios florestais, decomposição bacteriana da matéria orgânica em condições anaeróbias, processos de desgasificação de minas de carvão | Indústria petrolífera, distribuição de gás natural e queima de biomassa |
| CO | Combustão incompleta da matéria orgânica e combustíveis fósseis e oxidação do metano e dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera | |

O ozono na troposfera produz-se através da reacção de um átomo de oxigénio no estado fundamental (O(3P)), resultante da fotólise do NO₂, com uma molécula de oxigénio, na presença de uma molécula inerte capaz de estabilizar os produtos de reacção absorvendo o excesso de energia vibracional, M (M=O₂ ou N₂) – reacções (2.1) e (2.2). A contribuição de átomos livres provenientes da fotólise de O₂ tem pouco impacto na química da troposfera, dado a absorção de radiação UV de baixo comprimento de onda ocorrer preferencialmente ao nível das camadas mais altas da atmosfera, nomeadamente de estratosfera.



A molécula de NO resultante da fotólise do NO₂ reage rapidamente com o O₃, regenerando o NO₂, segundo a reacção (2.3).



Na ausência de outras espécies com potencialidade para interferir no ciclo, ocorreria um equilíbrio foto-estacionário entre NO, NO₂ e O₃, sem produção efectiva de O₃ (Figura 2-2 a).

A produção efectiva de O₃ ocorre quando outras espécies, com capacidade para reagir com o NO originando NO₂, estão presentes – ocorre conversão de NO a NO₂ sem consumo de O₃. Entre estas espécies, encontram-se os radicais peróxido (HO₂·, CH₃O₂·,



genericamente $RO_2\cdot$) – reacções (2.4) e (2.5) –, produtos intermédios da oxidação de CO, CH_4 e COVNM. Desta forma, verifica-se acumulação de ozono resultante de um processo complexo que envolve NO_x e compostos orgânicos voláteis (COV). Os mecanismos de oxidação dos COV são maioritariamente induzidos pelo radical $OH\cdot$ durante o dia, e pelo radical NO_3 durante a noite. O equilíbrio químico será tanto mais complexo quando maior for a quantidade de compostos envolvidos, daí que seja tão difícil modelar fenómenos de poluição fotoquímica numa atmosfera poluída.



Na figura 2-2 apresenta-se a representação esquemática simplificada das reacções NO_x - O_3 nas duas situações apresentadas, sem presença de COV e na presença de COV.

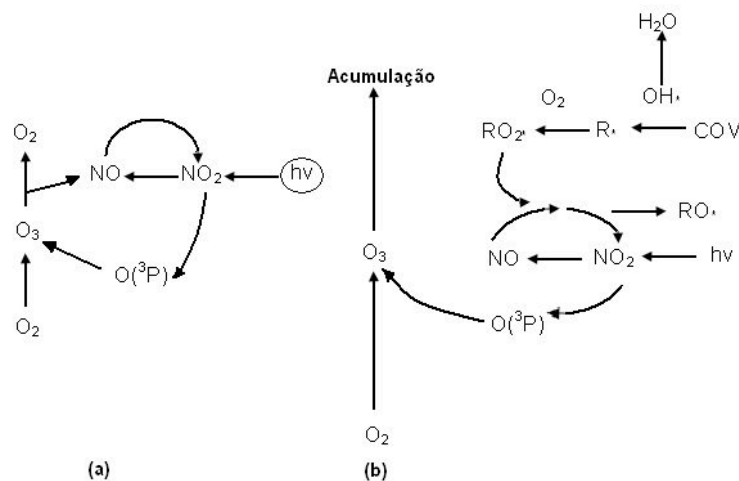


Figura 2-2 | Representação esquemática das reacções envolvendo a conversão de NO a NO_2 e formação de O_3 : a) ciclo fotoquímico básico NO - NO_2 - O_3 sem presença de COV; b) ciclo fotoquímico NO - NO_2 - O_3 na presença de COV [adaptado de *Evtuygina, 2004*].

De entre os COVNM – grupo que inclui hidrocarbonetos com excepção do metano (por exemplo, alcanos e alcenos), compostos orgânicos oxigenados (por exemplo, aldeídos e cetonas) e compostos orgânicos aromáticos (por exemplo, benzeno e tolueno) –, nem todos contribuem igualmente para a formação de ozono. *Derwent et al. (2007)* estimam um índice de potencial para a produção fotoquímica de ozono, associado a 178 compostos orgânicos, tendo em conta a sua reactividade com o radical $OH\cdot$. De um modo geral, o grupo dos aromáticos é o que apresenta maior potencial para a formação de ozono.

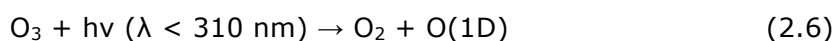


Os COVNM de origem biogénica contribuem também significativamente para a produção fotoquímica de ozono (Evtugina et al., 2006; Derwent et al., 2007). Os principais compostos orgânicos emitidos para a atmosfera a partir da actividade biológica da vegetação são isopreno e monoterpenos (α -pineno, β -pineno, 3-careno, limoneno, ...). Estes compostos são emitidos sobretudo por espécies florestais, quer folhosas quer resinosas; as espécies vegetais de menor porte emitem também vários COV, no entanto, atendendo à sua baixa densidade, contribuem com um peso menor.

Consoante a relação entre as concentrações dos compostos intervenientes no ciclo de ozono, serão privilegiadas as reacções de produção ou as reacções de consumo deste poluente. Esta característica, associada ao elevado número de compostos intervenientes, torna a análise e modelação de fenómenos de produção fotoquímica muito complexas. Vários modelos químicos recorrem a mecanismos fraccionais simplificados, agrupando os diversos compostos de acordo com a sua reactividade e características comuns, de forma a reduzir o número de espécies e reacções envolvidas no mecanismo, e descrevendo de forma consideravelmente mais sumária os processos químicos ocorrentes na atmosfera (Evtugina, 2004).

Uma das reacções de remoção de ozono da atmosfera é a (2.3). O consumo de ozono por reacção com NO tem especial importância durante o período nocturno, em regiões próximas de fontes poluentes – na presença de concentrações significativas de NO, este reage com O₃; na ausência de radiação solar, não ocorre a fotólise do NO₂ resultante, que poderia levar à reposição da molécula de O₃ consumida. A remoção efectiva de NO_x do sistema ocorre através da produção de HNO₃ e sua deposição por via húmida e/ou seca.

A fotólise do ozono, seguida de reacção com H₂O – reacções (2.6) e (2.7) – constitui não só um consumo de ozono imediato, como também um meio de produção de radicais OH·. Em atmosferas naturais pobres em NO_x, com níveis de concentração <0,02 µg.m⁻³ (Barros, 1999), estes radicais desempenham um papel fundamental no ciclo oxidativo do CO e do CH₄, com consumo efectivo de ozono – daí que os radicais OH· sejam considerados os principais agentes de destruição de ozono na troposfera livre.





Outras reacções há que, apesar de não envolverem directamente o ozono, são mecanismos importantes que podem levar à diminuição dos seus níveis na baixa troposfera. Por exemplo, reacções envolvendo radicais peróxilo, irão causar uma diminuição na disponibilidade destas espécies, limitando a conversão de NO em NO₂, e desta forma influenciando as concentrações de ozono.

Além dos processos envolvendo reacções químicas, e relembrando a figura 2-1 onde se apresentavam as fontes e os processos de remoção de ozono na troposfera, a deposição constitui um sumidouro relevante de ozono. Na verdade, a deposição seca representa o mecanismo mais importante de remoção do poluente na camada limite da atmosfera. O ozono pode ser depositado numa variedade enorme de superfícies, como solos a descoberto, superfícies aquáticas, estruturas construídas pelo Homem, mas são as superfícies vegetais que constituem os principais receptores deste poluente – ou através de absorção pelos estomas ou através de reacção química na superfície foliar da vegetação (Feliciano, 2001).

Feliciano (2001) estudou o processo de deposição seca em Portugal, tendo encontrado uma relação coerente entre a deposição de ozono e as condições ambientais. Demonstrou que este mecanismo se correlaciona com a actividade fisiológica das plantas, quer ao longo do dia, quer ao longo do ciclo de crescimento anual – a deposição de O₃ parece estar fortemente correlacionada com o comportamento de abertura e fecho dos estomas da vegetação. No que respeita à variação diária, além da influência da actividade fisiológica das plantas, também os níveis mais elevados de ozono que se verificam habitualmente durante o período diurno contribuem para que os mecanismos de deposição sejam mais intensos durante o dia; a mesma contribuição positiva se atribui ao facto de as resistências que se opõem ao transporte do poluente na atmosfera e sua remoção ao nível da superfície apresentarem valores manifestamente inferiores durante o período diurno.

Para maior detalhe sobre as reacções químicas responsáveis pela produção e remoção de ozono, e dos mecanismos de oxidação dos COV, sugere-se a consulta de *Barros*, 1999, *Evtuygina*, 2004 e *Seinfeld and Pandis*, 1998. Sugere-se a consulta de *Feliciano*, 2001, para maior detalhe sobre o mecanismo de deposição seca.



2.1.2. Processos de dispersão e transporte

Para avaliar a distribuição do ozono e dos seus precursores na atmosfera, importa considerar, além dos processos de formação e remoção, os processos de dispersão e transporte que afectam esses compostos. O tempo de vida do ozono e dos seus precursores na troposfera é suficiente para que possam ser transportados centenas a milhares de quilómetros. As escalas a que este transporte ocorre delimitam a qualidade do ar em diversas regiões do planeta.

De acordo com *Barros, 1999*, consoante o tempo de vida das espécies químicas e dos reservatórios considerados, verificam-se três escalas de transporte directamente relacionadas com a poluição fotoquímica: i) produção rápida de ozono a partir de precursores reactivos e distribuição à mesoscala e seguidamente à escala regional; ii) produção progressiva de ozono ao longo de um processo de transporte da escala regional à escala global; iii) transporte dos precursores e formação lenta de ozono à escala global.

Note-se que as referidas escalas de transporte são responsáveis, sobretudo, pelo transporte horizontal de ozono. Importa também considerar o transporte vertical, dado que este processo tem um papel importante, influenciando as concentrações de ozono que se verificam nos níveis mais baixos da atmosfera – importa considerar os processos de transporte dentro da própria troposfera, nomeadamente transporte de ozono produzido na camada limite para a troposfera livre, e as trocas entre a estratosfera e troposfera. É este o mecanismo que se irá analisar de seguida.

2.1.2.1. Mecanismos de troca entre a estratosfera e a troposfera

O transporte entre a estratosfera e a troposfera constitui um ponto chave em algumas das principais áreas da química da atmosfera. A depleção da camada de ozono, por exemplo, está relacionada com espécies de origem antropogénica que são libertadas junto ao solo e que, devido à sua baixa reactividade na troposfera, podem ser transportadas até à estratosfera. No sentido inverso, são introduzidas na troposfera massas de ar provenientes da estratosfera, que podem influenciar significativamente a composição química da troposfera livre e mesmo da camada limite; há evidências (*Davies e Schuepbach, 1994; Kunz e Speth, 1997; Stohl et al., 2000; Bonasoni et al., 2000; Carvalho, 2006*) de que os níveis de ozono na troposfera são influenciados pelo fenómeno das intrusões na troposfera de massas de ar provenientes da estratosfera.



Para além de níveis de concentração elevados de ozono, as massas de ar estratosféricas são caracterizadas por índices de humidade baixa e níveis de concentração elevados de Berílio nos isótopos 7 e 10 (este é um gás gerado por raios cósmicos entre os 15 e 25 km de altitude) (Davies e Schuepbach, 1994). A vortacidade potencial, sendo uma medida que depende da estabilidade da camada atmosférica e apresentando portanto valores típicos distintos nas duas camadas de ar, é também uma característica importante na detecção de massas de ar estratosféricas à superfície. Os seus valores típicos são, na troposfera, inferiores a 1,5 PVU (unidade de vortacidade potencial), enquanto que na estratosfera ultrapassam as 2 unidades (Soares e Têso, 2000).

As trocas entre a estratosfera e a troposfera dão-se essencialmente nas latitudes médias, na fronteira entre as massas de ar frio polares e as massas de ar quente equatoriais, através de descontinuidades da tropopausa. A massa de ar estratosférico penetra inicialmente na troposfera numa região depressionária em altitude, que está normalmente associada à corrente de jacto (Johnson e Viezee, 1981). *Holton* (1995) apresenta o fenómeno das trocas entre a estratosfera e a troposfera numa perspectiva global, inserido no sistema de circulação geral da atmosfera. *Davies e Schuepbach* (1994) mostram as trocas como resultado de mistura convectiva em depressões em altitude de grande dimensão, estando portanto associadas às perturbações ciclónicas e anticiclónicas de larga escala.

Soares e Têso (2000) analisam uma situação sinóptica de ciclogénese, e relacionam as perturbações que se fazem sentir na pressão à superfície com anomalias de vortacidade potencial nos níveis altos da troposfera, associadas a afundamento da tropopausa. No entanto, *Carvalho* (2006) analisou diversos episódios de ozono ocorridos em Portugal e Espanha, que indiciavam contribuição de massa de ar estratosférica, concluindo que esses episódios não apresentavam qualquer padrão discriminatório em termos de campos de pressão em superfície; contudo, ao analisar cartas de altura de geopotencial aos 500 hPa, observavam-se situações de vale nos episódios com enriquecimento de ar estratosférico, e situações de crista quando os episódios eram de origem fotoquímica.

Para uma melhor visualização do mecanismo descrito nesta secção, apresenta-se na figura 2-3 a representação de um exemplo de descontinuidade da tropopausa, registado durante a missão *HIAPER*, parte integrante do projecto *START-05*

(*Stratosphere-Troposphere Analyses of Regional Transport*). Neste estudo, usaram-se dados conseguidos através do Gulfstream V, um avião equipado com unidades de pesquisa e investigação. Na figura, correspondente a uma situação do dia 01 de Dezembro de 2005, apresenta-se a laranja a superfície caracterizada por uma vorticidade potencial de 2 PVU, sendo possível identificar a estrutura espacial do evento de dobra da tropopausa.

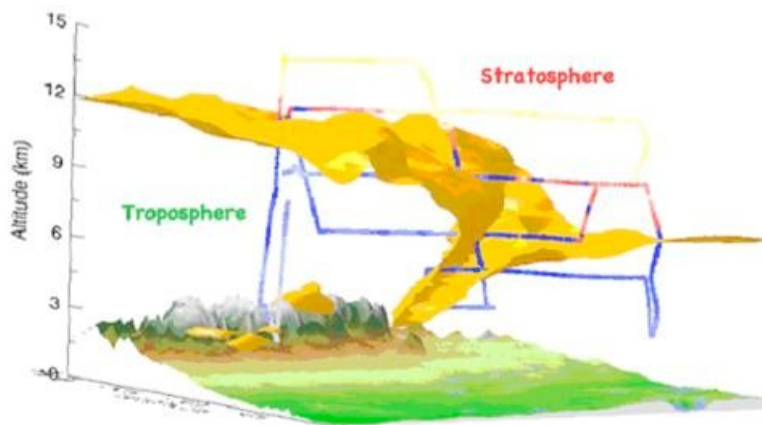


Figura 2-3 | Evento de dobra da tropopausa, determinado durante a missão HIAPER [fonte: <http://utls.tiimes.ucar.edu/science/start05.html>].

2.1.2.2. Sistemas de altas e baixas pressões

Numa escala da ordem das centenas aos milhares de quilómetros, as circulações atmosféricas (e o estado do tempo) são dominadas pelo posicionamento dos sistemas de altas e baixas pressões. De uma forma genérica, as massas de ar tendem a deslocar-se dos locais onde a pressão é mais elevada (centro de alta pressão ou anticlone), para locais de pressão mais baixa (centro de baixa pressão ou ciclone).

Os anticlones caracterizam-se por movimentos de subsidência de massas de ar (por ser um centro de altas pressões, o ar é divergente à superfície, originando subsidência em altitude). Associados aos sistemas de altas pressões, verificam-se usualmente condições de tempo caracterizadas por grande estabilidade atmosférica, com pouca mistura vertical, contribuindo para a acumulação de precursores na camada limite; habitualmente, estes sistemas originam condições de céu limpo e temperaturas amenas a elevadas. Todos estes factores são favoráveis à produção fotoquímica de O_3 , daí que os maiores episódios de ozono, numa escala regional, se registem na presença de sistemas de altas pressões (Seinfeld and Pandis, 1998).



Por sua vez, os centros de baixas pressões caracterizam-se por convergência à superfície e movimentos ascendentes em altitude; verificam-se condições de instabilidade e de grande turbulência, favorecendo a dispersão dos poluentes.

2.1.2.3. Brisas

A formação de circulações de mesoscala é um mecanismo importante para a análise de situações de poluição atmosférica, uma vez que pode promover fenómenos de transporte a escalas da ordem da dezena ou centena de quilómetros, que se sobrepõem à circulação geral, estando frequentemente associado a fenómenos de recirculação.

Entre as circulações de mesoscala, contam-se as brisas costeiras e as brisas terrestres, as brisas de montanha e as brisas de vale. Estas últimas (montanha / vale) poderão ter um papel importante para o caso em estudo, uma vez que se trata de uma região com características montanhosas. Este tipo de brisa acontece porque o ar adjacente às encostas mais inclinadas e aos vales mais estreitos é mais intensamente aquecido pelo Sol do que as grandes massas de ar adjacentes às vastas superfícies dos vales ou aos picos, conduzindo a um movimento ascendente de ar durante o dia. Durante a noite, as encostas das montanhas arrefecem, levando a que o ar frio, mais denso, desça a montanha. Apesar de descrito de forma simplista, na prática as circulações de montanha e vale são complexas, associadas à própria complexidade da região montanhosa e orientação da montanha. No entanto, apresentou-se o esquema básico, que pode conduzir a fenómenos de recirculação importantes, como se observa na figura 2-4.

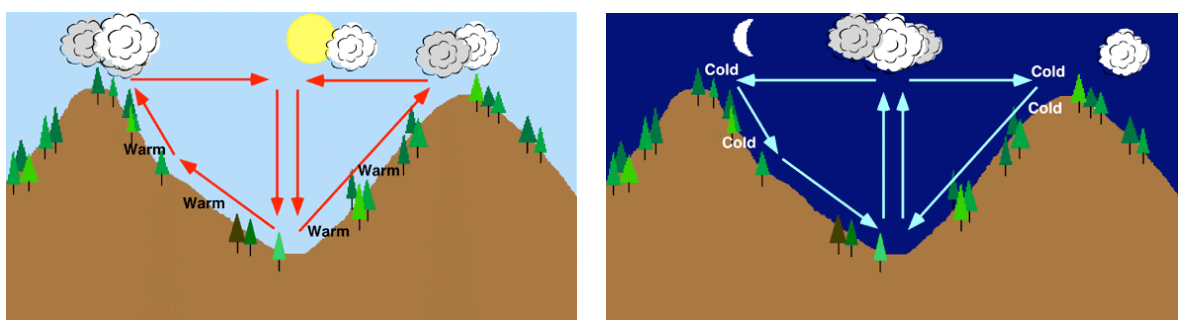


Figura 2-4 | Representação esquemática das brisas de vale (à esquerda) e das brisas de montanha (à direita) [fonte: <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/7o.html>].



2.2. Efeitos do ozono troposférico

O ozono é um composto altamente reactivo, com características oxidantes. Estas propriedades fazem dele um composto adequado ao uso como agente desinfectante, por exemplo no tratamento de água para abastecimento público ou na desinfecção de águas residuais. No entanto, quando presente num reservatório onde os seus níveis não são totalmente controláveis, como a troposfera, pode atingir elevadas concentrações e ser responsável por uma série de efeitos indesejáveis, tanto ao nível da saúde humana, como ao nível da vegetação, dos materiais, e dos ecossistemas. Logicamente, os efeitos podem ser mais ou menos graves, consoante a concentração de ozono no ar ambiente e o tempo de exposição associado.

Tipicamente, um indivíduo adulto inala entre 10 a 20 m³ de ar por dia, podendo este valor aumentar consideravelmente quando se está sob esforço físico (um indivíduo a correr pode inalar cerca de 3 m³ de ar por hora) (Barros, 1999). Devido à fraca solubilidade do ozono em água, as vias respiratórias superiores não conseguem removê-lo da corrente de ar inspirada de forma eficaz – ao contrário do que acontece com outros poluentes, como SO₂ ou Cl₂, que são solúveis em água e que mais dificilmente atingem os pulmões (URL 1). Assim, a grande parte do ozono presente no ar inspirado atinge as vias respiratórias inferiores, podendo interagir negativamente com os órgãos aí compreendidos.

As células que compõem o revestimento epitelial das estruturas pulmonares são o alvo principal das moléculas de ozono inaladas (URL 1). A interacção do poluente com os órgãos internos traduz-se sobretudo em danos provocados nas referidas células e em determinadas enzimas. São vários os efeitos daí decorrentes, traduzindo-se ao nível macroscópico e exterior em sintomas como tosse, dores peitorais, falta de ar e dificuldades em “inspirar fundo” (dispneia), e agravamento de crises nos indivíduos asmáticos. Internamente, pode ocorrer inflamação do tecido pulmonar e diminuição nas capacidades do sistema imunitário, tornando as pessoas mais vulneráveis a doenças do foro respiratório, incluindo bronquite e pneumonia.

Crê-se que os sintomas associados a curtos períodos de exposição (inferiores a 8 horas) a elevadas concentrações de ozono são reversíveis, desaparecendo habitualmente após alguns dias. Os mecanismos por detrás desta teoria são interacções directas ou indirectas entre as moléculas de ozono e receptores nervosos, que desencadeiam determinadas respostas ao nível do sistema nervoso central. Este



mecanismo pode ser considerado uma protecção natural do organismo humano à penetração do ozono no sistema respiratório – por exemplo, ao dificultar ou mesmo impedir a inalação de grandes quantidades de ar. As alterações na função pulmonar e os sintomas respiratórios sucintamente descritos são responsáveis pela evidência de que exposições de curta duração a elevados níveis de ozono diminuem a capacidade física dos indivíduos (URL 1).

Um dos pontos fundamentais à avaliação dos efeitos do ozono na saúde humana, diz respeito às repercussões associadas a exposições de carácter recorrente. Há evidências de que os efeitos induzidos pelo sistema nervoso central são atenuados, isto é, nos indivíduos sistematicamente sujeitos a níveis elevados de ozono, sintomas como falta de ar e dispneia manifestam-se com menor intensidade. Isto pode significar, por um lado, a aquisição natural de alguma imunidade face ao poluente, por outro lado, uma perda de eficácia dos mecanismos de defesa do organismo humano, levando a um aumento da quantidade de ozono que penetra nas vias respiratórias inferiores, danificando-as. Estudos indicam que, ao contrário dos efeitos de alteração da função pulmonar induzidos neurologicamente, outras consequências continuam a ocorrer – tal como danos nas vias respiratórias e respectiva inflamação.

Entre os grupos de risco, isto é, aqueles que estão mais sujeitos a sentir os efeitos até aqui descritos, estão: i) as crianças, uma vez que inalam maior quantidade de ar por unidade de massa corporal quando comparadas com os adultos; além disso, o seu sistema respiratório não se encontra ainda completamente desenvolvido; ii) os indivíduos asmáticos; iii) os indivíduos, mesmo sendo saudáveis, que passam grande parte do seu tempo em actividades fisicamente intensas ao ar livre.

Na tabela 2-2 indicam-se os conselhos dados pelo Instituto do Ambiente à população portuguesa em termos dos cuidados a ter com a sua saúde, em função das concentrações horárias de ozono. Na prática, estes conselhos estão associados ao Índice de Qualidade do Ar (IQA), que reflecte a pior situação possível entre as concentrações de ozono e de partículas, sendo que a concentração de ozono usada no calculo do IQA é a máxima média horária verificada num dia.



Tabela 2-2 | Cuidados de saúde aconselhados à população, consoante as concentrações de ozono no ar ambiente [adaptado de: http://www2.dao.ua.pt/gemac/previsao_qar].

| Concentração horária de ozono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | Conselhos de saúde |
|---|---|
| 0-59,4 | Nenhuns. |
| 59,5-119,4 | Nenhuns. |
| 119,5-179,4 | As pessoas muito sensíveis, nomeadamente crianças e idosos com doenças respiratórias devem limitar as actividades ao ar livre. As pessoas sensíveis devem evitar actividades físicas intensas ao ar livre. Os doentes do foro respiratório e cardiovascular devem ainda respeitar escrupulosamente os tratamentos médicos em curso ou recorrer a cuidados médicos extra, em caso de agravamento de sintomas. A população em geral deve evitar a exposição a outros factores de risco, tais como o fumo do tabaco e a exposição a produtos irritantes contendo solventes na sua composição. |
| 179,5-239,4 | |
| >239,5 | Todos os adultos devem evitar esforços físicos ao ar livre. Os grupos sensíveis deverão permanecer em casa com as janelas fechadas e utilizando de preferência sistemas apropriados de circulação/refrigeração do ar. |

Os efeitos do ozono troposférico não se restringem a repercussões ao nível da saúde humana. Este poluente e os produtos resultantes da sua oxidação podem passar para o interior das plantas, através dos estomas, durante o processo de respiração. Como resultado, pode ocorrer necrose das folhas, diminuindo o rendimento da fotossíntese e, conseqüentemente, das culturas. As plantas sujeitas a exposições crónicas desenvolvem manchas castanhas que posteriormente amarelecem nas superfícies superiores das suas folhas, efeito visível na figura 2-5. Numa situação extrema, a perda de culturas agrícolas pode ter conseqüências económicas importantes.

Para além dos efeitos directos sobre a vegetação, o ozono pode afectar a estrutura de uma determinada comunidade com impacto significativo ao nível da sua biodiversidade (Barros, 1999).

Ao nível dos materiais, o ozono troposférico interage com uma série de compostos, nomeadamente plásticos, borrachas, fibras têxteis e material fotográfico. Está normalmente associado a uma diminuição da elasticidade de borrachas, corrosão de metais e redução da resistência de tecidos e plásticos.



Figura 2-5 | Planta sujeita a elevadas concentrações de ozono [fonte: DGA, 1999].

A maioria das repercussões negativas apresentadas até este ponto são devidas ao facto de o ozono ser um poderoso oxidante. Outra característica desta espécie química que lhe confere repercussões negativas, é o facto de absorver radiação na banda dos infravermelhos, podendo reflectir parte da radiação telúrica novamente para a Terra – o ozono é, portanto, um gás de estufa.

De acordo com o relatório do Painel Intergovernamental para as Alterações Climáticas (IPCC) (Solomon et al., 2007), ao ozono troposférico é atribuído o terceiro maior forçamento radiativo positivo, imediatamente a seguir aos gases de estufa de longa vida. O cálculo do forçamento radiativo fornece uma medida da influência que um dado parâmetro tem na alteração do balanço energético do sistema Terra - atmosfera; é, portanto, uma medida da importância de um dado parâmetro como potencial agente no fenómeno das alterações climáticas.

2.3. Enquadramento legal

Desde o início dos anos 80, a questão da qualidade do ar ambiente tem sido alvo de uma preocupação prioritária por parte da UE. Nos últimos anos, a Directiva Quadro da Qualidade do Ar (Directiva n.º 96/62/EC) e as quatro “Directivas-Filhas” (Directivas n.ºs 1999/30/EC, 2000/69/EC, 2002/3/EC e 2004/107/CE), foram os documentos legais de referência no que respeita à definição dos objectivos da política de gestão da qualidade do ar ambiente na UE, e à fixação de valores normativos para os principais poluentes, respectivamente.

Recentemente, foi adoptada uma nova Directiva da Qualidade do Ar – a Directiva 2008/50/EC – fundindo a Directiva Quadro, as três primeiras “Directivas-Filhas”, e uma decisão do Conselho. No que respeita ao poluente ozono, este novo diploma legal



mantém inalteradas as normas de qualidade do ar definidas na Directiva 2002/3/CE, a terceira "Directiva-Filha".

Em Portugal, o quadro legislativo nesta matéria resulta da transposição das Directivas publicadas pela UE, salvaguardando-se o facto de a nova Directiva não ter ainda o seu equivalente legal em termos de direito interno. Assim, o Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho, resulta da transposição para a ordem jurídica interna da Directiva Quadro, e define as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar em Portugal. O Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de Dezembro (resultante da transposição da terceira "Directiva-Filha"), estabelece para o ozono no ar ambiente os objectivos a longo prazo, valores alvo, limiar de alerta e limiar de informação – indicadores definidos na tabela 2-3 –, e define ainda os métodos e critérios para a avaliação das concentrações de ozono e suas substâncias precursoras no ar ambiente e para a informação ao público.

Tabela 2-3 | Definições de valor-alvo, objectivo a longo prazo, limiar de informação e limiar de alerta, de acordo com o Decreto-Lei n.º 320/2003.

| Indicador | Definição |
|-------------------------|--|
| Valor-alvo | Nível fixado com o objectivo, 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. |
| Objectivo a longo prazo | Concentração no ar ambiente de ozono abaixo da qual, de acordo com os conhecimentos científicos actuais, é improvável a ocorrência de efeitos nocivos directos na saúde humana e/ou ambiente em geral. Este objectivo deve ser atingido a longo prazo, salvo quando tal não seja exequível através de medidas proporcionadas, com o intuito de proteger de forma eficaz a saúde humana e o ambiente. |
| 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 actualizada. |
| 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 os Estados-Membros devem tomar medidas imediatas. |

Nas tabelas seguintes, 2-4 a 2-6, apresentam-se os valores normativos definidos para cada um destes níveis de concentração de ozono, de acordo com a legislação nacional. O conceito de AOT40 (*Accumulated exposure above a threshold concentration of 40 ppb*), introduzido pela UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*), veio dar resposta à necessidade de estabelecimento de níveis críticos de exposição ao ozono, para protecção da vegetação. Este é um índice cumulativo, que integra no



tempo a exposição ao ozono; atribui um peso zero a todas as concentrações abaixo do nível de referência ($80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), sendo o valor do índice dado pelo somatório dos diferenciais das concentrações horárias acima do nível de referência.

Tabela 2-4 | Valores-alvo normativos.

| Valor-alvo | Período de referência | Valor normativo ¹⁾ |
|--------------------------------|--|---|
| para protecção da saúde humana | Valor máximo das médias octo-horárias do dia ²⁾ | $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (valor a não exceder mais de 25 dias, em média, por ano civil, num período de 3 anos) |
| para protecção da vegetação | Maio a Julho | $\text{AOT40}=18000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ (em média, num período de 5 anos; calculada com base nos valores horários) |

¹⁾ O cumprimento dos valores-alvo será avaliado a partir de 01-01-2010.

²⁾ A concentração média máxima diária por período de 8 horas é seleccionada com base nas médias obtidas por períodos de 8 horas, calculadas a partir dos dados horários e actualizadas de hora a hora. Cada média por período de 8 horas calculada desta forma é atribuída ao dia em que termina; desta forma, o primeiro período de cálculo de um dia tem início às 17:00 horas do dia anterior e termina à 01:00 hora do dia em causa; o último período de cálculo de um dia tem início às 16:00 horas e termina às 24:00 horas do mesmo dia.

Tabela 2-5 | Objectivos a longo prazo normativos.

| Objectivo a longo prazo | Período de referência | Valor normativo ³⁾ |
|--------------------------------|---|---|
| para protecção da saúde humana | Valor máximo das médias octo-horárias do dia, por ano civil | $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| para protecção da vegetação | Maio a Julho | $\text{AOT40}=6000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ (calculada com base nos valores horários) |

³⁾ A data limite para a consecução dos objectivos a longo prazo não se encontra fixada.

Tabela 2-6 | Valores normativos para os limiares de informação e de alerta.

| Limiares | Período de referência | Valor normativo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) |
|---------------|-----------------------|---|
| de informação | Médias horárias | 180 |
| de alerta | Médias horárias | 240 |

De acordo com a legislação em vigor, os Estados-Membros são obrigados a comunicar à Comissão Europeia situações de episódios de poluição atmosférica. Nas situações de ultrapassagem sistemática dos valores limite por causas não naturais, os países são obrigados à elaboração de planos e programas, a fim de reduzir o risco de ultrapassagem e limitar a duração destes episódios.



O Decreto-Lei n.º 320/2003 apresenta no artigo 9º a poluição transfronteiriça como uma possibilidade plausível das situações de excedências do valor limite. Informa que, sempre que as emissões de substâncias precursoras provenientes de outros Estados da UE afectem a zona onde se detectaram excedências, as entidades portuguesas competentes devem cooperar com esses Estados na elaboração de planos e programas conjuntos. Esta situação revela que é necessária a responsabilização dos Estados da UE nos impactes causados na qualidade do ar de países contíguos.

No que concerne às estratégias legais de controlo da poluição fotoquímica em curso na UE, passam sobretudo pela redução da emissão de compostos precursores, tendo por base o Programa CAFE (*Clean Air for Europe*), que constitui uma estratégia integrada e de longo termo para protecção contra os efeitos da poluição atmosférica na saúde e no ambiente, e a Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça de Longa Distância, UNECE/CLRTAP.

No âmbito da Convenção referida, foram assinados os protocolos de Sofia (em 1988) e de Geneve (em 1991), entre outros. O primeiro dizia respeito a uma redução das emissões de NO_x , o segundo a uma redução das emissões de COV; Portugal não ratificou nenhum destes protocolos. Mais tarde, em 1999, foi assinado o Protocolo de Gotemburgo, estabelecendo tectos de emissão para 2010 e para os gases acidificantes, com vista a reduzir a acidificação, eutrofização e ozono ao nível do solo. Estabelece também medidas para controlar as emissões de NH_3 de fontes agrícolas, valores-limite para emissões de enxofre, NO_x e COVNM em fontes estacionárias e novas fontes móveis, especificações para combustíveis e respectivos prazos para seu cumprimento. Portugal ratificou este protocolo em 2005.



3. Análise do comportamento das concentrações de ozono

Neste capítulo será analisada a série das concentrações de ozono registadas na estação de Lamas de Olo, entre Fevereiro de 2004 (início de actividade da estação) e Dezembro de 2007 (últimos dados validados disponíveis). Serão apresentados, a partir de uma análise bibliográfica de estudos semelhantes, pressupostos que ajudem na compreensão da dinâmica das concentrações de ozono aí verificadas. Esta etapa constitui uma primeira aproximação ao caso de estudo, visando a identificação de processos determinantes nos níveis de ozono registados em Lamas de Olo.

3.1. Variabilidade anual

A análise de séries temporais de concentrações de ozono evidencia ciclos anuais de concentrações pronunciados, que podem ter diferentes padrões consoante a latitude e a altitude das estações a que são observadas (Monks, 2000). Além da localização geográfica, factores como a proximidade a grandes fontes de precursores de ozono e factores meteorológicos influenciam a variabilidade anual dos níveis deste poluente (Logan, 1985).

Através da avaliação, nas últimas décadas, de diversas séries longas de concentração de ozono à superfície, foi possível identificar padrões característicos de ciclos anuais de ozono (Monks, 2000; Vingarzan e Taylor, 2003): atmosferas remotas continentais do Hemisfério Norte apresentam geralmente um máximo na Primavera, associado a condições de fundo; em zonas urbanas ou industrializadas, o máximo das concentrações de ozono acontece no Verão, associado a processos de produção fotoquímica. Neste último perfil, o máximo das concentrações de ozono não se apresenta em forma de pico perfeitamente identificado, existindo uma janela temporal alargada com concentrações elevadas (Carvalho, 2006). Um outro tipo de perfil anual de ozono, típico de camada limite marinha remota, pobre em NO_x , apresenta máximos de ozono no Inverno (Monks, 2000).

Na figura 3-1 estão representadas as médias mensais das concentrações de ozono registadas em Lamas de Olo, entre 2004 e 2007 – as barras correspondem a dados referentes a cada ano em particular, a linha contínua representa as médias dos meses dos quatro anos no seu conjunto.

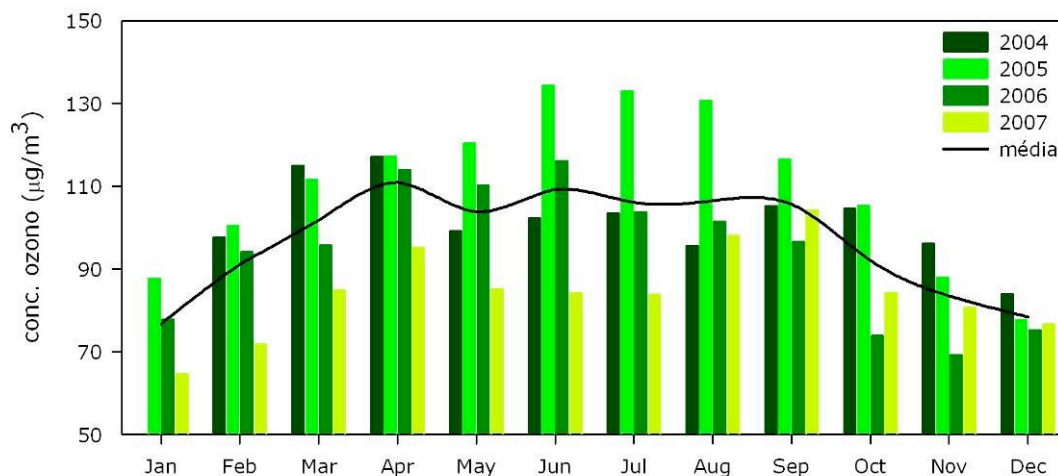


Figura 3-1 | Ciclo anual de ozono em Lamas de Olo – registado nos anos 2004, 2005, 2006 e 2007 (barras), e no período 2004-2007 no seu todo (linha contínua).

O ano de 2004 registou as concentrações médias máximas durante a Primavera, nos meses de Março e Abril. 2005 apresenta um perfil distinto de todos os outros anos, exibindo concentrações médias máximas entre Junho e Agosto. Em 2006, as médias máximas registaram-se entre Abril e Junho. Por fim, o ano de 2007 apresenta níveis de concentração mais reduzidos que os precedentes, e registou dois picos nas concentrações médias mensais – o primeiro em Abril e o segundo nos meses de Agosto e Setembro. No geral, denota-se a ocorrência de um máximo das concentrações médias mensais durante a Primavera, no mês de Abril. Durante o Verão, as concentrações médias são também elevadas, podendo ou não verificar-se picos das concentrações médias durante este período.

O ano de 2005 é o que apresenta, no geral, as concentrações de ozono mais elevadas – lembre-se que, neste ano, foi a estação de Lamas de Olo a que registou a concentração de ozono mais elevada em toda a Europa, $361 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (EEA, 2006). É, como já se disse, o único ano que apresenta máximos das concentrações médias mensais no período de Verão (entre Junho e Agosto).

É usualmente aceite que os máximos verificados no Verão estão relacionados com fenómenos de produção fotoquímica – o ozono forma-se através de reacções que envolvem COV e NO_x , na presença de radiação solar. É normalmente no Verão que se registam temperaturas mais elevadas e que a radiação solar é mais intensa. As situações caracterizadas por temperaturas altas e por elevada radiação solar favorecem o aumento das concentrações de ozono, uma vez que (EEA, 2003): i) a



emissão de COV – particularmente as perdas por evaporação e as emissões biogénicas – aumenta com o aumento da temperatura; ii) maior insolação resulta num aumento da velocidade com que ocorrem os processos fotoquímicos; iii) temperatura elevada resulta no aumento da velocidade das reacções que conduzem à formação de ozono.

Não há, no entanto, consenso, no que respeita aos mecanismos que levam à ocorrência de máximos anuais das médias de ozono na Primavera. *Monks* (2000) analisa esta questão, identificando, a partir de uma revisão bibliográfica, os principais fenómenos que parecem estar na origem desta evidência – os processos de transporte entre a estratosfera e a troposfera e a produção fotoquímica, assim como os mecanismos vários que levam à acumulação de ozono e/ou dos seus precursores.

O máximo das concentrações médias de ozono na Primavera é um fenómeno que se verifica no Hemisfério Norte, em locais sujeitos à influência de condições remotas ou de fundo (Simmonds et al., 1997; Monks, 2000; Vingarzan, 2004). Numa primeira análise quase intuitiva, este comportamento é difícil de explicar, uma vez que o máximo das concentrações médias não ocorre nem no período de maior exposição solar, quando a produção fotoquímica será máxima, nem no período de menor exposição solar, quando o tempo de vida dos compostos produzidos fotoquimicamente será máximo (Monks, 2000).

Os primeiros estudos sobre o tema associaram os máximos na Primavera a episódios de intrusões estratosféricas (Oltmans, 1981; Levy et al., 1985; Logan, 1985), e durante os anos seguintes essa razão foi aceite como válida. Contudo, estudos mais recentes apontam para que não haja predominância de ocorrência na Primavera dos diferentes mecanismos que levam a trocas entre a estratosfera e a troposfera (Monks, 2000), ou para que, mesmo sendo as intrusões estratosféricas a principal fonte de ozono na troposfera nas altas latitudes do Hemisfério Norte durante a Primavera, não sejam a causa do máximo que se verifica nesta época do ano (Vingarzan, 2004). Este é provavelmente um dos pontos mais controversos na análise de padrões e tendências de concentração de ozono.

Wang et al. (1998) defendem que a produção fotoquímica é o factor com maior peso na ocorrência do máximo na Primavera – em regiões remotas, as concentrações de ozono são sobretudo resultado de transporte de ozono produzido noutros locais da troposfera, uma vez que a produção local é reduzida; ao juntar a este factor o facto de



o tempo de vida do ozono ser maior durante o Inverno / Primavera, encontra-se uma possível justificação este máximo.

Outra razão plausível, apresentada por *Dibb et al.* (2003), é a de que este máximo seja resultado da acumulação de precursores (NO_x e hidrocarbonetos) durante o Inverno, que reagem entre si na Primavera, quando ocorre um aumento significativo da radiação solar incidente, levando à produção fotoquímica de ozono em quantidades muito significativas. Este argumento é apoiado pela existência de outros compostos atmosféricos (PAN, NO_x), cujas fontes são exclusivamente troposféricas, e que registam um máximo análogo na Primavera, no Hemisfério Norte (Sirois and Bottenheim, 1995; Vingarzan, 2004).

Para avaliar a amplitude de concentrações de ozono associada a cada mês em particular, representaram-se as médias horárias para os meses dos anos de 2004 a 2007, sob a forma de caixas de bigodes (figuras 3-2 a 3-5). Nas caixas de bigodes estão identificados os percentis de ordem 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 0,90, assim como os *outliers*; a ponteadado está representada a média das concentrações.

Nas figuras 3-6 a 3-9 apresentam-se gráficos análogos, mas representando as médias horárias de NO_x , e identificando os percentis de ordem 0,05 e 0,95, quando os referentes ao O_3 identificavam os *outliers*. A análise do parâmetro NO_x tem como objectivo avaliar a presença em Lamas de Olo de massas de ar contaminadas com poluentes precursores; o parâmetro CO seria também um bom indicador, no entanto os seus níveis não são medidos na estação de Lamas de Olo.

Verifica-se que no período de Verão a amplitude dos valores de concentração de O_3 registados é muito maior que durante o Inverno. É no Verão que se registam as concentrações horárias mais elevadas e, muitas vezes, também as concentrações mínimas; este facto pode resultar da acção da temperatura na eficácia dos processos de remoção de ozono. Em situações com elevadas temperaturas, aumenta a reactividade entre as diferentes espécies presentes na atmosfera, o que pode levar tanto ao benefício dos processos de produção de ozono como, em determinadas situações (nomeadamente durante o período nocturno), aos de consumo; além disso, elevadas temperaturas levam a um aumento da velocidade de deposição dos poluentes.

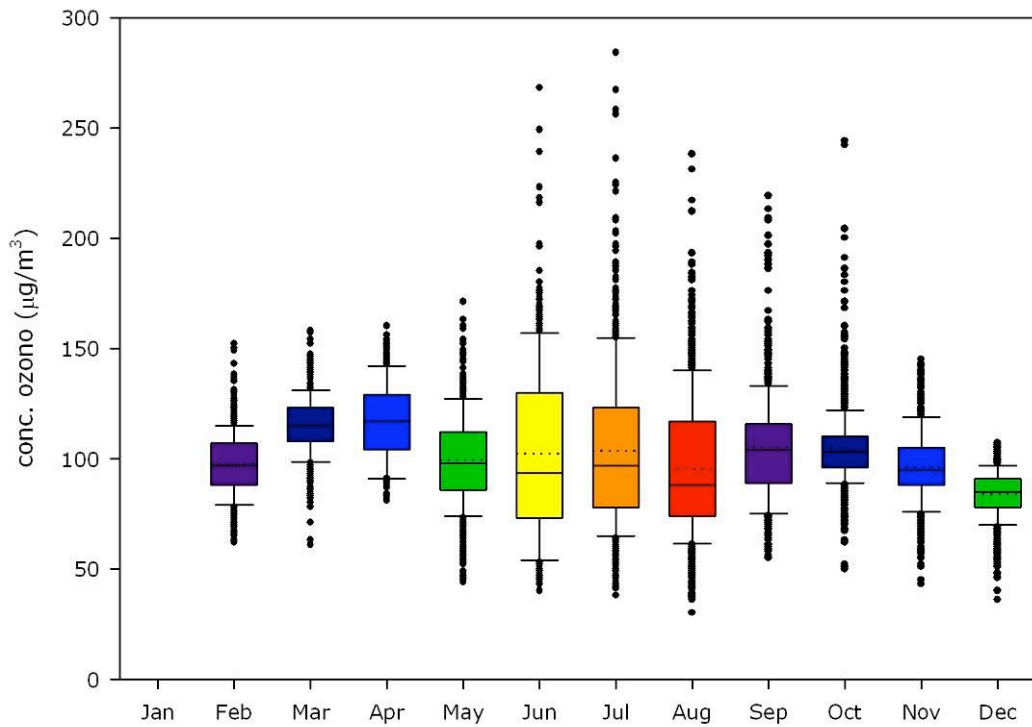


Figura 3-2 | Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2004.

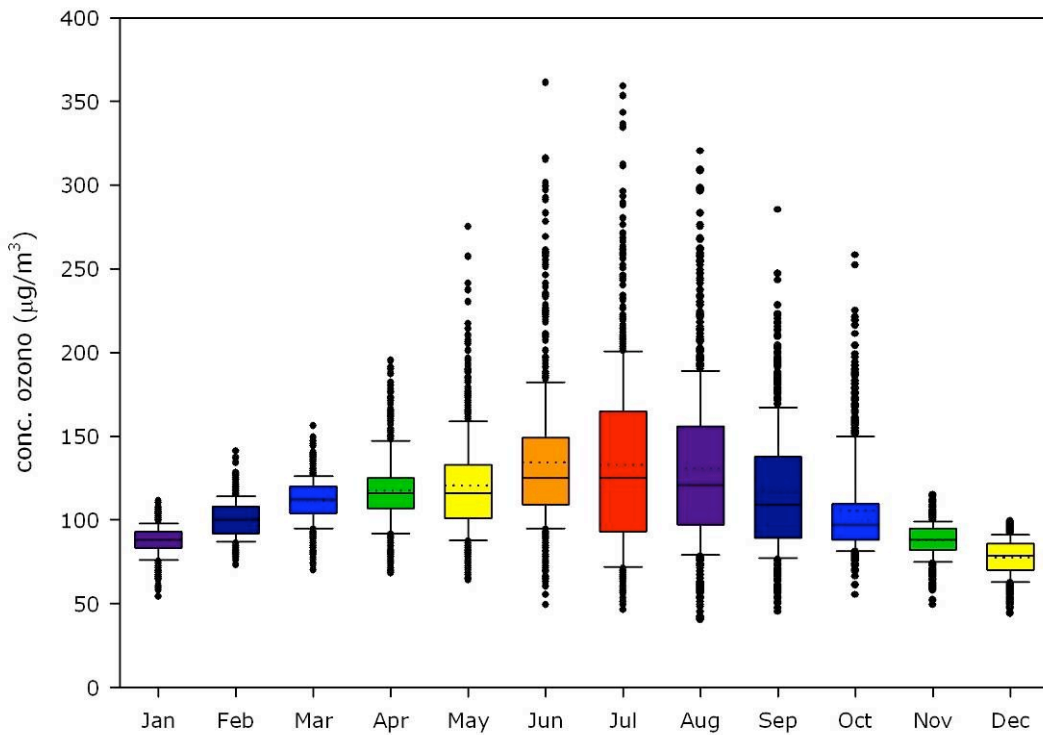


Figura 3-3 | Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2005.

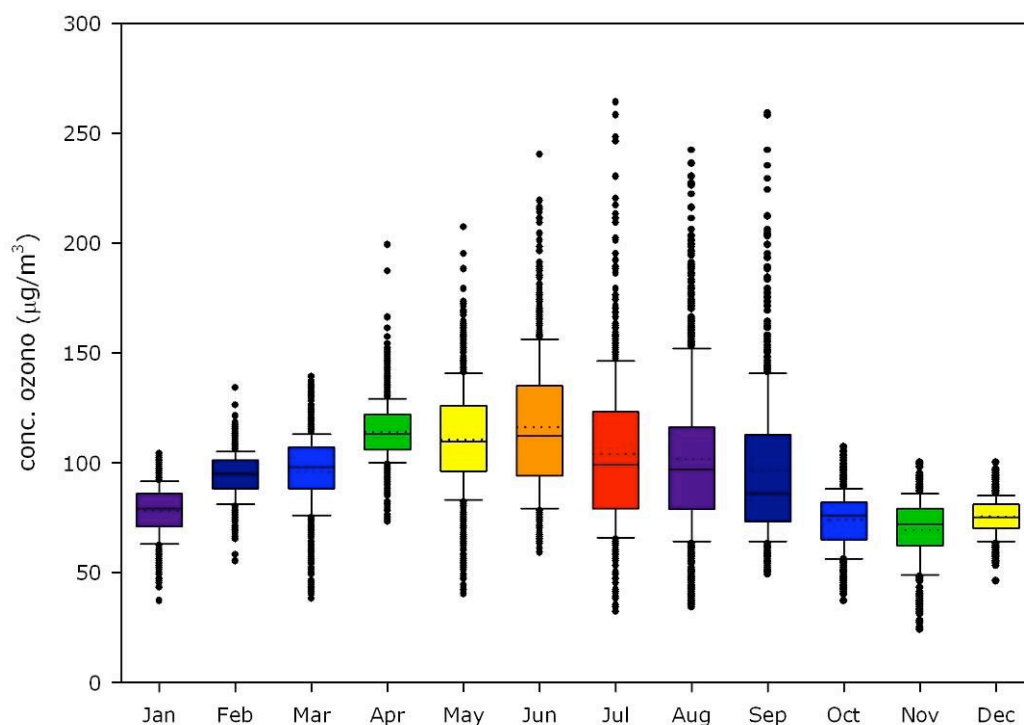


Figura 3-4 | Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2006.

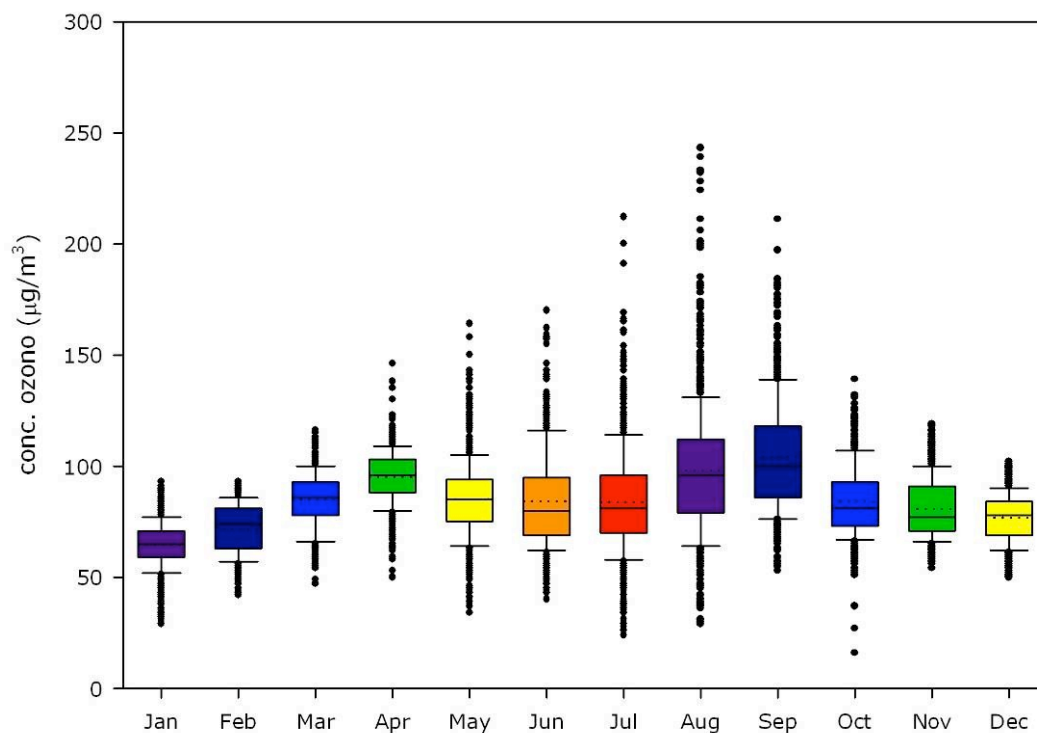


Figura 3-5 | Caixas de bigodes representando as concentrações de ozono (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2007.

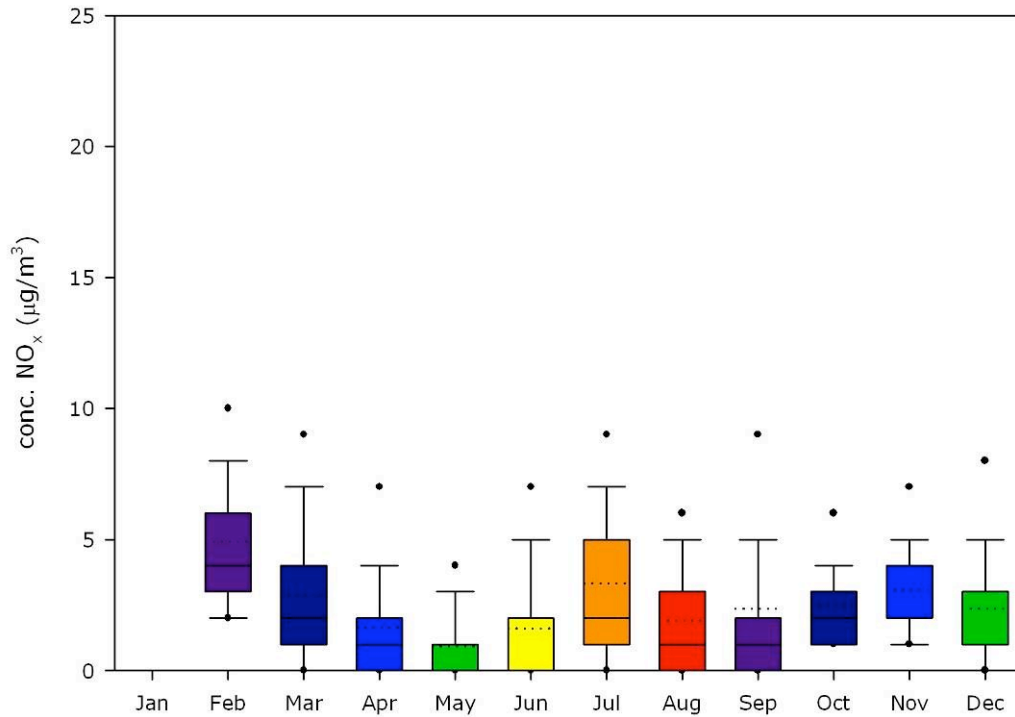


Figura 3-6 | Caixas de bigodes representando as concentrações de NO_x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2004.

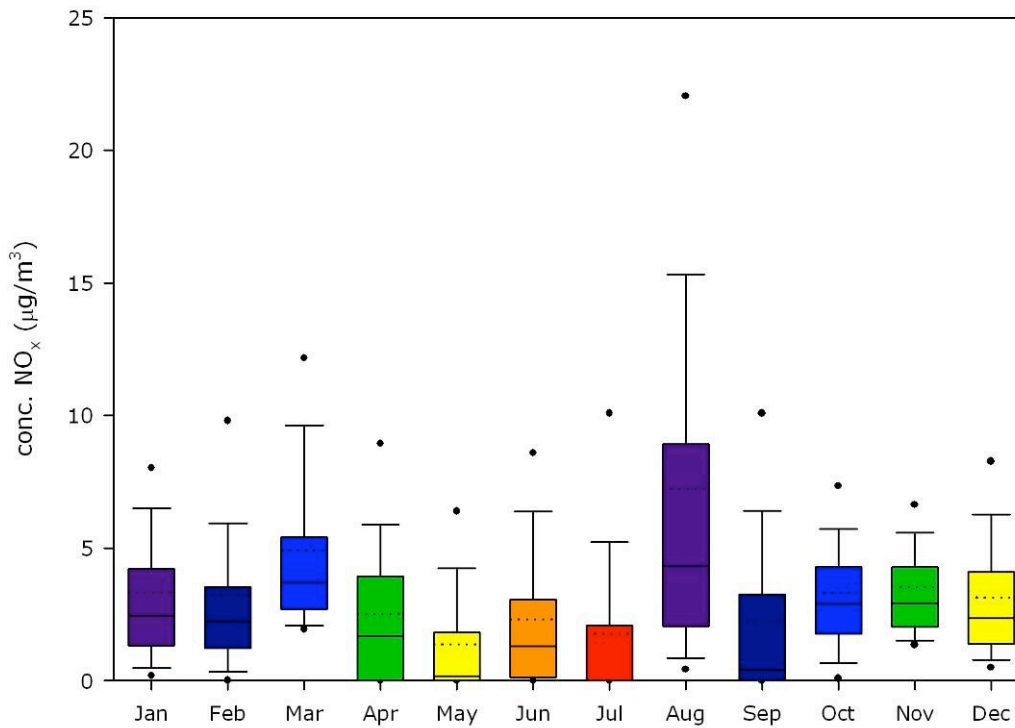


Figura 3-7 | Caixas de bigodes representando as concentrações de NO_x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2005.

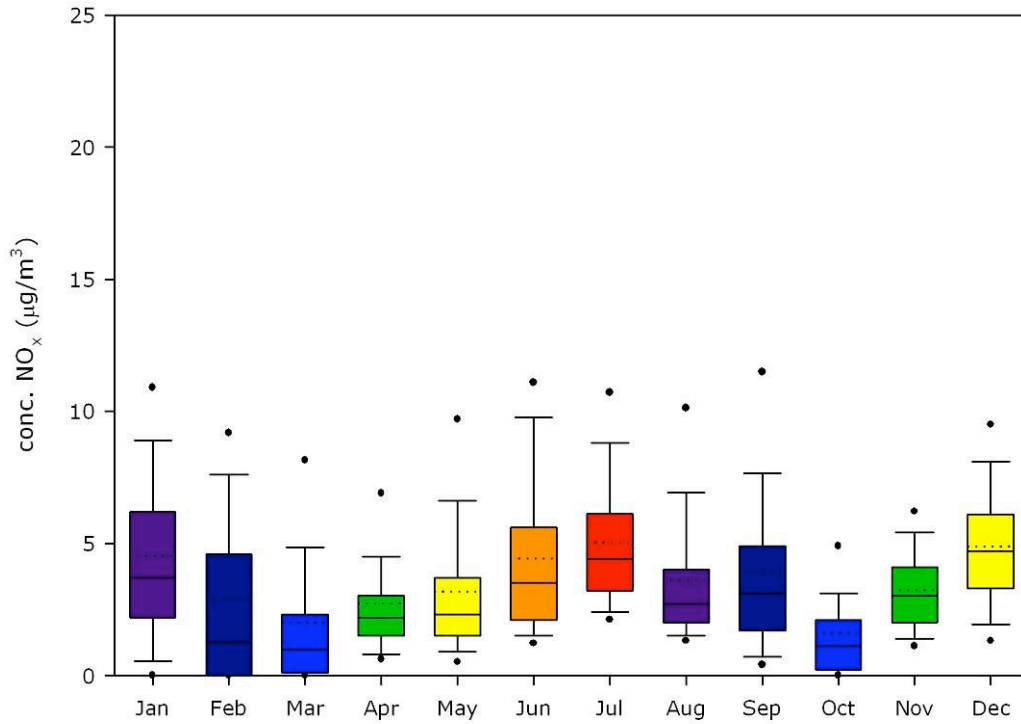


Figura 3-8 | Caixas de bigodes representando as concentrações de NO_x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2006.

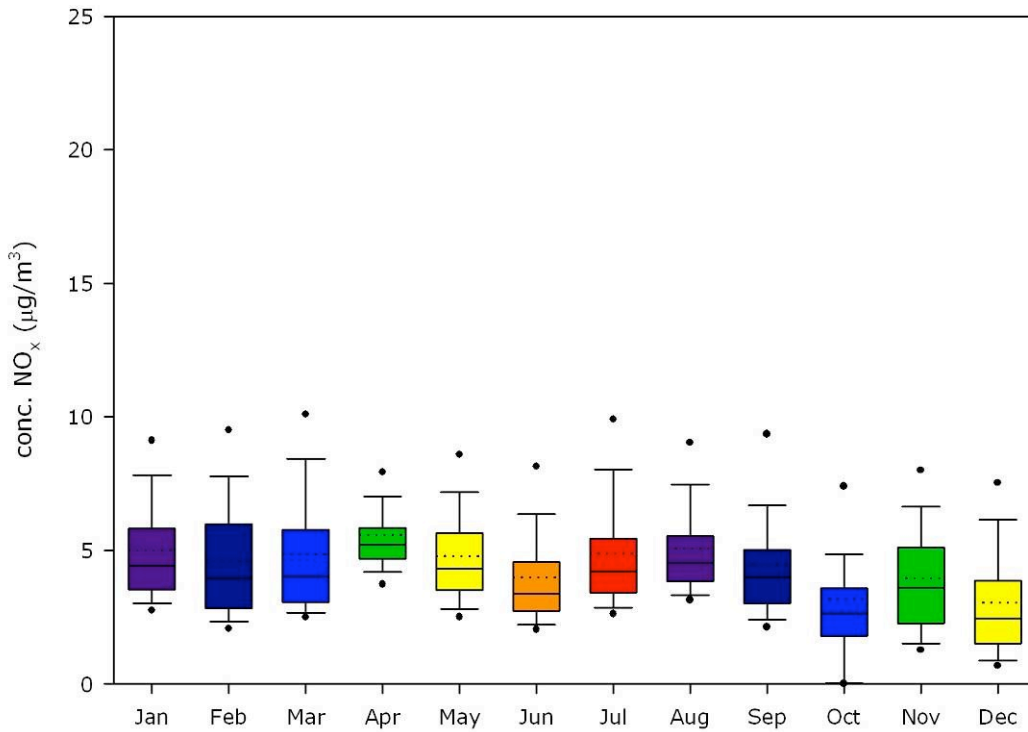


Figura 3-9 | Caixas de bigodes representando as concentrações de NO_x (numa base horária) em Lamas de Olo, consoante o mês em que se verificaram, para o ano de 2007.



Relativamente ao NO_x , constata-se que os seus níveis são no geral baixos, apresentando valores de concentração médios da ordem dos $5 \mu\text{g.m}^{-3}$, ou inferiores. 95% dos valores são, no geral, inferiores a $10 \mu\text{g.m}^{-3}$. O mês de Agosto de 2005 constitui uma exceção, apresentando valores em média bastante superiores, provavelmente resultado dos graves incêndios florestais que se verificaram durante este período em Portugal e também na Galiza. No panorama geral dos quatro anos, parece existir uma tendência para que as concentrações mais baixas de NO_x se registem nos períodos de Primavera e de Outono.

Não é visível a esta escala a relação entre as concentrações de NO_x e o O_3 : durante o mês de Agosto de 2005, por exemplo, apesar das concentrações de NO_x apresentarem valores de uma ordem de grandeza aproximadamente duas vezes superior à dos valores registados em Julho do mesmo ano, as concentrações de O_3 nos mesmos meses não evidenciam diferenças significativas entre si. *Correia* (2007) calculou o factor de correlação entre as concentrações de O_3 e de NO_x registadas nesta estação, para os anos de 2004, 2005 e 2006, tendo obtido valores muito baixos ($r^2 \leq 0,023$), confirmando portanto o que se disse neste parágrafo. Mais à frente neste trabalho, apresentar-se-ão escalas com mais pormenor, onde parece ser perceptível uma relação entre as concentrações de NO_x e O_3 .

Apresentam-se nas tabelas 3-1 e 3-2 a média das temperaturas máximas diárias e a precipitação total, respectivamente, registadas na estação de Lamas de Olo, para os meses em estudo. No cálculo dos máximos diários de temperatura, só se consideraram os dias com percentagem de dados horários superior a 75. De igual modo, no cálculo das médias mensais impôs-se como condição a existência de 75% de dias com valor máximo diário validado (para os meses que não cumprem esta última condição, apresenta-se o valor da média entre parêntesis). Também na determinação da precipitação total mensal, o critério escolhido foi a existência de 75% de dados horários, ao longo de todo o mês.

Note-se que as temperaturas apresentadas correspondem às temperaturas registadas na estação de Lamas de Olo. É de esperar que pontos situados a altitudes mais baixas apresentem temperaturas mais elevadas.



Tabela 3-1 | Médias mensais dos máximos diários de temperatura registados na estação de Lamas de Olo.

| | Média das temperaturas máximas diárias (°C) | | | |
|-----------|---|--------|--------|--------|
| | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 |
| Janeiro | - | 7,8 | s.d. | 7,1 |
| Fevereiro | s.d. | (7,2) | s.d. | (6,1) |
| Março | s.d. | s.d. | 8,2 | 9,4 |
| Abril | s.d. | s.d. | 13,2 | 12,3 |
| Maiο | s.d. | (21,1) | 17,0 | 13,9 |
| Junho | s.d. | 22,4 | 20,9 | 16,3 |
| Julho | 23,7 | (25,3) | (23,0) | (20,6) |
| Agosto | 19,7 | s.d. | 23,0 | 20,6 |
| Setembro | 20,1 | s.d. | 20,3 | 20,5 |
| Outubro | 12,7 | s.d. | 14,1 | (16,3) |
| Novembro | 10,4 | s.d. | (11,7) | 11,0 |
| Dezembro | 6,9 | s.d. | (6,5) | 7,0 |

s.d. sem dados

() Temperatura dos meses nos quais o critério de eficiência de 75% dos valores máximos diários não é cumprido.

Tabela 3-2 | Precipitação registada na estação de Lamas de Olo.

| | Precipitação total (mm) | | | |
|-----------|-------------------------|------|------|------|
| | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 |
| Janeiro | - | 6,3 | s.d. | 16,7 |
| Fevereiro | s.d. | s.d. | s.d. | s.d. |
| Março | s.d. | s.d. | 64,0 | 24,0 |
| Abril | s.d. | s.d. | 24,8 | 17,1 |
| Maiο | s.d. | s.d. | 6,7 | 26,5 |
| Junho | s.d. | 4,8 | 13,2 | 27,4 |
| Julho | 0,6 | s.d. | s.d. | 18,0 |
| Agosto | 30,9 | s.d. | 10,0 | 6,2 |
| Setembro | 8,6 | s.d. | 20,0 | 3,6 |
| Outubro | 100,7 | s.d. | 75,0 | s.d. |
| Novembro | 5,1 | s.d. | s.d. | 17,5 |
| Dezembro | 20,8 | s.d. | s.d. | 17,1 |

s.d. sem dados (nalguns casos existiam dados, não cumprindo no entanto o critério de aceitação de existência de 75% dos dados)



A precipitação parece influenciar os níveis de ozono – pode estar associada, por um lado, a uma diminuição da radiação solar incidente, por intercepção e reflexão desta ao nível das nuvens, por outro, a uma maior eficácia dos processos de remoção de compostos precursores da atmosfera. A título de exemplo, entre Maio e Julho de 2007 registou-se um volume de precipitação acima do habitual para os meses em causa. Neste mesmo período, as concentrações de ozono foram mais baixas que o habitual, como se observa claramente no gráfico da figura 3-1. No entanto, noutros períodos parece não existir esta relação, nomeadamente em Outubro de 2004, mês em que os níveis de ozono se mantêm elevados apesar da ocorrência de grande volume de precipitação.

Voltando aos meses de 2007, é nos meses de Julho a Setembro que se verificam as médias das temperaturas máximas mais elevadas. Os meses que registam concentrações de ozono mais elevadas são os meses de Agosto e Setembro, provavelmente devido ao efeito conjunto da temperatura (contribuindo positivamente para a ocorrência de episódios de poluição fotoquímica) e da precipitação (não promovendo a ocorrência de episódios de poluição fotoquímica durante o mês de Julho, conforme analisado no parágrafo anterior). O mês de Abril apresenta, apesar do pico de concentração de ozono, temperaturas reduzidas (a média dos máximos diários é igual a 12,3 °C), reforçando a ideia de que o pico no início da Primavera se deve a outras razões para além de produção fotoquímica por si só.

Em 2006, é nos meses de Maio e Setembro que se verificam as temperaturas mais elevadas. Durante estes meses, verifica-se uma grande amplitude na gama de concentrações horárias registadas. Note-se, na figura 3-4, a diferença de comportamento dos níveis de ozono entre os meses de Setembro e Outubro: o mês de Setembro (médias das temperaturas máximas diárias de 20,3 °C; 20,0 mm de precipitação) apresenta níveis de concentração que abrangem uma gama alargada de valores (entre 49 e 259 $\mu\text{g.m}^{-3}$); o mês de Outubro (médias das temperaturas máximas diárias de 14,1 °C; 75,0 mm de precipitação) registou valores de ozono muito em média muito mais baixos, e abrangendo uma gama de valores mais estreita (entre 37 e 107 $\mu\text{g.m}^{-3}$).

Nos anos de 2004 e 2005 são muitos os períodos com falhas na série de dados meteorológicos, havendo por isso mais limitações na avaliação qualitativa da influência da temperatura e precipitação nos níveis de concentração de ozono



registados. No entanto, é possível verificar que o Verão de 2005 apresentou temperaturas excepcionalmente quentes (a média não validada dos máximos diários durante o mês de Julho foi de 25,3 °C), facto que terá certamente contribuído para as elevadas concentrações de ozono que se registaram neste período.

Analogamente ao que se disse em relação aos meses de Setembro e Outubro de 2006, também os meses de Setembro de Outubro de 2004 apresentam diferenças evidentes no que respeita às médias das temperaturas máximas diárias registadas e ao volume de precipitação ocorrida: 20,1 °C e 8,6 mm, e 12,7 °C e 100,7 mm, respectivamente. Seria de esperar que os níveis de concentração de ozono reflectissem a influência destas variáveis, tal como parece acontecer para o mesmo período do ano de 2006. No entanto, entre os meses de Setembro e Outubro de 2004 não se verificam diferenças significativas na gama de valores de concentração de ozono registados.

Para finalizar a análise da variabilidade anual das concentrações de ozono em Lamas de Olo, apresentam-se nas tabelas 3-3 e 3-4 uma síntese do número de excedências aos limiares de informação e de alerta, respectivamente, aí registadas. No anexo A apresentam-se tabelas com o mesmo tipo de informação, no entanto com mais pormenor. Verifica-se que é durante o período de Verão que se regista maior número de excedências. Esta situação está de acordo com o esperado, uma vez que é durante este período que se registam os picos de concentração horária mais elevados.

Tabela 3-3 | Número de excedências ao limiar de informação registadas em Lamas de Olo.

| | Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Set | Out | Nov | Dez | total |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------------|
| 2004 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 29 | 11 | 18 | 7 | 0 | 0 | 75 |
| 2005 | 0 | 0 | 0 | 5 | 30 | 70 | 118 | 102 | 52 | 23 | 0 | 0 | 400 |
| 2006 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 24 | 17 | 25 | 23 | 0 | 0 | 0 | 94 |
| 2007 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 16 | 6 | 0 | 0 | 0 | 25 |

Tabela 3-4 | Número de excedências ao limiar de alerta registadas em Lamas de Olo.

| | Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Set | Out | Nov | Dez | total |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| 2004 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 8 |
| 2005 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 24 | 33 | 32 | 3 | 2 | 0 | 0 | 97 |
| 2006 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 8 |
| 2007 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |



3.2. Variabilidade diária

Um perfil diário de concentração de ozono, típico de um local onde os processos de produção e remoção de ozono sejam mais relevantes que os processos de transporte, regista valores mínimos durante a noite e nas primeiras horas da manhã. Ao longo da manhã as concentrações aumentam progressivamente, atingindo-se os valores mais elevados durante o período da tarde, coincidindo com a máxima actividade fotoquímica. Durante o período nocturno, uma vez que não há luz solar para dar continuidade ao ciclo fotoquímico, os processos de remoção (deposição seca e reacções com NO e com COV) são predominantes, conduzindo a uma diminuição acentuada dos níveis de ozono.

Este tipo de perfil diário verifica-se habitualmente nas cidades ou na proximidade das mesmas, uma vez que é aí que são emitidas grandes quantidades de precursores de ozono, e portanto os mecanismos de produção e remoção de ozono são predominantes face aos processos de transporte.

Os relatórios anuais disponibilizados pela CCDRN (Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte) (CCDRN, 2006; CCDRN, 2008), identificam o perfil diário acima descrito em todas as estações de monitorização da Região Norte, com excepção das estações rurais de fundo de Lamas de Olo e Senhora do Minho (Figuras 3-10 e 3-11).

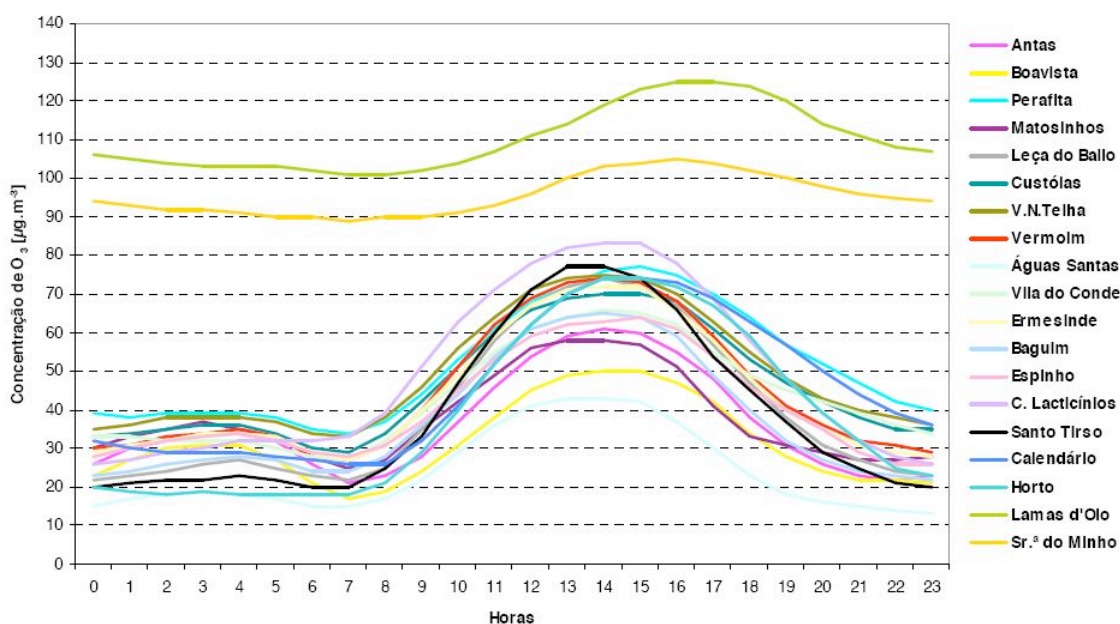


Figura 3-10 | Representação do perfil médio horário de ozono nas estações de medição da Região Norte em 2005 [fonte: CCDRN, 2006].

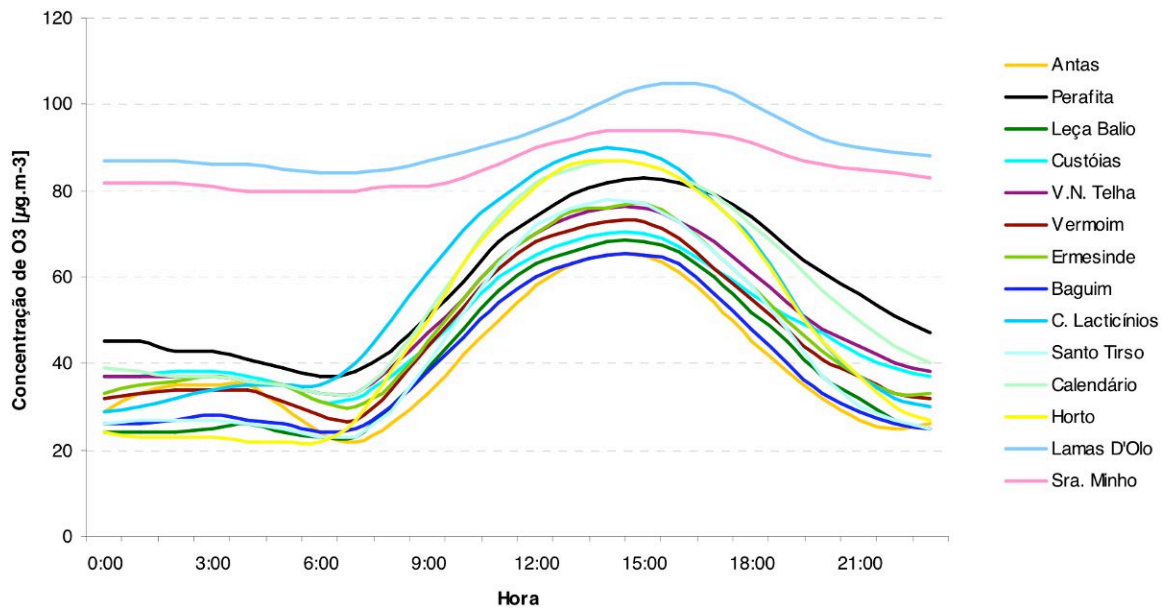


Figura 3-11 | Representação do perfil médio horário de ozono nas estações de medição da Região Norte em 2006 [fonte: *CCDRN, 2008*].

Nas estações de Lamas de Olo e Senhora do Minho a gama de valores médios registados ao longo do dia apresenta muito menor amplitude do que a verificada nas restantes estações – estações com influência urbana. Todas as estações representadas apresentam picos de concentração diários (que ocorrem cerca das 13-15h nas estações com influência urbana, e cerca das 17h nas estações rurais de fundo), no entanto a intensidade deste pico face aos valores médios é muito maior nas estações urbanas. No que respeita aos mínimos, nas estações com influência urbana verifica-se um mínimo diário mais ou menos evidente, cerca das 07h; nas estações de Lamas de Olo e Senhora do Minho não é tão clara a ocorrência deste mínimo diário, permanecendo as concentrações médias mais ou menos constantes durante o período nocturno.

Outra evidência que ressalta da análise das figuras 3-10 e 3-11, é a de que as concentrações de ozono registadas naquelas estações (Lamas de Olo e Senhora do Minho) são muito mais elevadas que as registadas nas outras estações. Comparando os dois anos acima representados, verifica-se que os níveis de concentração são mais ou menos semelhantes entre os dois anos para as estações urbanas, no entanto para as estações de fundo verificam-se diferenças entre os dois anos, sendo mais elevados no ano de 2005 (facto já evidenciado na secção anterior, relativamente à estação de Lamas de Olo). O diferencial entre os níveis de O_3 entre as estações com influência



urbana e as estações rurais de fundo é de cerca de $50-80 \mu\text{g.m}^{-3}$ no ano de 2005 (considerando os níveis de concentração característicos do período nocturno, ou de não pico), e de cerca de $40-65 \mu\text{g.m}^{-3}$ no ano de 2006. As duas estações rurais de fundo apresentam também um diferencial entre si, de aproximadamente de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, aumentando para cerca de $15-20 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o pico diurno.

Para avaliar alterações sazonais na variabilidade diária das concentrações de ozono registadas na estação de Lamas de Olo, representou-se na figura 3-12 o perfil médio horário de ozono desta estação, para todos os meses de 2006. A representação gráfica evidencia a maior variabilidade diária que se verifica nos meses de Verão face aos meses de Inverno.

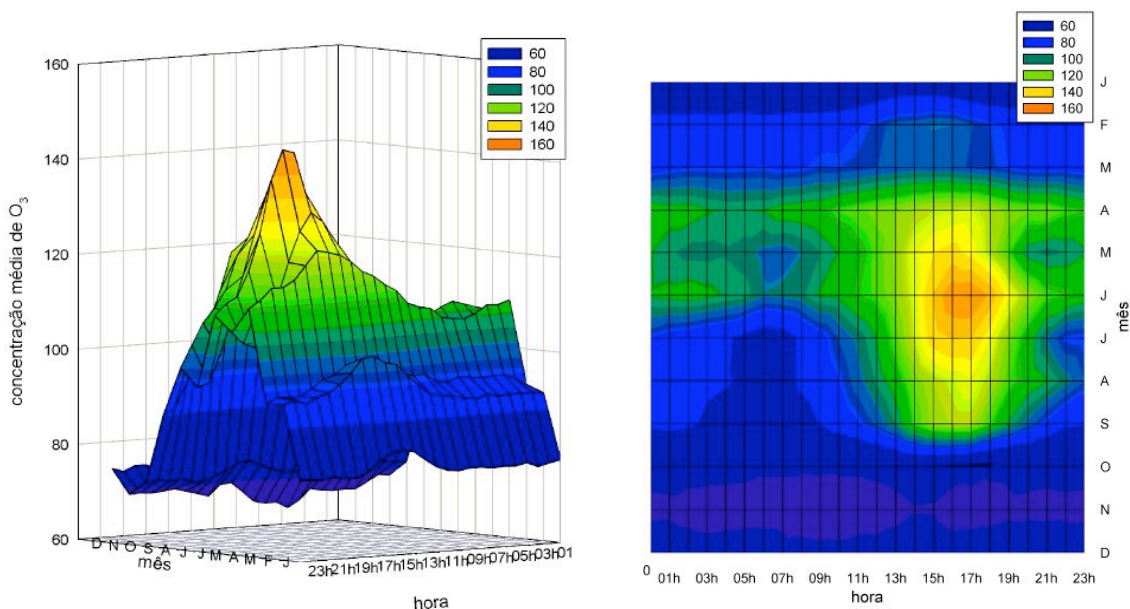


Figura 3-12 | Perfil médio horário de ozono da estação de Lamas de Olo, relativo aos meses de 2006.

3.3. Variabilidade espacial

Em termos espaciais, normalmente a concentração de ozono é inferior em zonas urbanas, devido à presença de concentrações elevadas de NO que o consomem rapidamente, aumentando à medida que se verifica o transporte dos seus precursores de azoto para as áreas rurais, e a incorporação de COV emitidos por estas. (Carvalho, 2006).



Voltando à análise das figuras 3-10 e 3-11 apresentadas na secção anterior, verifica-se que nas estações de Lamas de Olo e Senhora do Minho o pico de concentração de ozono ocorre ligeiramente mais tarde (com um atraso de cerca de 2-3 horas) do que nas estações localizadas em zonas urbanas. Este atraso no pico de concentração indicia um possível transporte do ozono produzido nas zonas urbanas e industrializadas, ou mesmo de precursores aí emitidos, que vão reagindo entre si ao longo do percurso da massa de ar poluída.

No entanto, esta possibilidade por si mesma não parece ser suficiente para justificar os elevados níveis de ozono que se registam naquelas duas estações. A sua localização geográfica é uma das causas habitualmente apontadas para os elevados níveis de ozono que aí se verificam. A estação de Lamas de Olo situa-se a 1086 m de altitude, em pleno PNAL, e a estação de Senhora do Minho a 800m de altitude, no Alto da Serra de Senhora do Minho, relativamente perto da costa Atlântica – são portanto estações posicionadas a média/elevada altitude. Mas de que forma a altitude a que um local se situa pode influenciar as concentrações de ozono que aí se registam? Será esta a questão fulcral em discussão na secção seguinte.

3.3.1. Altitude

Em *DGA, 2001*, são apresentados alguns factores que podem contribuir para um aumento da concentração de ozono com a altitude: i) a maior intensidade de radiação solar nas altitudes mais elevadas; ii) transporte dos precursores de ozono provenientes de áreas urbanas e industriais, que nas zonas de maior altitude encontram condições propícias à formação deste poluente; iii) estreitamento da camada de mistura imposto pelos acidentes de relevo, que conduz a que o volume parcial do ozono troposférico seja distribuído numa faixa atmosférica mais estreita levando a um aumento de concentração.

O relatório *Ccdrn, 2006*, acrescenta factores que podem contribuir para as elevadas concentrações verificadas em altitude: i) o posicionamento das estações favorece as intrusões de ozono estratosférico; ii) estas estações poderão estar sujeitas ao transporte de massas de ar poluídas provenientes de outros locais consideravelmente afastados; iii) o facto de a concentração de ozono não descer durante o final da tarde e noite, poderá indicar um certo isolamento desta camada de ar face a processos de decomposição de ozono normalmente observados em altitudes inferiores. De acordo com estudos publicados nos últimos anos, mais do que a contribuição de intrusões



estratosféricas, assume particular relevo o transporte vertical dentro da própria troposfera.

Chevalier et al., 2007 analisaram a influência da altitude nos níveis de concentração de ozono, baseando-se em dados referentes ao período entre 2001 e 2004, provenientes de 27 estações de fundo localizadas na França, Suíça, Alemanha, Áustria, Itália e Espanha, e situadas a uma gama de altitudes entre os 115 e os 3580m. Tiveram também em conta dados provenientes do projecto MOZAIC (*Measurement of OZone and water vapour by Airbus In-service airCRAFT*).

Os resultados deste estudo mostram que os níveis médios de ozono ao nível do solo aumentam com a altitude (tabela 3-5). Quando se comparam os dados das estações de qualidade do ar com os dados obtidos por sistemas de observação aérea, verifica-se uma boa concordância de valores (figura 3-13). Os resultados MOZAIC evidenciam uma zona – na baixa troposfera – onde as concentrações de ozono são muito estratificadas, apresentando um gradiente de concentração de aproximadamente $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{km}^{-1}$; a região acima (podendo considerar-se a transição entre os dois regimes aproximadamente a 1000 m de altitude) apresenta um gradiente de concentrações de ozono mais suave, aproximadamente igual a $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{km}^{-1}$ (*Chevalier et al., 2007*).

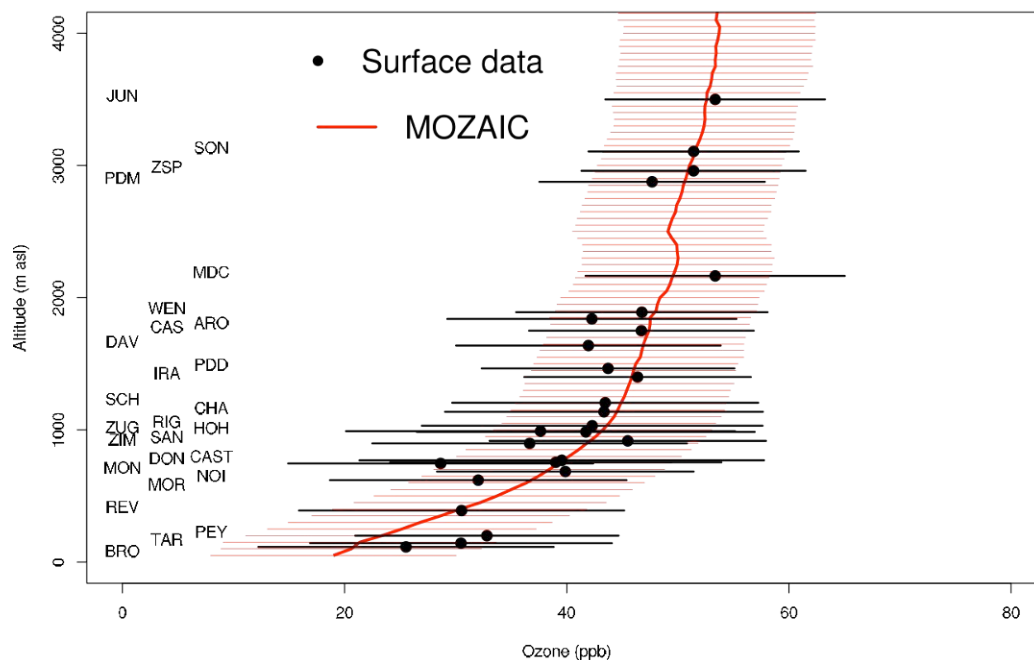


Figura 3-13 | Comparação entre os perfis verticais de ozônio medidos no âmbito do projecto MOZAIC e as concentrações médias registadas em várias estações de qualidade do ar localizadas a diversas altitudes, entre Janeiro de 2001 e Julho de 2004 [fonte: *Chevalier et al., 2007*].



As diferenças descritas no gradiente de concentração mostram quão importante é a influência da superfície terrestre nas concentrações de ozono – tanto directamente, através dos processos de deposição na superfície terrestre, como indirectamente, através das reacções químicas que ocorrem na camada limite atmosférica. A mais-valia deste estudo é, no entanto, mostrar que estações de qualidade do ar localizadas a diferentes altitudes conseguem captar e reflectir o referido efeito, apesar de estarem elas próprias localizadas na superfície terrestre e como tal sujeitas à sua influência.

Tabela 3-5 | Algumas estações de qualidade do ar e respectivas altitudes e concentrações médias de ozono [fonte: *Chevalier et al., 2007*].

| Estação | Altitude (m) | Ozono (ppb) 2001-2004 | Descrição |
|-------------------------|--------------|-----------------------|---|
| Brotonne | 115 | 25,3±6,3 | planície, floresta |
| La Tardière | 143 | 30,4±7,4 | planície, floresta |
| Peyrusse | 200 | 32,8±7,3 | planície, floresta, pradaria |
| Revin | 390 | 30,3±8,8 | planície, floresta |
| Morvan | 620 | 31,8±7,4 | planície, floresta |
| Noia | 685 | 40,3±6,3 | |
| Montandon | 746 | 28,4±8,3 | planície, floresta |
| Donon | 755 | 38,9±9,7 | Vosges, floresta |
| Castaneda | 770 | 39,5±12,2 | Pré-Alpes, encosta |
| Zimmerwald | 898 | 36,6±9,8 | Colina |
| San Pablo de los Montes | 917 | 45,2±8,7 | |
| Hohenpeissenberg | 985 | 41,5±10,3 | topo de uma colina |
| Zugerberg | 990 | 38,3±13,7 | topo de uma colina, prado |
| Rigi-Seebodenalp | 1031 | 42,3±10,3 | Pré-Alpes, num socalco, prado |
| Chaumont | 1137 | 43,3±9,9 | Jura, num cume, prado |
| Schauinsland | 1205 | 43,4±9,1 | |
| Iraty | 1400 | 46,4±5,8 | topo floresta, planalto seco |
| Puy de Dôme | 1465 | 44,9±9,8 | estação elevada, no topo, prado |
| Davos | 1638 | 42,0±7,1 | Pré-Alpes, declive, floresta |
| Le Casset | 1750 | 46,8±7,4 | Estação elevada, declive |
| Arosa | 1840 | 42,3±8,2 | Pré-Alpes, montanhas altas em redor |
| Wengernalp | 1890 | 46,8±7,1 | declive, topo da colina, pasto e floresta |
| Monte Cimone | 2165 | 52,8±9,0 | |
| Pic du Midi | 2877 | 48,3±6,8 | estação elevada, no topo |
| Zugspitze | 2960 | 51,5±13,7 | picos elevados dos Alpes, no topo |
| Sonnblick | 3106 | 51,4±6,5 | picos elevados dos Alpes |
| Jungfrauoch | 3580 | 53,3±6,8 | picos elevados dos Alpes, cume, gelo |

Analisando alguns dados do projecto FOTONET, nomeadamente os recolhidos nos pontos Arnal e Ermelo durante as campanhas de amostragem, é possível identificar este mesmo efeito da altitude nos níveis de concentração de ozono. Estes são, dos locais onde se realizou amostragem em contínuo, os dois pontos mais próximos da estação de Lamas de Olo, situando-se igualmente em território abrangido pelo PNAL.



No Anexo B apresentam-se mapas que caracterizam a cobertura do solo e a altitude, referentes ao território abrangido pelo PNAL e identificando as referidas localidades. Na tabela 3-6 caracterizam-se os dois pontos, cujos níveis de concentração de O_3 , NO e NO_2 durante as campanhas de amostragem se representam nas figuras 3-14 e 3-15.

Tabela 3-6 | Caracterização dos pontos de amostragem Arnal e Ermelo.

| Nome | Localização | Descrição | Período de medição |
|--------|------------------------|---|--------------------------|
| Arnal | 41°20N, 7°48W 940 m | Ponto elevado, inserido num conjunto rugoso, intercalado por vales encaixados e estreitos | 28 Abril a 15 Maio 2006 |
| Ermelo | 41°22N, 7°52W 287 m | Vale com vegetação abundante; povoação com cerca de 700 habitantes. | 02 Junho a 01 Julho 2006 |

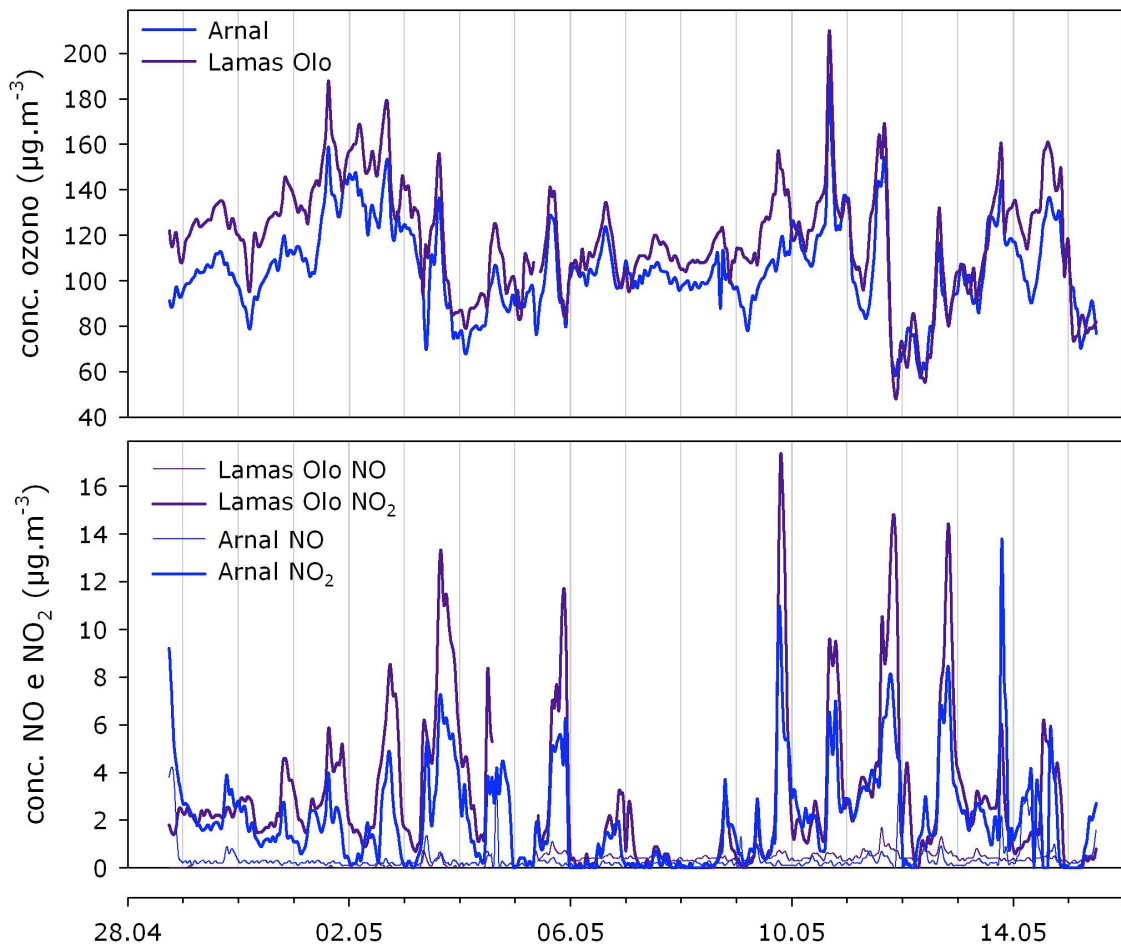


Figura 3-14 | Concentrações de O_3 , NO e NO_2 em Arnal e em Lamas de Olo, entre 28 de Abril e 15 de Maio de 2006.

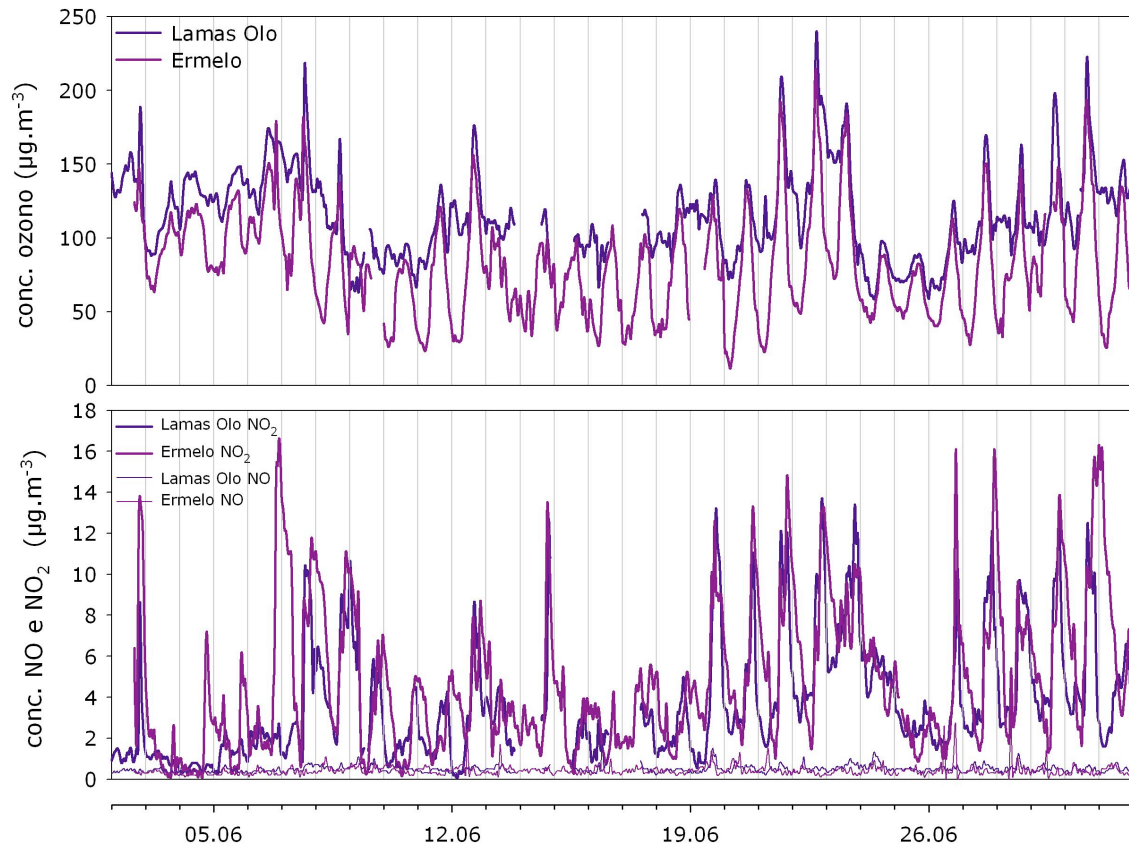


Figura 3-15 | Concentrações de O₃, NO e NO₂ em Ermelo e em Lamas de Olo, entre 02 de Junho e 01 de Julho de 2006.

Arnal e Lamas de Olo são pontos pouco distantes um do outro e ambos situados a uma altitude elevada (1086m e 940m, respectivamente); os níveis de ozono apresentam um comportamento ao longo do período de amostragem muito semelhante, como se observa na figura 3-14. O local de Arnal, situado a uma cota cerca de 140 m inferior à de Lamas de Olo, apresenta valores inferiores, sendo o diferencial das concentrações médias de aproximadamente $13,4 \mu\text{g.m}^{-3}$. A estação de Lamas de Olo encontra-se num ponto elevado acima do planalto, sem outros cumes próximos, enquanto o local de Arnal se insere num conjunto mais rugoso, intercalado por vales encaixados e estreitos, o que pode contribuir para uma maior remoção de ozono por deposição. O gradiente de concentração entre estes dois pontos, durante o período de amostragem, é de cerca de $92 \mu\text{g.m}^{-3}.\text{km}^{-1}$. No geral, as concentrações de NO₂ são também ligeiramente mais baixas em Arnal do que em Lamas de Olo.



Comparando os níveis de concentração registados em Ermelo e em Lamas de Olo (figura 3-15), é evidenciado o maior peso dos processos de remoção de ozono a baixas altitudes. A localidade de Ermelo situa-se num vale; nestas condições, pode prever-se que os fenómenos de deposição sejam mais intensos que numa situação de planície/planalto, visto que há um maior contacto com a superfície. Além disso, a situação de vale leva a que as massas de ar aí fiquem "presas", sobretudo durante a noite, podendo ocorrer consumo de ozono por interacção com COV – as emissões destes compostos são maiores nas baixas altitudes, fruto da maior densidade de coberto vegetal nestes locais face aos situados a elevada altitude. Além disso, em Lamas de Olo a intensidade de vento é mais elevada, as massas de ar estão em constante movimento, não sendo favorecido o decréscimo da concentração de ozono de uma determinada massa de ar. Como durante a noite os fenómenos de deposição não são contrabalançados pelos de produção, é durante o período nocturno que as diferenças nos níveis de ozono nos dois locais são mais evidentes, devido às diferentes características topográficas dos mesmos.

Repetindo o cálculo do gradiente de concentração com a cota do terreno, agora relativamente aos níveis de ozono em Ermelo e Lamas de Olo, verifica-se um diferencial de cerca de $33,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ entre as concentrações médias de O_3 registadas nos dois locais, o que corresponde a um gradiente de aproximadamente $42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{km}^{-1}$.

Observando as duas últimas figuras apresentadas, parece existir uma relação entre as concentrações de NO_x e O_3 . No geral, verifica-se que quando as concentrações de NO_2 são mais reduzidas (vejam-se os dias 07 e 08 de Maio, 04 de Junho, e 25 e 26 de Junho), as concentrações de ozono apresentam menor variação nos pontos Lamas de Olo e Arnal; Ermelo foge a esta relação, evidenciando a importância dos processos físicos de consumo de O_3 neste local, ou de processos que envolvam reacções químicas com outros compostos que não NO_x (nomeadamente COV). Ainda da análise das figuras 3-14 e 3-15, verifica-se que as concentrações de NO são, nos três locais, muito inferiores às de NO_2 , evidenciando a presença de massas de ar envelhecidas.

Os valores calculados para os gradientes verticais de concentrações de ozono ao nível do solo apontam para que a zona em estudo seja muito estratificada no que respeita aos níveis de concentração do poluente, evidenciando o papel desempenhado directa ou indirectamente pela altitude.



3.4. Síntese

A série de concentrações de ozono registadas na estação de qualidade do ar de Lamas de Olo, no período compreendido entre 2004 e 2007, pode caracterizar-se pela ocorrência de um máximo das concentrações médias mensais durante a Primavera (Abril). Em determinados anos, verificam-se também máximos das concentrações médias mensais no final do Verão (Setembro). O ano de 2005 apresenta, contudo, um perfil anual de concentrações distinto, caracterizado por máximos dos níveis médios mensais durante os meses de Junho, Julho e Agosto, e atingindo valores de concentração horária excepcionalmente elevados durante este período.

A ocorrência de máximos das concentrações médias na Primavera é uma característica comum a muitas estações do Hemisfério Norte de localização remota. Contudo, não há certezas no que respeita ao mecanismo responsável pela ocorrência desta situação; poderá estar relacionada tanto com fenómenos de intrusão estratosférica, como com fenómenos de produção fotoquímica na troposfera livre.

Apesar de ser habitualmente durante a Primavera que se registam, no local em estudo, os valores médios mensais mais elevados, é durante o Verão que se verificam os maiores picos de concentração horária; este facto está relacionado com a influência das condições atmosféricas e meteorológicas, que no Verão promovem a ocorrência de fenómenos de produção fotoquímica de O₃. Neste período, as concentrações de ozono exibem uma grande amplitude de valores, apresentando diversos picos de elevadas concentrações ao longo do tempo, sendo nesta época que se verifica o maior número de excedências aos limiares normativos. A estação de Lamas de Olo é responsável por uma percentagem significativa do número total de excedências que se verifica em Portugal.

No que respeita à variabilidade das concentrações ao longo do dia, Lamas de Olo exhibe um pico diário cerca das 17h. Este tipo de comportamento ocorre também na estação de qualidade do ar de Senhora do Minho (também ela rural de fundo), e é distinto do das restantes estações (com influência urbana) da Região Norte, que apresentam picos de concentração diários cerca das 13-15h. Nas zonas urbanas e industrializadas são emitidas grandes quantidades de precursores de ozono, facto que leva a que os mecanismos de produção e consumo de O₃ tenham nestes locais maior relevo face aos processos de transporte. Assim, espera-se que na proximidade de zonas urbanas a



concentração de ozono ao longo do dia seja máxima durante o período em que a radiação solar incidente é máxima e a temperatura mais elevada.

Devido à presença, nas regiões urbanas e industrializadas, de elevadas concentrações de NO que rapidamente reagem com o O₃, as concentrações deste poluente são aí tipicamente inferiores, aumentando à medida que se verifica o transporte dos seus precursores para as áreas rurais. A análise das concentrações de ozono registadas nas estações da Região Norte confirma este raciocínio, sendo os níveis médios de ozono em Lamas de Olo e na Senhora do Minho muito superiores aos verificados nas outras estações. O transporte do ozono produzido nas zonas urbanas, ou dos precursores aí emitidos que vão reagindo entre si ao longo do percurso da massa de ar poluída, é muito provavelmente a causa do "atraso" no pico de concentração diurno que se verifica naquelas duas estações rurais de fundo.

Para além da proximidade a fontes de precursores de ozono e das condições meteorológicas, outros factores têm influência nos níveis de concentração de ozono que se registam num dado local ou região, nomeadamente a sua localização geográfica, e mais especificamente a sua altitude. No geral, os níveis médios de ozono ao nível do solo aumentam com a altitude (Chevalier et al., 2007). Assim, o facto da estação de Lamas de Olo se situar a elevada altitude (1086 m) é tido como uma contribuição plausível para as elevadas concentrações de ozono que aí se registam; situação análoga se verifica para a estação de qualidade do ar de Senhora do Minho, situada a uma cota de 800 m.

Analisaram-se dados de concentração de O₃ recolhidos em dois pontos próximos da estação de Lamas de Olo, localizados a cotas distintas e inferiores à sua. Durante os dois períodos de amostragem (sendo que em cada período se monitorizou apenas um dos pontos, com excepção de Lamas de Olo), os níveis de ozono foram inferiores nas cotas mais baixas, evidenciando que a zona em estudo se caracteriza por significativa estratificação das concentrações médias de ozono. A avaliação dos dados aponta para que na origem deste fenómeno esteja a maior importância dos processos de remoção de O₃ nas zonas situadas a menor altitude, sobretudo durante o período nocturno. O efeito da camada limite atmosférica e as reacções químicas que aí ocorrem preferencialmente podem ter também um papel importante no gradiente de concentração de ozono que se verifica em altitude.



Voltando um pouco atrás na síntese deste capítulo, verifica-se que a grande parte das excedências de ozono que se verificam na estação de Lamas de Olo (e também a nível geral) está relacionada com picos de concentração que ocorrem regularmente durante o Verão, devido às condições meteorológicas existentes que propiciam a ocorrência de episódios de poluição fotoquímica. A contribuição da produção fotoquímica pode estar relacionada com produção local de ozono, ou com produção à escala regional/global associada ao transporte de massas de ar poluídas. É a influência das massas de ar advectadas a Lamas de Olo que se pretende avaliar neste trabalho, e que será objecto do Capítulo 4, por forma a tentar identificar possíveis fontes geográficas de precursores de ozono.



4. Avaliação da influência das circulações atmosféricas à escala sinóptica nas concentrações de ozono em Lamas de Olo

No estudo dos processos determinantes na qualidade do ambiente atmosférico de uma dada região, é necessário considerar, para além dos mecanismos de formação e remoção dos poluentes, os processos de dispersão e transporte numa escala adequada aos próprios poluentes em análise. No caso do ozono, e como já se referiu anteriormente, o seu tempo de vida e o dos seus precursores na troposfera é suficiente para que possam ser transportados a uma distância de centenas a milhares de quilómetros. Tal como se indica na tabela 4-1, o tempo de vida do O_3 depende, entre outros factores, da camada troposférica considerada. Pode apresentar tempos de vida médios de alguns minutos (junto à superfície, em áreas poluídas) a algumas semanas ou mesmo meses (nas altas camadas). Na avaliação do papel do transporte nos níveis de ozono importa, portanto, considerar uma variedade de escalas, desde o transporte à escala local ao transporte de longa escala (regional / global).

Tabela 4-1 | Tempo de vida fotoquímico do ozono (em dias) a várias altitudes, estações e latitudes, simulado a partir de um modelo [fonte: *Liu et al., 1988*].

| Altitude (km) | 40° N | | 20° N | |
|---------------|-------|---------|-------|---------|
| | Verão | Inverno | Verão | Inverno |
| 0 | 8 | 100 | 5 | 17 |
| 5 | 15 | 160 | 10 | 35 |
| 10 | 40 | 300 | 30 | 90 |

Tendo em conta o carácter rural de fundo da estação de qualidade do ar de Lamas de Olo e a altitude a que se encontra, espera-se que o transporte à escala regional tenha maior impacto nos níveis de ozono que o desempenhado pelo transporte a uma escala menor, e portanto será analisado preferencialmente. Neste capítulo, pretendem estudar-se as influências do transporte a média e longa distância e dos padrões de trajectória à escala sinóptica nos níveis de ozono registados no Nordeste Transmontano, mais concretamente na estação de qualidade do ar de Lamas de Olo.



4.1. Metodologia

4.1.1. Determinação das trajectórias retrógadas

Para conhecer a origem das massas de ar que chegam à região de Lamas de Olo e qual o seu percurso, simularam-se trajectórias retrógadas com a duração de 96 horas (4 dias), através do modelo HYSPLIT – acrónimo para *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*. Realizaram-se quatro simulações por dia (00h, 06h, 12h e 18h UTC), durante o período compreendido entre 2005 e 2007. O ano de 2004 não foi considerado na análise, pela inexistência de dados meteorológicos da série escolhida, como se verá adiante.

Tendo em conta o objectivo do trabalho, seria necessário, após a simulação das trajectórias, agrupá-las segundo a sua semelhança. Tal procedimento limitava a simulação de trajectórias retrógadas a um nível de altitude apenas, uma vez que não faria muito sentido procurar semelhanças de padrão entre trajectórias que possuíssem já uma diferença *a priori* – o ponto de chegada não ser o mesmo; além disso, um outro procedimento a efectuar – a associação da concentração de ozono registada em Lamas de Olo à trajectória advectada a este local, no período correspondente – seria dificultado no caso de haver mais que uma trajectória por período temporal.

De acordo com o exposto acima, optou-se por simular as trajectórias retrógadas para um nível de altitude apenas. O modelo permite a introdução da altitude em unidades acima do nível médio das águas do mar ou em unidades acima do nível do solo. Para minimizar possíveis efeitos decorrentes das diferenças entre a topografia do modelo e a topografia real, as trajectórias foram simuladas considerando unidades acima do nível médio das águas do mar – as trajectórias foram simuladas para uma altitude de 1000 m acima do nível médio das águas do mar (a partir deste ponto, serão sempre consideradas cotas acima do nível médio das águas do mar), atendendo ao facto de a estação se situar a uma cota de 1086 m.

Numa análise imediata, aquele valor pode parecer descabido por ser inferior à cota do local. Note-se, no entanto, que os dados topográficos associados aos dados de entrada utilizados no modelo consideram que a altitude correspondente às coordenadas introduzidas é bastante inferior à cota real (a altitude que o modelo considera corresponde à cota média da área de terreno igual à unidade de resolução espacial do modelo, e que é de aproximadamente 600 m).



4.1.1.1. Modelo HYSPLIT

A escolha do modelo HYSPLIT para a simulação das trajectórias retrógadas foi sustentada em dois pontos: i) a adequabilidade do modelo à realização das tarefas propostas; ii) a facilidade que existe em obtê-lo (este modelo pode ser corrido através da internet, em <http://www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>, ou transferido para qualquer computador a partir de <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php> – esta última opção permite a utilização de um maior número de aplicações e utilitários).

O modelo HYSPLIT permite simular desde simples trajectórias de massas de ar a situações complexas de dispersão e deposição de poluentes. A primeira versão do modelo data de 1982, e foi desenvolvida pelo *Air Resources Laboratory* (ARL) da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), agência dos Estados Unidos da América; nas últimas duas décadas e meia, tem sido periodicamente melhorado e actualizado, graças ao trabalho conjunto da NOAA e do *Australia's Bureau of Meteorology*. Neste trabalho foi usada a versão 4.8, revisão de Novembro de 2007 (Draxler e Rolph, 2007).

Uma trajectória representa uma série de pontos (x,y,z,t) que definem o percurso descrito no tempo por uma partícula ou massa de ar; as coordenadas x e y correspondem à latitude e à longitude, a coordenada z corresponde à coordenada vertical. Segundo o modelo HYSPLIT, as trajectórias são simuladas num contexto Lagrangeano. Dito de outro modo, considera-se que a partícula – ou massa de ar – segue passivamente o escoamento instantâneo.

De acordo com o algoritmo do modelo, descrito por *Draxler e Hess* (2004), a geração de trajectórias é feita através de uma fórmula que calcula a posição da partícula no tempo, a partir dos vectores velocidade do vento. É necessário fornecer ao modelo uma base de dados meteorológicos que inclua os seguintes parâmetros: campos de vento horizontal (em x e em y), temperatura, e, ou altitude do terreno, ou pressão atmosférica à superfície. É recomendado, para a obtenção de melhores resultados, o uso de ficheiros que contenham ainda valores de humidade e de movimento vertical – contudo, este último parâmetro pode ser calculado pelo modelo, com base na definição da coordenada vertical. Impõe-se que os dados estejam agrupados numa malha tetra-dimensional (variáveis discretas em x,y,z,t), e que reportem a intervalos de tempo constantes. Os dados meteorológicos são importados para a malha interna do modelo HYSPLIT através de um método de interpolação linear.



Nas simulações efectuadas, utilizaram-se como dados de entrada para o modelo ficheiros meteorológicos do arquivo GDAS (*Global Data Assimilation System*) do NCEP (*National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction*). A descrição deste arquivo será objecto da próxima secção.

A advecção, ou movimento da partícula ou massa de ar, é calculada a partir da média dos vectores velocidade (vectores tri-dimensionais) para uma posição inicial $P(t)$, e para uma primeira posição arbitrada, $P'(t+\Delta t)$. A equação diferencial da trajectória é dada por (4.1):

$$dP/dt = V[P(t)] \quad (4.1)$$

Uma solução para a equação apresentada consiste em expandir $P(t)$ segundo uma série de Taylor onde $t = t_0$, avaliado quando $t_1 = t_0 + \Delta t$; e onde $t = t_1$, avaliado quando $t = t_0$. Como resultado, obtém-se uma primeira posição arbitrada, dada por (4.2); a posição final será dada por (4.3).

$$P'(t+\Delta t) = P(t) + V(P,t) \Delta t \quad (4.2)$$

$$P(t+\Delta t) = P(t) + 0,5 [V(P,t) + V(P',t+\Delta t)] \Delta t \quad (4.3)$$

A equação (4.3) é equiparada a uma equação de segunda ordem. Nas etapas de desenvolvimento e melhoria do modelo HYSPLIT, foram testadas soluções numéricas de ordem superior, no entanto não foram incorporadas no algoritmo do modelo uma vez que não conferiam maior precisão às trajectórias obtidas – de acordo com os autores, como os dados meteorológicos são interpolados linearmente dos ficheiros de entrada para a malha interna do modelo, a resolução da equação (4.1) segundo um método que permitisse uma solução de ordem superior não iria conferir maior precisão ao resultado final.

A geração de uma trajectória cessa caso a sua coordenada vertical atinja a cota definida como “topo do modelo de simulação”; no entanto, no caso inverso – se a trajectória interceptar a superfície terrestre – a advecção da partícula ou massa de ar continua à superfície.

Na figura 4-1 mostra-se uma janela da interface gráfica do modelo HYSPLIT, mais concretamente a janela de configuração de trajectórias. É nesta janela que se indicam



determinados parâmetros pretendidos, tais como a data e o ponto de início – ou de término, no caso de ser retrógrada – da trajectória, e a duração da mesma. É também através desta janela que se definem alguns aspectos técnicos, nomeadamente o tipo de movimento vertical e a cota do topo do modelo a considerar na simulação. Indicam-se ainda quais os ficheiros meteorológicos a utilizar na determinação das trajectórias pretendidas, e qual a sua localização.

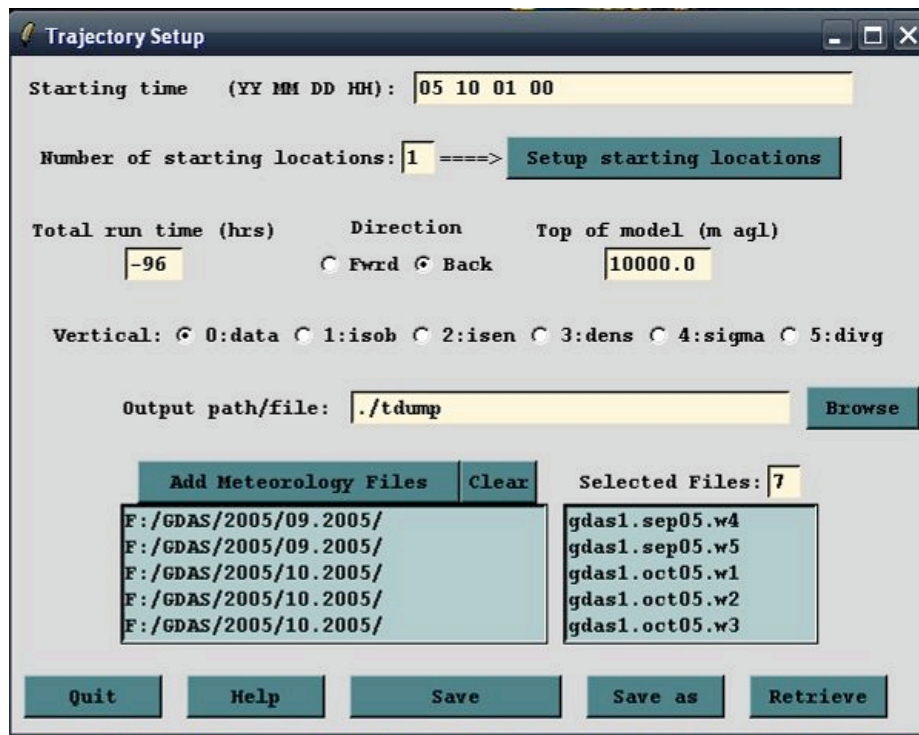


Figura 4-1 | Janela de configuração de trajectórias da interface do modelo HYSPLIT.

4.1.1.2. Arquivo GDAS

Para a aplicação do modelo HYSPLIT a simulações respeitantes a território não Norte Americano, são disponibilizados na plataforma READY (*Real-time Environmental Applications and Display sYstem*) (Rolph, 2003) arquivos meteorológicos cujos dados cobrem o globo na sua totalidade: os arquivos REANALYSIS, GDAS e FNL. O modelo fornece ainda um utilitário que converte os dados da série do ECMWF (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*) para um formato compatível com o algoritmo do HYSPLIT; no entanto, o *download* deste série de dados meteorológicos apresenta custos associados, pelo que a mesma não foi aplicada neste trabalho.



A série REANALYSIS resulta do trabalho conjunto entre o NCEP e o NCAR (*National Center for Atmospheric Research*). Estas entidades reanalisaram uma longa série de dados históricos (desde 1948), vindo trazer homogeneidade a dados que, dado os avanços científicos que ocorreram nas últimas décadas, apresentavam muitas desigualdades e incoerências entre si.

As séries GDAS e FNL são ambas resultantes do modelo de previsão global NCEP, diferindo na resolução espacial e temporal dos dados (tabela 4-2). A série GDAS apresenta uma maior resolução, portanto será esta a preferida *a priori*. A série FNL, além de apresentar resolução inferior, deixou de ser actualizada em 2006, invalidando-se portanto o seu uso no alcance dos objectivos deste trabalho. A principal desvantagem da série GDAS face à série FNL é o tamanho dos seus ficheiros, manifestamente superior – pela maior resolução, que implica maior número de dados, e também porque cada ficheiro tem dados referentes a todo o globo; nos arquivos FNL os dados estão divididos por hemisférios, sendo possível obter apenas os dados referentes ao hemisfério pretendido. A título de exemplo, a totalidade de ficheiros meteorológicos GDAS referentes a três anos (2005-2007) possui um tamanho de aproximadamente 90 GB, o que requer um trabalho moroso para efectuar o seu *download*, e requer também um disco com grande capacidade para o seu armazenamento. No entanto, com o desenvolvimento ocorrido nos últimos anos na área da computação, esta limitação não se torna crítica.

Tabela 4-2 | Comparação entre os arquivos meteorológicos FNL e GDAS [fontes: *Leung, 2006*; <http://www.arl.noaa.gov/archives.php>].

| Parâmetros | FNL | GDAS |
|--------------------------|-------------|------------------|
| Resolução espacial | 2,5 graus | 1,0 graus |
| Resolução temporal | 6 horas | 3 horas |
| Níveis verticais | 14 | 24 |
| Disponibilidade de dados | 1997 - 2006 | desde 01-12-2004 |

A série meteorológica escolhida, GDAS, apresenta dados com uma resolução temporal de 3 horas. Sendo que o sistema de aquisição de dados corre 4 vezes por dia, isto é, às 00h, 06h, 12h e 18h UTC (note-se que as trajectórias retrógradas foram calculadas para as horas coincidentes com a aquisição de dados), os dados relativos às 03h, 09h, 15h e 21h correspondem à previsão numérica efectuada nas 3 horas anteriores, respectivamente. Estes dados são gravados pelo ARL, por forma a constituir um



arquivo contínuo, que posteriormente é disponibilizado ao público através da plataforma READY.

As variáveis meteorológicas que constituem o arquivo GDAS bem como os níveis verticais em que cada uma delas é considerada, podem ser consultados no Anexo C.

4.1.2. Clustering de trajectórias retrógadas

A análise de clusters é um método estatístico para examinar dados e agrupá-los, consoante a sua semelhança, em diversos conjuntos – clusters. É um método de grande utilidade quando se pretende dividir séries longas de dados em grupos mais pequenos, tendo os elementos de cada grupo características semelhantes.

Quando aplicada a massas de ar, a ferramenta de *clustering* agrupa as referidas massas em função do seu padrão de trajectória – onde está implícita, logicamente, a sua origem. Será de esperar que diferentes clusters traduzam massas de ar características de diferentes regiões ou diferentes percursos, e como tal diferentes fontes de poluentes atmosféricos lhe estarão associadas; esta ferramenta permite, portanto, avaliar a influência de determinadas fontes/localizações geográficas na composição atmosférica num dado ponto de chegada (URL 2).

Como se viu no Capítulo 2, é o posicionamento relativo dos sistemas meteorológicos que rege o grosso dos movimentos atmosféricos de média e larga escala. Assim, é esperado que diferentes padrões de circulação atmosférica traduzam a influência de regimes meteorológicos distintos. A ferramenta de *clustering* permite também analisar a influência de diferentes regimes meteorológicos (mascarados nos diferentes padrões de circulação atmosférica) nas concentrações de determinados compostos químicos, em determinado local.

Esta ferramenta é amplamente usada em estudos que têm por objectivo inferir a influência dos padrões de trajectória nas concentrações de partículas (por exemplo, Salvador et al., 2008) e também nas concentrações de ozono (Simmonds et al., 1997; Cristofanelli et al., 2007; Delcloo e Backer, 2008; Sirois e Bottenheim, 1995) registadas num dado local.

De acordo com *Cristofanelli (2007)*, em análises de clusters de trajectórias é frequente encontrar diferenças significativas entre as concentrações de ozono associadas a cada



classe de massas de ar – é, no fundo, esse o objectivo que se pretende atingir com este tipo de estudo. Aplicando aos dados um teste estatístico de análise de variância, é possível avaliar a validade desta relação (Salvador et al., 2008).

Sirois e Bottenheim (1995) interpretaram as concentrações de ozono e PAN registadas durante um período de 5 anos numa estação rural no Este do Canadá, baseando-se numa análise de clusters, entre outras ferramentas. Os resultados deste estudo indicam que concentrações elevadas de ozono estão associadas a massas de ar que descrevem percursos sobre regiões com influência antropogénica significativa, excepto durante o período de Inverno; neste período, devido à actividade fotoquímica ser mais reduzida, o ozono é na verdade consumido na presença de elevadas concentrações de outros poluentes, e portanto massas de ar “limpas” dão origem a concentrações mais elevadas de ozono. Verificam ainda que massas de ar que desenvolvem percursos a altitudes mais elevadas estão associadas a níveis de ozono mais ricos, especialmente durante o Inverno e Primavera.

Seguidamente far-se-á uma descrição do algoritmo de *clustering* usado neste trabalho, após a qual se explicitará a metodologia seguida para associar as concentrações de ozono a cada um dos clusters obtidos. Por último, descrever-se-á o teste estatístico usado para validar as diferenças entre as concentrações de ozono características dos vários grupos.

4.1.2.1. Algoritmo de *clustering*

As técnicas de *clustering* têm por objectivo agrupar automaticamente dados segundo o seu grau de semelhança. O critério de semelhança faz parte da definição do problema e/ou do algoritmo. Os tipos de algoritmos de agrupamento de dados mais comuns são os particionais e os hierárquicos. Os algoritmos hierárquicos definem clusters de forma iterativa, partindo dos clusters definidos na iteração imediatamente anterior. Podem ser do tipo “bottom-up” – consideram, na primeira iteração, que cada elemento é um cluster e vão aglomerando os dados em clusters cada vez com mais elementos; ou do tipo “top-down” – na primeira iteração o conjunto de todos os dados é considerado um único cluster, que será dividido em clusters cada vez mais pequenos nas iterações seguintes.

Neste trabalho, o algoritmo de *clustering* usado para agrupar as trajectórias é um método hierárquico do tipo “bottom-up”, parte integrante da versão do HYSPLIT usada



neste estudo. Como tal, cada trajectória é, inicialmente, considerada como um cluster – têm-se portanto n trajectórias e n clusters. O processo de *clustering* consiste em, por cada iteração, aglutinar dois clusters num só, escolhendo a combinação com base na variação de um parâmetro estatístico. Assim, na primeira iteração – em que são agrupados dois clusters, cada um consistindo em uma única trajectória – são simuladas todas as combinações possíveis de duas trajectórias e é calculada a variância espacial, SPVAR, de todas as possibilidades. A SPVAR define-se como a soma do quadrado da distância (d) entre cada uma das trajectórias que compõem um dado cluster e a trajectória média representativa desse cluster – equação (4.4). A variância espacial total, TSV, é a soma das várias SPVAR associadas aos diferentes clusters. É escolhida a conjugação de trajectórias que implique menor aumento na variância espacial total.

$$SPVAR = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2 \quad (4.4)$$

Na segunda iteração, os clusters iniciais são ou trajectórias individuais ou o cluster de duas trajectórias determinado na primeira iteração. Todas as combinações possíveis de dois clusters são testadas, calculando-se para cada uma os parâmetros SPVAR e TSV. Novamente, escolhe-se a conjugação de clusters associada ao menor aumento da TSV.

Seguindo o raciocínio apresentado, o processo iterativo de *clustering* poderia continuar até se obter um único cluster, agrupando n trajectórias. No entanto, o que se pretende é obter um número óptimo de clusters, suficientemente reduzido que permita a análise individual de cada cluster, garantindo contudo que as trajectórias pertencentes a cada grupo sejam semelhantes entre si.

O número óptimo encontra-se analisando a variação do parâmetro TSV em função do número total de clusters. Este parâmetro aumenta, logicamente, à medida que o número de clusters diminui, todavia esta variação não é uniforme. O número de clusters adequado é o imediatamente anterior ao que origina o maior aumento na percentagem de variação do parâmetro TSV (Draxler, 2002; Delcloo e Backer, 2008).

Na figura 4-2 apresenta-se um exemplo da determinação gráfica do número de clusters adequado. No caso apresentado, a análise do gráfico não deixa dúvidas, sendo o número óptimo de clusters igual a 3. Após a determinação deste valor, é



necessário "indicá-lo" ao modelo, para que se possam obter tanto as trajectórias individuais agrupadas em cada cluster, como as trajectórias médias características dos diferentes clusters.

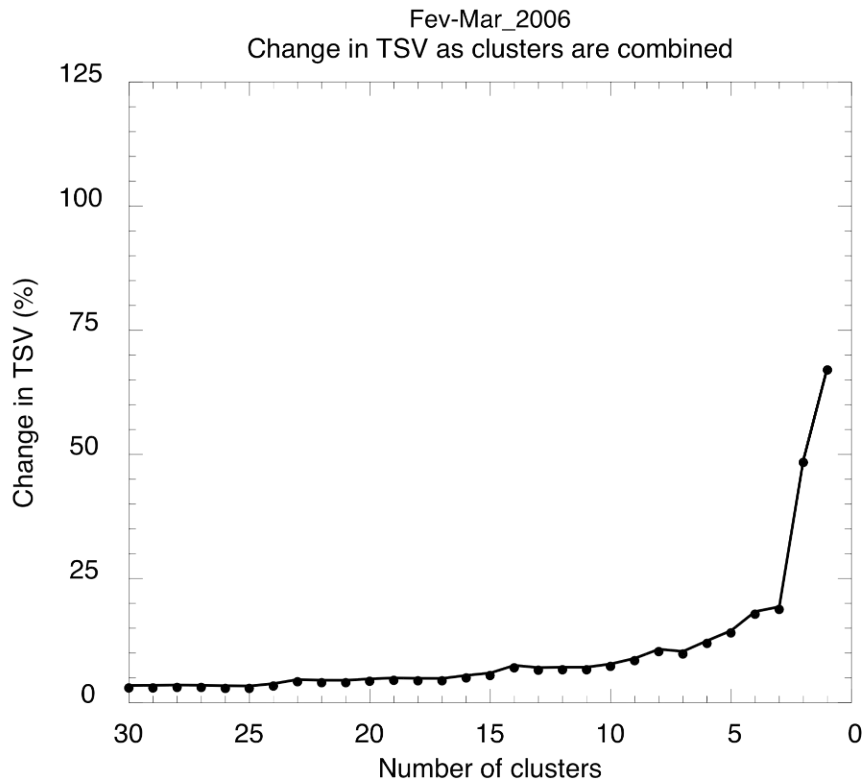


Figura 4-2 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo nos meses de Fevereiro e Março de 2006.

A metodologia até aqui apresentada corresponde às tarefas que incluem o uso do programa HYSPLIT e dos seus utilitários. Na figura 4-3 apresenta-se um fluxograma síntese das etapas descritas, com os *inputs* e *outputs* associados a cada uma delas.

Em resumo, geram-se ficheiros de 6 em 6 horas com as trajectórias das massas de ar nas 96 horas antes da chegada ao local em estudo, em cada um dos momentos pré definidos, ao longo do período em análise. Estes ficheiros são posteriormente tratados pelo módulo *clustering*, obtendo-se como dados de saída a trajectória média associada a cada cluster, assim como o conjunto de trajectórias englobado em cada cluster.

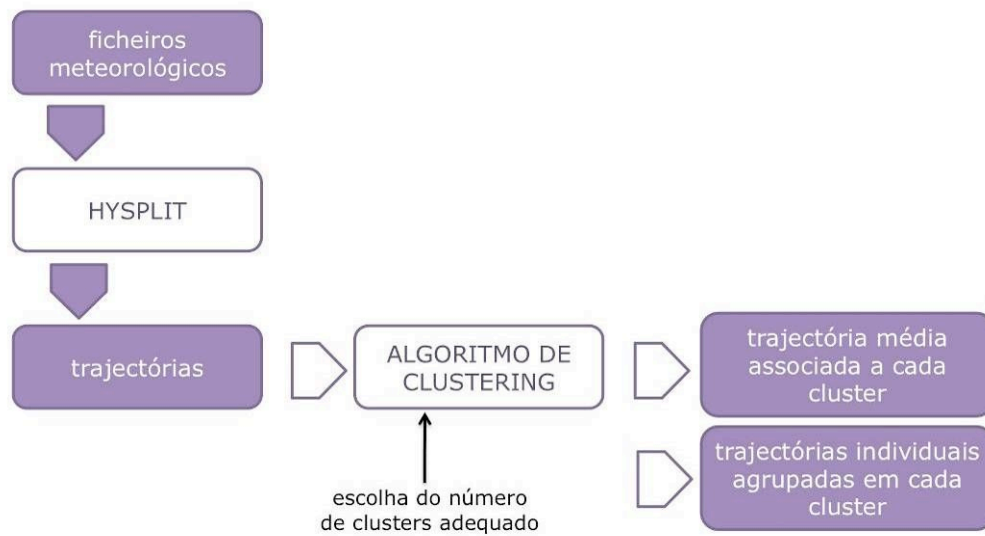


Figura 4-3 | Metodologia: tarefas envolvendo o programa HYSPLIT ou os seus utilitários.

4.1.3. Concentrações de ozono associadas a cada cluster

Conhecendo as trajectórias individuais que pertencem aos diferentes clusters, calculou-se a média das concentrações de ozono associadas a cada grupo de trajectórias de massas de ar advectadas a Lamas de Olo. Este passo envolveu uma série de etapas intermédias, identificadas na figura 4-4.

Uma vez que as concentrações de ozono na estação de qualidade de ar são disponibilizadas em médias horárias, e que as trajectórias retrógradas se calcularam de 6 em 6 horas, foi necessário determinar médias hexahorárias dos níveis do poluente a partir dos dados originais. O intervalo de tempo para o cálculo das médias foi escolhido tal que a chegada das massas de ar coincidisse com o meio do próprio intervalo. Este procedimento é análogo ao adoptado por *Sirois e Bottenheim (1995)*. Assim, a concentração de ozono associada a uma determinada trajectória corresponde à concentração média observada no período correspondente a 3 horas antes e 3 horas após (intervalo de 6 horas) a chegada da massa de ar ao local.

A selecção dos períodos 00h, 06h, 12h, 18h reflecte momentos distintos do ciclo diário de O₃ na estação de Lamas de Olo. O período associado às 06h (03-09h) representa em muitos casos situações em que se registam os níveis mínimos de ozono, enquanto que o das 18h (15-21h) corresponde ao intervalo em que maioritariamente ocorrem os máximos de concentração do poluente. Por outro lado, a estes períodos correspondem situações análogas em termos de temperatura e radiação.

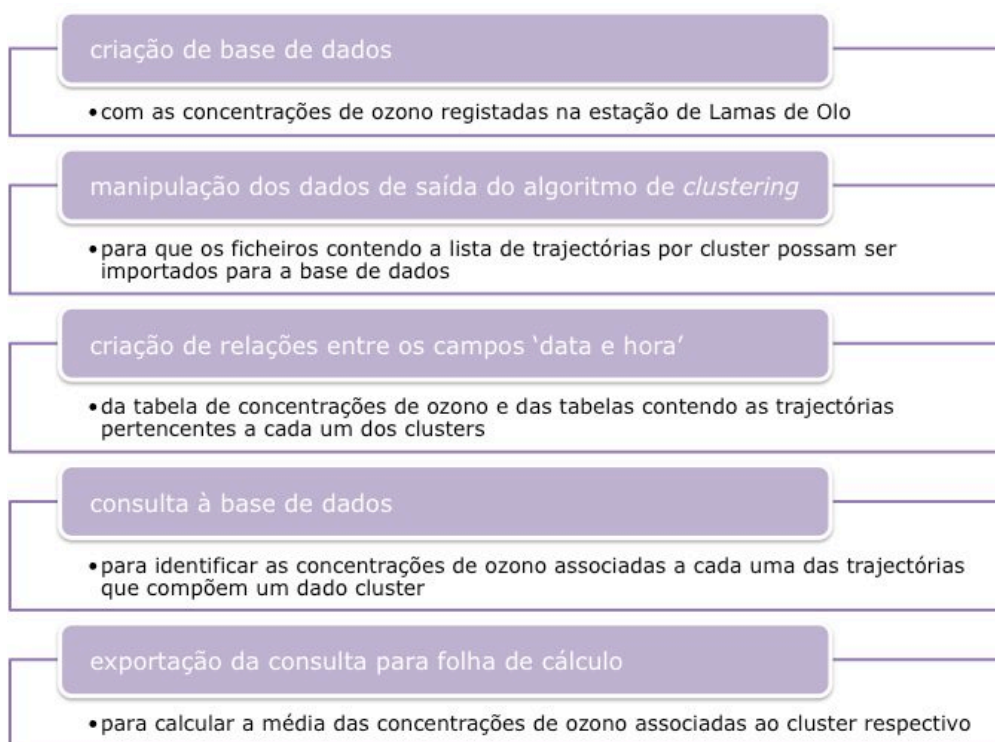


Figura 4-4 | Etapas intermédias no cálculo das concentrações médias de ozono associadas a cada grupo de trajectórias de massas de ar advectadas a Lamas de Olo, a partir dos clusters determinados anteriormente.

Para avaliar as diferenças entre as concentrações de ozono associadas a cada cluster, recorreu-se a um teste estatístico, descrito na secção seguinte. Sempre que o teste indicou diferenças significativas entre os níveis do poluente associados a pelo menos dois dos clusters, os dados foram interpretados tendo como ponto de partida a visualização gráfica das trajectórias médias correspondentes a cada cluster, e gráficos caixa-de-bigodes representando a distribuição das concentrações de ozono associadas – médias hexahorárias. Na figura 4-5 apresenta-se um fluxograma síntese da metodologia apresentada.

Analogamente ao procedimento seguido para o O_3 , associou-se a concentração de NO_x a cada um dos clusters. A análise do parâmetro NO_x pretende ser usada como um indicador do grau de contaminação das massas de ar com poluentes precursores; o parâmetro CO seria também um bom indicador, no entanto os seus níveis não são medidos na estação de Lamas de Olo.

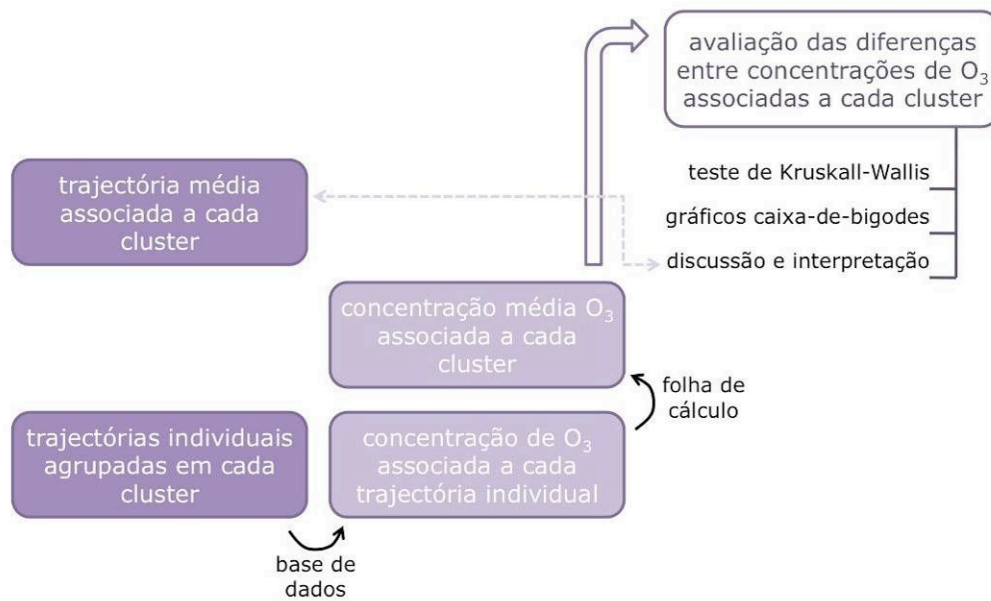


Figura 4-5 | Metodologia seguida: etapas pós-uso do programa HYSPLIT.

4.1.3.1. Teste de Kruskal-Wallis

O Teste de Kruskal-Wallis, também conhecido por *Kruskal-Wallis one way ANOVA*, é uma técnica não-paramétrica, usada quando se pretende comparar a localização de mais do que dois grupos que não seguem distribuições normais. Neste trabalho, será aplicado para avaliar as diferenças nas concentrações de ozono entre os vários clusters. Dito de outro modo, está a estudar-se a hipótese nula H_0 de que as diferentes amostras provêm todas da mesma população e, por oposição, a hipótese H_1 , que estipula que pelo menos uma das amostras (grupo / cluster) provém de uma população diferente.

Considerem-se g grupos de observações em que cada grupo tem n_i observações. Ao aplicar este teste ao caso em estudo, g corresponde ao número de classes de massas de ar, isto é, ao número de clusters, e n_i é o número de trajectórias que pertence a um determinado cluster, cada uma associada a uma concentração de ozono. O número total de observações, N , é dado por

$$N = \sum_{i=1}^g n_i \quad (4.5)$$

Para realizar o teste de Kruskal-Wallis, ordenam-se o total das N observações em conjunto, da mais baixa para a mais elevada, e atribuem-se *ranks* (números de ordem) às observações. Se H_0 for verdadeira espera-se que os *ranks* estejam



misturados de forma mais ou menos aleatória pelos vários grupos. Se H_0 não for verdadeira, então deverão existir grupos com predominância de *ranks* reduzidos e outros grupos com predominância de *ranks* elevados.

Para cada um dos grupos g , determina-se o parâmetro T , que corresponde à soma dos números de ordem das observações nele contidas. O parâmetro T é necessário para o cálculo da estatística de teste (ver *Guimarães e Cabral, 2007*), sendo a comparação entre o valor obtido para a estatística de teste e valores tabelados (valores críticos de distribuições Chi-square) que leva à aceitação ou à rejeição da hipótese nula, para um determinado nível de significância (habitualmente, $\alpha = 0,05$).

Se o teste levar à rejeição da hipótese nula, significa que os níveis de ozono em Lamas de Olo são influenciados significativamente pelos padrões de trajectória das massas de ar que chegam a este local, representados pelos diferentes clusters.

4.2. Apresentação e discussão de resultados

A ideia inicial para avaliar a influência das circulações atmosféricas à escala sinóptica nas concentrações de ozono em Lamas de Olo, era seguir o procedimento descrito na secção anterior para o período entre 2005 e 2007 como um todo (note-se que este é o período em que existem tanto dados da estação de qualidade do ar de Lamas de Olo como ficheiros meteorológicos do arquivo GDAS). No entanto, as características técnicas do utilitário de *clustering* do programa HYSPLIT impossibilitaram esta primeira aproximação ao problema, uma vez que o número de trajectórias correspondentes a três anos de dados (4 trajectórias retrógadas de 96 horas por dia x 365 dias por ano x 3 anos) excedia a capacidade computacional do algoritmo.

O plano seguinte foi aplicar a ferramenta de *clustering* aos dados de cada ano individualmente. Neste ponto não houve entraves de natureza computacional, no entanto a avaliação preliminar dos resultados revelou diferenças significativas na ocorrência temporal de trajectórias pertencentes a determinados clusters, isto é, verificou-se uma certa tendência para que trajectórias descritas durante o período de Verão se agrupassem em determinados clusters, o mesmo acontecendo para o período de Inverno. Este facto por si só iria trazer muitas reservas à interpretação dos resultados, uma vez que o parâmetro "trajectória" não iria estar isolado; o efeito de outros parâmetros, como a temperatura e a radiação solar – parâmetros que



apresentam variabilidade anual significativa, e cuja influência é determinante nas concentrações de ozono, como se viu nos capítulos 2 e 3 – iria estar implícito nos níveis de concentração de ozono característicos de cada um dos clusters.

A solução para minimizar a interferência de outras variáveis que não o percurso descrito pelas massas de ar antes da sua chegada ao Nordeste Transmontano, foi limitar o período temporal da análise a intervalos onde possíveis variáveis interferentes se mantivessem, *a priori*, mais ou menos constantes, garantindo contudo que a janela temporal escolhida tivesse validade estatística. A escolha dos períodos para avaliação recaiu na distribuição das diferentes estações do ano, no entanto esta segmentação temporal não foi feita de forma rígida.

O ponto de partida para a referida segmentação temporal foi a distribuição das concentrações de ozono, representada nas figuras 3-1, 3-3, 3-4 e 3-5. A selecção de períodos específicos pode considerar-se maioritariamente de natureza empírica, uma vez que foi baseada numa análise visual da distribuição dos dados; ainda assim, podem identificar-se dois motivos inerentes a essa selecção: i) a semelhança entre médias mensais consecutivas de concentrações de ozono, e simultânea divergência face à média dos meses vizinhos; ii) analogias entre a distribuição das concentrações de ozono (identificadas pelos percentis) em meses consecutivos, e diferenças simultâneas face à distribuição verificada nos meses vizinhos.

Para o período de Primavera / Verão, identificaram-se seis janelas temporais distintas; para o período de Inverno, quatro. Na tabela 4-3 identificam-se os referidos períodos, cuja análise se fará a seguir.

Para cada um dos períodos considerados, serão apresentadas as trajectórias médias características dos vários clusters determinados. As concentrações de ozono e de NO_x associadas a cada um dos clusters serão representadas em caixas de bigodes – identificando-se os percentis de ordem 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 0,90, assim como os *outliers*; a média das concentrações será representada por uma linha pontuada. No Anexo D apresenta-se, para cada um dos períodos analisados: i) o gráfico da variação da TSV em função do número de clusters, análogo ao representado na figura 4-2, a partir do qual foi escolhido o número de clusters adequado; ii) a representação das trajectórias individuais que compõem um dado cluster; iii) os resultados do teste de Kruskal-Wallis.



Tabela 4-3 | Identificação dos períodos temporais para os quais se avaliou a influência das circulações atmosféricas de larga escala nos níveis de ozono em Lamas de Olo.

| Estação do ano | Código | Identificação do período |
|-------------------|--------|-------------------------------------|
| Primavera / Verão | I | Junho a Agosto de 2005 |
| | II | Abril a Junho de 2006 |
| | III | Julho a Setembro de 2006 |
| | IV | Abril 2007 |
| | V | Maió a Julho de 2007 |
| | VI | Agosto a Setembro de 2007 |
| Inverno | VII | Fevereiro a Março de 2006 |
| | VIII | Outubro de 2006 a Fevereiro de 2007 |
| | IX | Março de 2007 |
| | X | Outubro a Dezembro de 2007 |

4.2.1. Períodos de Verão

Recordando o exposto no Capítulo 3, 2005 foi o ano no qual se registaram, na estação de Lamas de Olo, máximos das concentrações médias mensais de ozono durante o período de Verão (entre Junho e Agosto – período I). Como se observa na figura 3-1, nestes três meses as concentrações médias mensais de ozono são semelhantes entre si e consideravelmente mais elevadas que nos meses vizinhos. Ao analisar as concentrações horárias registadas nestes três meses, verifica-se uma grande amplitude de valores (Figura 3-3).

As 368 trajectórias retrógadas correspondentes aos 3 meses em estudo (4 trajectórias por dia x 92 dias) deram origem a 6 grupos ou clusters. Na figura 4-6 estão representadas as trajectórias médias características de cada cluster. Na figura 4-7 apresentam-se as caixas de bigodes que caracterizam as concentrações de ozono e de NO_x associadas a cada um dos clusters.

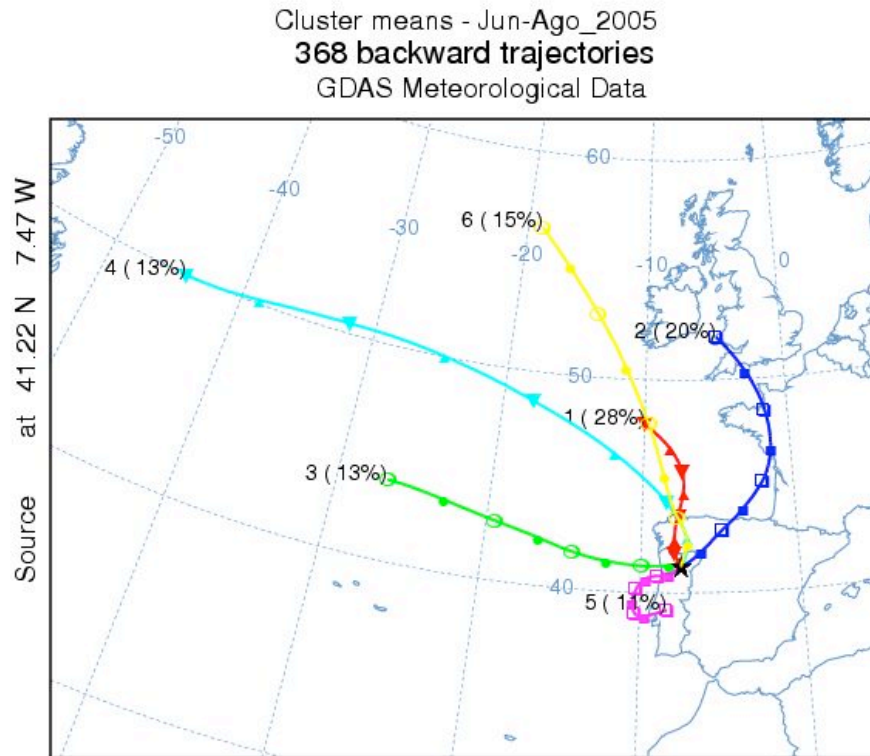


Figura 4-6 | Trajetórias retrógradas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 6 clusters determinados para o período entre Junho e Agosto de 2005. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

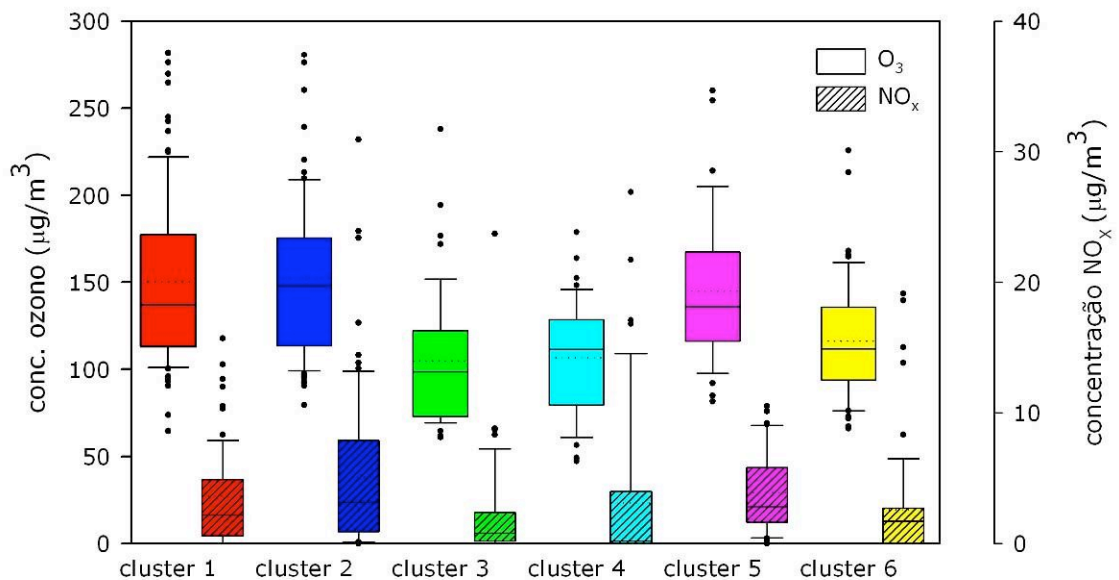


Figura 4-7 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO_x registadas entre Junho e Agosto de 2005, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).



Analisando a figura 4-7, relativa às concentrações de ozono associadas aos grupos de trajectórias determinados para o período I, verificam-se diferenças significativas entre os níveis deste poluente associados aos clusters 1, 2 e 5 (níveis de concentração mais elevados), e os associados aos clusters 3, 4 e 6 (níveis mais reduzidos); esta evidência é confirmada pelo teste estatístico (resultados no Anexo D), que indica diferenças precisamente entre os grupos de clusters referidos.

Os clusters 3, 4 e 6 agrupam massas de ar advectadas do Oceano Atlântico – os dois primeiros, de Oeste, o último, de Norte – todas elas percorrendo uma grande distância nas 96 horas anteriores à chegada a Lamas de Olo; no conjunto, estes três clusters agrupam 41% das trajectórias do período I. No que respeita aos clusters associados às concentrações de ozono mais elevadas, o 1 e o 2 são formados por trajectórias oriundas de Norte, enquanto o 5 é constituído por trajectórias associadas a massas de ar que se deslocaram devagar, tendo estado maioritariamente sobre Portugal durante as 96 horas do trajecto simuladas.

A trajectória média do cluster 1 indica proveniência do Oceano Atlântico; esta trajectória difere da trajectória média do cluster 6 uma vez que percorre uma distância muito menor, tendo portanto maior tempo de residência nos locais por onde passa, nomeadamente no Norte de Espanha (note-se na figura 4-6 que a trajectória média deste cluster está sobre o Norte da Península Ibérica nas 48 horas anteriores à chegada a Lamas de Olo).

Na figura 4-8 apresentam-se, a título de exemplo, as trajectórias individuais que constituem os clusters representativos das massas de ar provenientes de Norte – os clusters 1, 2 e 6. A análise da mesma confirma que as trajectórias do cluster 6 correspondem a massas de ar que se deslocam rapidamente na atmosfera, e cujo percurso é descrito maioritariamente sobre o Oceano Atlântico. Em oposição, as massas de ar agrupadas no cluster 2 são provenientes da Europa, e descrevem um percurso que inclui passagem sobre o Reino Unido, Países Baixos, França e Norte da Península Ibérica.

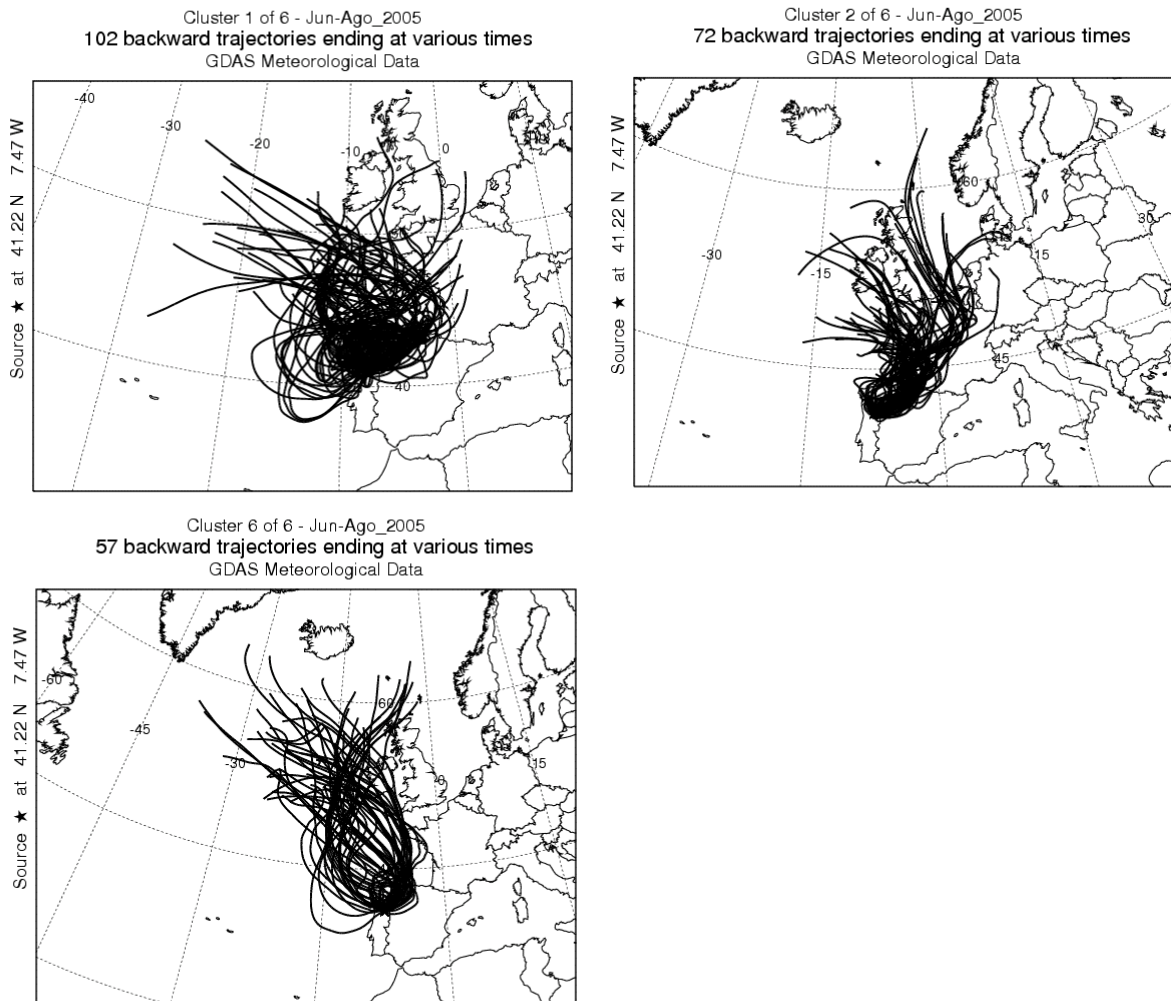


Figura 4-8 | Representação das trajetórias individuais que compõem os clusters representativos de massas de ar provenientes de Norte, referentes ao período I.

Para este período em particular, repetiu-se a análise, distinguindo entre as concentrações que se registaram durante os períodos diurnos e nocturnos. O resultado apresenta-se na figura 4-9. Como seria de esperar, durante o dia as concentrações de ozono são mais elevadas que durante o período nocturno. As diferenças entre as concentrações de ozono associadas a cada um dos períodos, dentro de cada cluster, são maiores para os clusters 1, 2 e 3. O cluster 5 é o que apresenta maior semelhança entre as concentrações registadas nos dois períodos.

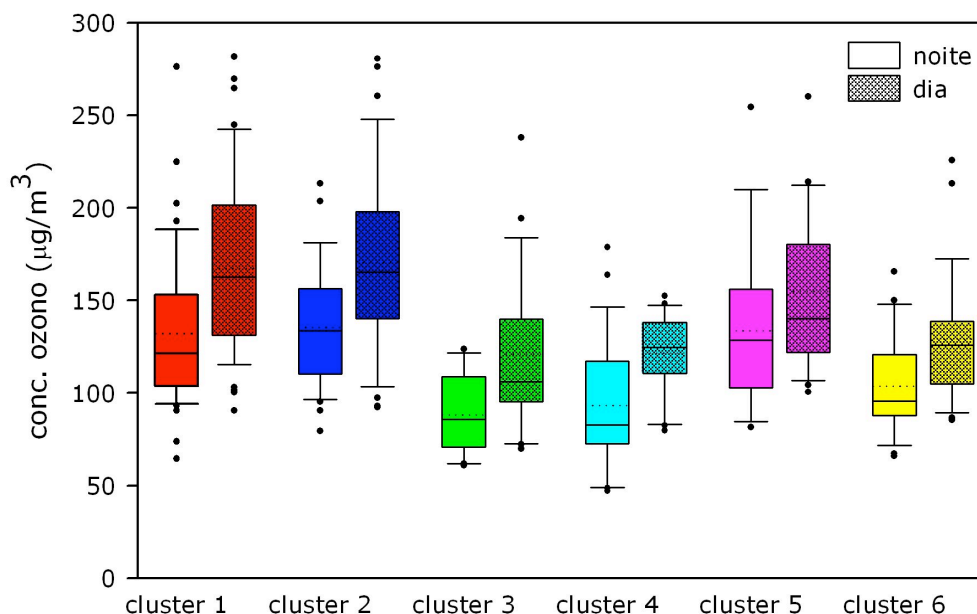


Figura 4-9 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono registadas entre Junho e Agosto de 2005, em função da classe de massa de ar e do período do dia (diurno / nocturno).

Para a Primavera / Verão de 2006, escolheram-se dois períodos distintos para análise. O período de Abril a Junho (período II), apresenta médias semelhantes entre si, e mais elevadas que as verificadas no período vizinho, entre Julho e Setembro (período III). Relativamente a este último, justifica-se a inclusão de Setembro na segmentação realizada – apesar da média verificada neste mês ser mais baixa – pela semelhança entre as distribuições (percentis), e ainda pela divergência face ao mês de Outubro, no qual se verificaram valores de concentração de ozono com muito menor amplitude mensal.

Nas figuras 4-10 e 4-11, e 4-12 e 4-13, apresentam-se as trajectórias médias e as concentrações de ozono e NO_x características dos diferentes clusters determinados para os períodos II e III, respectivamente.

Relativamente ao período II, as diferenças entre as concentrações de O_3 dos diferentes grupos são suaves. Os clusters com concentrações mais elevadas são o cluster 5 (proveniência de Norte, passando sobre o Reino Unido, França e Espanha) e o cluster 7 (proveniência do Mediterrâneo, atravessando Espanha).

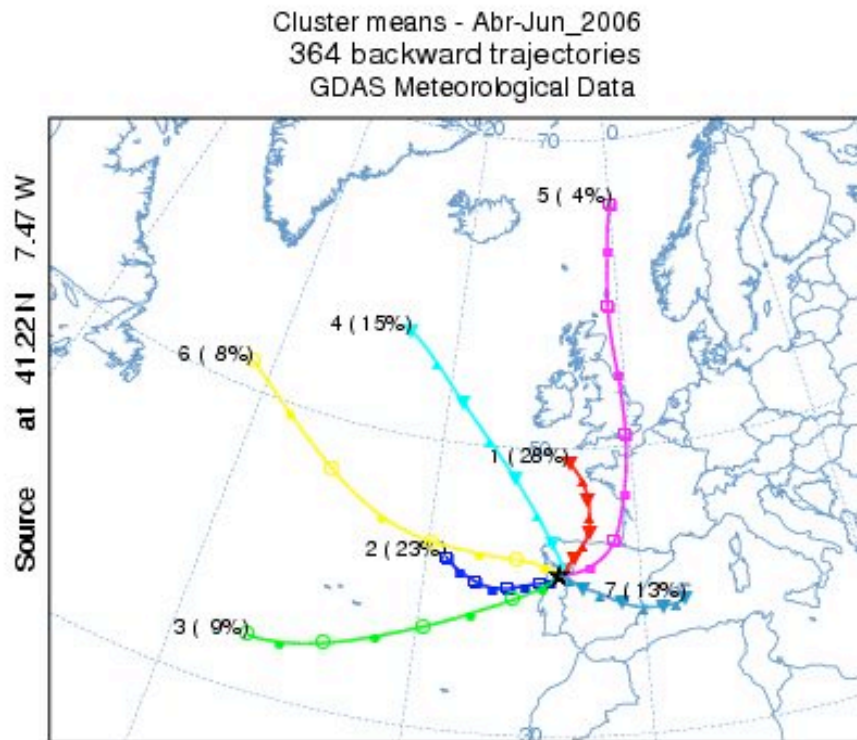


Figura 4-10 | Trajectórias retrógradas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 7 clusters determinados para o período entre Abril e Junho de 2006. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

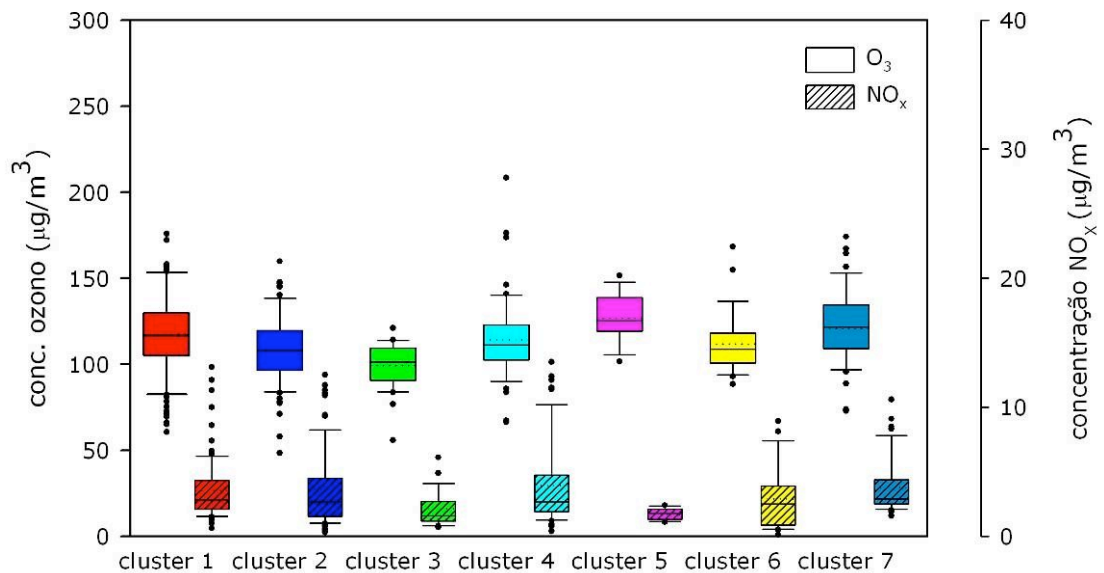


Figura 4-11 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO_x registadas entre Abril e Junho de 2006, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).

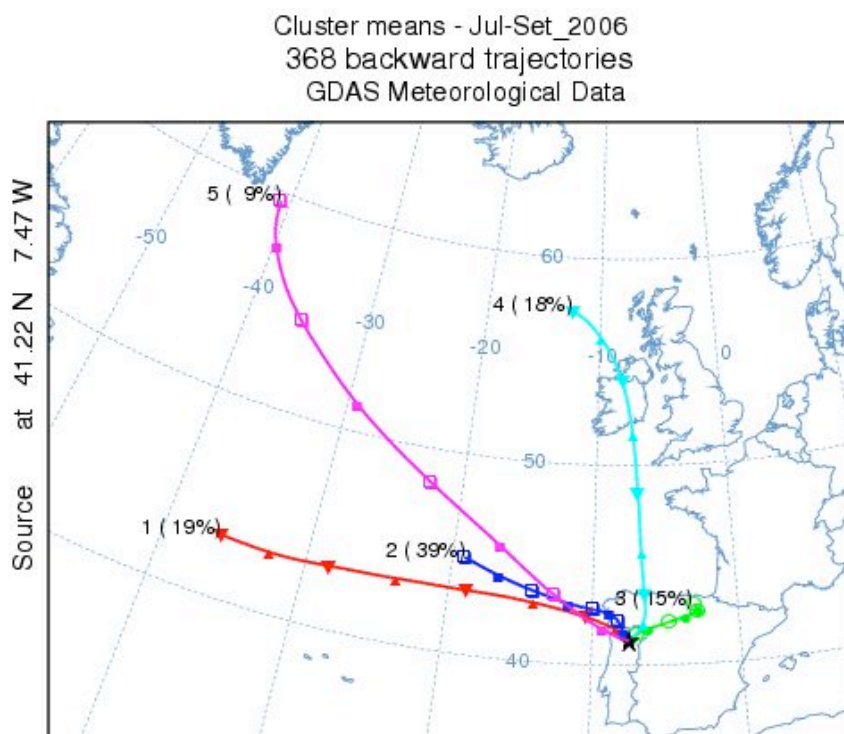


Figura 4-12 | Trajectórias retrógradas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 5 clusters determinados para o período entre Julho e Setembro de 2006. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

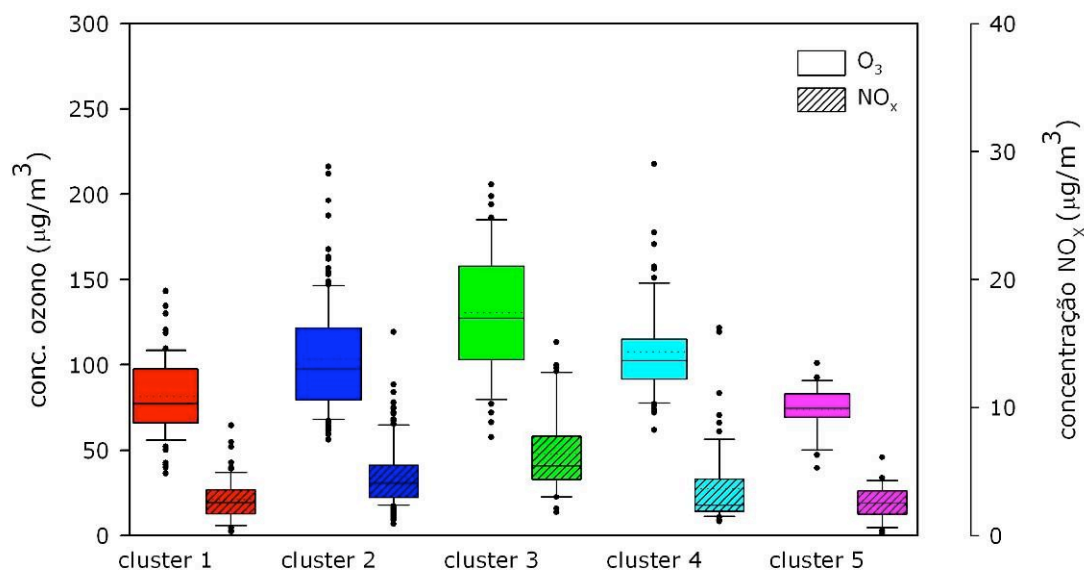


Figura 4-13 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO_x registadas entre Julho e Setembro de 2006, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).



No período III, verificam-se muitas semelhanças no comportamento das variáveis analisadas associadas a cada classe de massa de ar – concentrações de O_3 e de NO_x , e temperatura (figura 4-14). As massas de ar aglomeradas no cluster 3 são as que originam em média as concentrações mais elevadas de ozono. Este cluster é composto por massas de ar que descrevem trajetórias curtas, provenientes de NE. As concentrações mais elevadas de NO_x que este grupo apresenta indiciam a advecção a Lamas de Olo de massas de ar relativamente poluídas o que, associado às elevadas temperaturas a que este grupo está sujeito, contribui para os elevados níveis de ozono que se registam.

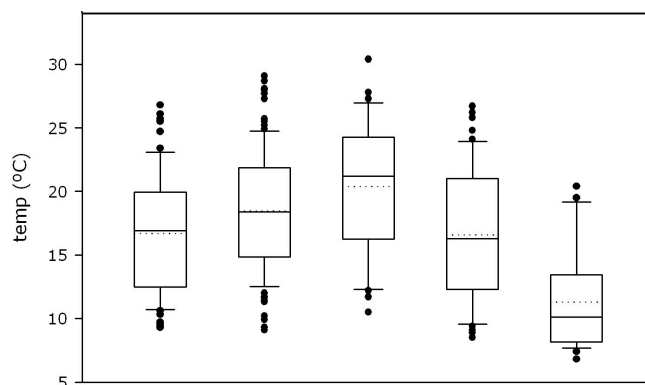


Figura 4-14 | Temperaturas (médias hexahorárias) registadas entre Julho e Setembro de 2006, em função da classe de massa de ar.

Os clusters 1 e 5 estão associados às concentrações, tanto de O_3 como de NO_x , mais baixas. Estes dois clusters representam massas de ar que foram advectadas ao Nordeste Transmontano a grande velocidade, com proveniência do Oceano Atlântico.

No que toca a 2007, distinguiram-se três períodos: Abril (período IV), Maio a Julho (período V) e Agosto a Setembro (período VI). Abril foi um mês que apresentou um claro pico de concentração média de ozono. No período V, as concentrações de ozono foram ligeiramente mais baixas, mas muito semelhantes entre si – os três meses apresentam não só médias semelhantes, como também distribuições semelhantes. No período VI as concentrações foram, no geral, mais elevadas. Nota-se, mais uma vez, uma quebra acentuada no que respeita ao comportamento das concentrações de ozono nos meses de Setembro e de Outubro. As trajetórias médias dos clusters representativos das massas de ar transportadas ao Nordeste Transmontano nos períodos IV, V e VI apresentam-se nas figuras 4-15, 4-17 e 4-19, respectivamente. Nas figuras 4-16, 4-18 e 4-20 apresentam-se as caixas de bigodes que caracterizam as concentrações de ozono e de NO_x associadas a cada um dos clusters dos períodos IV, V e VI.

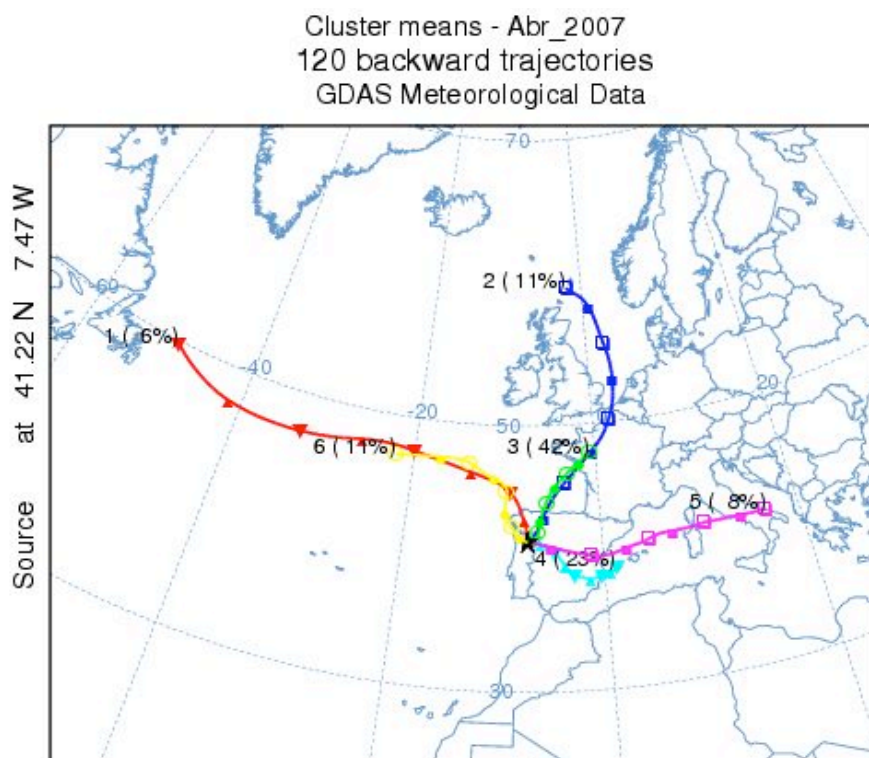


Figura 4-15 | Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 6 clusters determinados para o período de Abril 2007. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

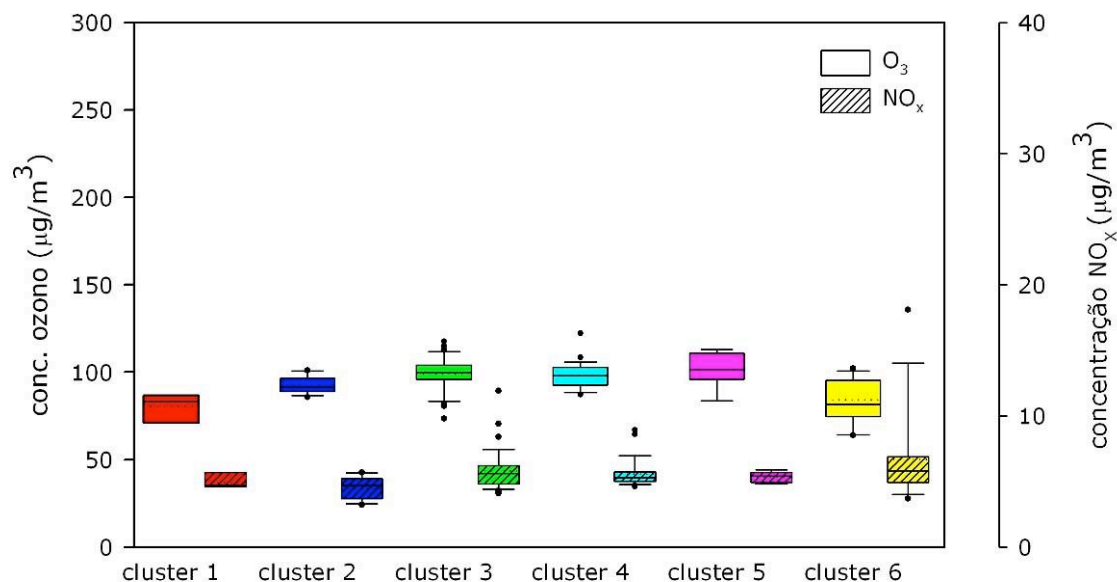


Figura 4-16 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahóricas de ozono e de NO_x registadas em Abril 2007, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).

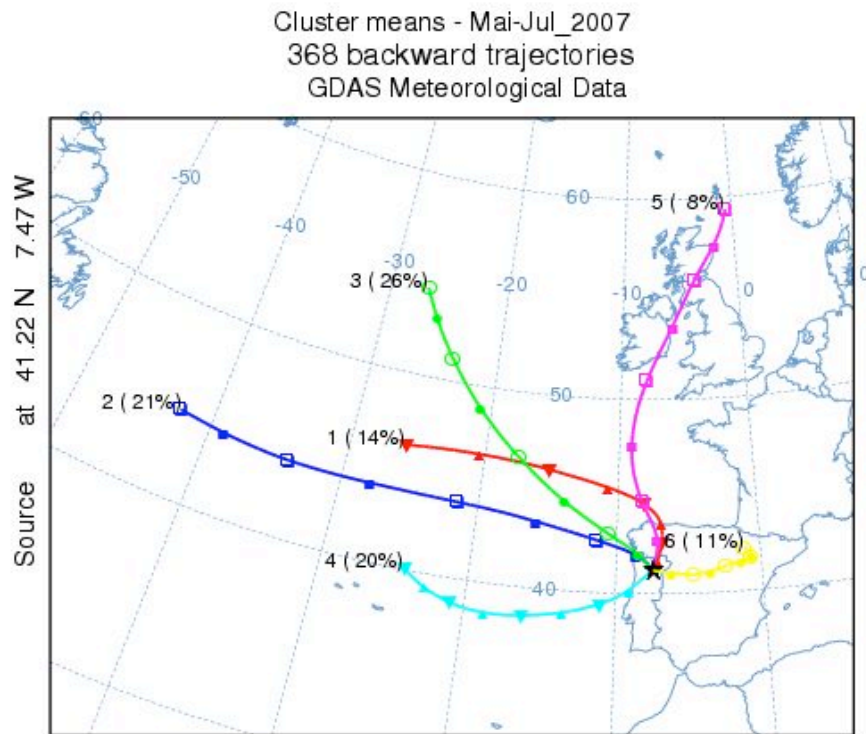


Figura 4-17 | Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 6 clusters determinados para o período entre Maio e Julho de 2007. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

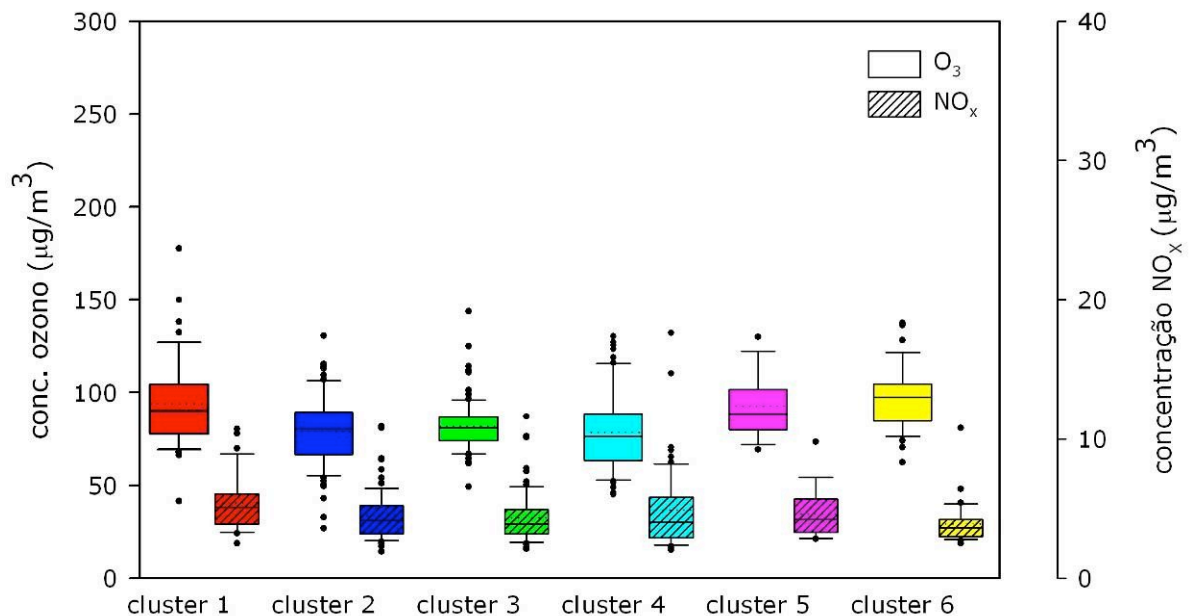


Figura 4-18 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO_x registadas entre Maio e Julho de 2007, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).

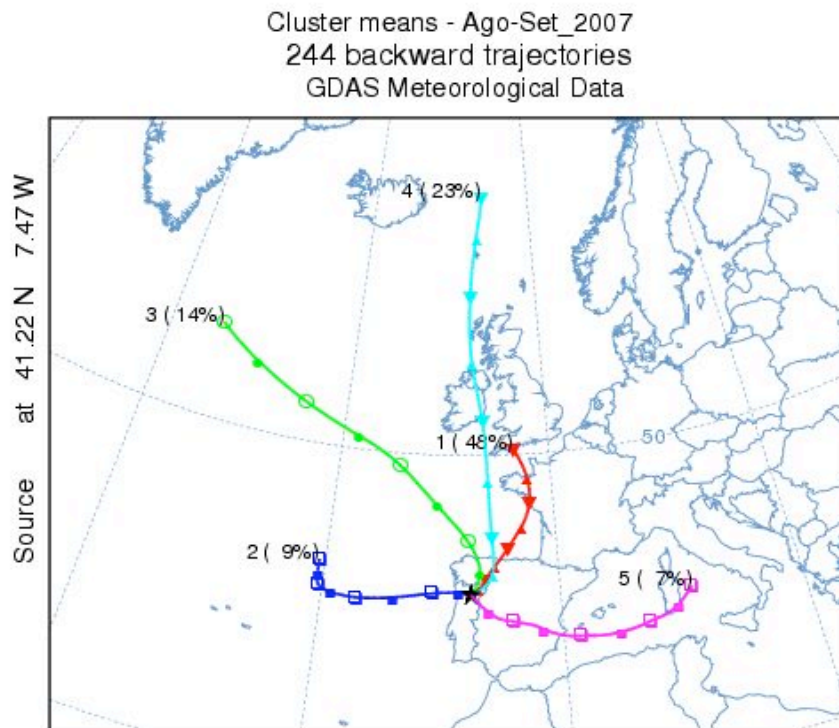


Figura 4-19 | Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 5 clusters determinados para o período entre Agosto e Setembro de 2007. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

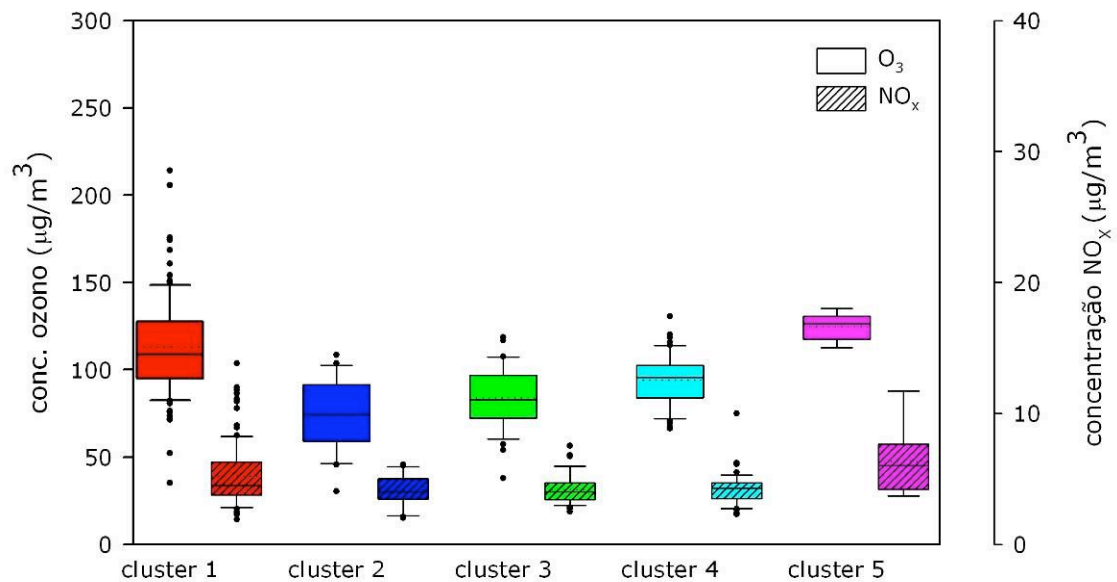


Figura 4-20 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO_x registadas entre Agosto e Setembro de 2007, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).



Relativamente ao período IV, as diferenças entre as concentrações de O_3 dos diferentes grupos são ténues, sendo difícil identificá-las à escala a que se apresenta o gráfico (figura 4-16). Contudo, os clusters 1 e 6 apresentam níveis de ozono em média mais baixos. As massas de ar agrupadas nestes dois clusters descrevem um percurso maioritariamente sobre o Oceano Atlântico, como se observa na figura 4-15.

No período V (Mai-Jul 2007), as diferenças entre as concentrações de ozono associadas aos diferentes clusters são, tal como no período anterior, pouco marcadas. Relembre-se que nestes meses se verificou um volume de queda de precipitação considerável para um período de Verão (tabela 3-2); relembre-se também que as temperaturas registadas durante este período foram pouco elevadas – verificaram-se, portanto, condições meteorológicas que não favorecem a produção fotoquímica de ozono. Ainda assim, verificam-se diferenças entre os clusters 1, 5 e 6 e os restantes, sendo que os três grupos referidos estão associados a níveis mais elevados – as trajetórias do cluster 6 descrevem percursos “curtos” sobre o interior de Espanha; as trajetórias dos clusters 1 e 5 apresentam percursos semelhantes nas 24 horas anteriores à chegada a Lamas de Olo, deslocando-se sobre o Norte de Espanha.

À semelhança do período III, também no período VI se verificam muitas semelhanças no comportamento da temperatura e das concentrações de ozono e de NO_x associadas a cada classe de massa de ar (figura 4-21). As massas de ar provenientes de NE de E (clusters 1 e 5 da figura 4-19, respectivamente) apresentam concentrações ligeiramente mais elevadas de NO_x , indicando uma possível contaminação com poluentes, facto que, conjugado com as temperaturas mais elevadas a que estão também associados estes dois clusters, propicia situações de produção fotoquímica, levando a uma maior concentração de ozono no ar ambiente.

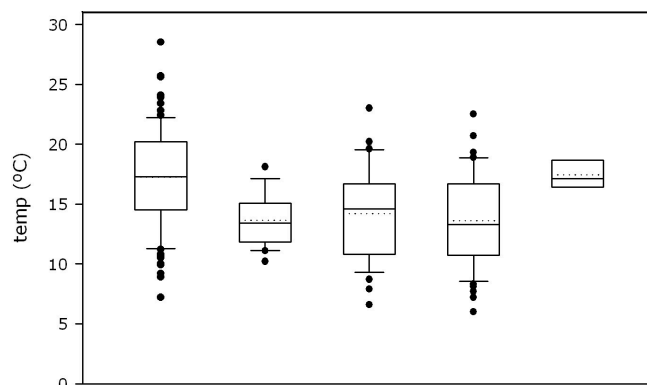


Figura 4-21 | Temperaturas (médias hexahorárias) registadas entre Agosto e Setembro de 2007, em função da classe de massa de ar.



Em termos gerais, a análise conjunta das diferentes figuras e gráficos apresentados mostra que as menores concentrações de ozono observadas durante a Primavera e Verão na estação de Lamas de Olo estão associadas ao transporte de massas de ar provenientes do Atlântico (centro, Alasca) e com trajectórias mais ou menos lineares e rápidas até ao local em estudo.

Constata-se que a generalidade das massas de ar cujos percursos efectuados nas 96 horas anteriores à chegada ao Nordeste Transmontano abrangem Espanha, França, Países Baixos ou Reino Unido, ou que apresentam um tempo de residência significativo no Norte da Península Ibérica, estão associadas a um potencial de origem de episódios de poluição fotoquímica, superior ao das massas de ar provenientes de Oeste e de Noroeste (Oceano Atlântico).

As diferenças descritas apontam para que a disponibilidade de compostos precursores ao longo das trajectórias de massas de ar seja um parâmetro que influencia significativamente as concentrações de ozono que se registam no local em estudo. As trajectórias que passam sobre regiões industrializadas e/ou com forte densidade populacional (a densidade populacional pode ser um indicador indirecto e qualitativo das emissões associadas a tráfego automóvel, entre outros), vão sendo contaminadas com poluentes precursores, que podem reagir entre si ao longo do percurso da massa de ar. A figura 4-22 permite uma análise imediata da localização geográfica das principais fontes pontuais de poluentes, no território europeu.

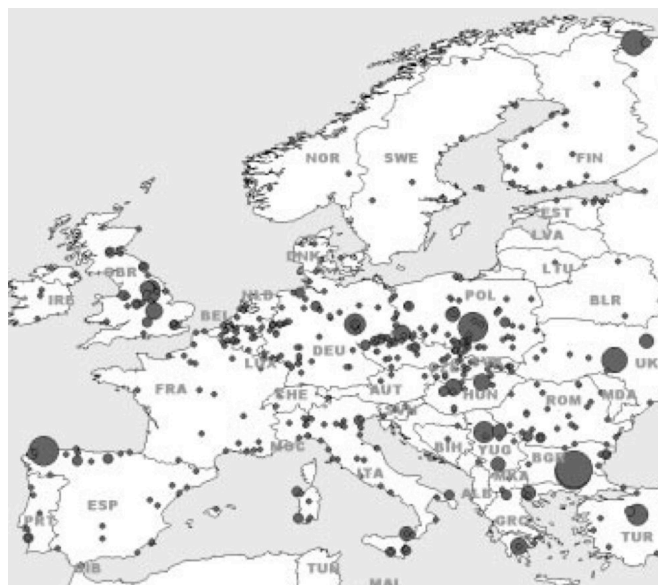


Figura 4-22 | Identificação geográfica das principais fontes pontuais de poluentes no território europeu [fonte: *Barrett, 2000*].

É durante os períodos mais quentes que a influência dos padrões de trajetória nos níveis de ozono é mais significativa – por exemplo, durante o ano de 2006, os níveis de ozono registados durante o período III reflectem melhor a influência dos padrões de trajetória, que as concentrações de O₃ registadas no período II.

4.2.2. Período de Inverno

De acordo com a hipótese anterior, espera-se que durante o período de Inverno a influência dos padrões de trajetória nos níveis de concentração de ozono seja manifestamente inferior à que se concluiu existir no Verão. Além disso, e lembrando as figuras 3-3 a 3-5, durante o Inverno a amplitude de concentrações de ozono é muito inferior à que se verifica no período de Primavera e Verão, o que por si só leva a que as influências de quaisquer parâmetros ou variáveis sejam mais difíceis de avaliar, qualitativa ou quantitativamente.

Para o período VII, o primeiro respeitante ao Inverno, e compreendido entre Fevereiro e Março de 2006, agruparam-se as trajetórias em 3 clusters (figura 4-23). No entanto, apesar dos clusters resultarem bem definidos e diferentes entre si, o teste estatístico invalidou a existência de diferenças significativas entre os níveis de concentração de ozono associados a cada cluster, significando que neste período específico o padrão de trajetória definido pelas massas de ar advectadas a Lamas de Olo não influencia os níveis do poluente na região.

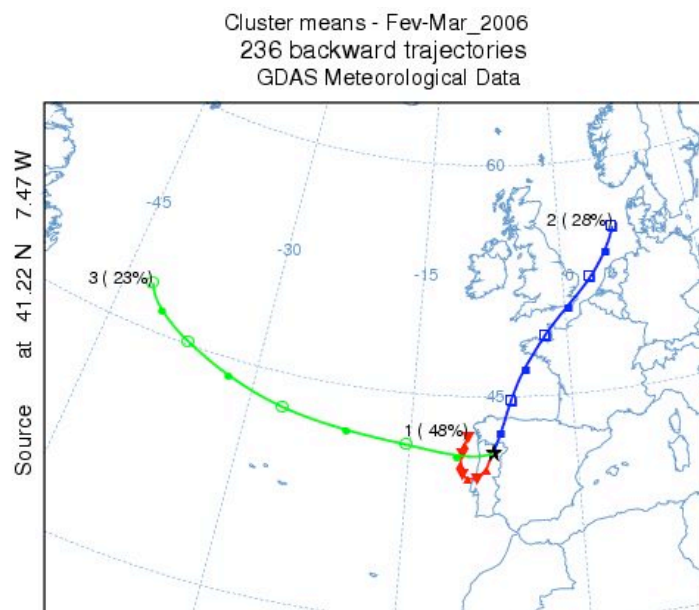


Figura 4-23 | Trajetórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 3 clusters determinados para o período entre Fevereiro e Março de 2006. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.



As trajectórias do período VII (Outubro de 2006 a Fevereiro de 2007) deram origem a 7 clusters (figura 4-24). Analisando o gráfico representado na figura 4-25, observa-se que os clusters 2 e 5 são aqueles que dão origem a níveis de concentração mais elevados. Estes clusters correspondem a massas de ar provenientes de W e NW – são massas de ar que se poderão considerar praticamente “limpas” de poluentes. Resultados semelhantes aos obtidos para este período foram descritos por *Sirois e Bottenheim* (1995), relativamente a registos de 5 anos de concentrações de ozono no Parque Nacional de Kejimkujik, Nova Escócia.

O facto de massas de ar “limpas” darem origem a concentrações mais elevadas de ozono do que massas de ar poluídas, pode estar relacionado com reacções de consumo de ozono na presença de outros poluentes. Como se viu no Capítulo 2, os mesmos compostos que dão origem a processos de formação de ozono podem, na presença de determinadas condições, promover o seu consumo. No Verão, através da acção conjunta das temperaturas elevadas e elevada radiação solar, predominam reacções de produção de ozono. Na ausência de temperaturas elevadas e de elevada radiação (por exemplo durante a noite, ou durante o Inverno), o NO_x e os COV conduzem sobretudo a reacções de consumo de ozono. Assim se explica que massas de ar “limpas” provenientes do Oceano Atlântico dêem origem a concentrações mais elevadas de ozono que massas de ar provenientes de regiões com influência antropogénica significativa.

Outra hipótese a ter em conta, dado o tipo de trajectórias associadas nestes clusters, é a de que as massas de ar representadas pelos clusters 2 e 5 possam estar sujeitas à influência da actividade estratosfera – troposfera, facto que teria como consequência um enriquecimento ao nível das concentrações de ozono.

Os clusters 1 e 4 apresentam valores mínimos muito baixos (*outliers*) quando comparados com os outros grupos. O cluster 1 apresenta uma grande quantidade de valores reduzidos, como se observa pela posição dos percentis 25 e 50.

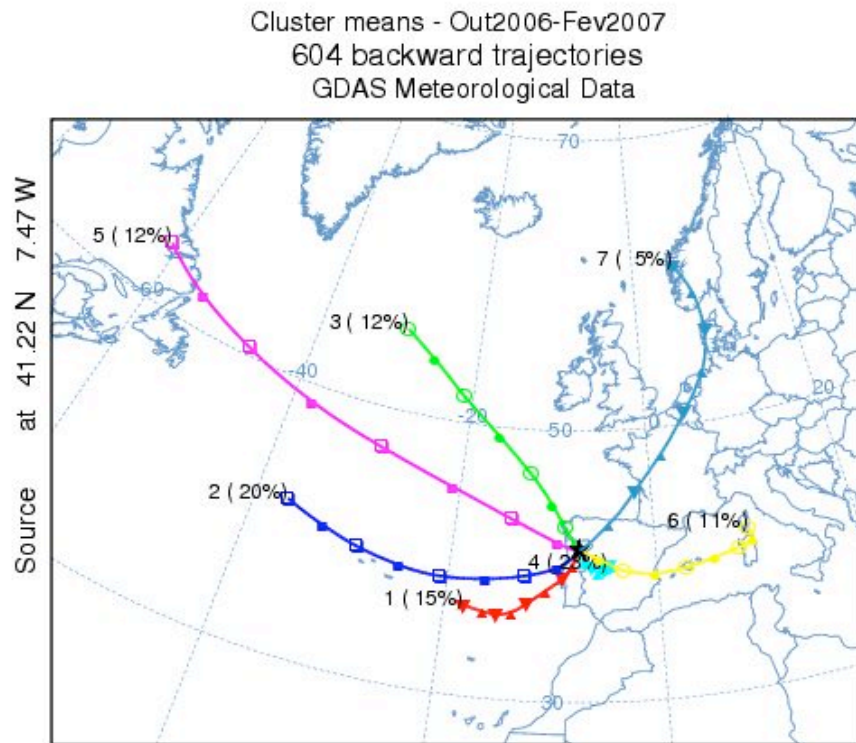


Figura 4-24 | Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 7 clusters determinados para o período entre Outubro de 2006 e Fevereiro de 2007. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

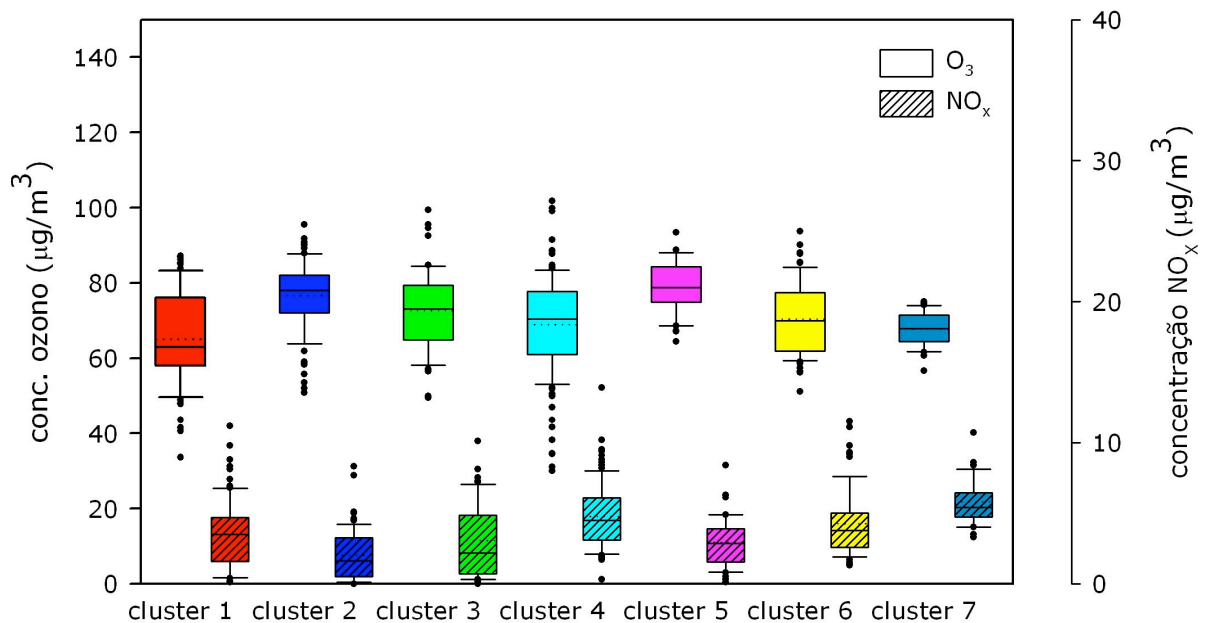


Figura 4-25 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahorárias de ozono e de NO_x registadas entre Outubro de 2006 e Fevereiro de 2007, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).



Os último dois períodos estudados, o IX e o X, correspondem ao mês de Março de 2007 e ao período compreendido entre Outubro a Dezembro do mesmo ano, respectivamente. Nas figuras 4-26 e 4-27, e 4-28 e 4-29, apresentam-se as trajectórias médias e as concentrações de ozono características dos diferentes clusters determinados para os referidos intervalos de tempo.

No período IX, existem diferenças significativas entre as concentrações de ozono associadas aos diferentes clusters. Os níveis mais elevados correspondem a situações em que massas de ar provenientes de NE e de deslocação lenta na atmosfera, são advectadas ao Nordeste Transmontano. Este tipo de trajectórias são facilmente conotadas como propícias ao transporte de massas de ar poluídas (revisite-se as figuras 4-22) – situação confirmada, aliás, pela concentração de NO_x associada a este cluster, muito superior à característica dos restantes grupos, para este período específico.

A situação descrita aponta para que, durante este mês de Março, a produção fotoquímica ao longo de processos de transporte de massas de ar enriquecidas em precursores, tenha uma importância relativa.

Quanto ao período X, as diferenças entre os níveis de ozono característicos de cada cluster são, mais uma vez, ténues. Ainda assim, é perceptível que as concentrações de O_3 associadas ao cluster 2 são as mais elevadas – neste período, ao contrário do que se verifica no período VII, são novamente as massas de ar provenientes de regiões com influência antropogénica significativa que dão origem a concentrações de ozono em média mais elevadas.

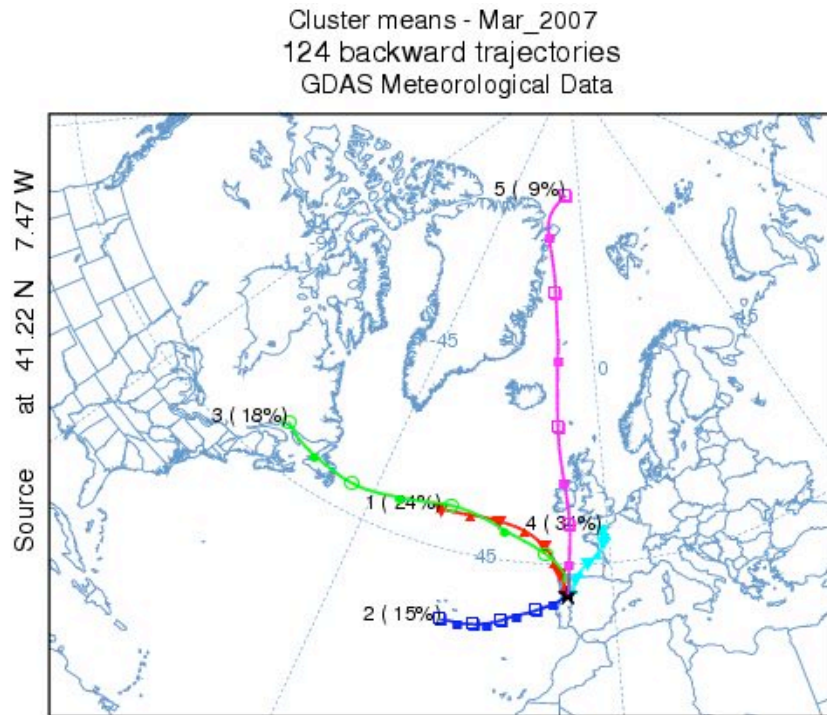


Figura 4-26 | Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 5 clusters determinados para o período de Março de 2007. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

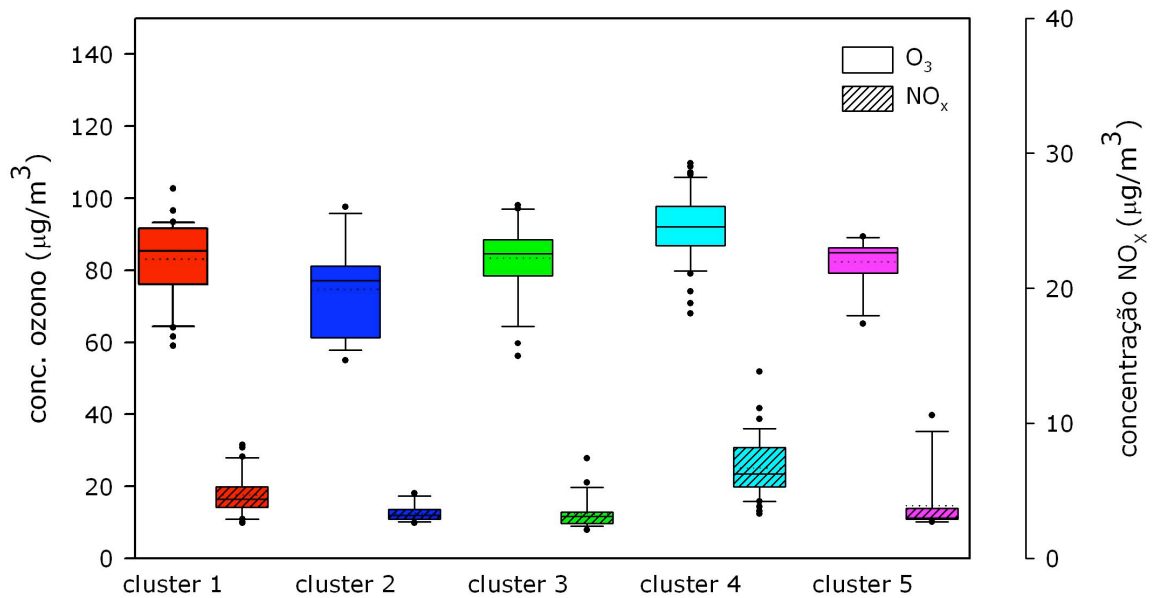


Figura 4-27 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahóricas de ozono e de NO_x registadas em Março de 2007, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).

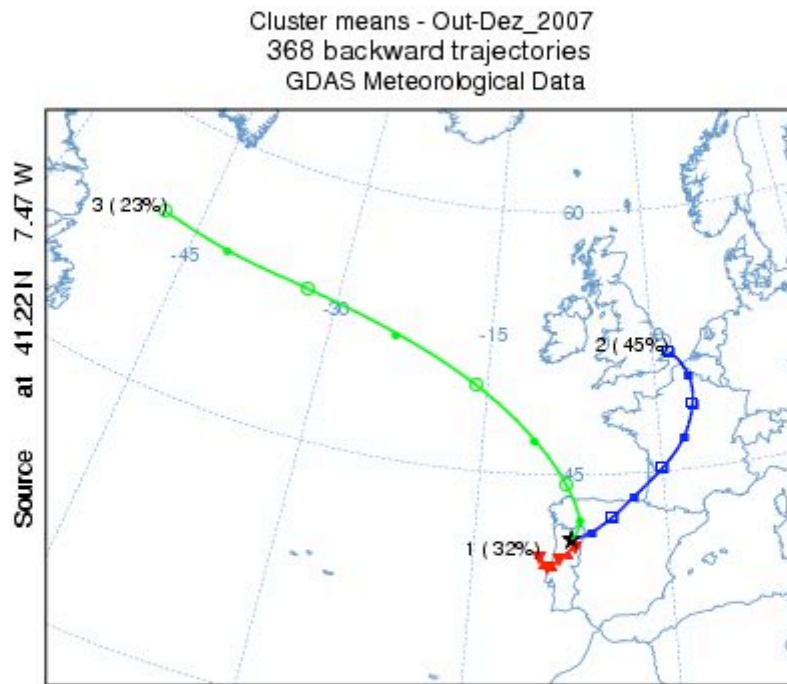


Figura 4-28 | Trajectórias retrógadas “médias”, nas 96h anteriores à chegada a Lamas de Olo, representativas de cada um dos 3 clusters determinados para o período entre Outubro e Dezembro de 2007. Entre parêntesis está indicada a frequência de ocorrência associada a cada grupo.

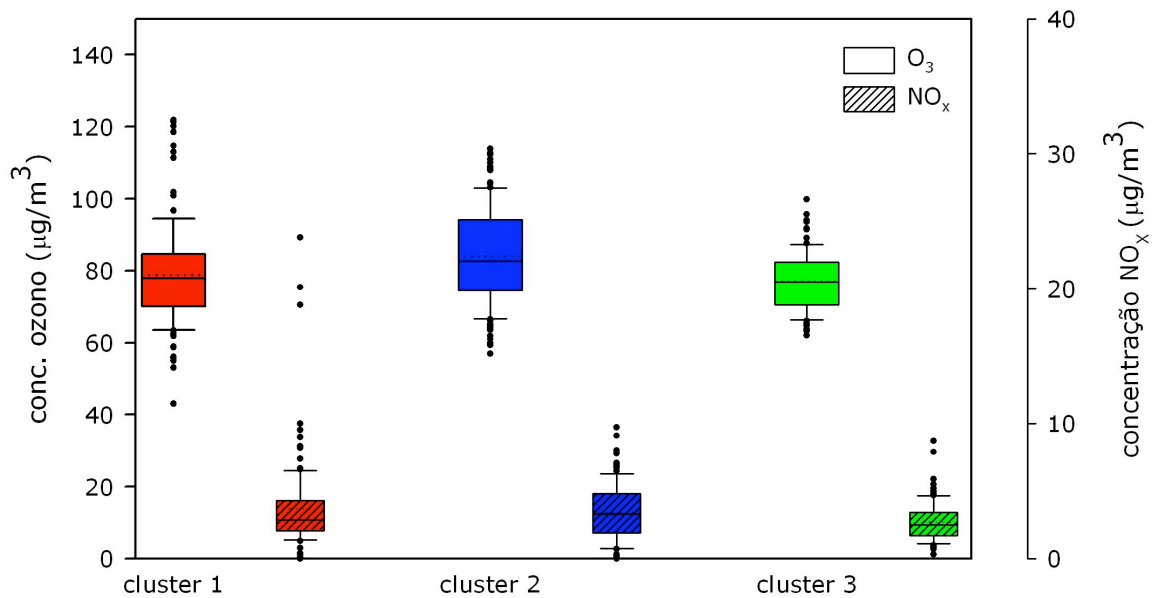


Figura 4-29 | Caixas de bigodes representando as concentrações hexahóricas de ozono e de NO_x registadas entre Outubro e Dezembro de 2007, em função da classe de massa de ar (resultado da análise precedente).



4.3. Síntese

Com o objectivo de estudar a influência do transporte a média e longa distância e dos padrões de trajectória à escala sinóptica nos níveis de ozono registados em Lamas de Olo, recorreu-se a uma análise de clusters envolvendo trajectórias retrógadas de massas de ar, nas 96 horas antes da sua chegada ao local em questão. Simularam-se 4 trajectórias diárias, através do modelo HYSPLIT.

Seleccionaram-se períodos temporais distintos, cada um deles abrangendo meses com características semelhantes respeitantes a médias de concentração e/ou distribuição dos níveis de ozono. Para cada um destes períodos, aplicou-se uma análise de clusters às respectivas trajectórias retrógadas, por forma a obter um número reduzido de conjuntos, cada qual contendo trajectórias semelhantes entre si. As concentrações de ozono registadas na estação de qualidade do ar foram associadas a cada uma das trajectórias advectadas ao local, tendo-se determinado a distribuição das concentrações associadas aos vários clusters. As diferenças entre os vários grupos foram validadas recorrendo ao testes estatístico de Kruskal-Wallis.

Os resultados obtidos com a análise descrita evidenciaram o papel fundamental desempenhado pelas circulações à escala sinóptica em todo o processo, especialmente durante a Primavera e Verão. Nestes períodos do ano, verificou-se que massas de ar que possam estar mais facilmente enriquecidas com poluentes precursores de ozono – como as que passam, nas 96 horas anteriores à chegada ao Nordeste Transmontano, pelo Reino Unido, Países Baixos, e sobretudo Norte de Espanha – estão associadas a concentrações de ozono em média mais elevadas. Inversamente, as massas de ar com trajectórias sobre o Oceano Atlântico conduzem a níveis de ozono em média mais baixos.

As situações onde os mecanismos de produção fotoquímica aparentam ter maior peso no balanço global de ozono, como os períodos caracterizados por temperaturas mais elevadas, parecem reflectir uma influência mais significativa dos padrões de trajectória nos níveis de ozono registados. Este aspecto estará associado à produção fotoquímica ao longo de processos de transporte de grande escala (escala regional / global), relacionada também com os *inputs* de poluentes que as massas de ar recebem ao longo do seu trajecto – aspectos que se mostra com a análise efectuada neste capítulo serem determinantes nos níveis de ozono registados em Lamas de Olo.



Durante o período de Inverno a influência dos padrões de trajectória nos níveis de ozono não é tão significativa como no Verão, e nem tão clara. Em determinados períodos parece mesmo ocorrer o efeito oposto: massas de ar “limpas”, como as que descrevem trajectórias sobre o Oceano Atlântico, darem origem a concentrações de ozono em média mais elevadas. Uma situação deste género remete para a importância das reacções de consumo de ozono por interacção com outros poluentes – é durante o Inverno que estes processos têm maior relevo, uma vez que as condições meteorológicas não favorecem a actividade fotoquímica, e portanto a produção de O₃.

No entanto, a situação descrita pode resultar de outro fenómeno: o enriquecimento das massas de ar associado a possíveis intrusões estratosféricas. Esta hipótese é meramente especulativa, no entanto plausível, dado o tipo de trajectórias associadas à situação descrita (clusters 2 e 5, do período VII).

Além da origem geográfica de uma determinada massa de ar e do tempo de residência desta nos diferentes locais por onde vai passando – parâmetros que influenciam o tipo e a quantidade de precursores de ozono dos quais a massa de ar vai sendo enriquecida ou empobrecida – outro factor está mascarado na análise de trajectórias e cuja influência nos níveis de ozono não deve ser desprezada: as condições atmosféricas características da ocorrência de uma determinada trajectória. No entanto, estes factores não foram directamente tidos em conta na análise efectuada neste capítulo.



5. Conclusões

O título da presente dissertação, apesar de não estar formulado no modo interrogativo, compreende em si mesmo uma questão: se as concentrações de ozono que se registam no Nordeste Transmontano, mais concretamente na estação de qualidade do ar rural de fundo de Lamas de Olo, constituem uma realidade local ou uma realidade regional. Mais ainda, se as causas dos elevados níveis de ozono que aí se verificam são locais, ou se são de origem mais ampla. Foi com o propósito de encontrar uma resposta para estas questões, ou pelo menos de esclarecer alguns pontos que possam, no futuro, conduzir a essas respostas, que foram definidos os objectivos desta dissertação, guiando o trabalho desenvolvido e aqui apresentado.

A análise da série de concentrações registadas na estação de qualidade do ar de Lamas de Olo, desde a sua entrada em funcionamento em 2004 até aos últimos dados validados disponíveis, referentes a 2007, revelou um padrão anual comum a outras estações remotas situadas no Hemisfério Norte (Monks, 2000; Vingarzan e Taylor, 2003), apresentando um máximo das concentrações médias mensais durante o período de Primavera. No entanto, é durante o Verão que se verificam os maiores picos de concentração horária; durante este período, as concentrações de ozono exibem uma grande amplitude de valores, apresentando diversos picos de elevadas concentrações ao longo do tempo.

A ocorrência de máximos das concentrações médias de ozono durante a Primavera em grande parte das estações remotas do Hemisfério Norte é um fenómeno cujas causas não são completamente conhecidas. Contudo, pode dizer-se que esta característica estará relacionada ou com fenómenos de produção fotoquímica na troposfera livre (associados, segundo *Dibb et al., 2003*, à acumulação de precursores durante o Inverno) ou com fenómenos de intrusão estratosférica – ou ainda, com a conjugação destes dois processos.

No que respeita aos máximos que se verificam no Verão, estão relacionados com processos de produção fotoquímica, impulsionados pelas condições atmosféricas e meteorológicas típicas desta época. Em situações de elevada temperatura e radiação solar intensa, são promovidas reacções fotoquímicas envolvendo COV e NO_x, levando à formação de O₃. O perfil médio diário das concentrações de ozono em Lamas de Olo



apresenta um máximo cerca das 17h, com um "atraso" de cerca de 2-3 horas face a estações com influência urbana, situação que parece reflectir o transporte do ozono produzido nas zonas urbanas, ou dos precursores aí emitidos, que vão reagindo entre si ao longo do percurso da massa de ar poluída; a mesma situação se verifica no perfil médio diário da estação de Senhora do Minho.

A avaliação da influência das diferentes origens e percursos de massas de ar que são advectadas ao Nordeste Transmontano nos níveis de ozono que se registam em Lamas de Olo evidenciou o papel fundamental desempenhado pelas circulações à escala sinóptica em todo o processo. Durante a Primavera e Verão, verificou-se que massas de ar que possam estar mais facilmente enriquecidas com poluentes precursores de ozono – como as que passam, nas 96 horas anteriores à chegada ao Nordeste Transmontano, pelo Reino Unido, Países Baixos, e sobretudo pelo Norte de Espanha – estão associadas a concentrações de ozono em média mais elevadas. Inversamente, as massas de ar com trajectórias sobre o Oceano Atlântico conduzem a níveis de ozono em média mais baixos. A influência dos padrões de trajectória é tanto maior quanto maior for a tendência para a ocorrência de episódios de poluição fotoquímica.

No Inverno, a contribuição dos fenómenos de produção fotoquímica tem menor expressão, levando a que a variabilidade dos níveis de concentração seja menor. Durante este período, a influência dos padrões de trajectória nos níveis de ozono não é tão significativa nem tão evidente como no Verão: entre os vários períodos considerados, ocorreram situações em que os níveis de ozono mostraram não ser influenciados pelos padrões de trajectória, situações em que massas de ar "limpas", como as que descrevem trajectórias sobre o Oceano Atlântico, deram origem a concentrações de ozono em média mais elevadas, e outras situações análogas ao que se verifica durante a Primavera e Verão.

Na estação de Lamas de Olo registam-se, no geral, níveis de concentração de ozono considerados elevados, tendo-se determinado para a série de dados registados entre 2004 e 2007 o valor médio de $97,7 \pm 29,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. É tentador, da leitura da análise de dados sobre quatro anos de monitorização efectuada, querer discernir uma tendência de longo prazo no que respeita às concentrações de ozono verificadas em Lamas de Olo. Tal análise seria no entanto perigosa. Com efeito, o período de amostragem é demasiado curto para se poder aferir um comportamento a essa escala temporal. A atenuação dos máximos observados poderá ser atribuída apenas às condições



meteorológicas em que foram verificadas, ou poderá estar relacionada com a diminuição, na última década, das emissões atmosféricas de compostos precursores, ou ainda a um dos muitos termos desconhecidos que regem a complexa dinâmica do ozono.

As variáveis referidas até este ponto, como sejam o período do ano (envolvendo parâmetros como temperatura e radiação solar) e a trajectória definida pela massa de ar antes da sua chegada ao Nordeste Transmontano (envolvendo parâmetros como disponibilidade de precursores ao longo do seu caminho pela atmosfera, e situações meteorológicas associadas à trajectória em si mesma) influenciam significativamente as concentrações de O₃ que se verificam na região em estudo; no entanto, mesmo quando a acção destas variáveis não é favorável à promoção de situações caracterizadas por elevados níveis do poluente, verificam-se concentrações ainda assim muito significantes.

A análise do perfil diário das concentrações de O₃ em Lamas de Olo revelou valores médios, durante o período nocturno, de cerca de 100-110 µg.m⁻³, registados em 2005, e de aproximadamente 90 µg.m⁻³, durante o ano de 2006. A análise de clusters mostrou, por exemplo, que mesmo quando chegam ao local, durante o período de Verão, massas de ar "limpas" – facto que, como se viu, está associado a concentrações de ozono mais reduzidas – os níveis registados são elevados. Estes resultados dão importância ao papel mais genérico desempenhado pela localização geográfica do local em questão.

O facto de a localização da estação de qualidade do ar ser numa zona rural é um factor importante, uma vez que as concentrações características daqueles locais são no geral mais elevadas que as das zonas urbanas. Outro factor preponderante é a cota da local; vários estudos (por exemplo: Ribas e Peñuelas, 2006; Chevalier et al., 2007) demonstram que os níveis médios de ozono ao nível do solo aumentam com a altitude.

Analisaram-se dados referentes à qualidade do ar em dois pontos situados, tal como Lamas de Olo, em território abrangido pelo PNAL, mas a altitudes distintas, e que foram recolhidos durante campanhas de monitorização realizadas no âmbito do projecto FOTONET. Os níveis de ozono foram inferiores nas cotas mais baixas, evidenciando que a zona em estudo se caracteriza por uma significativa estratificação



das concentrações médias de ozono. A avaliação do comportamento dos níveis do poluente ao longo do tempo nos diferentes locais aponta para que, na origem deste fenómeno, esteja a maior expressão dos processos de remoção de O_3 nas zonas situadas a menor altitude, sobretudo durante o período nocturno (o que está associado, por exemplo, ao tipo de cobertura do solo); o efeito da camada limite atmosférica e das reacções químicas que aí ocorrem preferencialmente tem também um papel no gradiente de concentração de ozono que se verifica em altitude.

Assim, os resultados deste trabalho evidenciam que os níveis de ozono que se registam na estação de Lamas de Olo são fortemente influenciados, por um lado, por parâmetros de escala regional, por outro, pelas condições geográficas locais. Assim, pode dizer-se que a questão do ozono no Nordeste Transmontano é uma problemática de âmbito regional, agravada contudo por características específicas do local em questão. A análise de trajectórias mostrou que outros países, nomeadamente Espanha, têm grande influência nos níveis de ozono que se registam na estação em estudo. Assim, será necessário investir em medidas conjuntas, planos e programas conjuntos, para atingir os objectivos de controlo dos níveis deste poluente.



6. Recomendações

Com a análise de trajectórias retrógadas efectuada neste trabalho avaliou-se sobretudo qualitativamente a influência do transporte à escala sinóptica nos níveis de ozono em Lamas de Olo. Seria interessante avaliar o papel do transporte atmosférico a uma escala menor, e avaliar com mais pormenor a contribuição de determinadas fontes, nomeadamente as existentes na faixa costeira portuguesa e as existentes na Galiza. Outra análise interessante, seria avaliar a influência nos níveis de ozono da altitude a que as massas de ar que aí são advectadas se deslocam ao longo das suas trajectórias.

Os níveis de ozono são resultado, como se viu, de um complexo equilíbrio entre um número elevado de compostos químicos. O controlo das suas concentrações ao nível do solo é extremamente difícil de conseguir devido ao facto de ser um poluente secundário e ao carácter regional da sua formação e dos seus efeitos (Carvalho, 2006). Torna-se evidente a necessidade de incluir a modelação da qualidade do ar para verificação da eficácia dos planos de acção traçados para diminuir as concentrações de ozono em locais específicos (Sousa, 2007).

Assim, o desenvolvimento de uma ferramenta de modelação que descreva de forma satisfatória o comportamento das concentrações de ozono na região em estudo continua a desenhar-se como uma necessidade, uma vez que este tipo de ferramentas tem um papel fundamental nas estratégias de controlo da poluição fotoquímica.

O trabalho sugerido para o futuro no domínio dos níveis de ozono no Nordeste Transmontano passa pelo desenvolvimento da referida ferramenta de modelação. Contudo, para que se chegue a uma ferramenta adequada à modelação da qualidade do ar na zona em estudo, sugerem-se estudos sobre a importância dos processos de deposição de ozono na região.



Bibliografia

- Académie des Sciences (1993): Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère.
- Barrett, M. (2000): The worst and the best. Atmospheric Emissions from Large Point Sources in Europe. Air Pollution and Climate Series.
- Barros, N. (1999): Poluição atmosférica por foto-oxidantes: o ozono troposférico na região de Lisboa. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.
- Bonasoni, P., Evangelisti, F., Bonafe, U., Ravegnani, F., Calzolari, F., Stohl, A., Tositti, L., Tubertini, O., Colombo, T. (2000): Stratospheric ozone intrusion episodes recorded at Mt. Cimone during the VOTALP project: case studies. *Atmospheric Environment* 34, 1355-1365.
- Carvalho, A.C. (2006): A qualidade do ar e as alterações climáticas em Portugal. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.
- CCDRN (2006): Estado da Qualidade do Ar na Região Norte – 2005, Identificação de medidas para a melhoria da qualidade do ar na Região Norte no que respeita ao ozono e seus precursores.
- CCDRN (2008): Avaliação da Qualidade do Ar na Região Norte – 2006.
- Chevalier, A., Gheusi, F., Delmas, R., Ordóñez, C., Sarrat, C., Zbinden, R., Thouret, V., Athier, G., Cousin, J.-M. (2007): Influence of altitude on ozone levels and variability in the lower troposphere: a ground-based study for western Europe over the period 2001–2004. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 1327–1356.
- Cristofanelli, P., Bonasoni, P., Carboni, G., Calzolari, F., Casarola, L., Sajani, S.Z., Santaguida, R. (2007): Anomalous high ozone concentrations recorded at a high mountain station in Italy in summer 2003. *Atmospheric Environment* 41, 1383-1394.
- Correia, A. (2007): Simulação do ozono no ar ambiente no Nordeste Transmontano. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.
- Davies, T.D., Schuepbach, E. (1994): Episodes of high ozone concentrations at the surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: a review and case studies. *Atmospheric Environment* 28, 53-68.
- Delcloo, A., Backer, H. (2008): Five day 3D back trajectory clusters and trends analysis of the Uccle ozone sounding time series in the lower troposphere (1969-2001). *Atmospheric Environment* 42, 4419-4432.



Derwent, R.G., Hough, A.M. (1990): Changes in the global concentration of tropospheric ozone due to human activities. *Nature* 344, 645-648.

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

DGA, DCEA/FCT/UNL (2001): Campanhas para a avaliação preliminar da qualidade do ar em Portugal – O₃ – Tubos de Difusão.

Dibb, J.E., Talbot, R.W., Scheuer, E., Seid, G., DeBell, L., Lefer, B., Ridley, B. (2003): Stratospheric influence on the northern North American free troposphere during TOPSE: ⁷Be as a stratospheric tracer. *Journal of Geophysical Research* 108 (D4).

Draxler, R.R., Hess, G.D. (2004): Description of the HYSPLIT 4 Modeling System. Technical Memorandum ERL ARL-224. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Draxler, R.R., Rolph, G.D. (2007): HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Windows Unregistered Version 4.8 - Updated: November 2007. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

EEA (2006). Air pollution by ozone in Europe in summer 2005. EEA Technical report No 3/2006.

EEA (2008). Air pollution by ozone across Europe during summer 2007 – Overview of exceedances of EC ozone threshold values for April–September 2007. EEA Technical report No 5/2008.

Evtugina, M.G. (2004): Poluição Fotoquímica na Costa Portuguesa. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente.

Evtugina, M.G., Nunes, T., Correia Marques, M., Alves, C. (2007): Poluição fotoquímica em áreas rurais do nordeste transmontano. Actas da 9ª Conferência Nacional do Ambiente, Aveiro, Abril 2007.

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

Felipe-Sotelo, M., Gustems, L., Hernández, I., Terrado, M., Tauler, R. (2006): Investigation of geographical and temporal distribution of tropospheric ozone in Catalonia (North-East Spain) during the period 2000-2004 using multivariate data analysis methods. *Atmospheric Environment* 40, 7421-7436.

Guimarães, R., Cabral, J. (2007): Estatística. McGraw Hill de Portugal, Lisboa, 2ª ed.

Heinzerling, D. (2004): Automation of HYSPLIT trajectory generation and subsequent analyses. Washington University, Research for Undergraduates Program.



(www.env.wustl.edu/archives/REU/2004/Students/Heinzerling/Final%20Report/heinzerlingfinalrep.doc)

Holton, J.R., Haynes, P.H., McIntyre, M.E., Douglass, A.R., Rood, R.B., Pfister, L. (1995): Stratosphere-Troposphere Exchange. *Reviews of Geophysics*, 33, 4, 403-439.

Johnson, W. B., Viezee, W. (1981): Stratospheric ozone in the lower troposphere - I. presentation and interpretation of aircraft measurement, *Atmospheric Environment*, 15, 1309-1323.

Kunz, H., Speth, P. (1997): Variability of near-ground ozone concentrations during cold front passages - a possible effect of tropopause folding events. *Journal of Atmospheric Chemistry* 28, 77-95.

Leung, F. (2006): Backward Trajectory Analysis using NOAA HYSPLIT Model. (www.phy.cuhk.edu.hk/hko/0506/Reports/leungSiuKi.doc)

Levy, H., Mahlman, J., Moxim, W.J., Liu, S. (1985): Tropospheric ozone: the role of transport. *Journal of Geophysical Research* 90, 3753-3772

Liu, S. C., Trainer, M. (1988): Responses of the tropospheric ozone and odd hydrogen radicals to column ozone change. *Journal of Atmospheric Chemistry*, Volume 6, Number 3.

Logan, J.A. (1985): Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research* 90 (10), 463-482.

Monks, P., 2000: A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment* 34, 3545-3561.

Oltmans, S.J. (1981): Surface ozone measurements in clean air. *Journal of Geophysical Research* 86, 1174-1180.

Ribas, A., Peñuelas, J. (2006): Surface ozone mixing ratio increase with altitude in a transect in the Catalan Pyrenees. *Atmospheric Environment* 40, 7308-7315.

Rolph, G.D., 2003: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Salvador, P., Artíñano, B., Querol, X., Alastuey, A. (2008): A combined analysis of backward trajectories and aerosol chemistry to characterise long-range transport episodes of particulate matter: The Madrid air basin, a case study. *Science of Total Environment* 390, 495-506.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., EUA.



Simmonds, P.G., Seuring, S., Nickless, G., Derwent, R.G. (1997): Segregation and Interpretation of Ozone and Carbon Monoxide Measurements by Air Mass Origin at the TOR Station Mace Head, Ireland from 1987 to 1995. *Journal of Atmospheric Chemistry* 28, 45–59.

Sirois, A., Bottenheim, J. (1995): Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia. *Journal of Geophysical Research* 100, 2867-2881.

Soares, I.C., e Têso, J.C. (2000): Caso de estudo: 7 de Dezembro de 2000. (http://cienciasdonossotempo.no.sapo.pt/caso_de_estudo_de_7dez2000.htm)

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, R.B. Alley, T. Berntsen, N.L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J.M. Gregory, G.C. Hegerl, M. Heimann, B. Hewitson, B.J. Hoskins, F. Joos, J. Jouzel, V. Kattsov, U. Lohmann, T. Matsuno, M. Molina, N. Nicholls, J. Overpeck, G. Raga, V. Ramaswamy, J. Ren, M. Rusticucci, R. Somerville, T.F. Stocker, P. Whetton, R.A. Wood, D. Wratt (2007): Technical Summary. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Sousa, Sofia (2007): Plano de Melhoria da Qualidade do Ar da Região Norte. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.

Stohl, A., Spichtinger-Rakowsky, N., Bonasoni, P., Feldmann, H., Memmesheimer, M., Scheel, H.E., Trickl, T., Hübener, S., Ringer, W., Mandl, M. (2000): The influence of stratospheric intrusions on alpine ozone concentrations. *Atmospheric Environment* 34, 1323-1354.

Vingarzan, R., Taylor, B. (2003): Trend analysis of ground level ozone in the greater Vancouver / Fraser Valley area of British Columbia. *Atmospheric Environment* 37, 2159-2171.

Vingarzan, R. (2004): A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment* 38, 3431–3442.

Wang, Y., Jacob, D.J., Logan, J.A. (1998): Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry. Origin of tropospheric ozone and effects on non-methane hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research* 103 (10), 757–768.

URL 1: <http://www.epa.gov/03healthtraining/population.html>

URL 2: www.empa.ch



Anexos



Anexo A | Excedências registadas na estação de qualidade do ar de Lamas de Olo

Tabela A-1 | Número de excedências ao Limiar de Informação ao Público registadas durante o ano de 2004.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | Total | |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------|-----------|---|
| Jan | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mai | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Jun | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 4 | 0 | | 10 | |
| Jul | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 1 | 3 | 2 | 0 | 0 | 3 | 4 | | 29 | |
| Ago | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 1 | 0 | 0 | 2 | | 11 | |
| Set | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 6 | 4 | | 18 | | |
| Out | 4 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 7 | |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |

Tabela A-2 | Número de excedências ao Limiar de Alerta registadas durante o ano de 2004.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | Total |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------|----------|
| Jan | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mai | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Jun | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | | 2 | |
| Jul | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 4 |
| Ago | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Set | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Out | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 2 |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |



Tabela A-3 | Número de excedências ao Limiar de Informação ao Público registadas durante o ano de 2005.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | total | |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|----|
| Jan | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 | 0 | 5 |
| Mai | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 10 | 9 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 30 |
| Jun | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 6 | 6 | 0 | 0 | 10 | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 70 | |
| Jul | 0 | 7 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12 | 17 | 14 | 17 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 | 10 | 12 | 15 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 118 | |
| Ago | 0 | 0 | 1 | 0 | 7 | 16 | 15 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 7 | 11 | 7 | 4 | 3 | 1 | 0 | 5 | 3 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 0 | 102 | |
| Set | 1 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 9 | 19 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 | 52 | | |
| Out | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 5 | 8 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23 | |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

Tabela A-4 | Número de excedências ao Limiar de Alerta registadas durante o ano de 2005.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | total |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|
| Jan | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mai | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| Jun | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 4 | 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 24 |
| Jul | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 33 |
| Ago | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 32 | |
| Set | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 3 | |
| Out | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



Tabela A-5 | Número de excedências ao Limiar de Informação ao Público registadas durante o ano de 2006.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | Total | |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|---|
| Jan | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| Mai | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| Jun | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 7 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | | 24 | |
| Jul | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 8 | 4 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 17 | |
| Ago | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 25 | |
| Set | 3 | 0 | 0 | 0 | 4 | 3 | 5 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23 | |
| Out | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

Tabela A-6 | Número de excedências ao Limiar de Alerta registadas durante o ano de 2006.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | Total | |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|---|
| Jan | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mai | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Jun | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Jul | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| Ago | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | |
| Set | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | |
| Out | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |



Tabela A-7 | Número de excedências ao Limiar de Informação ao Público registadas durante o ano de 2007.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | total |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|
| Jan | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mai | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Jun | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Jul | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| Ago | 0 | 0 | 0 | 7 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 16 |
| Set | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 |
| Out | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabela A-8 | Número de excedências ao Limiar de Alerta registadas durante o ano de 2007.

| | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | total |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|
| Jan | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fev | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mar | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Abr | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mai | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Jun | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Jul | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ago | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Set | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Out | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Nov | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dez | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



Anexo B | Parque Natural do Alvão



Figura B-1 | Mapa de uso do solo da área do Parque Natural do Alvão, com a indicação do coberto vegetal.

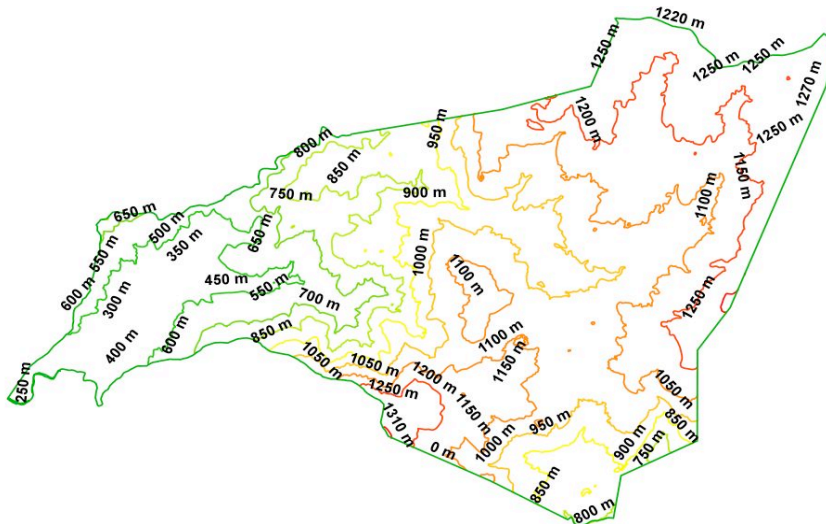


Figura B-2 | Curvas de nível do território abrangido pelo Parque Natural do Alvão.



Anexo C | Arquivo GDAS do NCEP

Nas tabela C-1 apresentam-se as variáveis registadas nos arquivos meteorológicos GDAS, para cada um dos 24 níveis verticais que o arquivo considera. A definição dessas mesmas variáveis apresenta-se na tabela C-2.

Tabela C-1 | Variáveis meteorológicas registadas na série GDAS, consoante os diferentes níveis verticais [fonte: <http://www.arl.noaa.gov/gdas1.php>].

| Nível | Pressão atmosférica (mbar) | Variáveis meteorológicas (código) |
|-------|----------------------------|--|
| 1 | - | PRSS MSLP TPP6 UMOF VMOF SHTF DSWF RH2M U10M V10M T02M TCLD SHGT CAPE CINH LISD LIB4 PBLH TMPS CPP6 SOLM CSNO CICE CFZR CRAI LHTF LCLD MCLD HCLD |
| 2 | 1000,0 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 3 | 975,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 4 | 950,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 5 | 925,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 6 | 900,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 7 | 850,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 8 | 800,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 9 | 750,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 10 | 700,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 11 | 650,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 12 | 600,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 13 | 550,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 14 | 500,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 15 | 450,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 16 | 400,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 17 | 350,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 18 | 300,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 19 | 250,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 20 | 200,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 21 | 150,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 22 | 100,00 | HGTS TEMP UWND VWND WWND RELH |
| 23 | 50,000 | HGTS TEMP UWND VWND |
| 24 | 20,000 | HGTS TEMP UWND VWND |



Tabela C-2 | Identificação das variáveis meteorológicas registadas na série GDAS
[fonte: <http://www.arl.noaa.gov/gdas1.php>].

| Código | Variáveis meteorológicas | Unidades |
|--------|---|------------------|
| PRSS | Pressure at surface | hPa |
| MSLP | Pressure reduced to mean sea level | hPa |
| TPP6 | Accumulated precipitation (6 h accumulation) | m |
| UMOF | u-component of momentum flux (3- or 6-h average) | N/m ² |
| VMOF | v-component of momentum flux (3- or 6-h average) | N/m ² |
| SHTF | Sensible heat net flux at surface (3- or 6-h average) | W/m ² |
| DSWF | Downward short wave radiation flux (3- or 6-h average) | W/m ² |
| RH2M | Relative Humidity at 2m AGL | % |
| U10M | U-component of wind at 10 m AGL | m/s |
| V10M | V-component of wind at 10 m AGL | m/s |
| TO2M | Temperature at 2m AGL | K |
| TCLD | Total cloud cover (3- or 6-h average) | % |
| SHGT | Geopotential height | gpm* |
| CAPE | Convective available potential energy | J/Kg |
| CINH | Convective inhibition | J/kg |
| LISD | Standard lifted index | K |
| LIB4 | Best 4-layer lifted index | K |
| PBLH | Planetary boundary layer height | m |
| TMPS | Temperature at surface | K |
| CPP6 | Accumulated convective precipitation (6 h accumulation) | m |
| SOLM | Volumetric soil moisture content | frac. |
| CSNO | Categorical snow (yes=1, no=0) (3- or 6-h average) | |
| CICE | Categorical ice (yes=1, no=0) (3- or 6-h average) | |
| CFZR | Categorical freezing rain (yes=1, no=0) (3- or 6-h average) | |
| CRAI | Categorical rain (yes=1, no=0) (3- or 6-h average) | |
| LHTF | Latent heat net flux at surface (3- or 6-h average) | W/m ² |
| LCLD | Low cloud cover (3- or 6-h average) | % |
| MCLD | Middle cloud cover (3- or 6-h average) | % |
| HCLD | High cloud cover (3- or 6-h average) | % |
| HGTS | Geopotential height | gpm* |
| TEMP | Temperature | K |
| UWND | U-component of wind with respect to grid | m/s |
| VWND | V-component of wind with respect to grid | m/s |
| WWND | Pressure vertical velocity | hPa/s |
| RELH | Relative humidity | % |



Anexo D | Clustering



1. Período I: Jun-Ago 2005

1.1. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

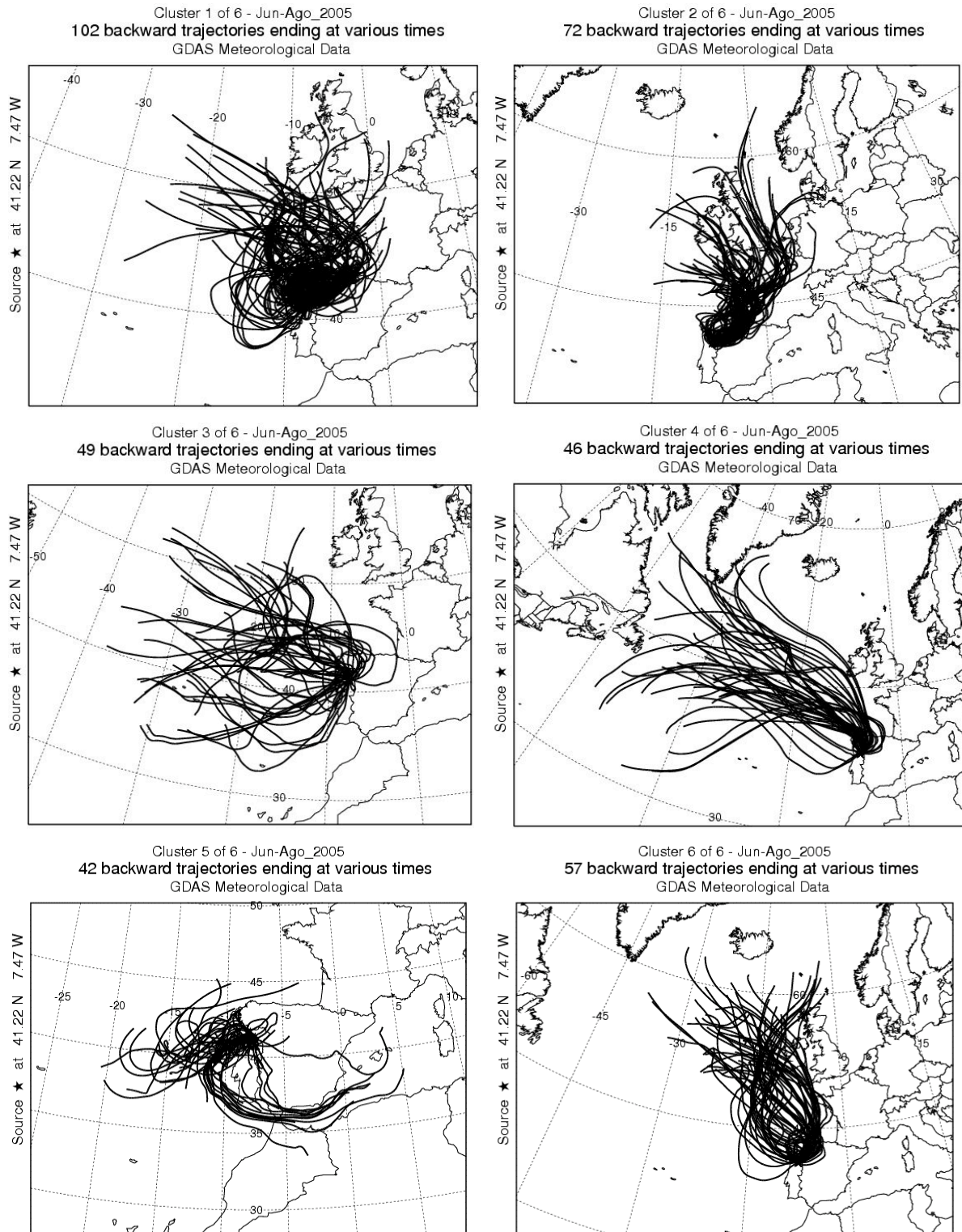


Figura D-1 | Trajectórias agrupadas nos 6 clusters determinados para o período I.



1.2. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-1 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período I.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------------------|----------------|------------------|------------|------------|
| Data source: Junho - Agosto 2005 | | | | | |
| Normality Test: Failed (P < 0,050) | | | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O ₃ cluster1 | 102 | 7 | 137,000 | 112,917 | 177,083 |
| O ₃ cluster2 | 72 | 0 | 147,917 | 113,667 | 175,083 |
| O ₃ cluster3 | 49 | 0 | 98,667 | 72,917 | 121,500 |
| O ₃ cluster4 | 46 | 0 | 111,417 | 79,667 | 128,333 |
| O ₃ cluster5 | 42 | 3 | 135,833 | 116,708 | 166,292 |
| O ₃ cluster6 | 57 | 0 | 111,667 | 94,208 | 134,958 |
| H = 77,214 with 5 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | Diff of Ranks | Q | P<0,05 | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster3 | 119,662 | 6,244 | Yes | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster4 | 101,894 | 5,216 | Yes | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster6 | 86,532 | 4,716 | Yes | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster5 | 15,047 | 0,731 | No | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster1 | 8,380 | 0,518 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster3 | 111,283 | 6,114 | Yes | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster4 | 93,514 | 5,030 | Yes | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster6 | 78,153 | 4,507 | Yes | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster5 | 6,667 | 0,339 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster3 | 104,615 | 4,711 | Yes | | |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster4 | 86,847 | 3,855 | Yes | | |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster6 | 71,485 | 3,324 | Yes | | |
| O ₃ cluster6 vs O ₃ cluster3 | 33,130 | 1,643 | No | | |
| O ₃ cluster6 vs O ₃ cluster4 | 15,362 | 0,749 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster4 vs O ₃ cluster3 | 17,768 | 0,836 | Do Not Test | | |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



2. Período II: Abr-Jun 2006

2.1. Escolha do número de clusters adequado

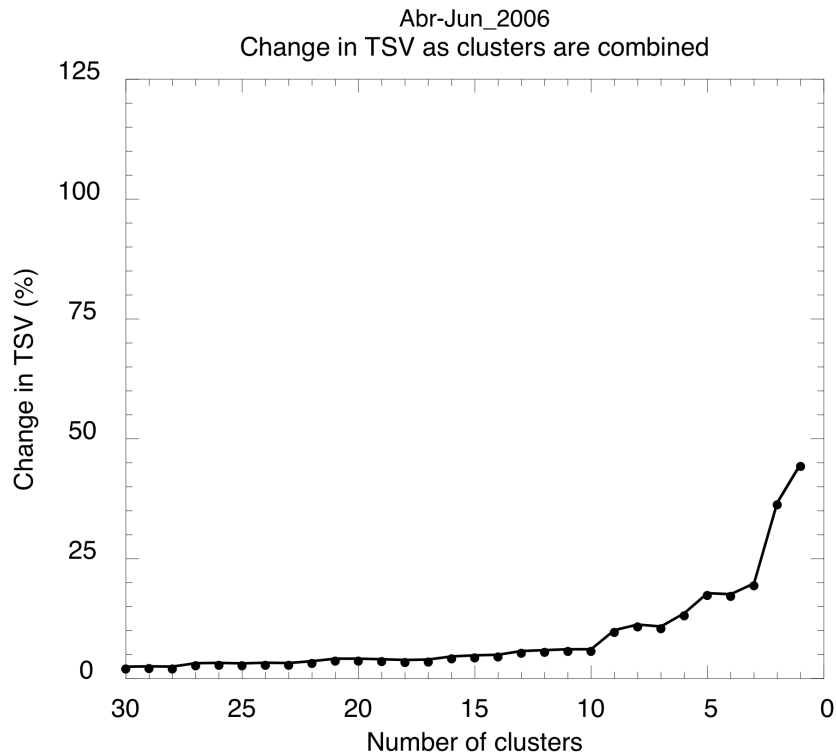
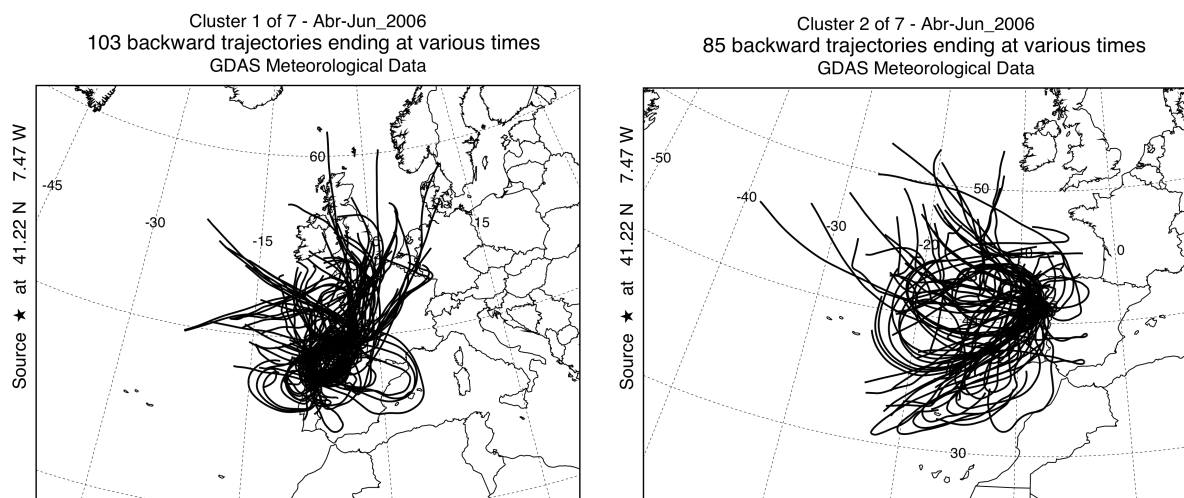


Figura D-2 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo durante o período II.

2.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster



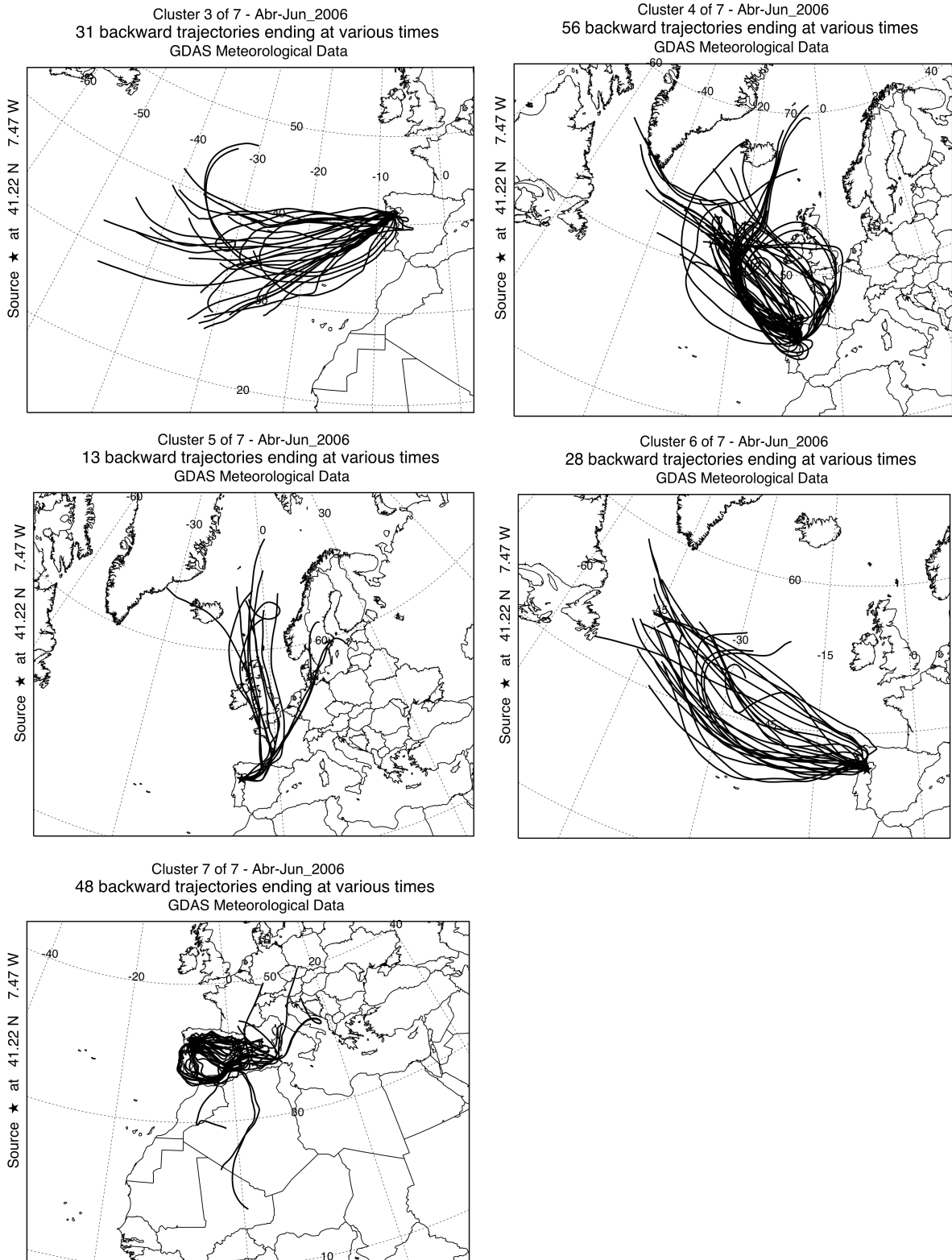


Figura D-3 | Trajetórias agrupadas nos 7 clusters determinados para o período II.



2.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-2 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período II.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------------------|----------------|------------------|------------|------------|
| Data source: Abr-Jun_2006 | | | | | |
| Normality Test: Failed (P < 0,050) | | | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O3 cluster1 | 103 | 2 | 116,667 | 105,125 | 129,708 |
| O3 cluster2 | 85 | 0 | 107,833 | 96,875 | 119,500 |
| O3 cluster3 | 31 | 0 | 101,333 | 90,792 | 109,167 |
| O3 cluster4 | 56 | 0 | 111,083 | 102,500 | 122,833 |
| O3 cluster5 | 13 | 0 | 125,333 | 119,250 | 138,042 |
| O3 cluster6 | 28 | 0 | 108,667 | 101,083 | 117,483 |
| O3 cluster7 | 47 | 4 | 121,500 | 109,083 | 132,750 |
| H = 43,386 with 6 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | Diff of Ranks | Q | P<0,05 | | |
| O3 cluster5 vs O3 cluster3 | 159,266 | 4,670 | Yes | | |
| O3 cluster5 vs O3 cluster2 | 106,981 | 3,481 | Yes | | |
| O3 cluster5 vs O3 cluster6 | 99,757 | 2,880 | No | | |
| O3 cluster5 vs O3 cluster4 | 81,909 | 2,578 | Do Not Test | | |
| O3 cluster5 vs O3 cluster1 | 57,415 | 1,888 | Do Not Test | | |
| O3 cluster5 vs O3 cluster7 | 42,579 | 1,304 | Do Not Test | | |
| O3 cluster7 vs O3 cluster3 | 116,687 | 4,799 | Yes | | |
| O3 cluster7 vs O3 cluster2 | 64,403 | 3,335 | Yes | | |
| O3 cluster7 vs O3 cluster6 | 57,178 | 2,282 | Do Not Test | | |
| O3 cluster7 vs O3 cluster4 | 39,330 | 1,880 | Do Not Test | | |
| O3 cluster7 vs O3 cluster1 | 14,837 | 0,790 | Do Not Test | | |
| O3 cluster1 vs O3 cluster3 | 101,850 | 4,807 | Yes | | |
| O3 cluster1 vs O3 cluster2 | 49,566 | 3,263 | Yes | | |
| O3 cluster1 vs O3 cluster6 | 42,341 | 1,921 | Do Not Test | | |
| O3 cluster1 vs O3 cluster4 | 24,493 | 1,425 | Do Not Test | | |
| O3 cluster4 vs O3 cluster3 | 77,357 | 3,348 | Yes | | |
| O3 cluster4 vs O3 cluster2 | 25,073 | 1,412 | No | | |
| O3 cluster4 vs O3 cluster6 | 17,848 | 0,747 | Do Not Test | | |
| O3 cluster6 vs O3 cluster3 | 59,509 | 2,212 | No | | |
| O3 cluster6 vs O3 cluster2 | 7,225 | 0,321 | Do Not Test | | |
| O3 cluster2 vs O3 cluster3 | 52,284 | 2,415 | Do Not Test | | |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



3. Período III: Jul-Set 2006

3.1. Escolha do número de clusters adequado

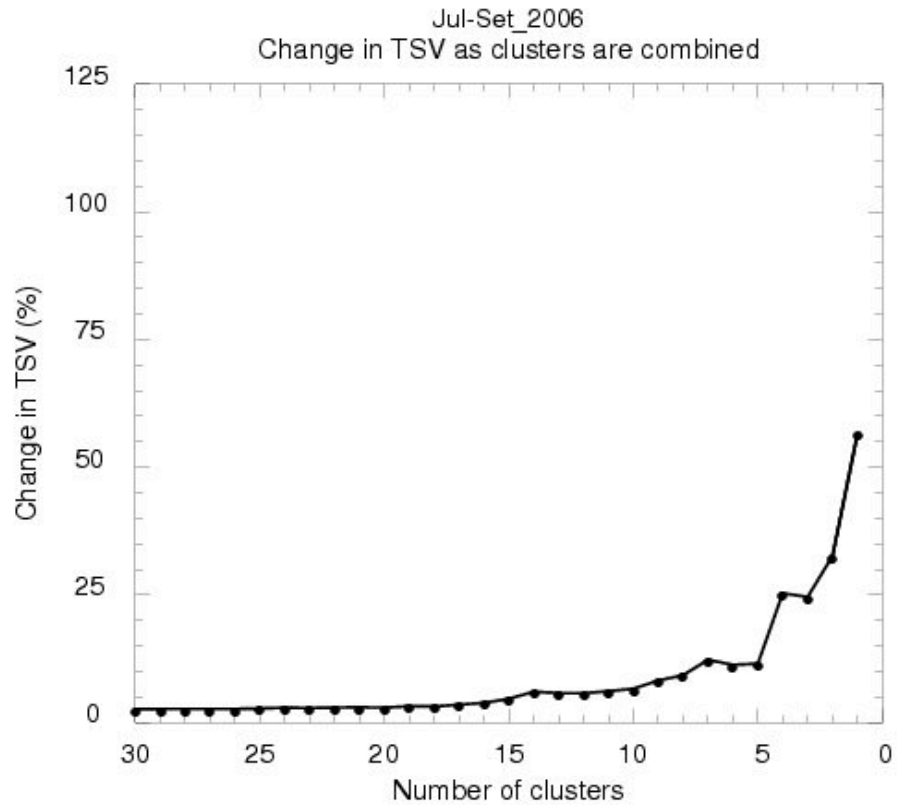


Figura D-4 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo durante o período III.



3.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

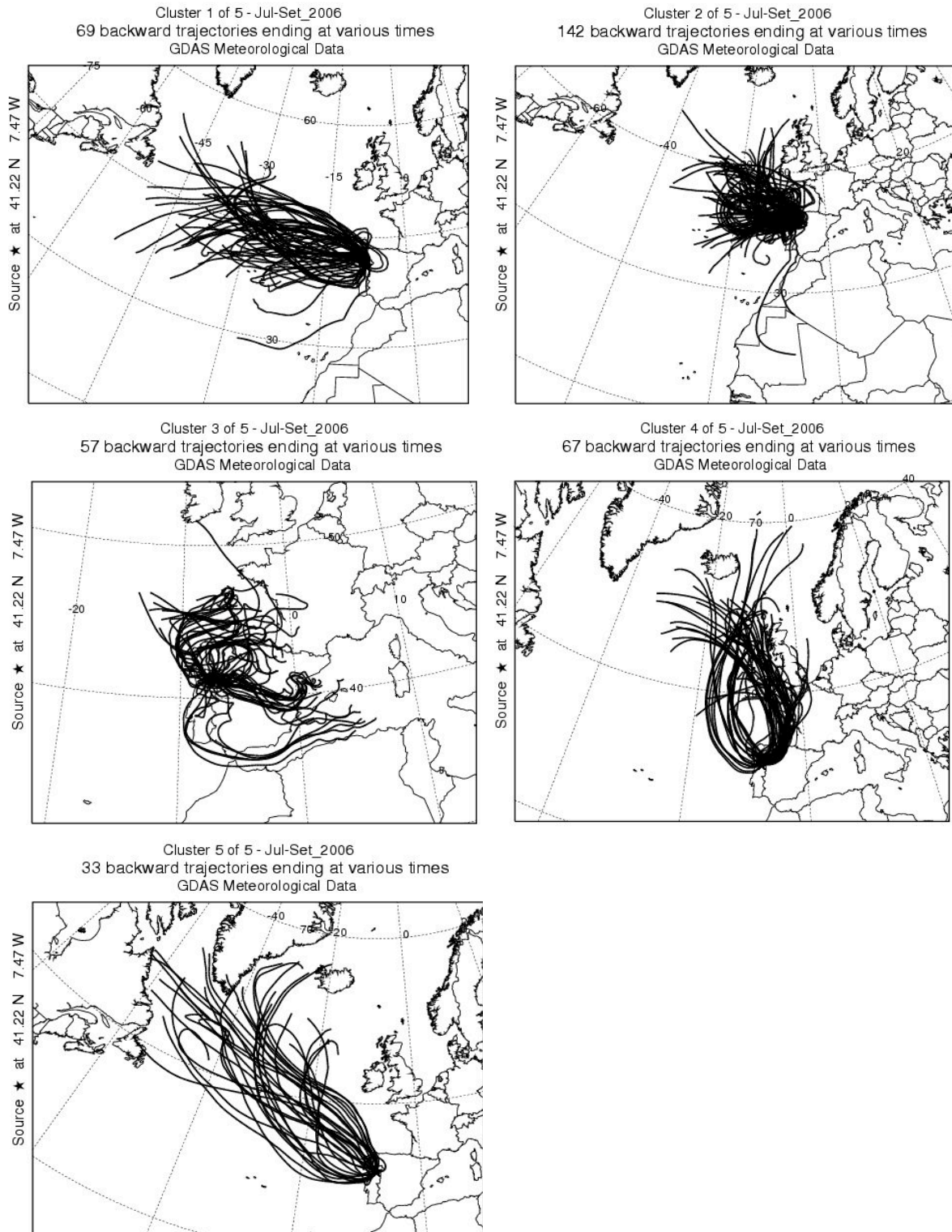


Figura D-5 | Trajectórias agrupadas nos 5 clusters determinados para o período III.



3.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-3 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período III.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------------------|----------------|------------------|------------|------------|
| Data source: Jul-Set 2006 | | | | | |
| Normality Test: Failed (P < 0,050) | | | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O ₃ cluster1 | 69 | 1 | 77,083 | 66,333 | 97,333 |
| O ₃ cluster2 | 142 | 1 | 97,500 | 79,458 | 121,208 |
| O ₃ cluster3 | 57 | 15 | 127,333 | 104,167 | 157,833 |
| O ₃ cluster4 | 67 | 1 | 102,417 | 92,000 | 114,833 |
| O ₃ cluster5 | 33 | 7 | 74,750 | 70,200 | 82,333 |
| H = 82,321 with 4 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | Diff of Ranks | Q | P<0,05 | | |
| O ₃ cluster3 vs O ₃ cluster5 | 171,862 | 6,945 | Yes | | |
| O ₃ cluster3 vs O ₃ cluster1 | 140,874 | 7,239 | Yes | | |
| O ₃ cluster3 vs O ₃ cluster2 | 71,140 | 4,081 | Yes | | |
| O ₃ cluster3 vs O ₃ cluster4 | 50,313 | 2,571 | No | | |
| O ₃ cluster4 vs O ₃ cluster5 | 121,549 | 5,294 | Yes | | |
| O ₃ cluster4 vs O ₃ cluster1 | 90,561 | 5,285 | Yes | | |
| O ₃ cluster4 vs O ₃ cluster2 | 20,827 | 1,408 | No | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster5 | 100,722 | 4,759 | Yes | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster1 | 69,734 | 4,763 | Yes | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster5 | 30,988 | 1,355 | No | | |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



4. Período IV: Abr 2007

4.1. Escolha do número de clusters adequado

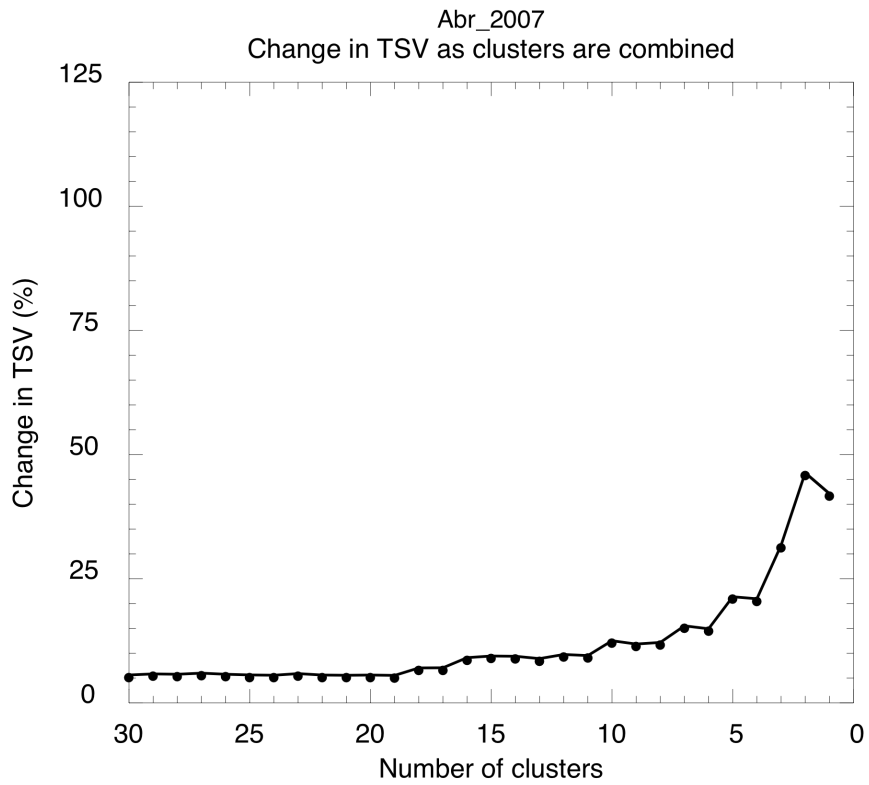


Figura D-6 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo durante o período IV.



4.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

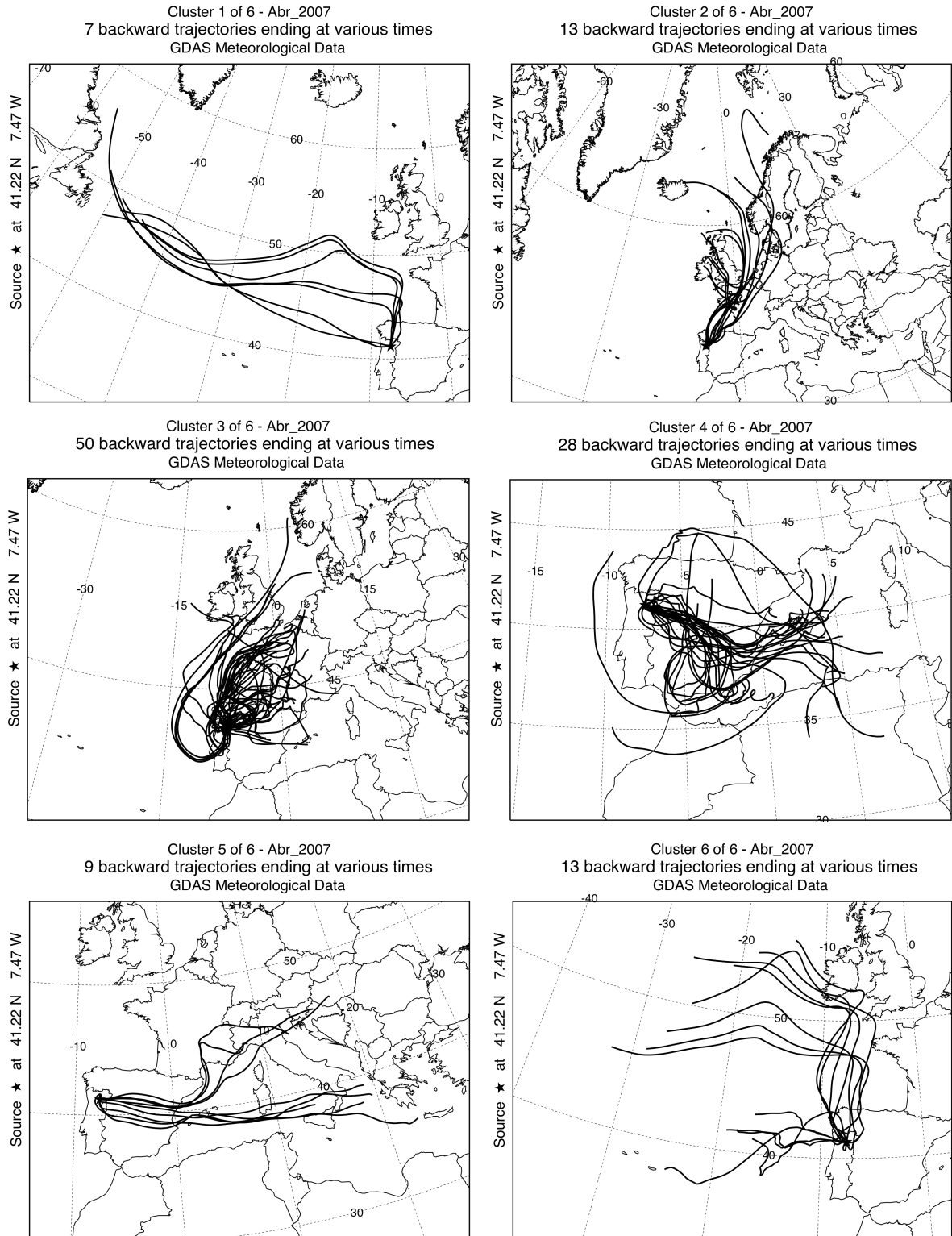


Figura D-7 | Trajectórias agrupadas nos 6 clusters determinados para o período IV.



4.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-4 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período IV.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------------------|--------------------|------------------|------------|------------|
| Data source: Abr 2007 | | | | | |
| Normality Test: | | Passed (P = 0,095) | | | |
| Equal Variance Test: | | Failed (P < 0,050) | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| o3 cluster1 | 7 | 0 | 83,000 | 72,417 | 85,875 |
| o3 cluster2 | 13 | 0 | 91,333 | 89,500 | 96,250 |
| o3 cluster3 | 50 | 15 | 99,667 | 96,125 | 103,958 |
| o3 cluster4 | 28 | 0 | 98,083 | 93,000 | 102,583 |
| o3 cluster5 | 9 | 0 | 101,500 | 96,167 | 110,542 |
| o3 cluster6 | 13 | 0 | 81,500 | 76,458 | 94,833 |
| H = 33,301 with 5 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | Diff of Ranks | Q | P<0,05 | | |
| o3 cluster5 vs o3 cluster1 | 57,540 | 3,749 | Yes | | |
| o3 cluster5 vs o3 cluster6 | 43,380 | 3,285 | Yes | | |
| o3 cluster5 vs o3 cluster2 | 31,303 | 2,370 | No | | |
| o3 cluster5 vs o3 cluster4 | 11,593 | 0,993 | Do Not Test | | |
| o3 cluster5 vs o3 cluster3 | 5,811 | 0,511 | Do Not Test | | |
| o3 cluster3 vs o3 cluster1 | 51,729 | 4,102 | Yes | | |
| o3 cluster3 vs o3 cluster6 | 37,569 | 3,798 | Yes | | |
| o3 cluster3 vs o3 cluster2 | 25,492 | 2,577 | Do Not Test | | |
| o3 cluster3 vs o3 cluster4 | 5,782 | 0,749 | Do Not Test | | |
| o3 cluster4 vs o3 cluster1 | 45,946 | 3,570 | Yes | | |
| o3 cluster4 vs o3 cluster6 | 31,787 | 3,110 | Yes | | |
| o3 cluster4 vs o3 cluster2 | 19,710 | 1,928 | Do Not Test | | |
| o3 cluster2 vs o3 cluster1 | 26,236 | 1,838 | No | | |
| o3 cluster2 vs o3 cluster6 | 12,077 | 1,011 | Do Not Test | | |
| o3 cluster6 vs o3 cluster1 | 14,159 | 0,992 | Do Not Test | | |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



5. Período V: Mai-Jul 2007

5.1. Escolha do número de clusters adequado

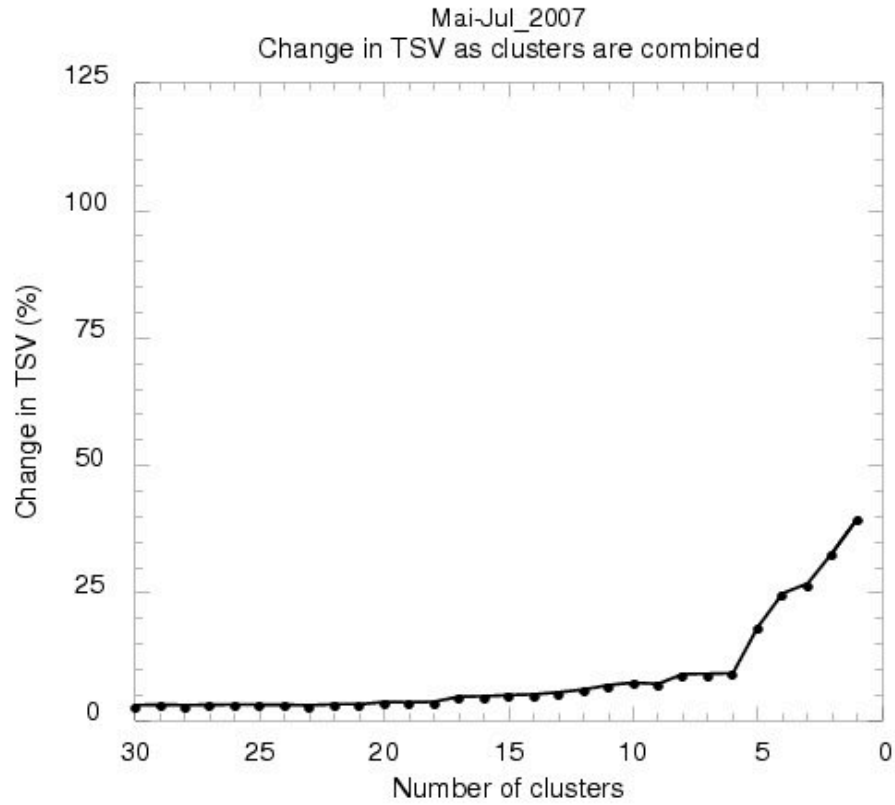


Figura D-8 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo durante o período V.



5.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

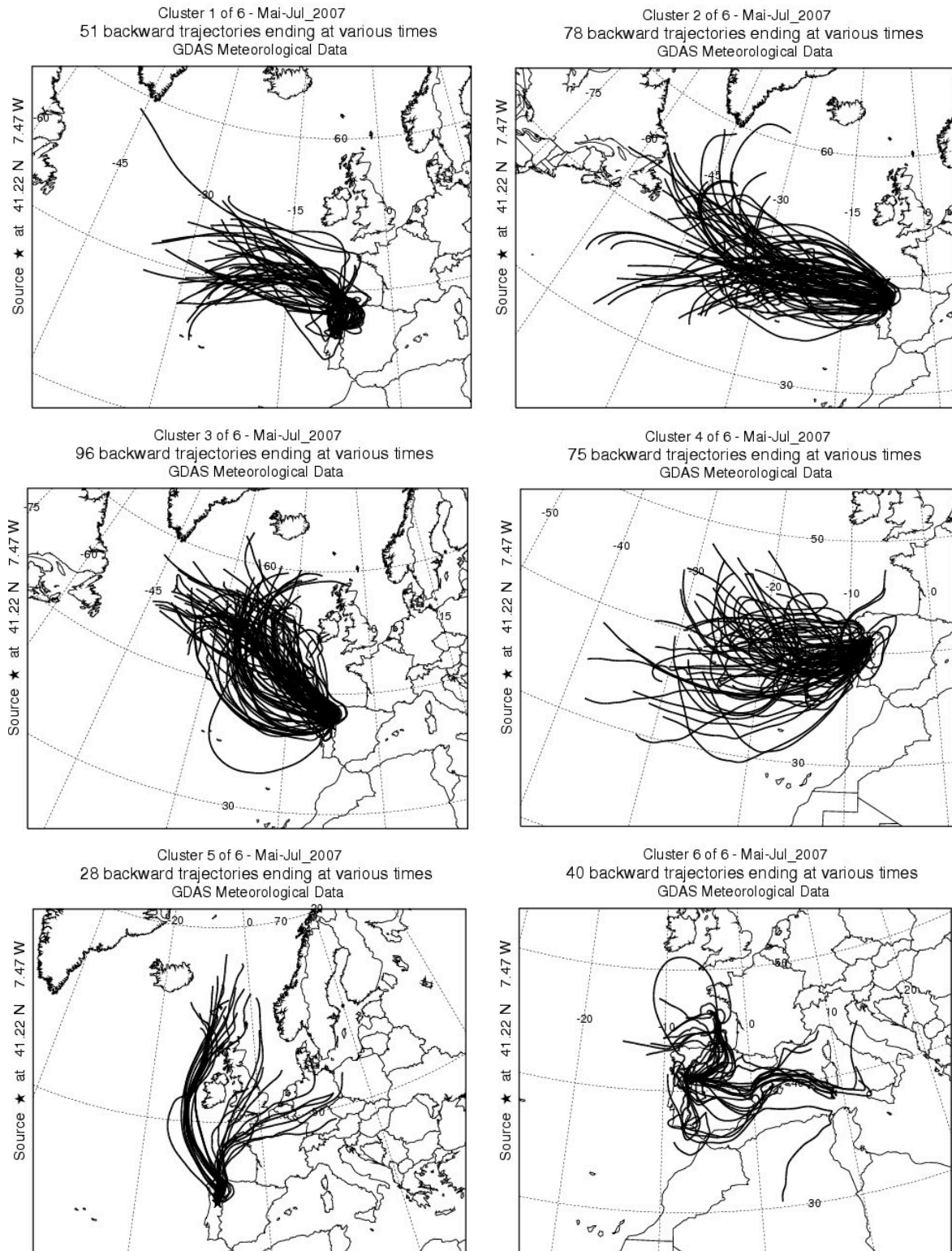


Figura D-9 | Trajectórias agrupadas nos 6 clusters determinados para o período V.



5.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-5 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período V.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------------------|--------------------|------------------|------------|------------|
| Data source: Mai-Jul 2007 | | | | | |
| Normality Test: | | Failed (P < 0,050) | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O ₃ cluster1 | 51 | 2 | 89,833 | 77,667 | 104,000 |
| O ₃ cluster2 | 78 | 0 | 80,333 | 66,667 | 89,167 |
| O ₃ cluster3 | 96 | 3 | 80,833 | 74,167 | 86,917 |
| O ₃ cluster4 | 75 | 13 | 76,333 | 63,500 | 87,833 |
| O ₃ cluster5 | 28 | 11 | 88,500 | 80,292 | 98,792 |
| O ₃ cluster6 | 40 | 3 | 97,500 | 86,208 | 104,583 |
| H = 43,591 with 5 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | Diff of Ranks | Q | P<0,05 | | |
| O ₃ cluster6 vs O ₃ cluster4 | 105,341 | 5,220 | Yes | | |
| O ₃ cluster6 vs O ₃ cluster2 | 92,749 | 4,783 | Yes | | |
| O ₃ cluster6 vs O ₃ cluster3 | 83,712 | 4,434 | Yes | | |
| O ₃ cluster6 vs O ₃ cluster1 | 34,660 | 1,638 | No | | |
| O ₃ cluster6 vs O ₃ cluster5 | 25,545 | 0,898 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster4 | 79,796 | 3,001 | Yes | | |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster2 | 67,204 | 2,585 | No | | |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster3 | 58,167 | 2,270 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster1 | 9,115 | 0,333 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster4 | 70,681 | 3,807 | Yes | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster2 | 58,089 | 3,281 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster3 | 49,052 | 2,861 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster3 vs O ₃ cluster4 | 21,629 | 1,358 | No | | |
| O ₃ cluster3 vs O ₃ cluster2 | 9,037 | 0,606 | Do Not Test | | |
| O ₃ cluster2 vs O ₃ cluster4 | 12,592 | 0,762 | Do Not Test | | |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



6. Período VI: Ago-Set 2007

6.1. Escolha do número de clusters adequado

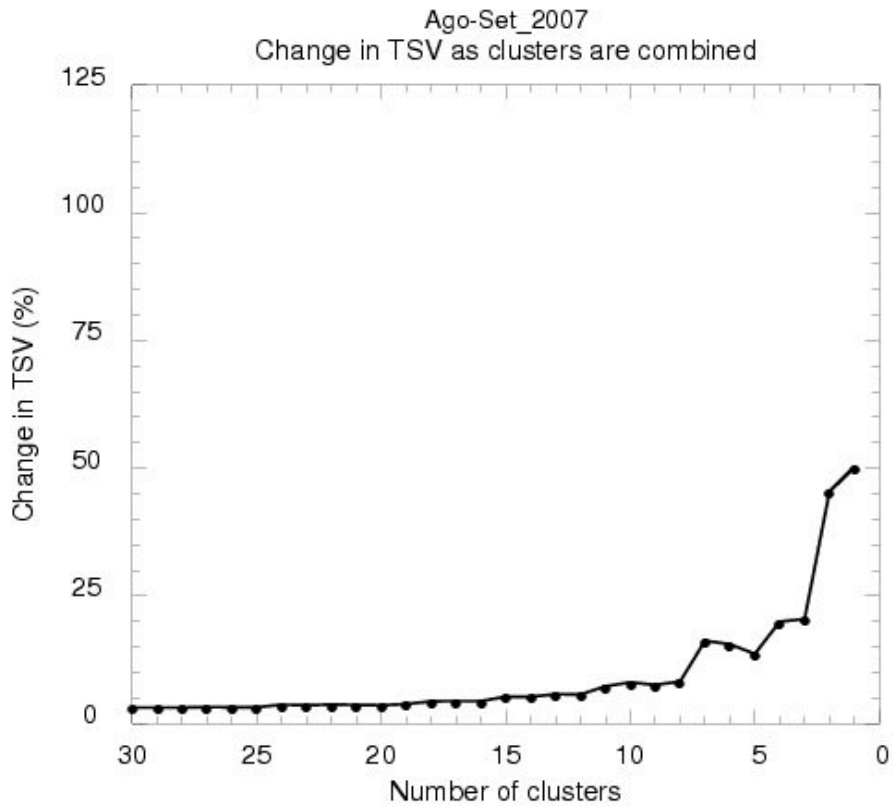


Figura D-10 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo durante o período VI.



6.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

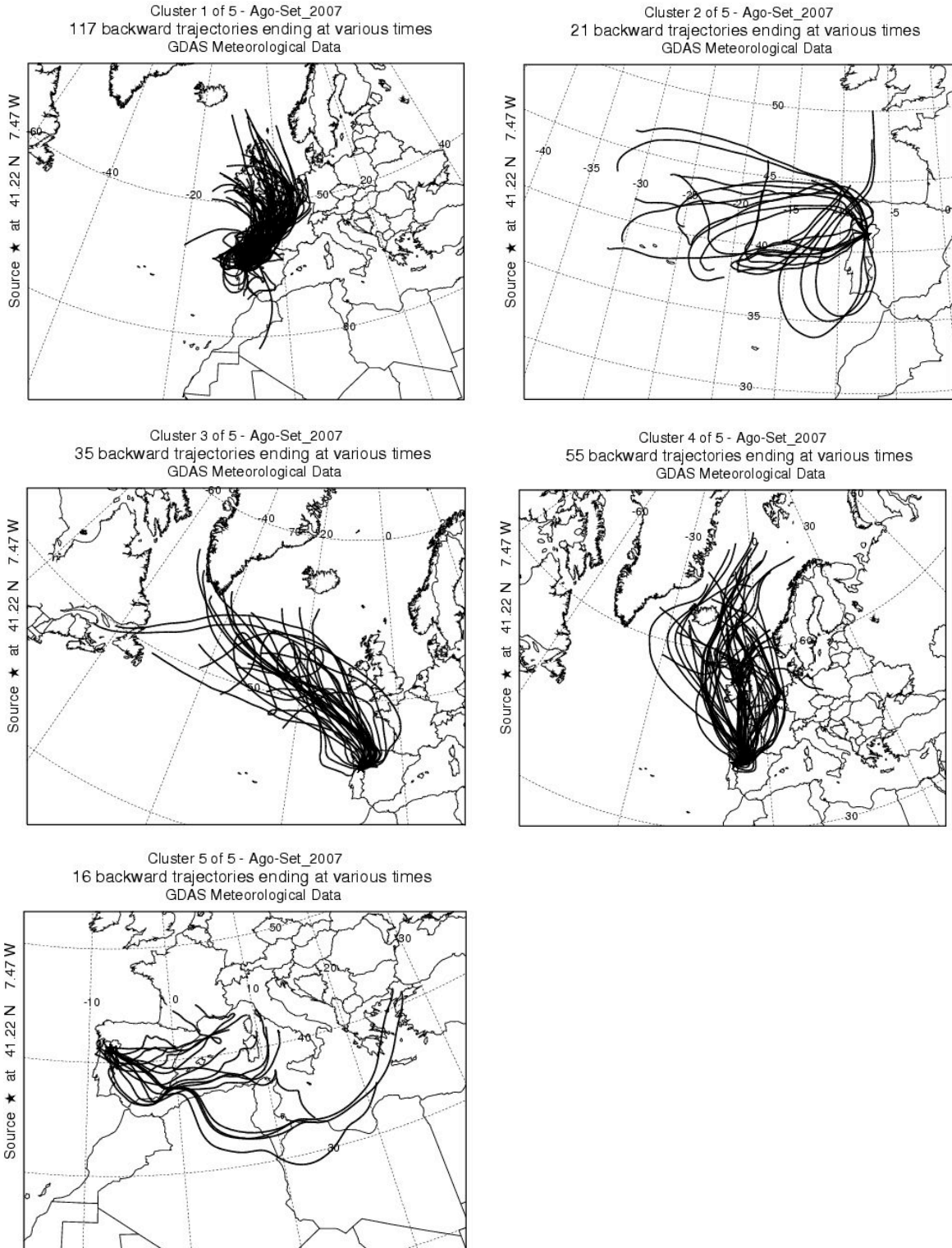


Figura D-11 | Trajectórias agrupadas nos 5 clusters determinados para o período VI.



6.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-6 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período VI.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------|----------------|----------------------|------------|------------------|
| Data source: Ago-Set 2007 | | | | | |
| Normality Test: Failed (P < 0,050) | | | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O ₃ cluster1 | 117 | 1 | 108,833 | 95,917 | 127,583 |
| O ₃ cluster2 | 21 | 0 | 74,333 | 60,875 | 91,500 |
| O ₃ cluster3 | 35 | 0 | 82,667 | 72,208 | 96,458 |
| O ₃ cluster4 | 55 | 0 | 95,667 | 84,083 | 102,250 |
| O ₃ cluster5 | 16 | 7 | 126,333 | 118,833 | 130,375 |
| H = 79,758 with 4 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | | | Diff of Ranks | Q | P<0,05 |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster2 | | | 148,992 | 5,478 | Yes |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster3 | | | 126,783 | 4,969 | Yes |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster4 | | | 97,275 | 3,963 | Yes |
| O ₃ cluster5 vs O ₃ cluster1 | | | 47,568 | 2,014 | No |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster2 | | | 101,424 | 6,264 | Yes |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster3 | | | 79,215 | 6,016 | Yes |
| O ₃ cluster1 vs O ₃ cluster4 | | | 49,707 | 4,447 | Yes |
| O ₃ cluster4 vs O ₃ cluster2 | | | 51,717 | 2,953 | Yes |
| O ₃ cluster4 vs O ₃ cluster3 | | | 29,508 | 1,999 | No |
| O ₃ cluster3 vs O ₃ cluster2 | | | 22,210 | 1,179 | No |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



7. Período VII: Fev-Mar 2006

7.1. Escolha do número de clusters adequado

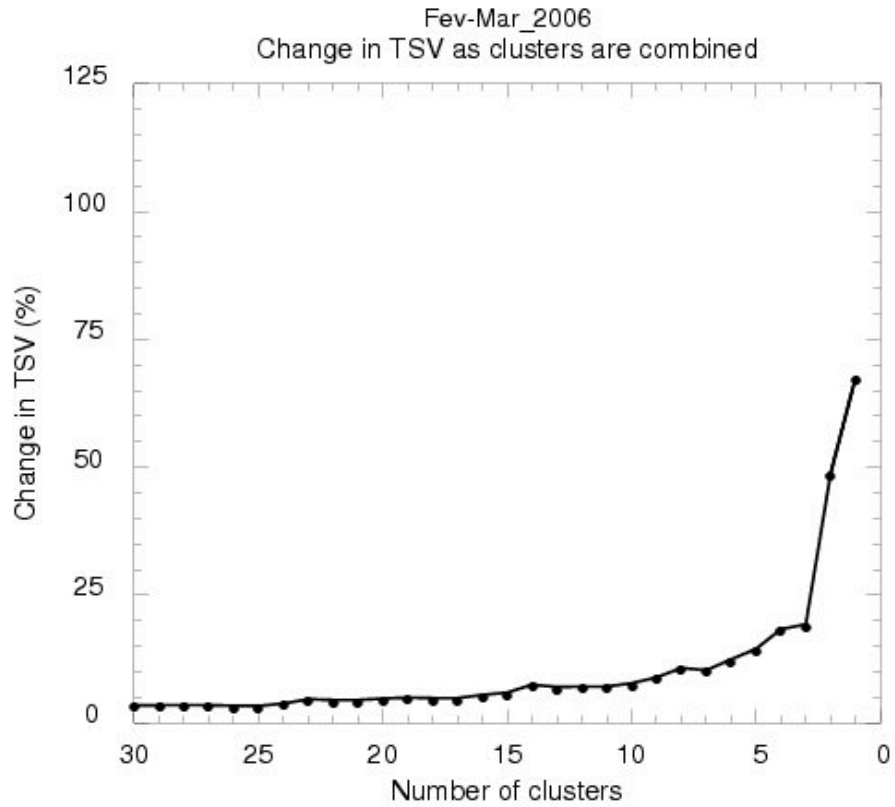


Figura D-12 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo durante o período VII.



7.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

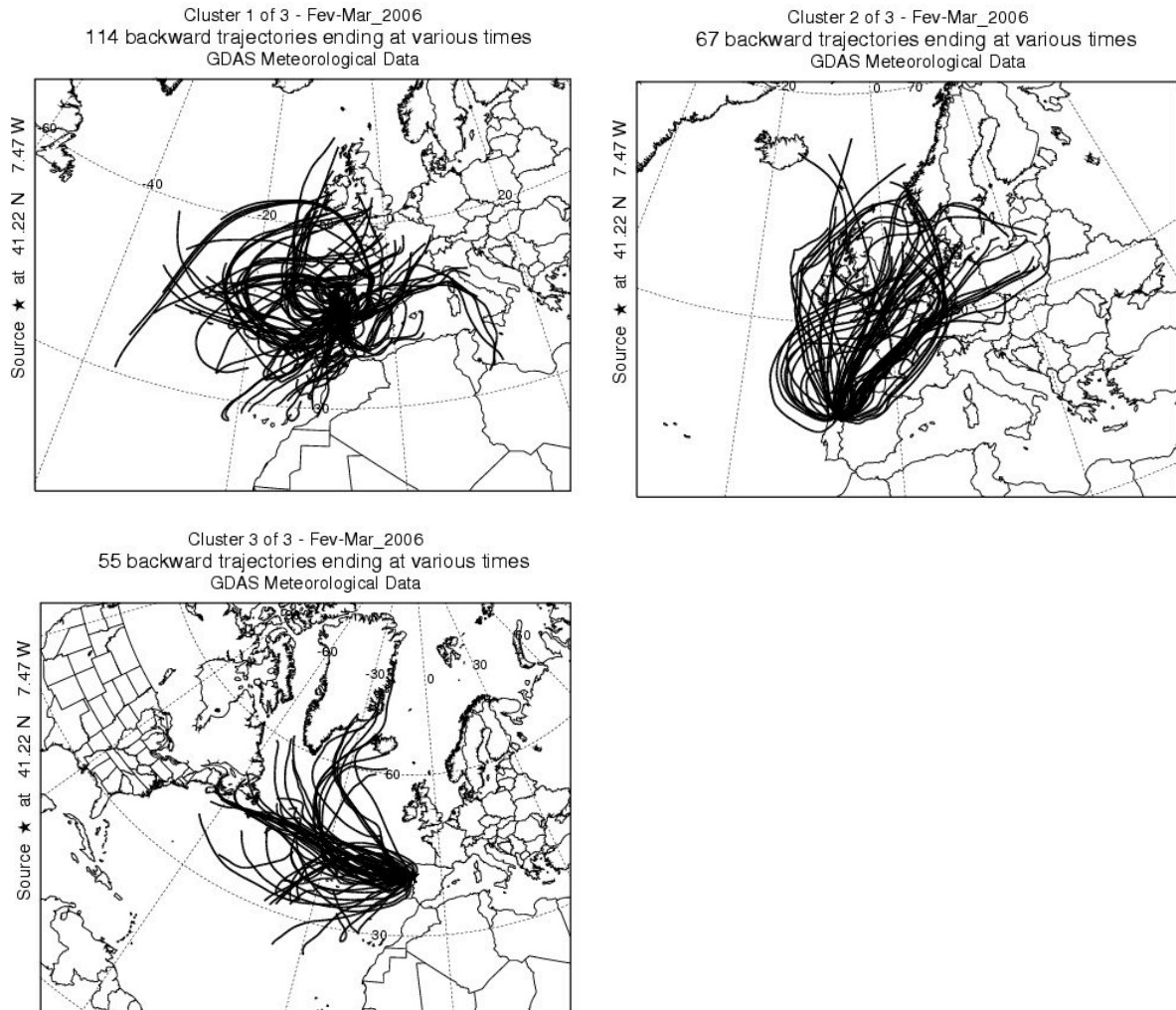


Figura D-13 | Trajectórias agrupadas nos 3 clusters determinados para o período VII.



7.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-7 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período VII.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------|--------------------|---------------|------------|------------|
| Data source: Fev-Mar 2006 | | | | | |
| Normality Test: | | Failed (P < 0,050) | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O ₃ cluster1 | 114 | 3 | 96,167 | 87,708 | 105,125 |
| O ₃ cluster2 | 67 | 12 | 96,500 | 90,375 | 100,667 |
| O ₃ cluster3 | 55 | 6 | 97,333 | 87,417 | 105,667 |
| H = 0,263 with 2 degrees of freedom. (P = 0,877) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are not great enough to exclude the possibility that the difference is due to random sampling variability; there is not a statistically significant difference (P = 0,877) | | | | | |



8. Período VIII: Out 2006-Fev 2007

8.1. Escolha do número de clusters adequado

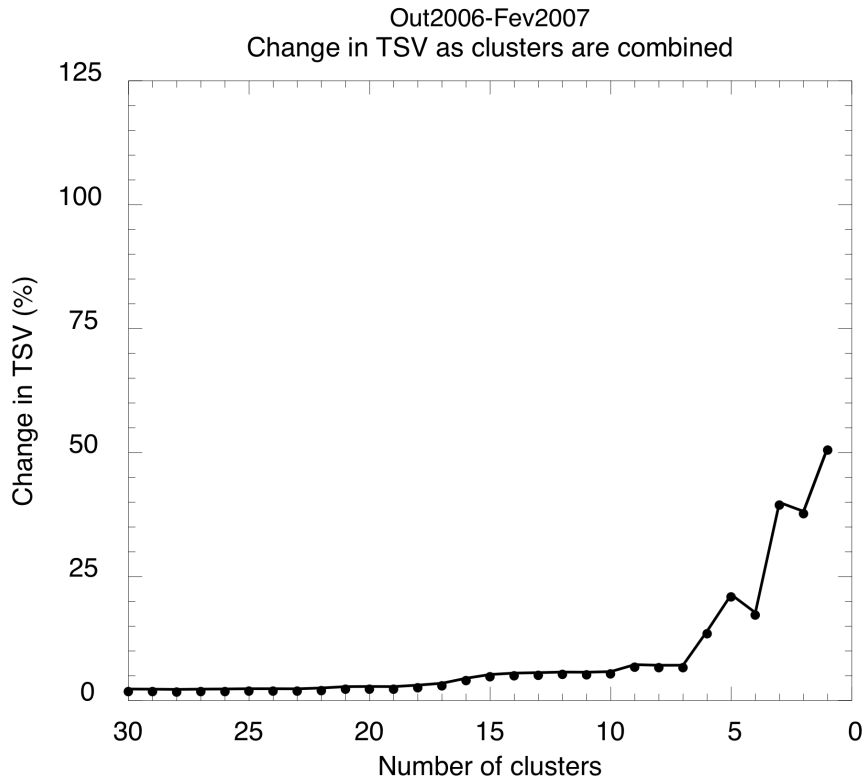
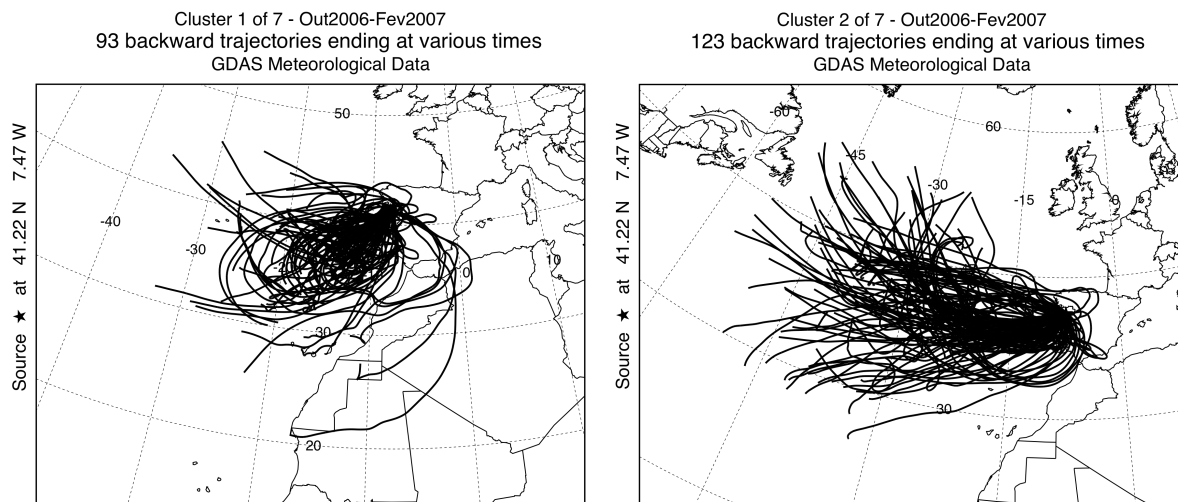


Figura D-14 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajectórias advectadas a Lamas de Olo durante o período VIII.

8.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster



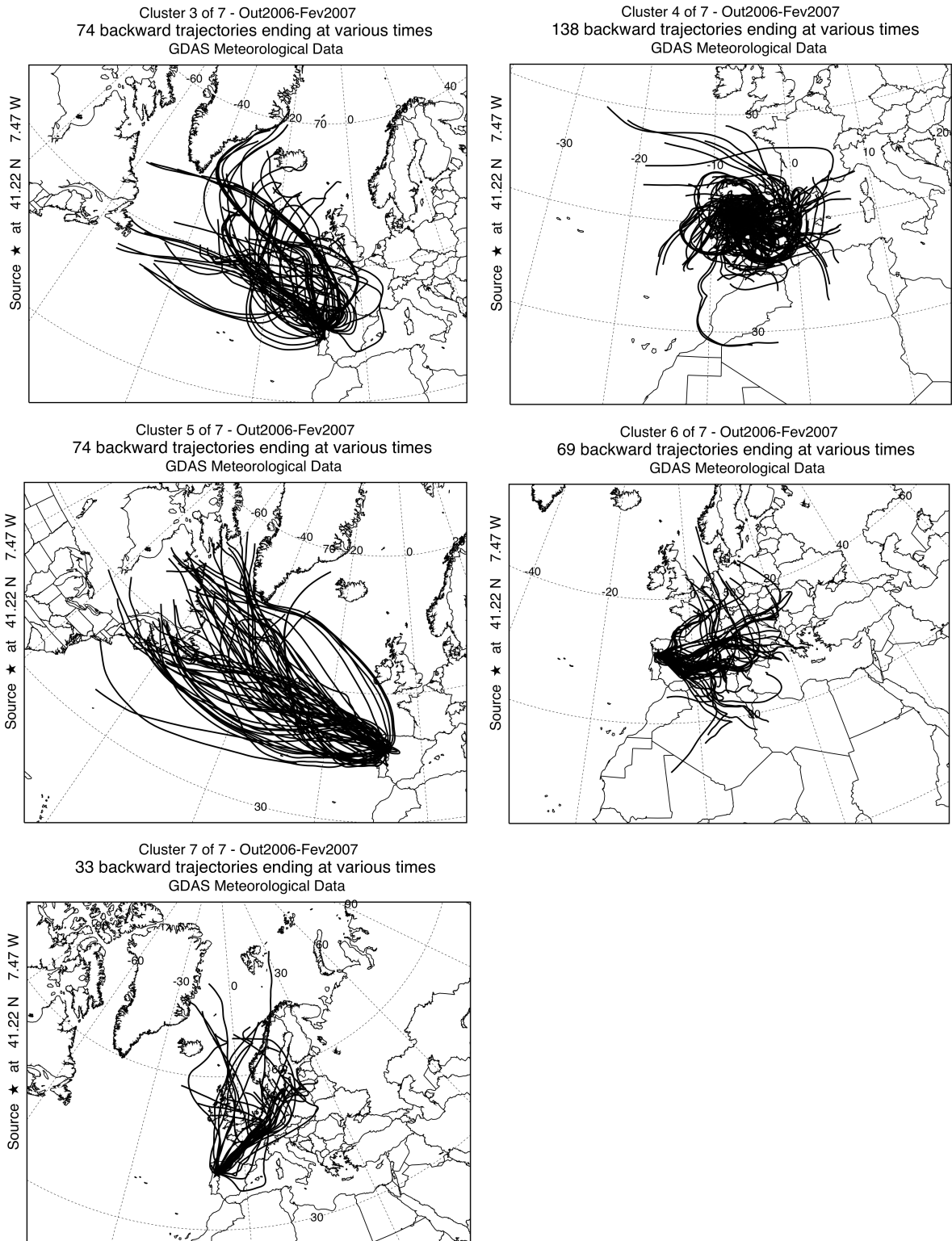


Figura D-15 | Trajetórias agrupadas nos 7 clusters determinados para o período VIII.



8.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-8 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período VIII.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------------------|----------------|------------------|------------|------------|
| Data source: Out2006-Fev2007 | | | | | |
| Normality Test: Failed (P < 0,050) | | | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O3 cluster 1 | 93 | 6 | 62,833 | 58,000 | 75,292 |
| O3 cluster2 | 123 | 37 | 78,000 | 72,000 | 82,000 |
| O3 cluster3 | 74 | 22 | 73,083 | 65,167 | 79,333 |
| O3 cluster 4 | 138 | 9 | 70,333 | 61,000 | 77,708 |
| O3 Cluster 5 | 74 | 31 | 78,667 | 74,875 | 83,917 |
| O3 cluster 6 | 69 | 0 | 70,000 | 61,917 | 77,375 |
| O3 cluster 7 | 33 | 0 | 67,833 | 64,542 | 71,208 |
| H = 80,704 with 6 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | Diff of Ranks | Q | P<0,05 | | |
| O3 Cluster 5 vs O3 cluster 1 | 179,047 | 6,661 | Yes | | |
| O3 Cluster 5 vs O3 cluster 7 | 165,253 | 4,952 | Yes | | |
| O3 Cluster 5 vs O3 cluster 4 | 126,298 | 4,974 | Yes | | |
| O3 Cluster 5 vs O3 cluster 6 | 122,500 | 4,373 | Yes | | |
| O3 Cluster 5 vs O3 cluster3 | 93,020 | 3,130 | Yes | | |
| O3 Cluster 5 vs O3 cluster2 | 27,203 | 1,010 | No | | |
| O3 cluster2 vs O3 cluster 1 | 151,844 | 6,925 | Yes | | |
| O3 cluster2 vs O3 cluster 7 | 138,049 | 4,675 | Yes | | |
| O3 cluster2 vs O3 cluster 4 | 99,095 | 4,937 | Yes | | |
| O3 cluster2 vs O3 cluster 6 | 95,297 | 4,089 | Yes | | |
| O3 cluster2 vs O3 cluster3 | 65,817 | 2,598 | No | | |
| O3 cluster3 vs O3 cluster 1 | 86,027 | 3,404 | Yes | | |
| O3 cluster3 vs O3 cluster 7 | 72,233 | 2,251 | No | | |
| O3 cluster3 vs O3 cluster 4 | 33,278 | 1,405 | Do Not Test | | |
| O3 cluster3 vs O3 cluster 6 | 29,480 | 1,113 | Do Not Test | | |
| O3 cluster 6 vs O3 cluster 1 | 56,547 | 2,433 | No | | |
| O3 cluster 6 vs O3 cluster 7 | 42,752 | 1,401 | Do Not Test | | |
| O3 cluster 6 vs O3 cluster 4 | 3,798 | 0,177 | Do Not Test | | |
| O3 cluster 4 vs O3 cluster 1 | 52,749 | 2,637 | Do Not Test | | |
| O3 cluster 4 vs O3 cluster 7 | 38,954 | 1,385 | Do Not Test | | |
| O3 cluster 7 vs O3 cluster 1 | 13,795 | 0,468 | Do Not Test | | |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



9. Período IX: Mar 2007

9.1. Escolha do número de clusters adequado

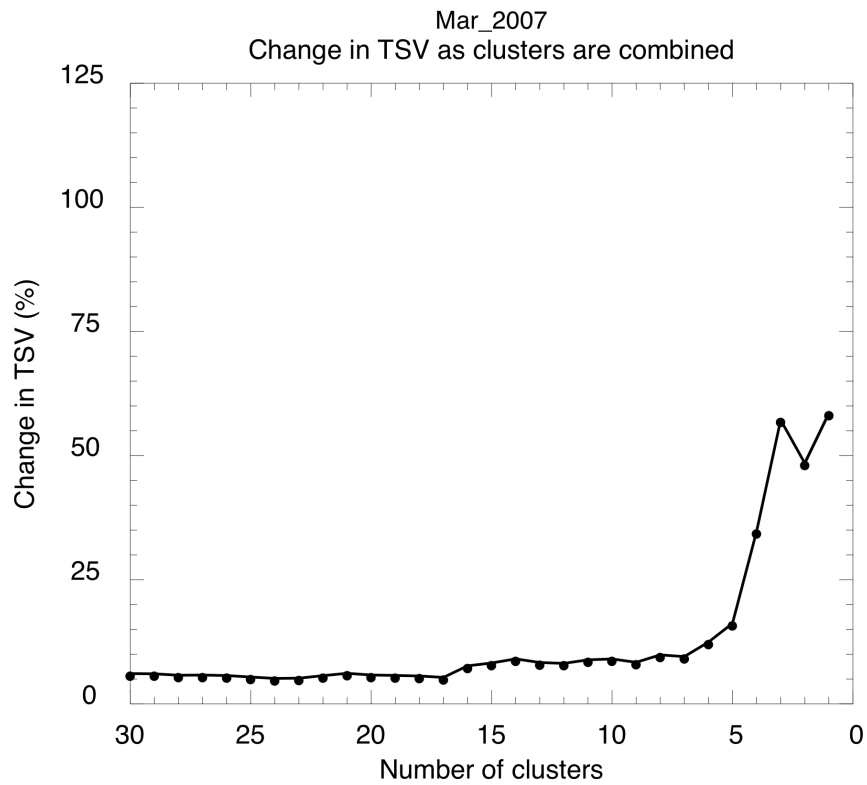


Figura D-16 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajetórias advectadas a Lamas de Olo durante o período IX.



9.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

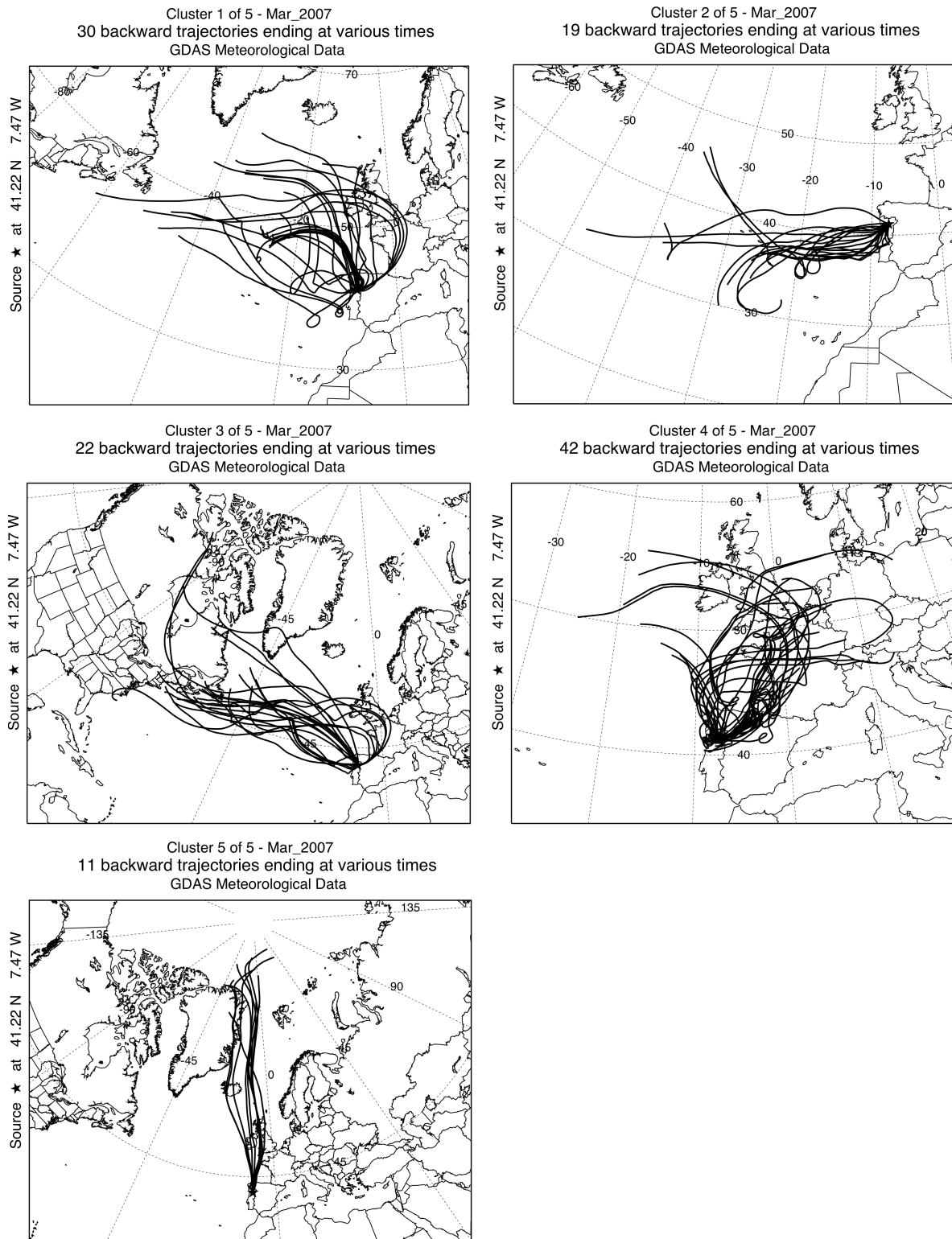


Figura D-17 | Trajectórias agrupadas nos 5 clusters determinados para o período IX.



9.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-9 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período IX.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------------------|----------------|------------------|------------|------------|
| Data source: Data 1 in Mar 2007 | | | | | |
| Normality Test: Failed (P < 0,050) | | | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O3 cluster1 | 30 | 0 | 85,250 | 76,167 | 91,333 |
| O3 cluster2 | 19 | 0 | 77,167 | 62,958 | 80,542 |
| O3 cluster3 | 22 | 0 | 84,500 | 78,500 | 88,500 |
| O3 cluster4 | 42 | 0 | 92,083 | 87,000 | 97,500 |
| O3 cluster5 | 11 | 0 | 84,833 | 79,667 | 86,083 |
| H = 32,648 with 4 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | Diff of Ranks | Q | P<0,05 | | |
| O3 cluster4 vs O3 cluster2 | 52,751 | 5,309 | Yes | | |
| O3 cluster4 vs O3 cluster5 | 34,983 | 2,874 | Yes | | |
| O3 cluster4 vs O3 cluster3 | 28,778 | 3,043 | Yes | | |
| O3 cluster4 vs O3 cluster1 | 28,219 | 3,285 | Yes | | |
| O3 cluster1 vs O3 cluster2 | 24,532 | 2,328 | No | | |
| O3 cluster1 vs O3 cluster5 | 6,764 | 0,534 | Do Not Test | | |
| O3 cluster1 vs O3 cluster3 | 0,559 | 0,0554 | Do Not Test | | |
| O3 cluster3 vs O3 cluster2 | 23,972 | 2,130 | Do Not Test | | |
| O3 cluster3 vs O3 cluster5 | 6,205 | 0,468 | Do Not Test | | |
| O3 cluster5 vs O3 cluster2 | 17,768 | 1,305 | Do Not Test | | |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |



10. Período X: Out-Dez 2007

10.1. Escolha do número de clusters adequado

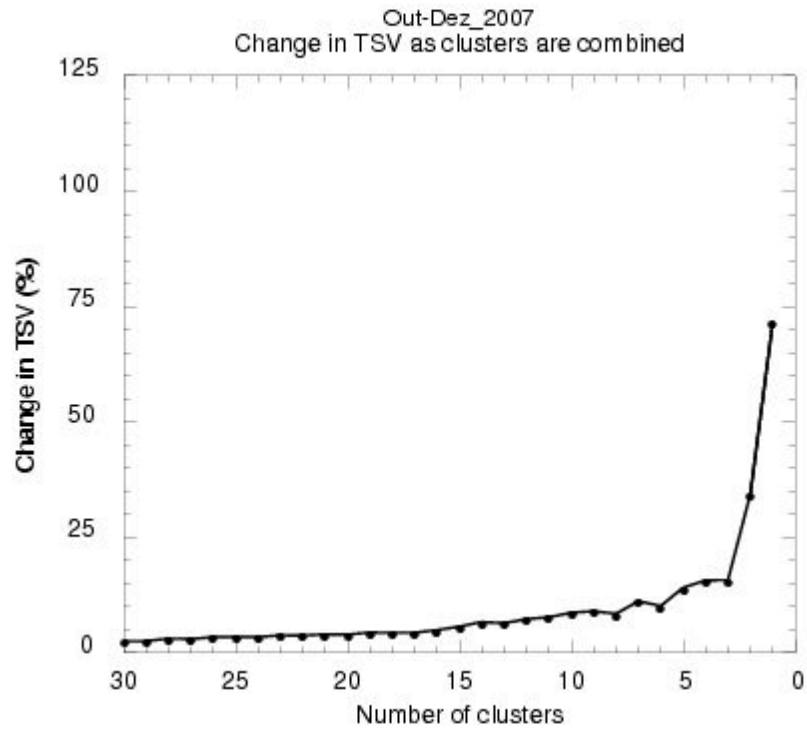


Figura D-18 | Variação da TSV em função do número de clusters representativos das trajetórias advectadas a Lamas de Olo durante o período X.



10.2. Identificação das trajectórias pertencentes a cada cluster

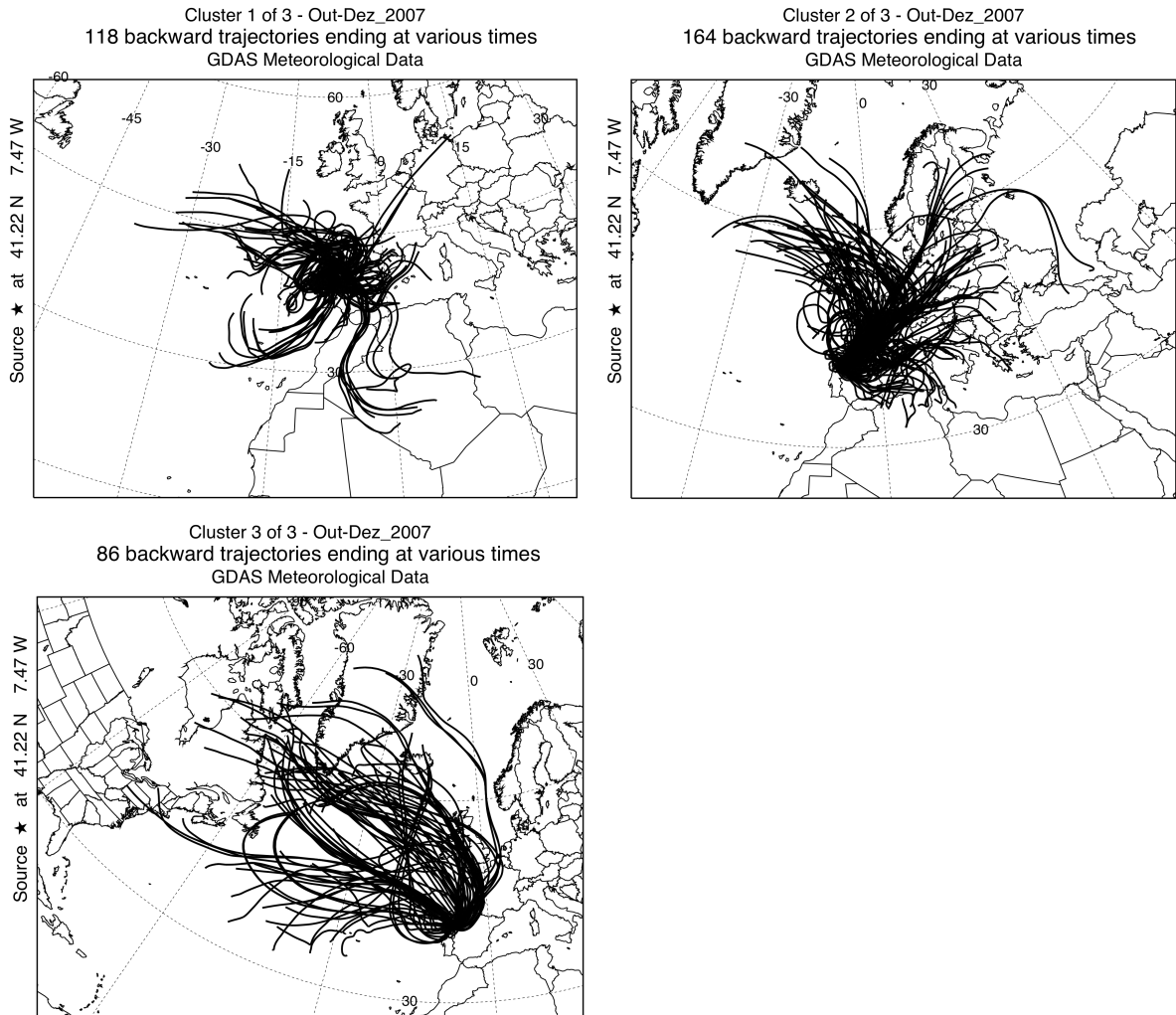


Figura D-19 | Trajectórias agrupadas nos 3 clusters determinados para o período X.



10.3. Teste de Kruskal-Wallis

Quadro D-10 | Resultados do teste estatístico de Kruskal-Wallis, aplicado às concentrações de ozono associadas aos clusters determinados para o período X.

| Kruskal-Wallis One Way Analysis of Variance on Ranks | | | | | |
|--|----------|----------------|----------------------|------------|------------------|
| Data source: Out-Dez_2007 | | | | | |
| Normality Test: Failed (P < 0,050) | | | | | |
| Group | N | Missing | Median | 25% | 75% |
| O3 cluster1 | 118 | 0 | 77,917 | 70,167 | 84,500 |
| O3 cluster2 | 164 | 30 | 82,667 | 74,500 | 94,167 |
| O3 cluster3 | 86 | 2 | 76,750 | 70,667 | 82,250 |
| H = 17,107 with 2 degrees of freedom. (P = <0,001) | | | | | |
| The differences in the median values among the treatment groups are greater than would be expected by chance; there is a statistically significant difference (P = <0,001) | | | | | |
| To isolate the group or groups that differ from the others use a multiple comparison procedure. | | | | | |
| All Pairwise Multiple Comparison Procedures (Dunn's Method) : | | | | | |
| Comparison | | | Diff of Ranks | Q | P<0,05 |
| O3 cluster2 vs O3 cluster3 | | | 49,269 | 3,645 | Yes |
| O3 cluster2 vs O3 cluster1 | | | 40,693 | 3,318 | Yes |
| O3 cluster1 vs O3 cluster3 | | | 8,576 | 0,618 | No |
| Note: The multiple comparisons on ranks do not include an adjustment for ties. | | | | | |