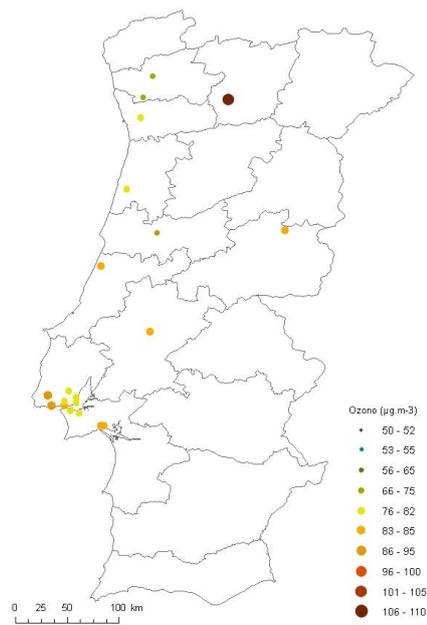




Pedro Miguel
Aguar Gerardo

Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal





Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
2009

**Pedro Miguel
Aguiar Gerardo**

Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal

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 do Prof Doutor Carlos Borrego, Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Anabela Carvalho do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar.

Climate is an angry beast and we are poking it with sticks.
Wallace Broecker, Lamont-Doherty Earth Observatory

o júri

Presidente

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

Professor Doutor Carlos Alberto Diogo Soares Borrego
Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(orientador)

Doutora Anabela Victorino Carvalho
Pós-Doutoranda do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar, Universidade de Aveiro
(co-orientadora)

Professor Doutor Manuel Joaquim Sabença Feliciano
Professor equiparado a Assistente na Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança

agradecimentos

Ao Professor Doutor Carlos Borrego e à Doutora Anabela Carvalho pelo apoio, orientação, paciência e optimismos demonstrados em todos os encontros.

Ao Dr. José Frias, Dr. Adelino, Isabel Carvalho e Nelson Campos, colegas de trabalho no balcão de Trancoso do Banco Santander Totta S. A., pelo apoio incondicional manifestado desde o início.

À família e amigos por compreenderem a minha ausência em muitos dos momentos em que deveríamos estar juntos.

A todos aqueles que, directa ou indirectamente contribuíram para o sucesso deste trabalho.

BEM HAJAM!

palavras-chave

Ozono, ozono troposférico, ozono de fundo, poluição fotoquímica, pico de ozono primaveril

resumo

O ozono é um oxidante muito reactivo que é formado na atmosfera terrestre. Na troposfera o ozono é responsável por inúmeros malefícios associados à poluição do ar, tais como as alterações climáticas, problemas de saúde e destruição de materiais.

Para uma melhor definição das estratégias de controlo da poluição é importante ter em consideração as concentrações de ozono de fundo presentes no ar, isto é, aquelas concentrações que ocorrem na atmosfera na ausência de emissões locais antropogénicas.

Este trabalho visa caracterizar as concentrações de ozono de fundo em Portugal continental. Para tal foram seleccionadas as estações de fundo com eficiências superiores a 80%, das quais resultou um período de estudo de 4 anos (de 2005 a 2008). Em Portugal as estações de fundo encontram-se divididas por ambientes: rural, suburbano e urbano. Consideraram-se 4 estações rurais, 4 estações suburbanas e 12 estações urbanas, com maior representatividade na região litoral norte.

A análise da série temporal referente às concentrações horárias de ozono permitiu verificar que podemos encontrar os maiores níveis de ozono no ambiente rural, para os quais em muito contribui a estação de Lamas de Olo, com concentrações máximas na ordem dos $360 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Verificou-se, igualmente, que as estações suburbanas e urbanas apresentam máximos de ozono de $270 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. A mediana das concentrações de ozono apresenta o seu máximo na Primavera, nomeadamente no mês de Abril, em todos os ambientes estudados. Este fenómeno não se encontra exaustivamente debatido mas, admite-se que pode ser a conjugação de um aumento anormal da actividade fotoquímica e das trocas de massa entre a estratosfera e a troposfera, cujas correntes de convecção se encontram no máximo nesta altura do ano. Por outro lado, os máximos de ozono são observados no Verão.

A estimativa dos níveis de ozono de fundo baseou-se na análise da distribuição das probabilidades cumulativas, directamente relacionadas com as baixas concentrações de dióxido de azoto na atmosfera. Sabendo que os níveis de ozono têm uma variação sazonal pronunciada, a estimativa do ozono de fundo foi feita em base mensal e para cada tipo de ambiente. No ambiente rural as concentrações de ozono de fundo variam entre 56 e $85 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, no ambiente suburbano entre 50 e $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e, no ambiente urbano o ozono de fundo varia entre 54 e $87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, dependendo do mês em análise.

Diversos estudos demonstraram que os níveis de ozono de fundo estão a aumentar em diversas partes do mundo. Assim, a sua caracterização torna-se essencial tendo em vista a integração desta variável nos modelos de previsão da qualidade do ar, na avaliação do impacto das alterações climáticas e na definição de estratégias no âmbito da gestão da qualidade do ar.

keywords

ozone, tropospheric ozone, background ozone, photochemical pollution, Spring peak.

abstract

The ozone is a reactive oxidant gas that is produced in the Earth's atmosphere. Tropospheric ozone is responsible for many air pollution impacts, such as, climate change, health problems and material destructions.

For a better assessment of the air pollution control strategies the characterization of the background ozone levels is an important issue to be taken into account. Background ozone concentrations are defined as those ambient pollutant concentrations in the atmosphere that would occur in the absence of local anthropogenic emissions.

The aim of this work is to characterize the background ozone concentrations in Portugal. In this study, only the air quality stations with an acquisition efficiency of 80%, or higher (based on hourly concentrations values), have been selected. The analysed time-series ranges from 2005 to 2008. In Portugal, air quality background stations are divided in rural, suburban and urban stations. For this work, 4 rural stations, 4 suburban stations and 12 urban stations were selected.

Concerning the hourly ozone time-series between 2005 and 2008, higher ozone levels were found at the rural environment, where the maximum ozone concentrations can reach $360 \mu\text{g.m}^{-3}$. Maximum ozone concentrations are about $270 \mu\text{g.m}^{-3}$ in suburban areas and $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ in urban sites. The median of the hourly ozone concentrations presents its maximum in Spring, namely in April, in all the studied environments. The presence of this Spring ozone peak is still on debate among the scientific community, but it seems that both, enhanced photochemistry and stratospheric/tropospheric exchange, are reasonable hypothesis. Summer ozone maximums were also observed.

Background ozone levels were estimated based on the analysis of the cumulative distribution function of the hourly ozone concentrations, related with low concentrations of nitrogen dioxide in the atmosphere. Since ozone levels are season dependent, monthly background ozone estimates were made for all studied environments. The analysis showed that background ozone in rural environments ranges from 56 to $85 \mu\text{g.m}^{-3}$, depending on the month. In suburban and urban areas, baseline ozone is $50\text{-}75 \mu\text{g.m}^{-3}$ and $54\text{-}87 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectively.

In several parts of the world it is reported that the background ozone levels are increasing. In this sense, its characterization is fundamental namely for the assessment of the impacts of climate change, for air quality modelling and in scope of air quality management strategies.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	O OZONO NA TROPOSFERA	7
2.1	FLUXOS DE OZONO ENTRE A ESTRATOSFERA E A TROPOSFERA	10
2.2	MECANISMOS ENVOLVIDOS NA PRODUÇÃO/REMOÇÃO DO OZONO TROPOSFÉRICO	11
2.3	PICO DE OZONO NA PRIMAVERA	14
2.4	EFEITOS NOCIVOS DO OZONO TROPOSFÉRICO	17
3	GESTÃO DA QUALIDADE DO AR	19
3.1	ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO	19
3.2	REDE DE MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR	21
3.3	ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE OZONO	31
3.3.1	<i>Análise anual</i>	34
3.3.2	<i>Análise mensal</i>	37
3.3.3	<i>Análise semanal</i>	41
3.3.4	<i>Análise horária</i>	45
3.3.5	<i>Distribuição cumulativa das concentrações de ozono</i>	49
4	AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZONO DE FUNDO	55
4.1	METODOLOGIA DE APLICAÇÃO	56
4.2	ESTIMATIVA DAS CONCENTRAÇÕES DE OZONO DE FUNDO	57
4.2.1	<i>Ozono de fundo em ambiente rural</i>	57
4.2.2	<i>Ozono de fundo em ambiente suburbano</i>	60
4.2.3	<i>Ozono de fundo em ambiente urbano</i>	63
4.2.4	<i>Ozono de fundo nos diferentes ambientes</i>	66
4.3	DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS CONCENTRAÇÕES DE OZONO DE FUNDO	72
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
7	GLOSSÁRIO	83
8	ANEXOS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: As camadas da atmosfera terrestre (adaptado de Burroughs, 2006).....	7
Figura 2: Fluxos de massa entre a estratosfera e a troposfera. A tropopausa é representada pela linha mais grossa e as linhas finas representam superfícies de igual temperatura potencial (em kelvin). A zona sombreada representa o deslocamento da tropopausa (Seinfeld e Pandis, 1998)	11
Figura 3: Diagrama esquemático das principais reacções envolvidas na formação e remoção de ozono (adaptado de Cape, 2008).....	13
Figura 4: Concentrações máximas de ozono (durante a tarde) em função das concentrações de NO e COV, para a mesma massa de ar. Em muitas cidades americanas a razão COV/NO _x varia de 8 a 15 (de Nevers, 2000).....	14
Figura 5: Directivas Comunitárias da qualidade do ar e respectiva legislação nacional (adaptado de Borrego <i>et al.</i> , 2008)	20
Figura 6: Distribuição geográfica e classificação das estações de monitorização da qualidade do ar em Portugal (APA, 2009).....	24
Figura 7: Distribuição das estações continentais de monitorização da qualidade do ar de acordo com (a) o tipo de influência. Distribuição das estações continentais (b) de fundo, (c) de tráfego e (d) industriais, de acordo com o tipo de ambiente.....	25
Figura 8: Eficiência das estações de fundo de medição da qualidade do ar referente aos anos de (a) 2008, (b) 2007, (c) 2006 e (d) 2005.....	27
Figura 9: Distribuição das estações de monitorização da qualidade do ar em função da altitude.	29
Figura 10: Localização geográfica das estações de medição da qualidade do ar seleccionadas.....	30
Figura 11: Variabilidade interanual das concentrações de O ₃ e NO ₂ , de 2005 a 2008, em ambiente rural (Lamas de Olo), ambiente suburbano (Paio Pires) e ambiente urbano (Camarinha).	32
Figura 12: Variação das concentrações de NO ₂ de 2005 a 2008, na estação da Ervedeira, salientando as concentrações relativamente elevadas em Novembro de 2007.	34
Figura 13: Variação interanual das concentrações de ozono em (a) ambiente rural (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.	35
Figura 14: Variação interanual das concentrações de dióxido de azoto em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.	36
Figura 15: Variação mensal das concentrações de O ₃ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.	38
Figura 16: Variação mensal das concentrações de NO ₂ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.	40
Figura 17: Evolução mensal da mediana das concentrações de NO ₂ nas estações de ambiente rural.....	41
Figura 18: Variação hebdomadária das concentrações de O ₃ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.	42
Figura 19: Variação hebdomadária das concentrações de NO ₂ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.	44

Figura 20: Variação horária das concentrações de O ₃ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.....	46
Figura 21: Mediana das concentrações de NO ₂ das estações rurais ao longo do dia.....	47
Figura 22: Variação horária das concentrações de NO ₂ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.....	48
Figura 23: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O ₃ nas estações de monitorização da qualidade do ar em ambiente rural para (a) Janeiro, (b) Abril, (c) Julho e (d) Outubro.....	50
Figura 24: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O ₃ nas estações de monitorização da qualidade do ar em ambiente suburbano para (a) Janeiro, (b) Abril, (c) Julho e (d) Outubro.....	51
Figura 25: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O ₃ nas estações de monitorização da qualidade do ar em ambiente urbano para (a) Janeiro, (b) Abril, (c) Julho e (d) Outubro.....	52
Figura 26: Distribuição global das probabilidades cumulativas das concentrações de O ₃ no ambiente rural, suburbano e urbano.....	53
Figura 27: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O ₃ e NO ₂ nos diferentes ambientes para Janeiro, Abril, Julho e Outubro.....	54
Figura 28: Evolução mensal da concentração de NO ₂ , correspondente ao percentil 25, em ambiente rural.....	58
Figura 29: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo, em ambiente rural.....	59
Figura 30: Percentis correspondentes às concentrações de O ₃ de fundo, em ambiente rural, para cada mês.....	60
Figura 31: Evolução mensal da concentração de NO ₂ , correspondente ao percentil 25, em ambiente suburbano.....	61
Figura 32: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo, em ambiente suburbano.....	62
Figura 33: Percentis correspondentes às concentrações de O ₃ de fundo, em ambiente suburbano, para cada mês.....	63
Figura 34: Evolução mensal da concentração de NO ₂ , correspondente ao percentil 25, em ambiente urbano.....	64
Figura 35: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo, em ambiente urbano.....	65
Figura 36: Percentis correspondentes às concentrações de O ₃ de fundo, em ambiente urbano, para cada mês.....	66
Figura 37: Evolução mensal da concentração de NO ₂ , correspondente ao percentil 25, nos diferentes ambientes.....	67
Figura 38: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo nos diferentes ambientes.....	68
Figura 39: Percentis correspondentes às concentrações de O ₃ de fundo, em ambiente rural, suburbano e urbano, para cada mês.....	69
Figura 40: Evolução mensal da concentração de NO ₂ , correspondente ao percentil 25, para o período diurno, nos diferentes ambientes.....	70
Figura 41: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo nos diferentes ambientes, para o período diurno.....	71

Figura 42: Percentis correspondentes às concentrações de O ₃ de fundo, em ambiente rural, suburbano e urbano, para o período diurno de cada mês.	72
Figura 43: Distribuição espacial das concentrações de O ₃ de fundo para cada estação do ano (DJF – Dezembro, Janeiro, Fevereiro; MAM – Março, Abril, Maio; JJA – Junho, Julho, Agosto; SON – Setembro, Outubro, Novembro) nas estações de monitorização da qualidade do ar, para o período 2005-2008.....	73

Anexos

Figura A 1: Variação interanual das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.	103
Figura A 2: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.	104
Figura A 3: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.	105
Figura A 4: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.	106
Figura A 5: Variação interanual das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.	107
Figura A 6: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.	108
Figura A 7: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.	109
Figura A 8: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.	110
Figura A 9: Variação interanual das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano.	111
Figura A 10: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (1/2).	112
Figura A 11: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (2/2).	113
Figura A 12: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (1/2).	114
Figura A 13: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (2/2).	115
Figura A 14: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (1/3).	116
Figura A 15: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (2/3).	117
Figura A 16: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (3/3).	118
Figura A 17: Variação mensal (de Janeiro a Junho) da distribuição das probabilidades cumulativas de ozono nas diferentes estações de monitorização da qualidade do ar.....	119

Figura A 18: Variação mensal (de Julho a Dezembro) da distribuição das probabilidades cumulativas de ozono nas diferentes estações de monitorização da qualidade do ar.	120
Figura A 19: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, no quadriénio (período de 2005 a 2008) e de Janeiro a Fevereiro.	121
Figura A 20: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, de Março a Maio.	122
Figura A 21: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, de Junho a Agosto.	123
Figura A 22: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, de Setembro a Dezembro.	124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Contribuição média anual das diferentes fontes para o ozono na Europa (Derwent <i>et al</i> , <i>in</i> Cape, 2008).....	16
Tabela 2: Valores normativos de ozono para protecção da saúde humana (DL 320/2003, de 20 de Dezembro).....	21
Tabela 3: Unidades funcionais de gestão da qualidade do ar: zonas e aglomerações definidas em Portugal de acordo com a Directiva-Quadro da Qualidade do Ar (APA, 2009).	22
Tabela 4: Identificação das estações em que, cumulativamente, a eficiência de medição de O ₃ e NO ₂ é superior a 80%. Nas células brancas a estação cumpriu o requisito. A partir do primeiro ano em que a condição não se verifica, as células apresentam a trama axadrezada.	28
Tabela 5: Estações de monitorização da qualidade do ar seleccionadas e respectivas localizações administrativas.....	29
Tabela 6: Algumas metodologias adoptadas anteriormente para estimar as concentrações de ozono de fundo (adaptado de Fiore <i>et al.</i> , 2003).	56

Anexos

Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto.	86
Tabela A 2: Síntese dos valores de ozono de fundo das estações rurais ao longo do ano. Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	125
Tabela A 3: Síntese dos valores de ozono de fundo das estações suburbanas ao longo do ano. Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	126
Tabela A 4: Síntese dos valores de ozono de fundo das estações urbanas ao longo do ano. Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	127
Tabela A 5: Síntese dos valores de ozono de fundo nos diversos ambientes ao longo do ano, comparando com a estação de Lamas de Olo. Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	128
Tabela A 6: Síntese dos valores de ozono de fundo nos diversos ambientes ao longo do ano, no período diurno (08:00 – 20:00 LST). Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	129
Tabela A 7: Concentrações de ozono de fundo nos quatro trimestres do ano (DJF – Dezembro, Janeiro, Fevereiro; MAM – Março, Abril, Maio; JJA – Junho, Julho, Agosto; SON – Setembro, Outubro, Novembro) nas estações de monitorização da qualidade do ar.	131

ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

Au – elemento químico “ouro”

C – Carbono

CCDR – Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional

CH₃SCH₃ – dimetilsulfureto

CO – monóxido de carbono

COV – Composto orgânico volátil

COVNM – Compostos orgânicos voláteis, excluindo o metano

DRAmb – Direcção Regional do Ambiente

EAP – Programa de Acção para o Ambiente (do inglês *Environment Action Programme*)

EEA – *European Environment Agency* (Agência Europeia do Ambiente)

EM – Estados-membros da União Europeia

EPA – Agência de Protecção do Ambiente dos Estados Unidos da América (do inglês *Environmental Protection Agency*)

EUA – Estados Unidos da América (em inglês *USA – United States of America*)

F – elemento químico “flúor”

H₂O₂ – peróxido de hidrogénio

H₂S – sulfureto de hidrogénio ou ácido sulfídrico

H₂SO₄ – ácido sulfúrico

HNO₃ – ácido nítrico

IM – Instituto de Meteorologia, IP

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LST – *Local Standard Time* (hora local)

M – Substância inerte que intervém nas reacções de formação de ozono apenas como receptora de parte da energia libertada.

NH₃ – Amónia ou amoníaco

NMHC – hidrocarbonetos não-metano

NO – óxido nítrico ou monóxido de azoto

NO₂ – dióxido de azoto

NO_x – óxidos de azoto (NO+NO₂)

NO_y – azoto reactivo. Contempla os óxidos de azoto e todos os produtos da oxidação atmosférica destes.

O – oxigénio atómico

O₂ – oxigénio molecular

O₃ – ozono

OMM – Organização Meteorológica Mundial

OMS – Organização Mundial de Saúde

P – Percentil

PAN – peroxiacetil nitrato

PBN – peroxi-butil nitrato

PPN – peroxi-propinol nitrato

Pt – elemento químico “platina”

P25 – Percentil 25

pp – pontos percentuais

ppb – partes por bilhão

ppm – partes por milhão

ppmv – partes por milhão (razão em termos de volume)

PRB – assim definido o ozono de fundo segundo o normativo da EPA (do inglês *policy-relevant background ozone*)

PTEN – Programa de Tectos de Emissão Nacional

SGMA – Sistema Global de Monitorização Ambiental

SO₂ – dióxido de enxofre

TOPSE - Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox

UE – União Europeia

UE-15 – União Europeia com 15 Estados membros

EU-27 – União Europeia com 27 Estados membros

UV – Ultra violeta

VOC – do inglês *Volatile Organic Compound*. Em português COV

ZI – zona industrial

γ - Comprimento de onda

1 Introdução

O ozono ou trioxigénio (O_3), segundo a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é um alótropo triatómico do oxigénio de cor azulada, muito menos estável e mais reactivo que a sua forma diatómica (O_2). Devido ao seu poder oxidante, ultrapassado apenas pelo flúor molecular (F_2), é capaz de reagir com os sulfuretos de muitos metais, transformando-os nos sulfatos correspondentes. Com excepção do ouro (Au) e platina (Pt) o O_3 oxida todos os metais comuns. A produção industrial de O_3 tem como principal objectivo a sua utilização na purificação de águas potáveis, desodorização de ar e gases de esgotos e, no branqueamento de ceras, óleos e têxteis. Tal como o O_2 assume o estado gasoso nas condições de pressão e temperaturas normais, sendo formado na atmosfera terrestre quer por reacções fotoquímicas, quer por descargas eléctricas. O seu odor pode sentir-se junto a fontes de descargas eléctricas fortes, tais como o metropolitano (Chang, 1994).

O O_3 está presente nas camadas inferiores da atmosfera, mas é na estratosfera que se encontram as maiores concentrações. No entanto, apesar de se tratar da mesma molécula, os seus efeitos ao nível das duas camadas são paradoxais: na estratosfera o ozono tem efeitos positivos mas na troposfera a sua presença é negativa. O ozono estratosférico é essencial para filtrar a radiação solar ultravioleta mas, quando presente na troposfera em concentrações elevadas, leva a problemas biológicos e prejuízos materiais, derivados da sua capacidade oxidativa. O ozono representa cerca de 90% de todos os oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera. Os outros oxidantes fotoquímicos, com relevância na monitorização da poluição atmosférica, incluem o oxigénio atómico (O), o O_2 excitado, peroxiacetil nitrato (PAN), peroxi-propinol nitrato (PPN), peroxi-butil nitrato (PBN), dióxido de azoto (NO_2), peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e os alquil nitratos (Peavy, 1985).

Tratando-se o ozono de um poluente fotoquímico na baixa atmosfera, a sua formação resulta de complexas reacções químicas despoletadas pela energia solar, condicionadas por determinados precursores, essencialmente óxidos de azoto (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV), de origem antropogénica e biogénica. Estes factores conjugados são os responsáveis pela diferenciação na distribuição espacial e temporal do ozono na troposfera. As trocas de ozono entre a estratosfera e a troposfera também contribuem para a presença deste gás na baixa atmosfera. Ao nível da troposfera a remoção de ozono dá-se por reacções químicas e por deposição.

As maiores concentrações de ozono ocorrem principalmente nas estações do ano com maior insolação, isto é, no Verão, estando associadas a eventos de elevada estabilidade atmosférica. As condições atmosféricas favorecem estas ocorrências reduzindo a dispersão dos agentes precursores aumentando, assim, a probabilidade de reacção entre eles. Para além destes factores (meteorológicos e elementos precursores), a poluição à escala local ou regional é determinada, ainda, pela orografia. Uma vez que os grandes centros urbanos e industriais se localizam nas

zonas costeiras, as brisas marítimas desempenham um papel importante no transporte dos poluentes. A superfície terrestre influenciada por estas massas de ar em movimento é limitada pela topografia (Castell, 2007).

As concentrações de ozono são muitas vezes superiores nas áreas suburbanas e, mesmo rurais, do que nas áreas urbanas, devido à presença de óxido nítrico (NO) na atmosfera urbana que reage e consome O₃ (Peavy, 1985).

Devido a evidências globais do aumento da poluição do ar, no início da década de 70 a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Organização Meteorológica Mundial (OMM) iniciaram a implementação de programas de monitorização da qualidade do ar. O programa da OMS centra-se nas áreas urbanas e industriais, designadas por áreas de impacto, tendo como principal objectivo proteger a saúde das populações. Por sua vez a OMM centra as suas observações na poluição de fundo, tentando perceber e prever os impactos nas alterações climáticas ao nível global e regional. A estes programas da OMS e da OMM juntou-se um programa das Nações Unidas com a implementação do Sistema Global de Monitorização Ambiental (SGMA). Os principais objectivos do SGMA, ao nível da poluição atmosférica, consistem na expansão dos sistemas de alerta de saúde, na avaliação da poluição atmosférica global e os seus impactos no clima e, a avaliação de problemas críticos associados com as práticas agrícolas e usos do solo. Este sistema depende dos projectos da OMS e das actividades de monitorização da rede da OMM. A cooperação internacional é extremamente importante de forma a reunir a informação ao nível local, regional e continental. Deste modo será possível entender o problema da poluição atmosférica como um todo, tendo em vista a sua resolução (Peavy, 1985).

Num esforço de reduzir os efeitos na saúde por parte dos oxidantes, em Junho de 1978, a Agência de Protecção do Ambiente dos EUA (EPA) normalizou a concentração de oxidantes primários, estabelecendo como limite os 196 µg.m⁻³ (Peavy, 1985).

A regulamentação dos poluentes, ditos primários, diz respeito à protecção da saúde humana, com uma margem adequada de protecção, enquanto que, a regulamentação de poluentes secundários visa a protecção do ambiente e dos materiais (Davis e Cornwell, 1998).

Em 1979, depois de reavaliar os estudos apresentados pela classe médica e comunidade científica, a EPA alterou a concentração de oxidantes para o valor máximo diário (base horária) de 240 µg.m⁻³ de O₃. Inicialmente a estratégia de controlo de oxidantes presentes na atmosfera limitava-se a reduzir as emissões de hidrocarbonetos e óxidos de azoto (os principais precursores de ozono), alargando-se, posteriormente a outros compostos, tais como o monóxido de carbono (CO) (Peavy, 1985). Mais tarde, estabeleceu-se que os valores das médias horárias (em termos primários e secundários) de O₃ não poderiam exceder, mais do que uma vez no ano, os 235 µg.m⁻³. Em 1997, a EPA propôs que a média dos quatro registos mais elevados de três anos (base octo-horária) não deveria exceder os 157 µg.m⁻³ (Davis e Cornwell, 1998).

Na Europa, as concentrações médias de O₃ são actualmente três vezes superiores às concentrações de ozono existentes antes da revolução industrial, devendo-se, essencialmente, ao aumento das emissões de NO_x e (COV), que se verificou durante o séc. XX. Devido à acção da

União Europeia (UE), com a introdução de conversores catalíticos nos automóveis e com a regulamentação das emissões, os precursores de ozono diminuíram 30% desde 1990 até 2001 (no espaço da UE-15). No entanto, especialmente nos grandes centros urbanos, as concentrações de ozono (que dependem de reacções muito complexas) mantiveram-se em níveis preocupantes, não reflectindo a mesma tendência decrescente (EEA, 2009a). Para debelar este problema e outros relacionados com a qualidade do ar, os Estados membros da UE aprovaram a directiva quadro da qualidade do ar (Directiva n.º 96/62/CE) em que foram definidos os princípios e normas gerais da avaliação e da gestão da qualidade do ar, bem como os seus efeitos nocivos sobre a saúde humana e sobre o ambiente, deixando para posterior regulamentação a matéria específica relacionada com cada poluente considerado. O O₃ ficou normalizado com a aprovação de uma directiva sucessória que ficou conhecida pela “terceira directiva filha” – Directiva n.º 2002/3/CE. Esta directiva impõe que os Estados membros informem o público quando as concentrações de ozono excedam o limiar de informação, fixado em 180 µg.m⁻³. As excedências do limiar de informação e de alerta (240 µg.m⁻³) devem ser comunicados mensalmente à comissão europeia. Até 2010 todo o espaço europeu deve cumprir o limite de protecção da saúde humana, de 120 µg.m⁻³ (média octo-horária), que não deve ser excedido em mais do que 25 dias no ano. No dia 11 de Junho de 2010, entra em vigor uma nova directiva de qualidade do ar – Directiva n.º 2008/50/EC (EEA, 2009b).

Em Julho de 2002 foi adoptada a Decisão 1600/2002/EC, relativa ao Sexto Programa de Acção para o Ambiente (EAP) – “Ambiente 2010: o nosso futuro, a nossa escolha” – que vigorará até 2012. Sob esta égide foi criado o programa *Clean Air for Europe* (CAFE) com o objectivo de fundamentar e orientar as decisões e estratégias políticas de protecção contra os efeitos negativos da poluição atmosférica na saúde humana e no ambiente (COM(2001)31, 2001; WHO, 2004). Em 2003, com o Decreto-Lei n.º 193/2003, de 22 de Agosto, foi transposta para a ordem jurídica nacional a Directiva Comunitária 2001/81/EC, relativa ao Programa de Tectos de Emissão Nacional (PTEN). No âmbito da estratégia para a qualidade do ar foram estabelecidos tectos de emissão nacional para cada Estado-Membro (EM), devendo estes desenvolver e implementar um programa nacional para atingir tais objectivos. Estas barreiras, que não devem ser ultrapassadas em 2010, dizem respeito a compostos acidificantes, eutrofizantes e precursores de ozono troposférico (dióxido de enxofre - SO₂, NO_x, compostos orgânicos não metano - COVNM e amoníaco - NH₃). No caso de Portugal, as emissões anuais de SO₂, NO_x, COVNM e NH₃ não devem ultrapassar em 2010 as 160 kt.ano⁻¹, 250 kt.ano⁻¹, 180 kt.ano⁻¹ e 90 kt.ano⁻¹, respectivamente (Monteiro, 2007). De acordo com as previsões levadas a cabo por Monteiro (2007), em 2010 serão cumpridos os tectos de emissão nacional (TEN) de todos os poluentes, excepto os COVNM que ficarão entre os 200 e 222 kt.ano⁻¹. É necessário um esforço adicional de redução de 10-20%, afectando o sector doméstico, construção civil e da extracção e distribuição de combustível (Monteiro, 2007).

A Agência Europeia do Ambiente (EEA) mantém desde 1997 uma base de dados de qualidade do ar (*AirBase*). As concentrações de ozono variam muito ao longo do continente europeu devido, essencialmente, às diferenças climáticas, para além das emissões precursoras. Para facilitar a análise das variações dos níveis de ozono, as estações de monitorização da qualidade do ar europeias são agrupadas em quatro grupos, de acordo com as características climáticas da região:

- **Norte da Europa** – Dinamarca, Estónia, Finlândia, Islândia, Letónia, Lituânia, Noruega e Suécia;
- **Noroeste da Europa** – Bélgica, França (latitudes superiores a 45°), Irlanda, Luxemburgo, Países Baixos e Reino Unido;
- **Europa central e de leste** – Áustria, Bulgária, República Checa, Alemanha, Hungria, Lituânia, Polónia, Roménia, Eslováquia e Suíça;
- **Europa mediterrânica** – Albânia, Andorra, Bósnia e Herzegovina, Croácia, Chipre, França (latitudes inferiores a 45°), Grécia, Itália, Malta, Mónaco, Montenegro, Portugal, São Marinho, Sérvia, Eslovénia, Espanha e Antiga República Jugoslava da Macedónia.

Relatórios recentes da qualidade do ar (EEA, 2009b) confirmam que as excedências são mais frequentes na área mediterrânica. Na Europa, os anos de 2007 e 2008 ficaram marcados como os anos em que foram registados os valores mais baixos da última década. Atendendo aos actuais níveis de emissão de agentes precursores de ozono, verifica-se que as elevadas concentrações são induzidas por variações nas condições meteorológicas. Verões quentes e secos com longos períodos anticiclónicos instalados no espaço europeu continental, levam a elevadas concentrações de ozono troposférico. Quanto mais quente for o período estival, maior será o número de excedências. As emissões de precursores de ozono, ponderadas de acordo com a contribuição individual para a sua formação, foram reduzidas em cerca de 40%, entre 1996 e 2005 na Europa a 27 (UE-27). No entanto, os níveis de ozono não registaram qualquer diminuição (EEA, 2009b).

Ao nível das políticas de controlo da qualidade do ar, o conhecimento dos níveis de ozono de fundo pode orientar a forma de actuação da legislação. O ozono de fundo constitui o patamar base a ter em consideração nas políticas e estratégias de mitigação devendo o legislador também ter em consideração na definição dos diplomas legais. Neste sentido, avaliar as tendências de evolução deste parâmetro constitui um ponto fulcral que determina a revisão dos documentos normativos. Existem evidências de que o ozono de fundo quase duplicou no último século e, que nos últimos 30 anos o aumento é de cerca de 0,5-2% por ano (McKendry, 2006). Estes aumentos colocam cada vez mais a poluição de fundo na agenda internacional pois só um esforço global poderá controlar estes eventos.

Estudos realizados concluíram que as concentrações de ozono de fundo variam entre os 30 e 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de nas latitudes médias do hemisfério Norte, dependendo da intensidade da radiação solar (influenciada pela época do ano e pela latitude), localização geográfica, elevação e influência de emissões antropogénicas (Fiore *et al.*, 2003, McKendry, 2006 e Seinfeld e Pandis, 1998.)

Na Europa, entre finais do séc. XIX e 1980, as concentrações de ozono de fundo nas médias latitudes duplicaram para cerca de 60-75 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e, desde então, aumentaram para 80 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (EEA, 2009b). As causas deste aumento ainda não estão completamente compreendidas e debatidas, mas pensa-se que estarão relacionadas com o aumento das emissões de sectores menos controlados, como por exemplo os transportes internacionais marítimo e aéreo e, ao aumento da presença de ozono estratosférico. Na última década não se verificaram alterações significativas

nas concentrações de ozono em espaços rurais, ao contrário das zonas urbanas e de tráfego, que revelam um ligeiro aumento (EEA, 2009b).

Assim, o principal objectivo deste estudo é caracterizar as concentrações de ozono de fundo para os diferentes tipos de ambiente (rural, suburbano e urbano) e para as diferentes regiões de Portugal continental, esperando-se contribuir para o melhor conhecimento e caracterização deste poluente no nosso país.

Após esta introdução temática, este trabalho está organizado da seguinte forma: no segundo capítulo encontra-se uma descrição sucinta da atmosfera terrestre tendo em vista o enquadramento da problemática das concentrações de ozono. Uma vez que todo o trabalho se centra no ozono troposférico, este capítulo faz a sua análise do ponto de vista teórico, descrevendo os principais mecanismos que estão envolvidos na sua produção, introduzindo o conceito de níveis de ozono de fundo. São ainda abordados os efeitos nocivos do ozono troposférico na saúde, plantas, animais e materiais. No terceiro capítulo faz-se um enquadramento legal desta temática e descrevem-se as acções encetadas para o seu controlo. Faz-se, igualmente, uma análise das concentrações de ozono registadas nas estações de monitorização da qualidade do ar de fundo.

Depois de analisado o comportamento do ozono nas regiões estudadas, avalia-se e discute-se, no quarto capítulo, os níveis de ozono de fundo. Finalmente, as considerações finais expõem-se no último capítulo, o quinto.

2 O ozono na troposfera

A atmosfera terrestre consiste numa mistura gasosa com uma espessura de cerca de 500 km. A atmosfera primitiva seria constituída essencialmente por hidrogénio e hélio e, grande parte destes gases ter-se-á dissipado para o espaço. As emissões vulcânicas terão enriquecido a atmosfera com carbono, azoto, oxigénio e enxofre (Cunningham, 2005), sendo aceite que, há três ou quatro milhares de milhões de anos a sua composição seria de amoníaco, metano e água. Oxigénio livre seria uma raridade e a radiação solar ultravioleta (UV) penetrava livremente na atmosfera, esterilizando por um lado a superfície terrestre, mas por outro lado, desencadeando as reacções químicas que levaram ao surgimento da Vida. No processo designado por fotossíntese, os organismos primitivos utilizaram a radiação solar para incorporar nas suas próprias células o carbono, presente nas moléculas de dióxido de carbono (CO_2), oriundo da actividade vulcânica, libertando o oxigénio. Outra fonte importante de oxigénio é a fotodecomposição do vapor de água pela radiação UV. Os gases mais reactivos, como o amoníaco e o metano foram perdendo importância na composição da atmosfera e, hoje, ela é constituída essencialmente por oxigénio (20,99 %¹) e azoto (78,03 %¹) gasosos. Os processos biológicos desempenham um papel muito importante na diferenciação das concentrações destes gases: um muito reactivo (oxigénio) e outro inerte (azoto). A atmosfera terrestre é a única, em todo o sistema solar, quimicamente activa e rica em oxigénio (Chang, 1994).

A atmosfera terrestre encontra-se dividida em quatro zonas diferenciadas pela composição e variação da temperatura com a altitude (Figura 1).

A camada mais próxima da superfície terrestre designa-se por troposfera. Esta é a camada mais activa. O ar circula de forma acentuada em correntes de convecção horizontais e verticais redistribuindo constantemente a temperatura e a humidade pelo globo. Sendo a camada mais fina, a sua espessura varia entre os 18 km no Equador e os 8 km nos pólos, onde o ar é mais frio e denso. Uma vez que a gravidade retém a maior parte das

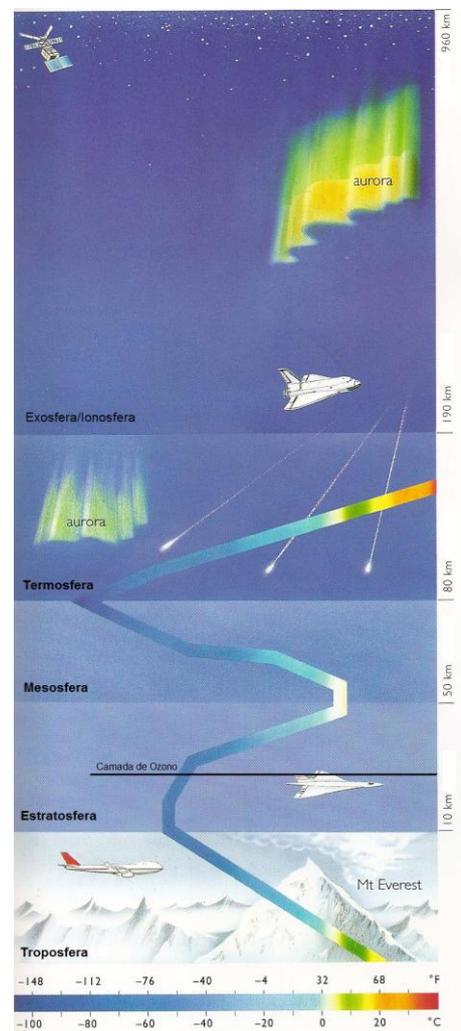


Figura 1: As camadas da atmosfera terrestre (adaptado de Burroughs, 2006).

¹ % em volume

moléculas de ar junto à superfície, a troposfera é a camada mais densa, contendo 75-80 % da massa total da atmosfera e praticamente todo o vapor de água. A temperatura decresce quase linearmente com o aumento da altitude, podendo atingir os -60 °C. Uma inversão repentina neste gradiente estabelece o limite superior desta camada, designado por tropopausa, que dificulta as trocas gasosas entre a troposfera e as camadas superiores. Acima da troposfera temos a estratosfera que se estende até cerca de 50 km. Embora de composição semelhante à camada inferior, a estratosfera é bastante mais rarefeita, quase não possui vapor de água e as concentrações de ozono (O₃) são cerca de mil vezes superiores, correspondendo a cerca de 90% do total de ozono presente na atmosfera terrestre. O ozono estratosférico é o produto de reacções exotérmicas desencadeadas pela radiação UV proveniente do Sol, que começam com a fotodissociação das moléculas de oxigénio, por radiações abaixo dos 240 nm:

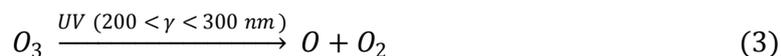


O ozono surge por combinação destes átomos extremamente reactivos com as moléculas de oxigénio, de acordo com o que se segue:



M representa uma substância inerte, podendo ser o N₂. A espécie inerte M absorve parte da energia libertada, impedindo a decomposição espontânea da molécula de O₃.

O aumento da temperatura nesta camada deve-se à fracção de energia que se perdeu sob a forma de calor nesta reacção e à energia que se libertará com a desexcitação da molécula M. Com a presença da radiação UV na gama dos 200-300 nm, o próprio ozono pode dissociar-se da seguinte forma, entrando os produtos da reacção, nas reacções anteriores, libertando mais energia calorífica:



A radiação UV é bastante prejudicial para os seres vivos pelo que, a presença de ozono na estratosfera constitui uma barreira natural que a impede de chegar em grande quantidade à superfície terrestre (Chang, 1994). Ao contrário da troposfera, a estratosfera é pouco turbulenta, de tal forma que certos contaminantes e cinzas vulcânicas podem permanecer em suspensão durante vários anos.

Acima da estratosfera, na mesosfera a temperatura volta a diminuir e caracteriza-se pela diminuição da concentração de ozono e outros gases. A cerca de 80 km a temperatura volta a subir marcando o início da última camada, designada por termosfera. O aumento da temperatura, que pode atingir os 1000 °C no limite exterior (exosfera), deve-se ao fluxo constante e uniforme da energia solar elevada e da radiação cósmica. Devido à radiação, os poucos gases existentes encontram-se ionizados, pelo que esta região também é designada por ionosfera (Cunningham, 2005 e Burroughs, 2006).

Comparando com a estratosfera, as concentrações de ozono na troposfera são extremamente baixas. No entanto, enquanto que as concentrações de ozono estão a aumentar na troposfera, na estratosfera tem-se vindo a assistir a uma depleção (McKendry, 2006 e Seinfeld e Pandis, 1998). Em meados dos anos 70 começou-se a relacionar a emissão de clorofluorocarbonetos (CFC's), frequentemente utilizados desde os anos 30, com a destruição da camada de ozono estratosférico. Em Setembro de 1987 o Protocolo de Montreal veio regulamentar e limitar a utilização destes compostos, no entanto, e porque os CFC's levam cerca de 50 a 100 anos a chegar à média estratosfera, espera-se que a camada de ozono apenas recupere totalmente por volta do ano 2050 (Jacobson, 2002).

Nos finais do séc. XIX existiu na Europa um grande interesse pelo estudo do ozono na atmosfera. Devido às suas características desinfectantes, acreditava-se que o aumento do ozono na troposfera melhoraria as condições sanitárias. Volz e Kley (*in* Seinfeld e Pandis, 1998) estudaram medições desse período, recalibrando as técnicas originais de medição, e concluíram que as concentrações de ozono à superfície rondavam os 10 ppb na região de Paris. Na década passada nas zonas mais remotas da Europa estes valores situavam-se entre os 20 e os 45 ppb. Depois de ter estudado a evolução das concentrações de ozono nos últimos 30 anos, Janach (*in* Seinfeld e Pandis, 1998) concluiu que tem havido um aumento de ozono de 1-2 % por ano. Outros estudos, em outras regiões do globo, têm chegado a conclusões similares (Seinfeld e Pandis, 1998).

Medições de ozono ao nível global indicam que existe um aumento das suas concentrações com a altitude, aludindo às trocas de ozono entre a estratosfera e a troposfera e a uma maior eficiência na produção fotoquímica, nesta zona da troposfera. Estes dados também revelaram maiores concentrações de ozono no hemisfério norte, consistentes com as intrusões de ozono provenientes da estratosfera e com uma maior produção fotoquímica, que resulta das maiores emissões de óxidos de azoto (NO_x) no hemisfério norte (Seinfeld e Pandis, 1998).

Em muitas áreas rurais as concentrações de ozono variam com o ciclo diário. Ao alvorecer as concentrações são mínimas e ao fim da tarde são máximas, devido à produção fotoquímica ou transporte pelas camadas superiores descendentes (ricas em ozono) combinadas com as perdas por deposição seca e reacção com o óxido nítrico (NO), durante a noite, em que deixa de haver reacções fotoquímicas e o transporte vertical é inibido por inversões térmicas. Em locais próximos de fontes de NO, a redução nocturna de ozono pode ser mais pronunciada devido à reacção rápida entre o ozono e esta espécie. Em muitas áreas urbanas as fontes de NO são suficientemente fortes para permitir o consumo total de ozono durante a noite. Durante o dia e, dependendo das condições meteorológicas, as concentrações máximas de ozono podem variar de um dia para outro. Analisando-se a base de dados de ozono verifica-se uma redução sistemática

das concentrações máximas diárias no sentido das áreas urbanas (>200 ppb) para as áreas rurais (150 ppb) ou remotas (20-40 ppb) (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.1 Fluxos de ozono entre a estratosfera e a troposfera

O transporte de espécies químicas entre as diferentes camadas da atmosfera, principalmente entre a troposfera e a estratosfera, é muito importante no estudo da química da atmosfera. Foi o transporte de espécies químicas antropogénicas para a estratosfera que esteve na origem da depleção da camada de ozono. O contrário também se verifica e a estratosfera constitui uma fonte importante do ozono presente na troposfera. Este é o último mecanismo de remoção de espécies estratosféricas, incluindo aquelas responsáveis pela destruição da camada de ozono (Seinfeld e Pandis, 1998).

Uma das características que diferencia a troposfera da estratosfera tem a ver com a capacidade de mistura vertical ao longo do tempo. Na troposfera, o transporte vertical pode ocorrer em poucas horas devido a correntes convectivas, geralmente associadas à formação de nuvens do tipo *cumulus*, mas na estratosfera o transporte vertical pode levar meses ou anos. Devido a este facto e às diferenças do ambiente químico e radiativo, não se pode considerar a estratosfera como uma camada atmosférica homogénea. Por isso, comparar as trocas entre a troposfera e estratosfera com um simples transporte de massa entre duas caixas isoladas, tem aplicabilidade limitada. Neste caso é importante perceber as taxas a que as espécies troposféricas são fornecidas ou removidas pela estratosfera (Seinfeld e Pandis, 1998).

As trocas de massa entre as duas camadas ocorrem nos dois sentidos devido a correntes de convecção e ao longo de superfícies de igual temperatura potencial. Estes movimentos de grande escala levam a um deslocamento da tropopausa, e a sua origem deve-se às correntes de ar ascendente que se observa na região equatorial, onde o ar é forçado a entrar na estratosfera. Como consequência, à medida que a latitude aumenta as correntes de ar descendentes deslocam a tropopausa para menores altitudes, possibilitando trocas horizontais entre as duas camadas. Nesta região, de subsidência da tropopausa, o ar estratosférico não atinge a troposfera sem antes sofrer descendência. Uma vez na zona sombreada (Figura 2) as trocas de matéria são mais fáceis com a troposfera do que com as camadas superiores da estratosfera, através de superfícies de idêntica temperatura potencial. Acredita-se que, a maior parte do ozono da baixa estratosfera que chega à troposfera está relacionada com este tipo de eventos de dobramento da tropopausa (Seinfeld e Pandis, 1998 e Hsu e Prather, 2008).

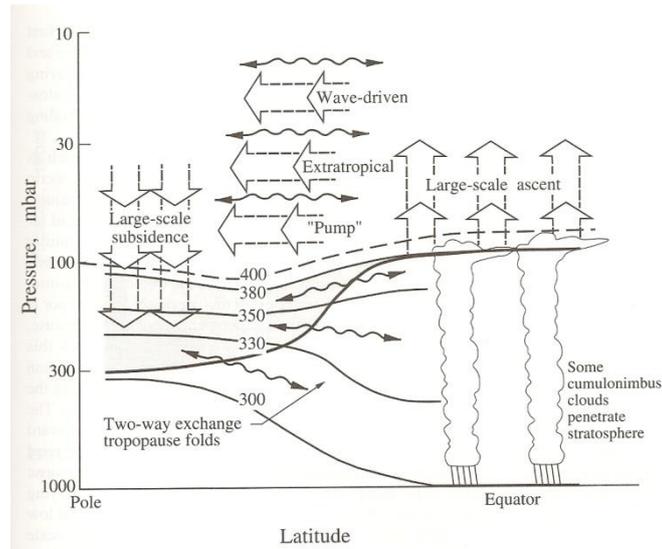


Figura 2: Fluxos de massa entre a estratosfera e a troposfera. A tropopausa é representada pela linha mais grossa e as linhas finas representam superfícies de igual temperatura potencial (em kelvin). A zona sombreada representa o deslocamento da tropopausa (Seinfeld e Pandis, 1998)

Já se realizaram alguns estudos para estimar a quantidade de ozono que chega à troposfera proveniente da estratosfera, mas estes revelam alguma incerteza que convém ter em consideração. No hemisfério Norte os fluxos parecem ser maiores na Primavera, sendo cerca de 5 vezes superiores ao Outono. Segundo Crutzen (*in* Seinfeld e Pandis, 1998) o fluxo entre estas duas camadas atmosféricas foi estimado em cerca de $(3-8) \times 10^{10}$ moléculas.cm⁻².s⁻¹. No hemisfério Sul este fluxo é reduzido a metade. Estima-se que, das 5×10^{13} moléculas.cm⁻².s⁻¹ de ozono formadas na estratosfera, apenas 0,1% chega à troposfera. Na troposfera a decomposição de ozono por fotólise é de cerca de 14×10^{10} moléculas.cm⁻².s⁻¹, bastante superior à quantidade que chega da estratosfera (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.2 Mecanismos envolvidos na produção/remoção do ozono troposférico

Grandes quantidades de espécies químicas são emitidas diariamente para a troposfera, que se comporta como um reator químico, uma vez que estas dificilmente atingem a estratosfera. Os compostos químicos com tempos de vida inferiores a um ano acabam por ser destruídos nesta camada da atmosfera. Embora grande parte da radiação solar fique retida nas camadas superiores da atmosfera, as ondas electromagnéticas que atingem a superfície possuem energia suficiente para promover reacções fotoquímicas na troposfera. Tal como na estratosfera, as reacções de formação e destruição de O₃ assumem um papel relevante na química desta camada atmosférica. Um factor importante a ter em consideração, que não está presente na estratosfera,

é a presença de vapor de água em concentrações relativamente elevadas (Seinfeld e Pandis, 1998).

No estado gasoso, a química da troposfera envolve a oxidação de moléculas orgânicas na presença de óxidos de azoto, sob a acção da energia solar. Tal como num processo de combustão, a oxidação atmosférica ocorre por meio de reacções de radicais livres, no entanto, neste caso, a “concentração de combustível” encontra-se em concentrações muito baixas na ordem das partes por milhão (ppm) ou mesmo partes por bilião (ppb), razão pela qual, é necessária a intervenção de uma fonte de energia externa (Seinfeld e Pandis, 1998).

O hidrocarboneto mais abundante na troposfera é o metano. Em ambientes urbanos e outros espaços continentais, para além do metano, encontram-se outros hidrocarbonetos e compostos orgânicos de origem antrópica e biogénica (Seinfeld e Pandis, 1998).

Como resultado dos processos de combustão (essencialmente do tráfego automóvel) as concentrações de óxidos de azoto são mais elevadas nas áreas urbanas. A troposfera é um meio bastante oxidativo. Os hidrocarbonetos convertem-se em aldeídos, depois ácidos e, finalmente, em dióxido de carbono (CO₂). Os compostos de enxofre como o ácido sulfídrico (H₂S) e dimetilsulfureto (CH₃SCH₃), são oxidados em dióxido de enxofre (SO₂) e, depois, em ácido sulfúrico (H₂SO₄). De igual forma, o NO é oxidado em NO₂ e, finalmente, em ácido nítrico (HNO₃) (Seinfeld e Pandis, 1998).

O ozono não é emitido para a atmosfera. A sua presença resulta apenas de reacções fotoquímicas (Jacobson, 2002). Seinfeld e Pandis (1998) considera o ozono como o principal produto da química da troposfera. Uma vez que chega à troposfera apenas a radiação com comprimentos de onda superiores a 290 nm, a molécula de oxigénio (O₂) não poderá fotodissociar-se para produzir O₃. O oxigénio atómico é fornecido nesta camada da atmosfera pelo dióxido de azoto (NO₂). Embora existindo em pequenas concentrações (na ordem das ppb ou menos) os óxidos de azoto desempenham um papel preponderante na química da troposfera (Seinfeld e Pandis, 1998).

Quando o NO e o NO₂ estão na presença da radiação solar (com comprimentos de onda inferiores a 424 nm), existe formação de ozono como resultado da fotólise do dióxido de azoto, conforme descrito nas equações 4 e 5 (Seinfeld e Pandis, 1998):



Não existem outras fontes significativas de ozono além desta última reacção e, uma vez formado, o ozono reage com o NO para originar novamente NO₂ (Seinfeld e Pandis, 1998):



Na ausência de outras reacções, NO, NO₂ e O₃ coexistem em equilíbrio, determinado pela taxa de fotólise do NO₂ (dependendo da intensidade da radiação). A fotólise do ozono pode ocorrer na troposfera, libertando um átomo de oxigénio reactivo, que pode perder a energia por colisão com as moléculas de O₂ e azoto (N₂), presentes no ar. Depois, pode reagir com o oxigénio para reformar O₃, ou pode reagir com vapor de água para gerar radicais hidroxilo (HO). Estes radicais vão reagir com compostos orgânicos voláteis (COV's) (R-H), normalmente retirando um átomo de hidrogénio para formar água. O radical orgânico que sobra forma com o O₂ um radical peroxi (RO₂). Esta espécie vai reagir com o NO para formar NO₂ e outros radicais orgânicos ou moléculas. Este mecanismo vai deslocar o equilíbrio entre o NO e o NO₂ no sentido do NO₂, levando a uma taxa líquida de formação de ozono superior. O ciclo fecha-se através da reacção do grupo OH com o NO₂ para formar ácido nítrico (HNO₃). Refira-se ainda a reacção do OH com o CO, com baixas concentrações de NO_x, que produz peróxido de hidrogénio e oxigénio (Cape, 2008, Figura 3).

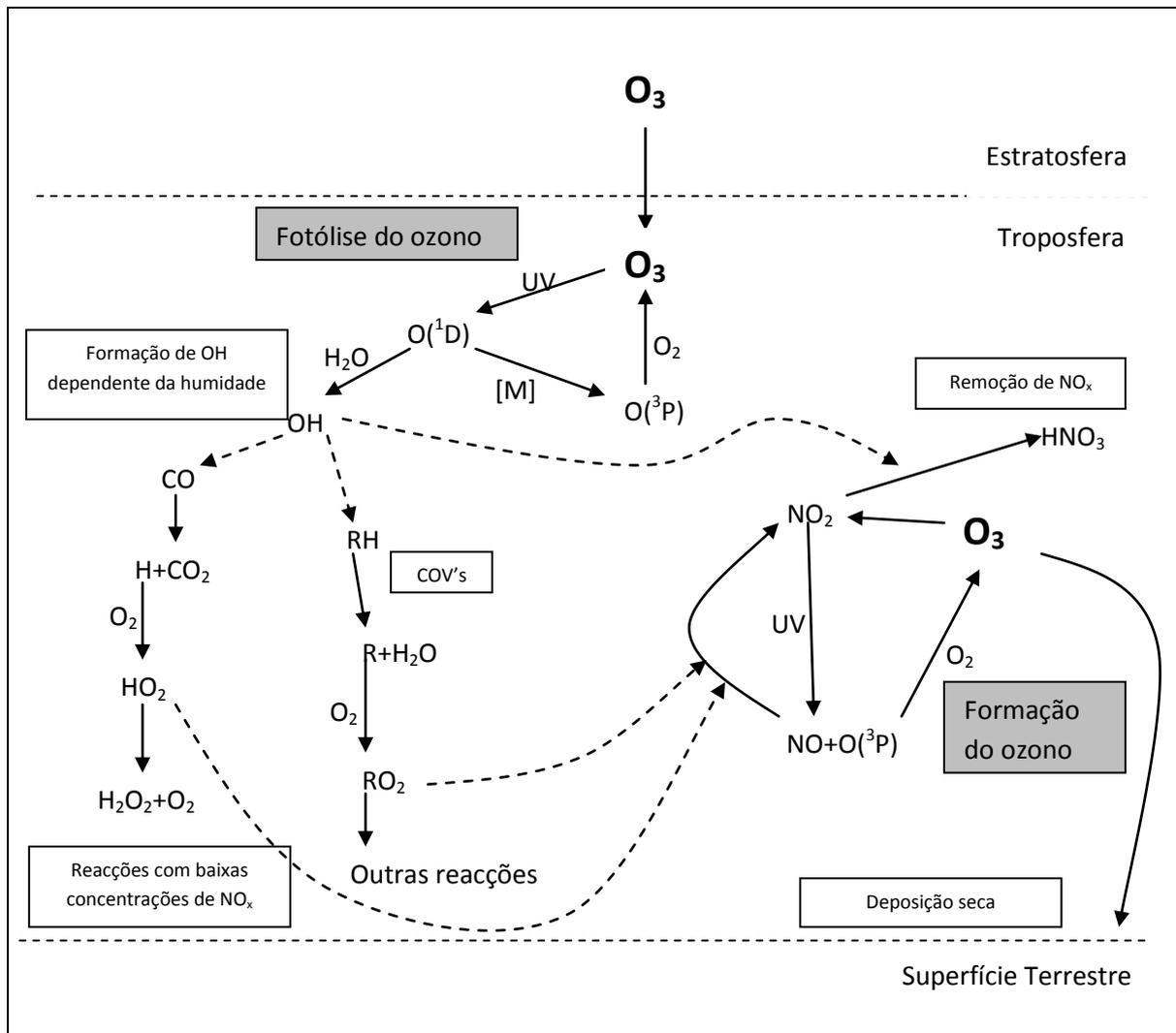


Figura 3: Diagrama esquemático das principais reacções envolvidas na formação e remoção de ozono (adaptado de Cape, 2008).

A formação fotoquímica líquida de O_3 pode ser limitada pela disponibilidade de NO_x ou COV's (Figura 4). Geralmente a produção de ozono é limitada pela disponibilidade de NO_x . Controlando-se as emissões de óxidos de azoto obtém-se uma redução de ozono. No Verão as elevadas concentrações de ozono podem ser limitadas pelos COV's (Cape, 2008).

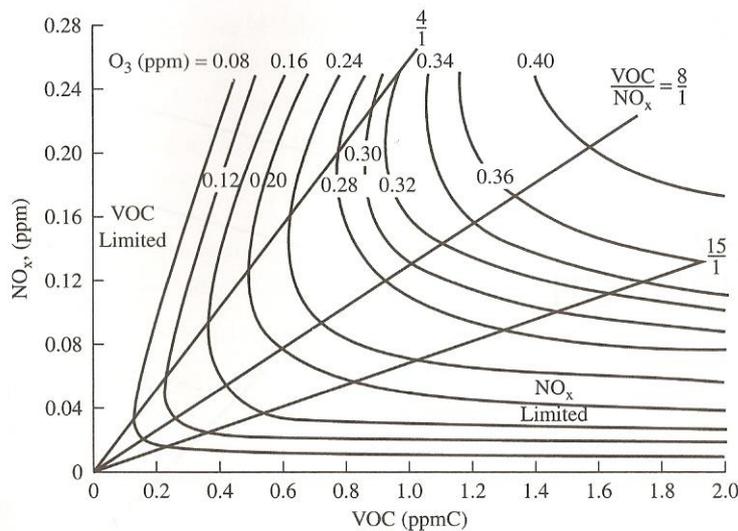


Figura 4: Concentrações máximas de ozono (durante a tarde) em função das concentrações de NO_x e COV, para a mesma massa de ar. Em muitas cidades americanas a razão COV/NO_x varia de 8 a 15 (de Nevers, 2000).

Os tempos de vida do ozono na troposfera dependem significativamente da altitude, latitude e estação do ano. Os tempos de vida são mais curtos no Verão do que no Inverno devido à intensidade da radiação solar. Como junto à superfície existe maior humidade, os tempos de vida são menores a baixas altitudes. Nas latitudes mais altas os tempos de vida também aumentam porque a radiação solar diminui. Estimou-se que, a $20^\circ N$ o tempo de vida do ozono à superfície é cerca de 5 dias no Verão e 17 dias no Inverno. A $40^\circ N$ o tempo de vida aumenta para 8 dias no Verão e 100 dias no Inverno (Seinfeld e Pandis, 1998). A dissipação do ozono deve-se pois a reacções, transferência para os solos, camadas de gelo e dissolução nas massas de água oceânicas. Devido à insolubilidade deste gás, a taxa de dissolução na água é relativamente lenta (Jacobson, 2002)

2.3 Pico de ozono na Primavera

A distribuição do ozono na atmosfera é afectada pelo transporte directo advectivo, presença de precursores reactivos na troposfera, trocas de massa entre a estratosfera e troposfera e,

processos convectivos que rapidamente transportam o ozono e seus precursores para diferentes ambientes de radiação, temperatura, humidade e concentração de aerossóis (Atlas *et al.*, 2003).

Enquanto que as concentrações elevadas de ozono no período estival são geralmente atribuídas a reacções fotoquímicas (Vingarzan e Taylor, 2003), o aumento de concentrações de ozono na Primavera, que é observado nas médias latitudes do hemisfério norte, tem sido atribuído tanto a trocas de massa entre a estratosfera e troposfera, como a reacções fotoquímicas *in situ*. Alguns estudos sugerem que, a contribuição da estratosfera e das reacções fotoquímicas para o aumento de ozono na Primavera, dependem da localização geográfica. Yenger *et al.* (in Atlas *et al.*, 2003) sugere que este aumento de ozono primaveril resulta de a taxa de destruição de ozono ser, nesta altura do ano, ligeiramente menor do que a taxa de produção. Por sua vez, Emmons *et al.* (in Atlas *et al.*, 2003), determinou que, para latitudes entre os 30-90°N, a produção *in situ* contribui para um aumento das concentrações de ozono na Primavera num factor de 2-5 vezes superior ao ozono oriundo da estratosfera. Há autores – Penkett e Brice, Simpson in Vingarzan e Taylor (2003) e Wang *et al.* (2003) – que justificam este aumento com o aumento das reacções fotoquímicas sobre uma reserva de NO_x e hidrocarbonetos que se acumulou durante o Inverno. Apesar de se terem realizado grandes progressos neste campo, são ainda necessários mais estudos para clarificar este fenómeno (Atlas *et al.*, 2003).

A produção fotoquímica *in situ* não explica, por si só, os picos de ozono observados na Primavera, no hemisfério norte, a médias e altas latitudes. O transporte também desempenha um papel muito importante. Um estudo do ozono proveniente da estratosfera e de outras regiões da troposfera concluiu que, o ozono estratosférico atinge o máximo no início da Primavera, enquanto que, o ozono produzido na troposfera atinge o pico no início do Verão. No entanto, ambas as fontes são importantes para reproduzir, através da modelação, o pico de ozono na Primavera. A formação fotoquímica *in situ* de ozono tem maior peso nas médias latitudes. Nas altas latitudes é necessário o transporte de ozono da estratosfera, ou de outras regiões da troposfera, para explicar o aumento de concentrações de ozono sazonais (Wang *et al.*, 2003).

O ozono, e os seus precursores, podem ser exportados de determinadas regiões poluídas, entrando na troposfera livre por correntes de convecção, e ser transportados ao longo do globo antes de, eventualmente serem devolvidos à superfície terrestre. Durante o transporte, os precursores reagem para formarem grandes quantidades de ozono (Cape, 2008). O tempo de vida do ozono, de várias semanas, é suficientemente grande para que ele possa circum-navegar o globo e aumentar as concentrações em toda a cintura das médias latitudes (Vingarzan e Taylor, 2003).

Derwent *et al.* (in Cape, 2008), utilizando os mais recentes modelos de qualidade do ar, verificou a existência de um pico de ozono na Primavera na região Norte e Oeste da Europa, sendo a origem da concentração média anual discriminada conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1: Contribuição média anual das diferentes fontes para o ozono na Europa (Derwent *et al*, in Cape, 2008)

Origens do O ₃ na Europa	ppb	%
Estratosfera	7	17,5
Europa (produção <i>in situ</i>)	20	50,0
América do Norte	8	20,0
Ásia	5	12,5
Total	40	100,0

Segundo as estimativas de Derwent *et al.* (2008) o transporte intercontinental da América do Norte e da Ásia contribuem com mais ozono na Europa do que as trocas entre a estratosfera e a troposfera, excepto nos meses de Dezembro e Fevereiro. Um aumento das concentrações de óxidos de azoto na América do Norte e Ásia provocaram um aumento de concentrações de ozono na costa Oeste da Europa, mas tiveram pouco efeito na Europa central. Existe um forte padrão sazonal de transporte intercontinental com o máximo na Primavera (para latitudes mais a Norte) e Verão (para latitudes mais a Sul). Outros autores (Fiore *et al.*, 2002b) reconhecem o transporte de poluentes entre continentes.

De acordo com dados modelados, a estratosfera exerce uma grande influência na alta troposfera, onde 30 a 50% do ozono tem origem nesta camada. Junto à superfície, os resultados indicam uma menor, mas importante influência nas latitudes médias, principalmente no Inverno e Primavera, onde se estima que 10% do ozono tem origem na estratosfera. No Verão a presença de ozono estratosférico na troposfera é negligenciável. Nos últimos anos pensa-se que houve uma redução de 30% (10% segundo Hsu e Prather, 2008) no transporte de ozono da estratosfera para a troposfera, devido a uma redução da presença deste gás na baixa estratosfera no Inverno e Primavera, quando o ciclo anual de transporte entre uma camada e a outra está no seu máximo (Fusco e Logan, 2003 e Hsu e Prather, 2008).

À superfície, nas latitudes médias do hemisfério Norte, o pico das concentrações de ozono em ambientes pouco poluídos é na Primavera. Em atmosferas mais contaminadas este pico observa-se no Verão (Cape, 2008).

Monks (*in* Vingarzan e Taylor, 2003) para além de concluir que as concentrações de ozono estão a aumentar anualmente, observou que os picos primaveris também estão a aumentar. Estes aumentos estão geralmente associados ao aumento dos níveis de ozono de fundo. A causa do aumento do ozono de fundo não está ainda clarificada, devido às várias variáveis que intervêm. Embora os dados anuais sugiram uma tendência crescente no aumento das concentrações de ozono, no Verão a tendência tem sido decrescente em muitas áreas urbanas da América do Norte e Europa, devido essencialmente à redução das emissões dos precursores de ozono (Vingarzan e Taylor, 2003).

2.4 Efeitos nocivos do ozono troposférico

O ozono em concentrações normais é um gás incolor, no entanto, quando presente em altas concentrações apresenta um tom púrpura ou azul claro devido à fraca absorção de comprimentos de onda correspondentes ao verde, da radiação visível, e à transmissão do vermelho e azul, que se combinam para formar a cor roxa. O odor do ozono é detectado acima da razão de mistura de 0,02 ppmv. No *smog* urbano ou no ar ambiente do interior dos edifícios, ele é considerado um poluente do ar devido aos danos que pode causar nos seres humanos, animais, plantas, materiais e no clima, uma vez que é considerado um gás com efeito de estufa (Jacobson, 2002 e Atlas *et al.*, 2003).

Acima dos 0,1 ppmv o ozono afecta os animais aumentando a sua susceptibilidade a infecções bacterianas. Também interfere com o crescimento das plantas e deteriora materiais orgânicos, tais como borracha, corantes e fibras têxteis e pinturas e revestimentos (Jacobson, 2002).

O ozono aumenta o stress das plantas e a sua propensão a doenças, infestações e morte (Jacobson, 2002). O ozono penetra na planta através dos estomas, interferindo com o metabolismo celular. Os danos causados pelo ozono identificam-se pelo surgimento de manchas nas folhas (Peavy, 1985). Pensa-se que a poluição do ar, especificamente a elevada concentração de O₃, é responsável por perdas nas colheitas e, pode estar a contribuir para o declínio das florestas europeias e do leste dos Estados Unidos (Logan, 1989, Sillman *et al.*, 1990).

A taxa de deterioração dos materiais é influenciada pela humidade, temperatura, radiação solar e posição do material exposto. A posição do material influencia a deposição e a lavagem dos poluentes (Davis e Cornwell, 1998).

Nos seres humanos, o ozono provoca dores de cabeça a níveis superiores a 0,15 ppmv, dores no peito acima dos 0,25 ppmv e desconforto a respirar (devido à constrição das vias respiratórias), com tosse e dores de garganta, quando são ultrapassados os 0,30 ppmv. Provoca, ainda, uma alteração dos hematócitos, faringite, laringite e irritação dos olhos, nariz e garganta. O ozono diminui as funções pulmonares em indivíduos que se exercitem mais de uma hora, expostos a estes níveis de concentrações de ozono. Esta diminuição da actividade respiratória é especialmente grave em pessoas com asma, bronquite crónica e enfisemas. O ozono também pode acelerar o envelhecimento dos tecidos pulmonares e há indícios de que pode reduzir a resistência a doenças respiratórias, tais como a pneumonia. A gravidade destes efeitos aumenta com a concentração de ozono no ar, tempo de exposição e quantidade inalada (Peavy, 1985 e Jacobson, 2002).

Existem diversos grupos da população que são especialmente vulneráveis aos poluentes atmosféricos quer devido a uma propensão inata, quer desenvolvendo essa vulnerabilidade devido a factores ambientais, sociais e/ou comportamentais do indivíduo ou, simplesmente, por estarem expostos a concentrações invulgarmente elevadas de contaminantes. Neste caso, a

vulnerabilidade deve-se mais à própria exposição do que à susceptibilidade individual. Assim, os grupos de risco são os idosos, indivíduos com doenças cardiorespiratórias, indivíduos que estão expostos a compostos tóxicos que podem interagir com os poluentes do ar, indivíduos sócio-economicamente desfavorecidos e as crianças (WHO, 2004).

3 Gestão da qualidade do ar

No âmbito da gestão da qualidade do ar, este capítulo faz o enquadramento legislativo do ozono troposférico, evidenciando as diversas directivas europeias que estão associadas à Directiva-Quadro da Qualidade do Ar, bem como os diplomas legais que as introduziram no direito nacional. Tendo em conta o cumprimento da legislação, foi criada uma rede nacional de monitorização da qualidade do ar, cuja caracterização é feita a seguir, tendo em vista a selecção das estações, uma vez que nem todas têm as eficiências de medição necessárias. Posteriormente, é feita uma análise, do ponto de vista anual, mensal, semanal e horário, das concentrações de ozono e dióxido de azoto. Finalmente, faz-se uma análise da distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de ozono.

3.1 Enquadramento legislativo

Geralmente, a opinião pública e, mesmo o legislador, centra as suas preocupações nas concentrações máximas de ozono que se observam durante os períodos secos e quentes do Verão. No entanto, estudos recentes mostram que níveis inferiores aos picos de ozono podem ter efeitos adversos na saúde. Uma vez que existem mais dias com concentrações moderadamente elevadas, do que muito elevadas, são também esperadas patologias fora dos picos de Verão. Assim, as políticas de minimização devem incidir sobre todo o período estival (WHO, 2004).

Desde o início da década de 80, a preservação da qualidade do ar ambiente tem sido uma preocupação prioritária nos trabalhos da UE. A Directiva-Quadro da Qualidade do Ar (Directiva 1996/62/CE de 27 de Setembro, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho e, alterado pelo Decreto-Lei n.º 279/2007, de 6 de Agosto), relativa à avaliação e gestão do ar ambiente, define e uniformiza as linhas de orientação da política de gestão e avaliação da qualidade do ar no espaço europeu (Figura 5).

Esta Directiva assenta no estabelecimento de objectivos de qualidade do ar ambiente, os quais visam evitar, prevenir ou limitar efeitos nocivos sobre a saúde humana e sobre o ambiente. Posteriormente emanaram da Directiva-Quadro diversas Directivas-Filha para complementar as linhas de orientação das políticas de gestão da qualidade do ar, estabelecendo valores normativos para os diversos poluentes.

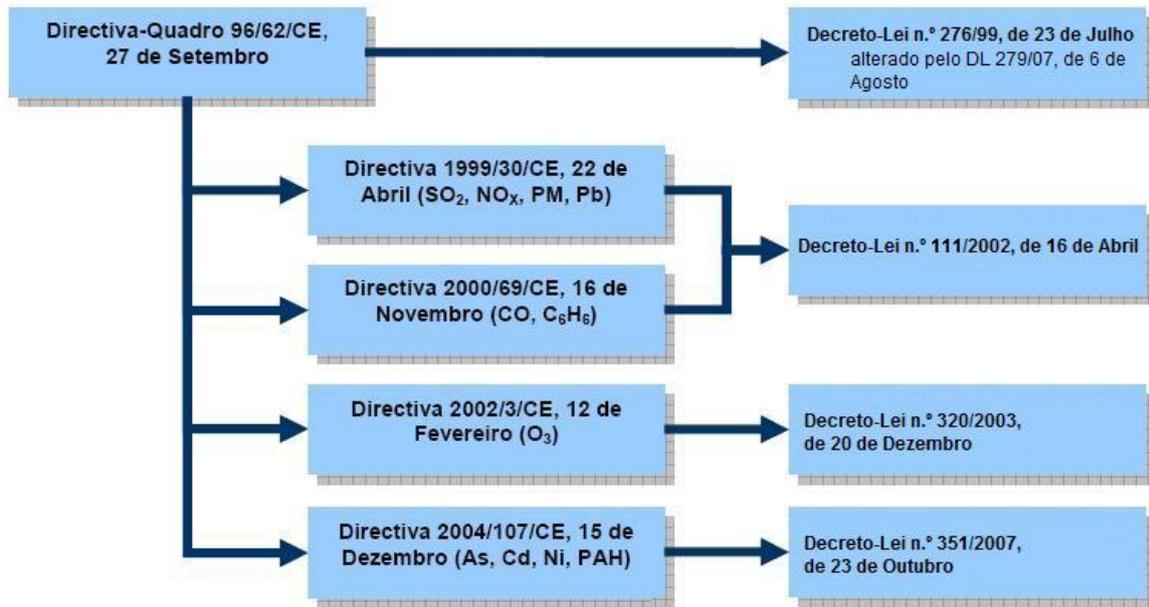


Figura 5: Directivas Comunitárias da qualidade do ar e respectiva legislação nacional (adaptado de Borrego *et al.*, 2008)

A partir de 11 de Junho de 2010 entra em vigor uma nova Directiva-Quadro da Qualidade do Ar. Publicada em 2008, irá revogar as Directivas 1996/62/CE de 27 de Setembro, 1999/30/CE de 22 de Abril, 2000/69/CE de 16 de Novembro e 2002/3/CE de 12 de Fevereiro. Uma das alterações previstas é que existe a possibilidade de prorrogação dos prazos de cumprimento e isenção da obrigação de aplicar determinados valores-limite (Borrego *et al.*, 2008).

Neste trabalho assume especial relevância a terceira directiva filha, a Directiva 2002/3/CE de 12 de Fevereiro, relativa ao ozono. Esta estabelece objectivos de longo prazo, valores alvo, limiares de alerta e informação ao público para as concentrações deste poluente, definindo, ainda, métodos e critérios comuns para a avaliação das concentrações de ozono e suas substâncias precursoras no ar ambiente. Este diploma foi transposto para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 320/2003 de 20 de Dezembro.

Este diploma define, para efeitos de avaliação das concentrações de ozono, que o “período de Verão” compreende os meses de Abril até Setembro, inclusivé. O valor alvo para protecção da saúde humana, a cumprir em 2010 e, que não deverá ser excedido mais do que 25 dias no ano, é de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (média octo-horária). Este é, igualmente, o objectivo a longo prazo para protecção da saúde humana, a cumprir todos os dias do ano. São ainda estabelecidos o limiar de alerta de $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e o limiar de informação ao público de $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (concentrações médias horárias, Tabela 2).

Tabela 2: Valores normativos de ozono para protecção da saúde humana (DL 320/2003, de 20 de Dezembro).

	Média horária ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Máximo diário da média de 8 h ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Data de cumprimento
Valor alvo para protecção da saúde humana		120*	2010
Objectivo a longo prazo para protecção da saúde humana		120	-
Limiar de informação	180		
Limiar de alerta	240		

* Valor alvo para 2010 a não ultrapassar mais do que 25 dias por ano civil, calculados em média em relação a três anos.

Os valores-limite devem ser expressos numa base octo-horária uma vez que os efeitos na saúde de uma exposição aguda aumentam com o tempo. Por exemplo, a afectação da actividade respiratória e inflamação dos pulmões ocorre, geralmente, depois de uma exposição de 6-8 horas. Os efeitos a longo-prazo de uma exposição crónica a concentrações elevadas de O_3 ainda não estão bem estudados para permitirem a adopção de limites com uma base temporal maior. Supostamente, concentrações de O_3 inferiores a $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ não deveriam provocar sintomas de doença nos indivíduos. No entanto, estudos epidemiológicos revelam efeitos negativos na saúde nesta gama de níveis de ozono. Assim, este conceito pode ser entendido como o valor médio de segurança para uma população, existindo grandes diferenças de susceptibilidade de indivíduo para indivíduo. A utilização de relações de dose/resposta para diferentes estados de saúde fornece informações mais realistas a ter em consideração nas acções de protecção da saúde humana (WHO, 2004).

Relativamente ao NO_2 , não há evidências significativas dos impactos deste poluente na saúde. Mesmo assim, e porque já foram registados alguns efeitos adversos, a OMS recomenda a fixação do valor limite em $40 \mu\text{g.m}^{-3}$, em termos de média anual, e de $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ para exposições agudas (WHO, 2004). Tendo em vista a protecção da saúde humana, estes valores-limite foram adoptados pela UE (a cumprir até 1 de Janeiro de 2010), e transpostos para a legislação nacional pelo Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de Abril.

3.2 Rede de monitorização da qualidade do ar

A nível nacional a Directiva-Quadro da Qualidade do Ar levou à criação, em 2000, do Plano de Acção para a Qualidade do Ar, do qual resultaram as seguintes acções principais (APA, 2008):

- Delimitação de unidades funcionais de gestão da qualidade do ar (zonas e aglomerações);
- Redefinição e expansão da rede de monitorização existente;
- Centralização da informação e criação de mecanismos de informação ao público, tendo sido construída para tal uma base de dados, QualAr, um índice diário de qualidade do ar, IQar e, um sistema de avisos à população em situações de picos de poluição.

Uma zona é uma “área geográfica de características homogéneas, em termos de qualidade do ar, ocupação do solo e densidade populacional” e a uma aglomeração é “caracterizada por um número de habitantes superior a 250 000 ou em que a população seja igual ou fique aquém de tal número de habitantes, desde que não inferior a 50 000, sendo a densidade populacional superior a 500 hab.km⁻²” (DL n.º 276/99, de 23 de Julho). Em Portugal encontram-se delimitadas 25 zonas, das quais, 13 são aglomerações (Tabela 3):

Tabela 3: Unidades funcionais de gestão da qualidade do ar: zonas e aglomerações definidas em Portugal de acordo com a Directiva-Quadro da Qualidade do Ar (APA, 2009).

Região	Zona	
	Aglomeração	
Norte	- Norte Litoral - Norte Interior	- Braga - Vale do Ave - Vale do Sousa - Porto Litoral
Centro	- ZI de Estarreja - Centro Interior - Centro Litoral	- Aveiro/Ílhavo - Coimbra
Lisboa e Vale do Tejo	- Vale do Tejo e Oeste - Península de Setúbal/Alcácer do Sal	- AML Norte - AML Sul - Setúbal
Alentejo	- Alentejo Litoral - Alentejo Interior	
Algarve	- Algarve	- Portimão/Lagoa - Albufeira/Loulé - Faro/Olhão
Madeira	- Madeira/Porto Santo	- Funchal
Açores	- Açores	

A qualidade do ar nestas zonas pode ser avaliada por monitorização contínua através da instalação de estações fixas, utilizando campanhas efectuadas com estações móveis ou recorrendo a modelos ou metodologias que proporcionem a informação adequada à sua gestão. Em Portugal, no âmbito da estratégia nacional para a avaliação da qualidade do ar foi criado um sistema nacional de informação e previsão, consistindo na implementação em todo o território nacional de estações fixas de medição, localizadas predominantemente nas grandes áreas urbanas ou áreas industriais mais relevantes. Foi definido que cada aglomeração deveria estar equipada com uma estação que acompanhasse a poluição originada por tráfego automóvel e uma estação de “fundo” que não sofresse influência directa de qualquer fonte emissora (Monteiro, 2007).

As redes de estações de monitorização integradas no sistema de informação da qualidade do ar devem garantir a qualidade das medições efectuadas de acordo com a legislação nacional e

comunitária vigente. Com estas medições pretende-se obter informação sobre a qualidade do ar em áreas em que esta é desconhecida ou insuficiente, permitindo deste modo auxiliar na definição de estratégias futuras de avaliação. Os objectivos principais destas redes são (Monteiro, 2007):

- Conhecer a concentração dos poluentes no ar através da medição directa;
- Permitir a determinação de índices de qualidade do ar para se poder fornecer informações sobre a qualidade do mesmo;
- Verificar o cumprimento da legislação;
- Criar bases de dados que permitam avaliar/analisar a evolução da qualidade do ar;
- Fundamentar a definição de acções para a melhoria da qualidade do ar.

De modo a que fosse definido o número de estações necessárias e a sua distribuição, a reforma realizada em 2000 na rede de monitorização da qualidade do ar existente baseou-se num diagnóstico preliminar da qualidade do ar, incidente sobre todo o território nacional. A gestão da qualidade do ar está atribuída no continente às cinco Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) e, nas regiões autónomas, às respectivas Direcções Regionais do Ambiente (DRAmb). Estes organismos estabelecem o número de estações, a sua localização, os métodos de referência a utilizar na avaliação dos níveis de O₃ e a disponibilização da informação ao público, de acordo com o DL n.º 320/2003, de 20 de Dezembro. No ano 2000 as estações que monitorizavam os níveis de ozono eram apenas 20, tendo, em 2006, esse número aumentado para 50 (APA, 2008).

De forma a facilitar a centralização dos dados e a informação ao público, criou-se uma base de dados da realidade nacional. Através de servidores regionais, os dados recolhidos pelos equipamentos automáticos das várias redes são submetidos quase em simultâneo ao sistema de informação sobre qualidade do ar. Este sistema integra o QualAr (<http://www.qualar.org/>), que consiste na base de dados disponibilizada *on-line*. O QualAr integra toda a informação relativa às estações de monitorização e à qualidade do ar, armazenando os dados de concentrações de todos os poluentes medidos e comunicados pela rede. Diariamente é facultado o índice de qualidade do ar e as excedências dos limiares de alerta e de informação ao público. Estes dados devem ser encarados como sendo provisórios, servindo apenas para informação ao público. As CCDR, as DRAmb e a APA procedem anualmente à validação dos dados, através de diversos controlos de qualidade, disponibilizando-os no QualAr a 30 de Setembro do ano seguinte àquele a que se referem. Quando as concentrações de ozono ultrapassam os limiares de informação e de alerta devem as entidades gestoras informar imediatamente as instituições de saúde, a população em geral ou outras instituições interessadas, através de fax, *e-mail* ou sms. Na comunicação deve constar o valor da excedência, a hora de início do episódio e a área afectada pelo mesmo (APA, 2008).

As estações de monitorização da qualidade do ar encontram-se diferenciadas conforme o tipo de ambiente ou zona onde se localiza (ambiente rural, ambiente suburbano e ambiente urbano) e tipo de influência (fundo, tráfego e industrial), classificadas de acordo com os critérios EUROAIRNET (EEA, 1999).

Relativamente à distribuição geográfica das estações, a Figura 6 revela que, apesar do seu aumento, ainda existe uma elevada assimetria regional, com maior densidade no litoral, principalmente nas duas principais aglomerações de Lisboa e Porto (50% de acordo com Monteiro, 2007), e uma baixa cobertura nas zonas interiores do país, apenas com o mínimo exigido por lei. No interior do país apenas estão implementadas estações de monitorização da qualidade do ar de fundo.

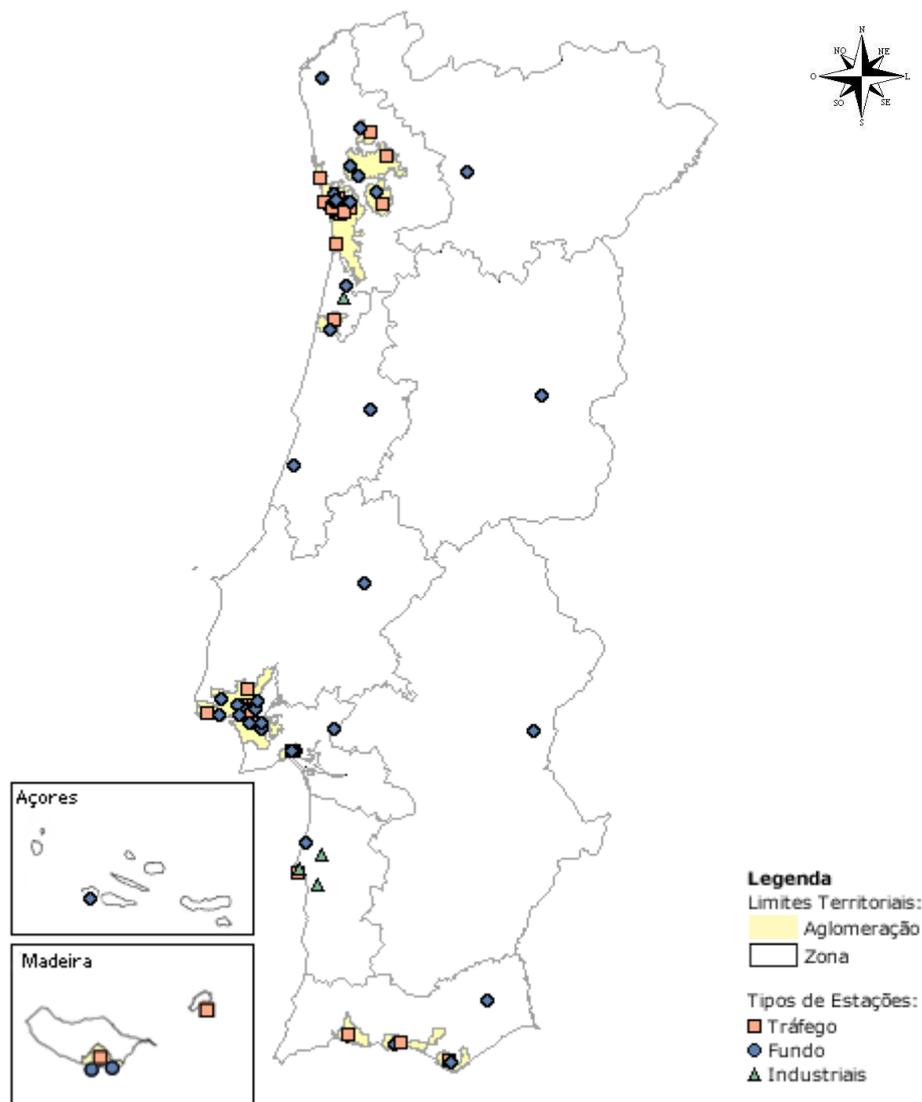


Figura 6: Distribuição geográfica e classificação das estações de monitorização da qualidade do ar em Portugal (APA, 2009).

Seleccção das estações de monitorização da qualidade do ar

Os dados que estiveram na base da elaboração deste trabalho encontram-se disponíveis *on-line* na página do QualAr (<http://www.qualar.org/>), tutelada pela Agência Portuguesa do Ambiente.

De acordo com os objectivos do trabalho, centrados na caracterização do ozono de fundo em Portugal continental, e os parâmetros disponíveis, fez-se uma análise do histórico de monitorização de NO₂ e O₃ em todas as estações de fundo (para o ambiente rural, suburbano e urbano), perfazendo um total de 37. Em Dezembro de 2008 entraram em funcionamento as estações de fundo da Lourinhã (fundo rural) e de Alverca (fundo urbano), não tendo sido consideradas para a elaboração deste estudo.

Relativamente ao tipo de influência, grande parte do universo continental da rede nacional de medição da qualidade do ar são estações de fundo (53%) (Figura 7a), das quais 54% são de fundo urbano, 30% de fundo rural e 16% de fundo suburbano (Figura 7b). No espaço continental português, existem 36% de estações com influência de tráfego (Figura 7a), essencialmente urbanas (92%) (Figura 7c). Com menor representatividade (11%) estão as estações industriais (Figura 7a), localizadas em espaços suburbanos (50%), urbanos (38%) e rurais (12%) (Figura 7d).

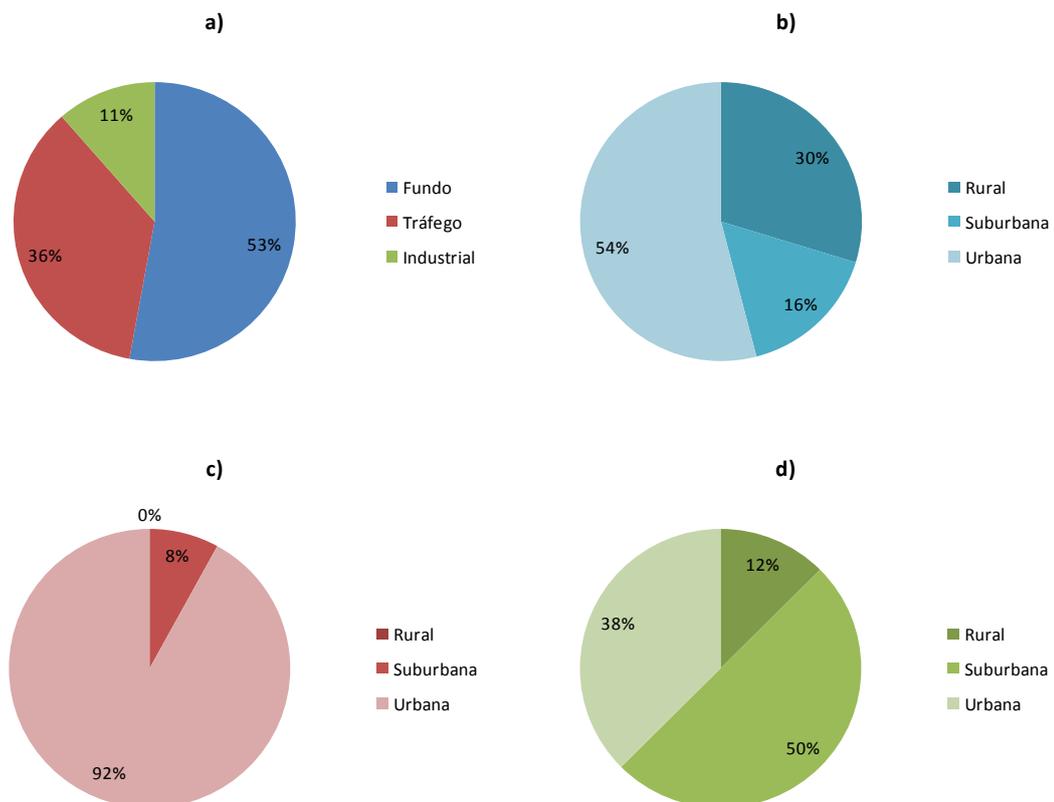


Figura 7: Distribuição das estações continentais de monitorização da qualidade do ar de acordo com (a) o tipo de influência. Distribuição das estações continentais (b) de fundo, (c) de tráfego e (d) industriais, de acordo com o tipo de ambiente.

A estação de Monte Velho, no concelho de Santiago do Cacém, é a estação mais antiga com início de actividade em 1976, no entanto, só em 1987 começou a monitorizar as concentrações de O₃ e NO₂. Trata-se de uma estação de monitorização de fundo rural. As restantes estações rurais só entraram em funcionamento a partir do ano de 2002. Na base de dados do QualAr só existem documentos para download a partir do ano de 1992, encontrando-se muitas vezes sem qualquer tipo de registo (Anexo I).

Das estações suburbanas a mais antiga é Paio Pires, funcionando desde 1991. Genericamente, as estações urbanas são as mais antigas existindo em maior número. A estação do Beato, Chelas, e Olivais iniciaram a sua actividade em 1992 mas, como já foi referido, só existem dados para análise a partir de 1995. Todas as estações de fundo fazem monitorização das concentrações de O₃ e NO₂, excepto Chelas que não tem analisador de ozono. A maioria das estações foi inaugurada a partir do ano 2000 no seguimento da reforma efectuada na rede nacional de monitorização da qualidade do ar (Anexo I).

No anexo I encontra-se tabelado as eficiências das 37 estações de monitorização da qualidade do ar de fundo, existentes em Portugal continental. Geralmente, a eficiência de medição do ozono é superior à eficiência de medição do dióxido de azoto. Torna-se necessário seleccionar as estações com melhores eficiências para se poder analisar uma série temporal de dados em contínuo, sendo que, neste trabalho, elas têm de ser cumulativamente eficientes na medição das concentrações de ozono e dióxido de azoto.

De acordo com os critérios para a agregação de dados e cálculo dos parâmetros estatísticos, estabelecidos na secção II do anexo III do DL n.º 320/2003, de 20 de Dezembro, a percentagem requerida de valores válidos é de 75%, correspondente a quarenta e cinco minutos necessários para validação de médias horárias. Note-se que as estações fazem a monitorização em contínuo.

Na selecção das estações tenta-se conciliar o maior número com boas eficiências no maior período possível, para se reduzir os efeitos da variabilidade inter-anual associada a fenómenos meteorológicos (Lin *et al.*, 2000). Os anos em análise são os mesmos para todas, pretendendo-se que o período seja contínuo.

Deste compromisso, fez-se uma análise das eficiências dos últimos anos, das estações de fundo de medição da qualidade do ar (Figura 8).

Começando pelo ano de 2008, verifica-se à partida a exclusão das estações algarvias (Cerro, Pontal, Malpique e Joaquim Magalhães), sem dados registados. Fornelo do Monte, Fernando Pó, Vila Nova da Telha, Sobreiras e Chelas também não garantiram as eficiências mínimas neste ano. No ano de 2007, para além das estações já eliminadas, excluem-se Montemor-o-Velho, Monte Velho, Terena e Leça do Balio. Nesta fase, não existem já estações eficientes no Alentejo e Algarve que permitam estimar as concentrações de ozono de fundo no Sul do país. Relativamente a 2006, acrescenta-se à listagem das estações excluídas a estação da Senhora do Minho e Reboleira. Pretendendo-se estudar o ano de 2005, as estações rurais e suburbanas seleccionadas mantêm-se, apenas se eliminando a estação urbana de Santo Tirso. Estas estações foram excluídas

atendendo a um mínimo de eficiência de 75%, existindo muitas estações com eficiências inferiores a 50%. Excluindo-se a estação de monitorização do Centro de Lacticínios consegue-se que todas as estações tenham uma eficiência de 80%. A caracterização do ambiente nesta região é assegurada pela estação de Ermesinde.

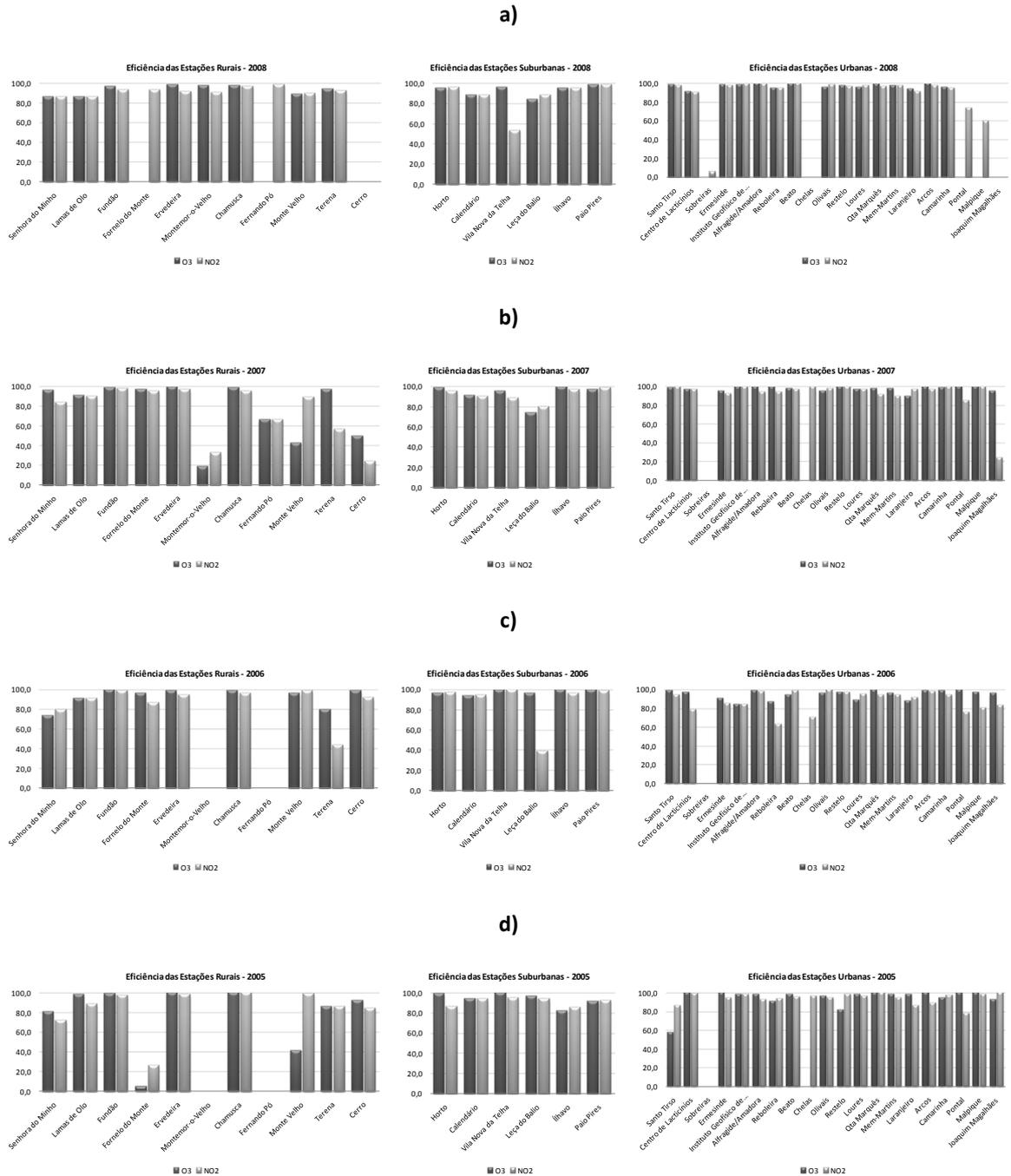


Figura 8: Eficiência das estações de fundo de medição da qualidade do ar referente aos anos de (a) 2008, (b) 2007, (c) 2006 e (d) 2005.

Atendendo-se a uma eficiência mínima de 80%, verifica-se que, aumentando o período de análise para quatro anos, apenas se exclui a estação de Santo Tirso (com uma eficiência de medição de O₃ de 57,2%) e, considerando-se cinco anos, implicaria o afastamento da nossa análise de várias estações, entre as quais a do Fundão, Lamas d'Olo e Ervedeira (com eficiências inferiores a 80%, anexo I). Desta forma, a área geográfica de análise ficaria restringida ao litoral. Optou-se pelo período de amostragem de quatro anos (de 2005 a 2008), uma vez que apenas se abdicaria da estação de Santo Tirso. Esta omissão não é muito relevante uma vez que, na mesma região desta estação, existe outra que será analisada: Ermesinde (Valongo). Na Tabela 4 encontram-se as estações de fundo de monitorização da qualidade do ar, correspondendo a totalidade das células brancas às estações elegíveis para estudo neste trabalho.

Tabela 4: Identificação das estações em que, cumulativamente, a eficiência de medição de O₃ e NO₂ é superior a 80%. Nas células brancas a estação cumpriu o requisito. A partir do primeiro ano em que a condição não se verifica, as células apresentam a trama axadrezada.

	Estação	2008	2007	2006	2005
Ambiente Rural	Senhora do Minho				
	Lamas d'Olo				
	Fundão				
	Fornelo do Monte				
	Ervedeira				
	Montemor-o-Velho				
	Chamusca				
	Fernando Pó				
	Monte Velho				
	Terena				
	Cerro				
Ambiente Suburbano	Horto				
	Calendário				
	Vila Nova da Telha				
	Leça do Balio				
	Ílhavo				
	Paio Pires				
Ambiente Urbano	Santo Tirso				
	Centro de Lacticínios				
	Sobreiras				
	Ermesinde				
	Inst. Geofísico de Coimbra				
	Alfragide/Amadora				
	Reboleira				
	Beato				
	Chelas				
	Olivais				
	Restelo				
	Loures				
	Quinta do Marquês				
	Mem-Martins				
	Laranjeiro				
	Arcos				
	Camarinha				
	Pontal				
	Malpique				
	Joaquim Magalhães				

As estações seleccionadas para a análise dos quatro anos (2005-2008) encontram-se identificadas em termos de localização administrativa na Tabela 5 e geograficamente na Figura 10.

Tabela 5: Estações de monitorização da qualidade do ar seleccionadas e respectivas localizações administrativas.

Tipo de Ambiente	Estação	Freguesia	Concelho	Altitude (m)
Rural	Lamas de Olo	Lamas de Olo	Vila Real	1086
	Fundão	Salgueiro	Fundão	473
	Ervedeira	Coimbrão	Leiria	32
	Chamusca	Chamusca	Chamusca	43
Suburbano	Horto	Frossos	Braga	51
	Calendário	Calendário	Vila N. Famalicão	120
	Ílhavo	S. Salvador	Ílhavo	32
	Paio Pires	Paio Pires	Seixal	47
Urbano	Ermesinde	Ermesinde	Valongo	140
	Inst. Geof. Coimbra	Sé Nova	Coimbra	147
	Alfragide/Amadora	Alfragide	Amadora	109
	Beato	Beato	Lisboa	56
	Olivais	Sta Maria dos Olivais	Lisboa	34
	Restelo	S Francisco Xavier	Lisboa	20
	Loures	Loures	Loures	100
	Qta Marquês	Oeiras e S. Julião da Barra	Oeiras	48
	Mem-Martins	Algueirão (Mem-Martins)	Sintra	173
	Laranjeiro	Laranjeiro	Almada	63
	Arcos	S. Julião	Setúbal	2
	Camarinha	S. Sebastião	Setúbal	15

Existem diversas referências acerca da variação das concentrações de ozono com a altitude (Altshuller e Lefohn, 1996; Seinfeld e Pandis, 1998; Trainer *et al.*, 1993). De facto, verifica-se nas estações austríacas, acima dos 800 m, uma elevada excedência dos objectivos a longo prazo, para protecção da saúde humana (EEA, 2009b). Observa-se que 45% das estações se encontram a cotas inferiores a 50 m e 25% ficam entre os 100 e os 150 m. Lamas de Olo, no concelho de Vila Real, fica situada a 1086 m sendo a estação mais elevada, seguindo-se Fundão, a 473 m. As estações localizadas mais próximo do nível do mar são a de Arcos e Camarinha, ambas no concelho de Setúbal, com 2 e 15 m, respectivamente (Figura 9).

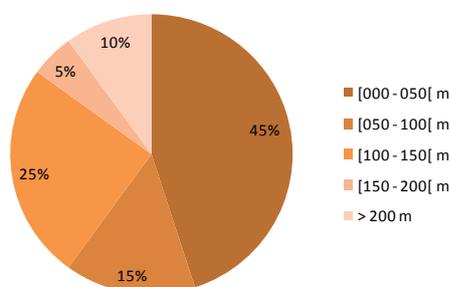


Figura 9: Distribuição das estações de monitorização da qualidade do ar em função da altitude.

Em termos de distribuição geográfica verifica-se uma predominância das estações no litoral norte de Portugal. As quatro estações suburbanas localizam-se todas no litoral, distribuindo-se ao longo da costa desde Braga até ao Seixal. As estações urbanas centram-se na região da grande Lisboa (83%), existindo uma em Valongo (Porto) e outra em Coimbra. Relativamente às estações rurais, estas encontram-se dispersas pela região norte do país desde o litoral até ao interior. A Norte do rio Douro apenas existe a estação de Lamas de Olo e, próximo do rio Tejo, a estação mais a Sul é a da Chamusca (Figura 10).

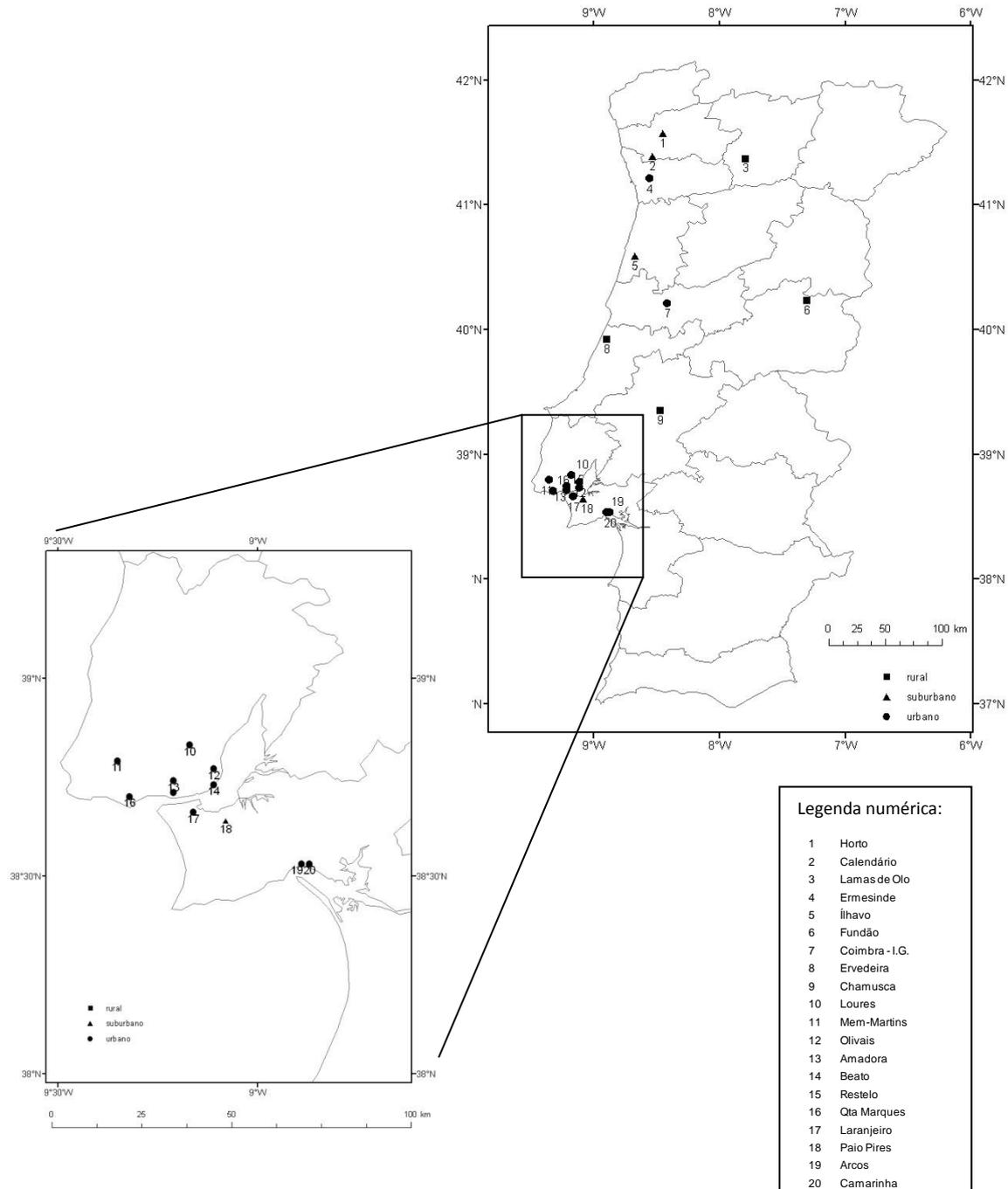


Figura 10: Localização geográfica das estações de medição da qualidade do ar seleccionadas.

3.3 Análise das concentrações de ozono

Este capítulo pretende fazer uma análise dos dados, medidos no período de 2005 a 2008, estudando o seu comportamento temporal e espacial nas estações seleccionadas.

Uma análise genérica aos dados de ozono permite concluir que Lamas de Olo, relativamente às restantes estações – rurais, suburbanas e urbanas, apresenta concentrações mais elevadas ultrapassando frequentemente os $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ de O_3 ² (a concentração representa o valor médio horário, Figura 11) de Maio a Outubro, excedendo mesmo o limiar de alerta de $240 \mu\text{g.m}^{-3}$. Neste local as concentrações máximas registaram uma diminuição ao longo dos quatro anos de análise, facto que também se verifica nas restantes estações rurais (anexo II). Com a excepção de Lamas de Olo, em 2007 e 2008, as estações rurais não excedem os $200 \mu\text{g.m}^{-3}$. A diminuição das concentrações máximas ao longo do tempo, pode ser explicada por interpretação dos dados meteorológicos dos diferentes anos. Seguindo a tendência de 2004, o ano de 2005 foi classificado pelo IM (2006) como um ano extremamente seco, registando-se o valor mais baixo de precipitação e, o 2º valor médio da temperatura máxima mais elevado, desde 1931. O período estival foi o mais quente dos últimos 75 anos, com duas ondas de calor a ocorrerem no mês de Junho. Durante 9 meses consecutivos grande parte do território português esteve sujeito ao maior período de seca severa e extrema (em termos de área afectada) dos últimos 60 anos (IM, 2006).

Estes fenómenos poderão estar na origem dos valores mais elevados de O_3 neste ano. O ano de 2008 foi caracterizado por valores de temperatura máxima, mínima e média do ar inferiores aos valores médios (1971-2000), podendo estar relacionados com as concentrações de ozono relativamente mais baixas. A Primavera de 2008 foi a mais chuvosa desde 2001. O Verão foi seco, mas não se evidenciaram ondas de calor. Em Novembro/Dezembro persistiram as baixas temperaturas que levaram à precipitação na forma de neve em vários pontos do país (IM, 2009).

Nas estações de qualidade do ar que monitorizam os ambientes suburbanos não é evidente a tendência decrescente de concentrações de O_3 ao longo dos anos (2005-2008), embora os picos registados em 2008 sejam inferiores aos anos anteriores, em que é excedido regularmente, no período estival, o limiar de informação de $180 \mu\text{g.m}^{-3}$. Observa-se uma grande lacuna nas medições da estação de Ílhavo desde Fevereiro até Abril de 2005 (Figura S3a, do anexo II). Neste ano, na segunda metade do mês de Maio também não houve registos das concentrações de ozono na estação de Paio Pires (Figura 11).

Por sua vez, nas estações urbanas, os picos de ozono no Verão revelam-se mais baixos, nunca excedendo os $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figura 11 e anexo II). Contudo, o limiar de informação às populações é frequentemente excedido no Verão. As maiores faltas de dados verificam-se nas estações de Ermesinde, Instituto Geofísico de Coimbra, Restelo e Laranjeiro (anexo II).

² Nas concentrações expressas em $\mu\text{g.m}^{-3}$ os volumes estão normalizados à temperatura de 293 K e à pressão de 101,3 kPa.

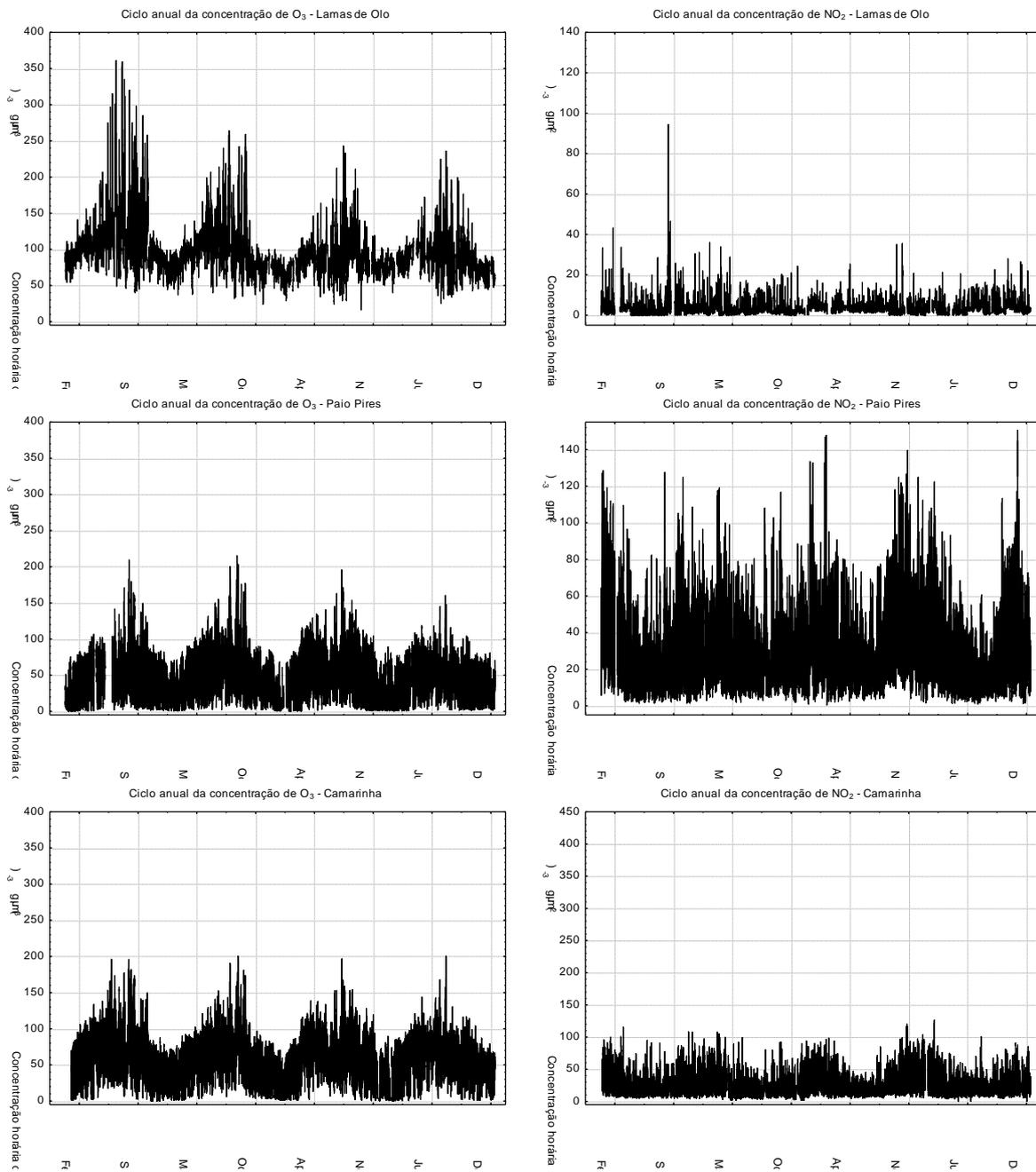


Figura 11: Variabilidade interanual das concentrações de O₃ e NO₂, de 2005 a 2008, em ambiente rural (Lamas de Olo), ambiente suburbano (Paio Pires) e ambiente urbano (Camarinha).

No ambiente urbano, de 2005 a 2008, as concentrações de ozono e dióxido de azoto mantêm-se relativamente constantes, não se verificando uma variação interanual muito significativa.

Relativamente ao dióxido de azoto, nos ambientes suburbanos e urbanos, onde se registam as maiores concentrações, o ciclo anual que o caracteriza é mais evidente: máximos no Inverno e

mínimos no Verão (Figura 11 e anexo II). No Verão, na presença da radiação solar, os óxidos de azoto são consumidos para formar ozono. Nas estações urbanas, as concentrações de NO_2 , geralmente, são inferiores a $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ mas, verifica-se que, em Ermesinde, Alfragide/Amadora, Olivais e Laranjeiro, as concentrações são ligeiramente superiores (anexo II). Por sua vez, no ambiente suburbano as concentrações de NO_2 são tendencialmente inferiores a 60 ou $80 \mu\text{g.m}^{-3}$, registando Paio Pires as maiores concentrações, muitas vezes acima dos $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figura 11).

As maiores falhas nas medições das concentrações de NO_2 ocorrem nas estações suburbanas e urbanas, com maior incidência nos anos de 2005 e 2006. Nas estações suburbanas as maiores lacunas são em 2005, no Horto e Ílhavo. No ambiente urbano, para além de 2005, também há lacunas a registar em 2006. As estações mais afectadas são a Ermesinde, Instituto Geofísico de Coimbra, Alfragide/Amadora, Laranjeiro e Arcos.

Como seria de esperar, no conjunto dos três ambientes, as estações de qualidade do ar que monitorizam o ambiente rural apresentam as menores concentrações de dióxido de azoto, em grande parte inferiores a $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figura 11). Em Ervedeira observam-se as maiores concentrações de NO_2 do ambiente rural, geralmente inferiores a $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ (anexo II).

Verifica-se em todas as estações rurais, excepto Chamusca, um pico de NO_2 que sobressai no Verão de 2005 (anexo II). Os factores climatéricos deste ano, acima referenciados, criaram condições favoráveis à ocorrência de incêndios florestais. Apesar de o maior número de ocorrências se registar no litoral, é nas zonas rurais do interior que a área ardida atinge maiores proporções. No ano de 2005, 28% das ocorrências registaram-se em Agosto com uma área ardida de 202.353 ha. A média de 2000-2004 é de apenas de 88.500 ha. Como as áreas ardidas se localizam maioritariamente a norte do rio Tejo (DGRF, 2006), é provável que as elevadas concentrações de NO_2 verificadas no Verão de 2005, nas estações rurais, se devam à influência directa das emissões provenientes dos incêndios florestais.

Diversos poluentes, entre os quais precursores de ozono, são emitidos aquando de um incêndio florestal, nomeadamente hidrocarbonetos não-metano (NMHC), NO e N_2O (Carvalho, 2002). Diversos autores relacionaram os incêndios florestais com o aumento de concentrações de ozono McKeen et al. (in Fiore et al., 2002a).

De acordo com o IM (in DGRF, 2008) no mês de Novembro de 2007 instalou-se um anticiclone a Oeste/Sudoeste das Ilhas Britânicas que, com a presença de uma depressão no Norte de África, influenciou o estado do tempo no continente. Este Verão tardio foi responsável por 30% da área queimada durante o ano de 2007. Neste período ocorreram na região Leiria inúmeros incêndios florestais (JN, 2007) que poderão estar na origem dos valores elevados de NO_2 registados na estação de medição da qualidade do ar de Ervedeira (Figura 12, Figura 11).

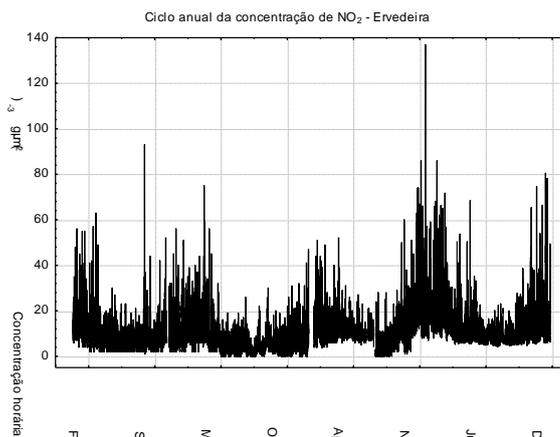


Figura 12: Variação das concentrações de NO₂ de 2005 a 2008, na estação da Ervedeira, salientando as concentrações relativamente elevadas em Novembro de 2007.

3.3.1 Análise anual

Nesta secção será abordada de forma mais detalhada a variação anual das concentrações de O₃ e NO₂, nas estações de monitorização da qualidade do ar seleccionadas.

Em Lamas de Olo observa-se claramente uma redução dos níveis de O₃ ao longo do quadriénio em análise (Figura 13a). Esta redução observa-se em termos de pico máximo, espaço interquartilico, mediana e concentrações mínimas. Entre 2005 a 2008 a mediana reduziu 20% e o pico máximo em 2008 apresentou uma diferença superior a 100 µg.m⁻³, relativamente ao ano de 2005.

Nas estações do Fundão, Ervedeira e Chamusca, a mediana de ozono não sofre muita variação ao longo dos anos, mas verifica-se uma redução dos valores de pico de 2008, relativamente a 2005. Na Chamusca a concentração de pico mais elevada observou-se em 2006 e, de 2007 para 2008 observa-se um ligeiro aumento dos picos nas estações de Fundão, Ervedeira e Chamusca (Figura 13a).

Considerando as estações de qualidade do ar que monitorizam os ambientes suburbanos, não se verificam variações acentuadas de ozono no período em análise. Em 2008 as concentrações registadas são menores, excepto em Ílhavo que manteve os valores de mediana e espaço interquartilico sensivelmente constantes. O percentil 25 (P25) das estações de Ílhavo e Paio Pires são os mais elevados. Horto e Calendário registam um aumento em 2007, com o percentil 75 e valor de mediana (no caso de Calendário) superior às restantes estações. Horto apresenta o espaço interquartilico maior. Em 2008 verifica-se que as medianas sofrem um decréscimo, sendo as mais baixas, relativamente às restantes estações suburbanas que também seguem esta tendência (Figura 13b).

Finalmente, relativamente ao ambiente urbano, não existem alterações anuais relevantes. As medianas das concentrações de ozono rondam os 50 µg.m⁻³. As concentrações mais elevadas registam-se em Mem-Martins (68,7 µg.m⁻³ em 2008) e, as mais baixas registam-se em Ermesinde,

com o valor mais baixo verificado em 2008 (39,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). As concentrações máximas geralmente rondam os 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Em 2006, os picos máximos excederam os 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em todas as estações, excepto Arcos. No entanto, em 2008 verifica-se o inverso, com a maioria das estações abaixo dos 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Neste ano, apenas excede este valor a estação de Ermesinde e Arcos, que ultrapassa esta barreira pela primeira vez nos quatro anos (Figura 13c).

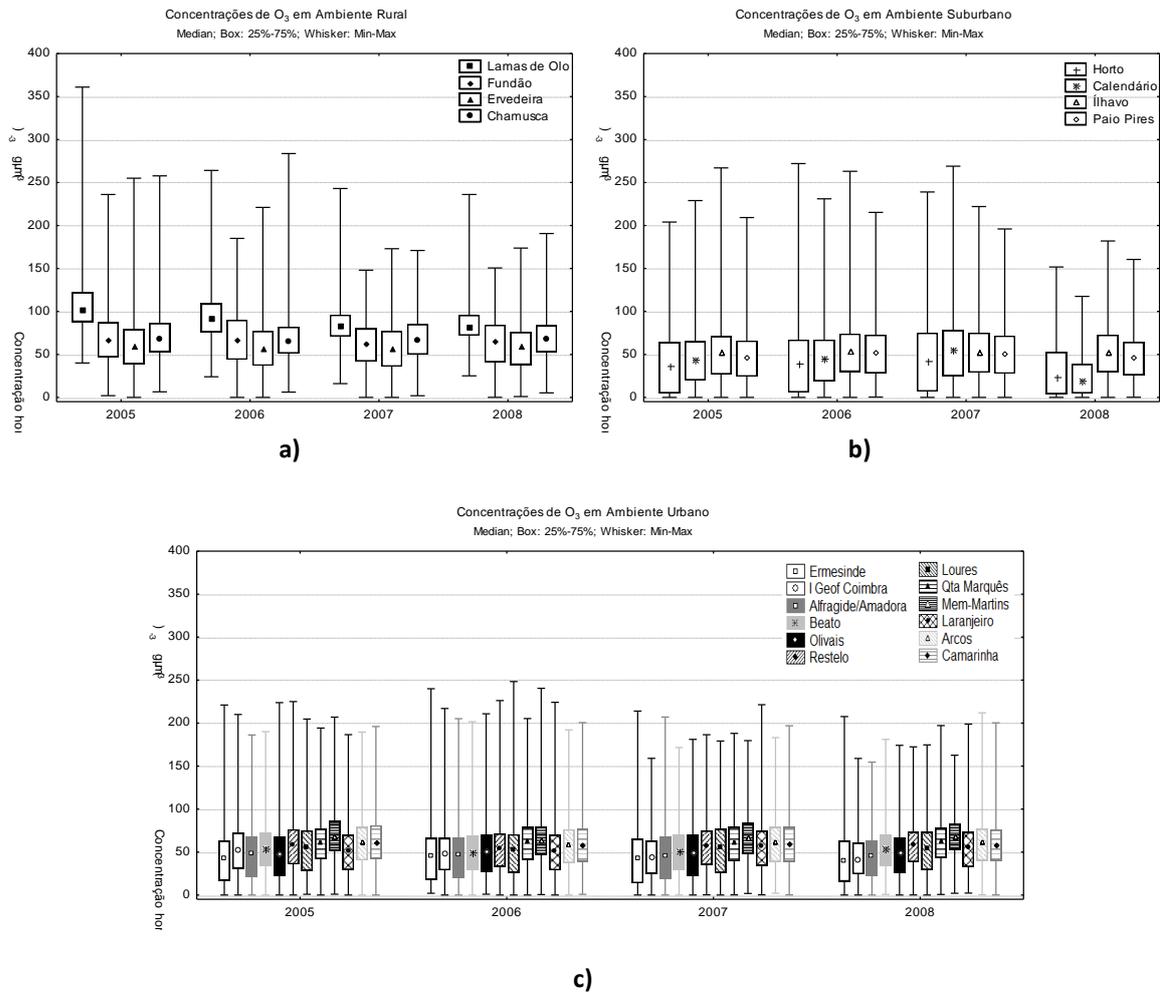


Figura 13: Variação interanual das concentrações de ozono em (a) ambiente rural (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

Relativamente ao NO₂ de Lamas de Olo, a mediana ronda os 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e o valor máximo sofreu uma redução significativa de 2005 para 2006 (Figura 14a). Depois de 2006, a redução no máximo de NO₂ foi mais suave. Ervedeira geralmente apresenta concentrações superiores às restantes estações e uma variação interquartilica maior. Em 2007 a mediana é de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e o pico máximo quase atingiu os 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. No Fundão, as concentrações máximas têm vindo a diminuir ao longo dos anos mas nas estações de Ervedeira e Chamusca essa redução não se observa (Figura 14a).

No ambiente suburbano, as maiores concentrações de NO_2 registam-se em Paio Pires e as menores em Ílhavo (Figura 14b). Comparativamente às restantes estações suburbanas (cuja mediana é aproximadamente $10 \mu\text{g.m}^{-3}$), a mediana das concentrações de Pio Pires são cerca do dobro ($20 \mu\text{g.m}^{-3}$). O ano de 2008 regista os menores valores, comparativamente a 2005, 2006 e 2007. Os picos máximos seguem uma tendência decrescente, excepto em Paio Pires, que evidencia um comportamento oposto (Figura 14b).

O ambiente urbano regista as concentrações de NO_2 mais elevadas, especialmente nas estações de Alfragide/Amadora e dos Olivais. A mediana mais elevada observa-se em 2005 na estação de Alfragide/Amadora ($34,9 \mu\text{g.m}^{-3}$) e o pico máximo observa-se nos Olivais, excedendo os $425 \mu\text{g.m}^{-3}$. Geralmente os picos máximos são inferiores a $250 \mu\text{g.m}^{-3}$ mas, em 2007, esta barreira foi excedida em várias estações (Alfragide/Amadora, Olivais e Laranjeiro). Em 2006 nenhuma estação excedeu os $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figura 14c).

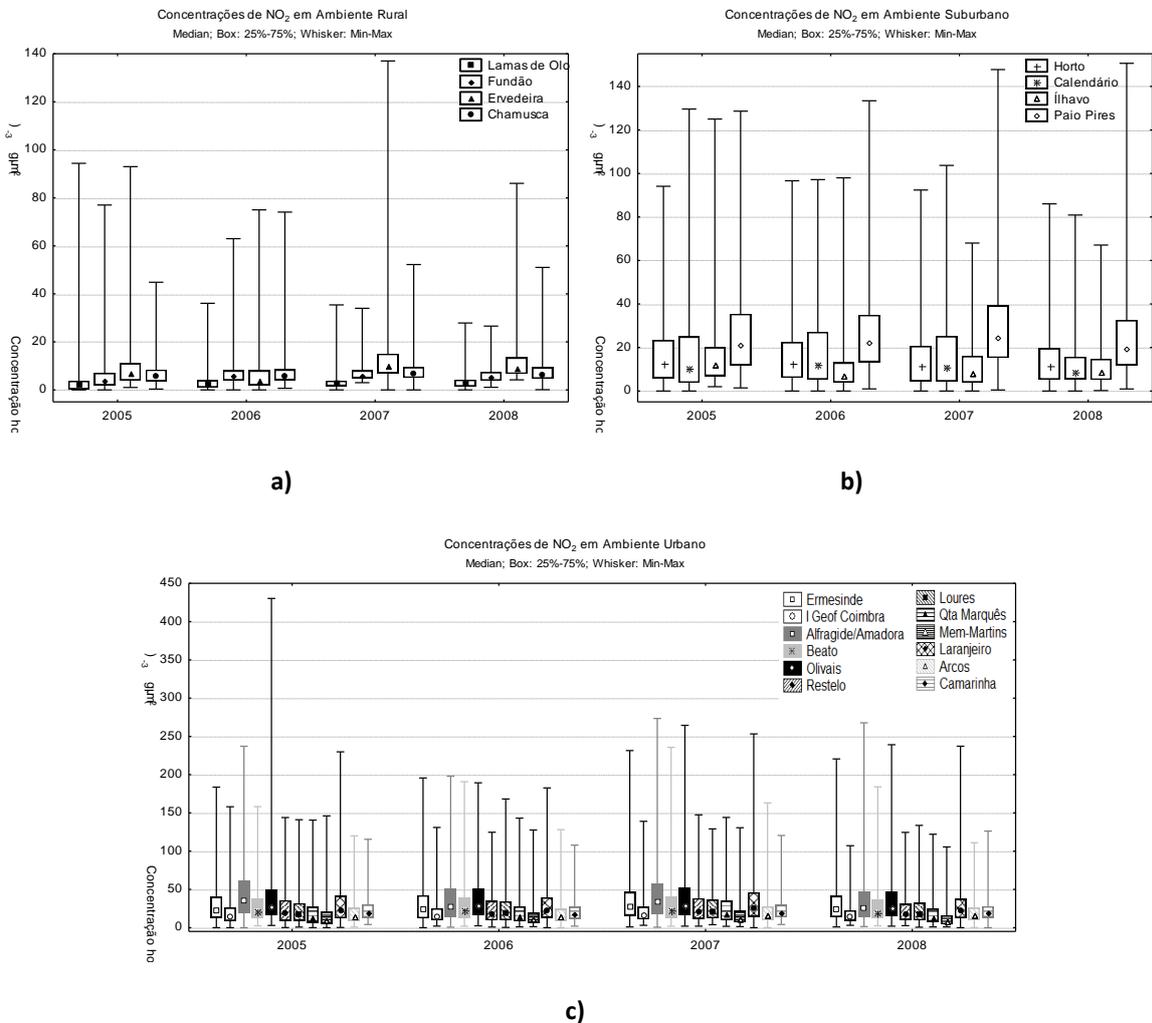


Figura 14: Variação interanual das concentrações de dióxido de azoto em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

3.3.2 Análise mensal

Partindo-se para uma análise do comportamento mensal destes parâmetros (O_3 e NO_2) observa-se que as medianas das concentrações de ozono atingem o máximo na Primavera (Figura 15), nomeadamente no mês de Abril, observável em todos os tipos de ambientes estudados. No entanto, os picos de ozono e os valores máximos do percentil 75 (P75) verificam-se no Verão (Figura 15a).

De acordo com as conclusões de Atlas *et al.* (2003) e Wang *et al.* (2003) nas médias latitudes a produção de ozono deve-se a reacções fotoquímicas. Este período de transição do Inverno para a Primavera é pródigo em concentrações elevadas de NO_2 que, com a intensificação da radiação, vão sofrer fotodissociação. Na Primavera despontam as plantas e, conseqüentemente a concentração de COV's biogénicos aumenta na atmosfera. Assumindo constante a emissão de NO para a atmosfera, ao longo do ano e, constante a sua oxidação em NO_2 , seria de esperar que, se atingisse um ponto de equilíbrio na atmosfera entre reacções de produção e consumo, a partir do qual a concentração se mantivesse constante ao longo do tempo ou, na pior das hipóteses, aumentasse progressivamente. Tal não acontece porque existe uma reacção que tem mais importância em determinadas alturas do ano. Trata-se da reacção fotoquímica que tem mais peso nos meses mais luminosos, começando nos meses de Fevereiro/Março. Este processo fotoquímico vai incrementar a produção de O_3 com origem, não só, no NO_2 recém-formado, mas também na fracção que se acumulou durante o Inverno (Vingarzan e Taylor, 2003). Segundo Yienger *et al.* (in Atlas *et al.*, 2003), na Primavera a taxa de produção de ozono é ligeiramente maior do que a taxa de deplecção. Para além da produção fotoquímica, outras explicações possíveis para o pico de O_3 na Primavera, prendem-se com o transporte advectivo (transporte horizontal de outras regiões do globo) e convectivo (transporte vertical da estratosfera).

Em ambiente rural as concentrações mais elevadas de ozono observam-se em Lamas de Olo (Figura 15a). Nos meses de Abril, Maio e Junho a mediana excede as $100 \mu\text{g.m}^{-3}$, sendo o valor mais elevado da mediana observado em Abril ($107,0 \mu\text{g.m}^{-3}$). Por sua vez, em Junho e Julho as concentrações máximas são superiores a $350 \mu\text{g.m}^{-3}$, muito mais elevadas do que a mediana, sendo, também, o espaço interquartil maior no Verão. As menores concentrações observam-se no Inverno, registando Ervedeira o valor mais baixo ($41,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ em Janeiro, Figura 15a).

Os níveis de ozono medianos nas estações suburbanas atingem os valores máximos em Abril (Figura 15b). Neste mês, a concentração mediana de ozono mais elevada observa-se em Ílhavo ($75,0 \mu\text{g.m}^{-3}$). No mês de Agosto, Paio Pires assume o valor mais elevado, com uma mediana de $61,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. No Inverno as concentrações de ozono mais baixas registam-se em Paio Pires (cerca de $8,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ em Janeiro). Os picos de Verão (observáveis no mês de Setembro no Horto e, em Agosto nas restantes estações) atingem cerca de $275 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figura 15b).

Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal

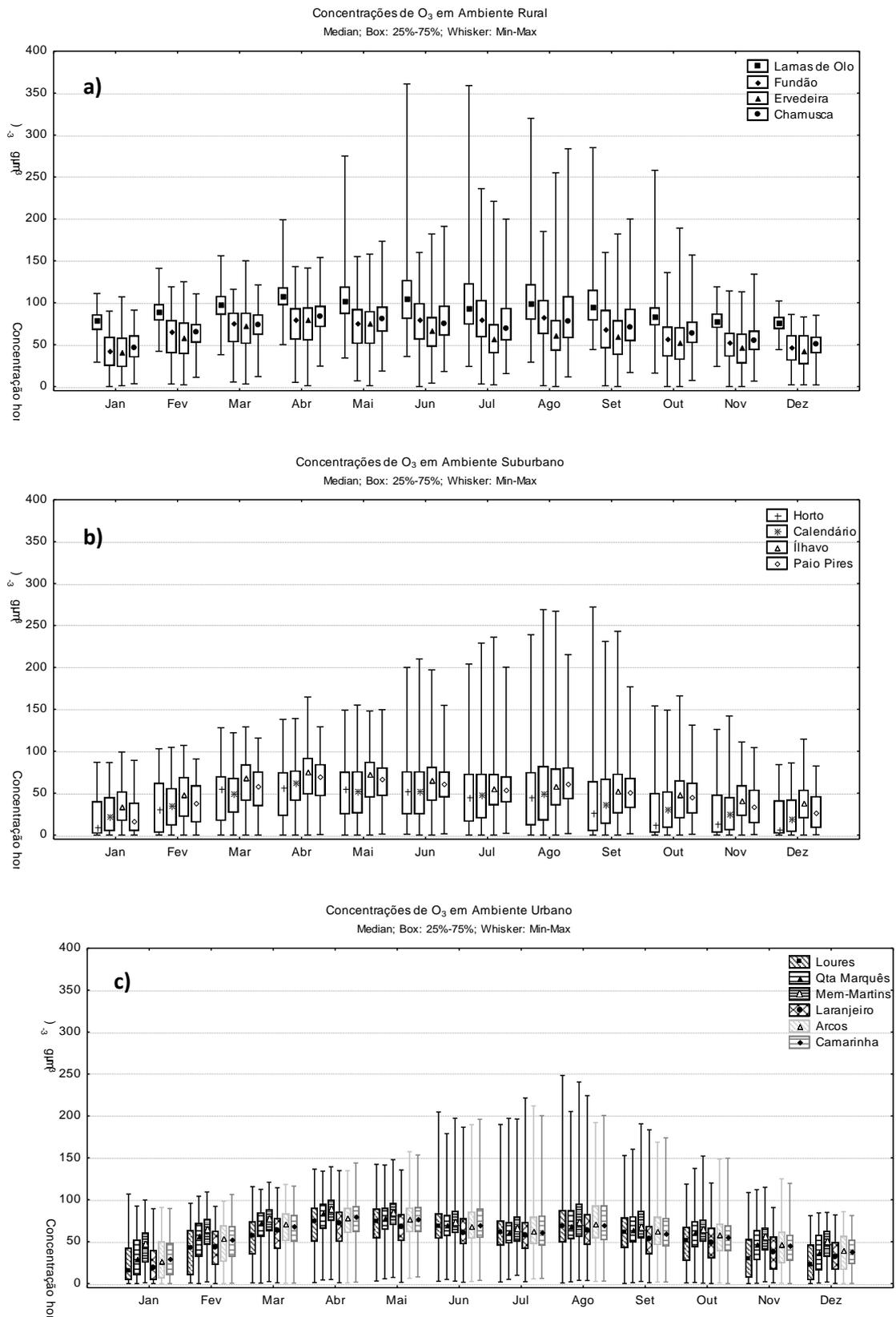


Figura 15: Variação mensal das concentrações de O₃ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

No ambiente urbano os picos de ozono sofrem uma redução, nunca atingindo os $250 \mu\text{g.m}^{-3}$. Em Abril registam-se as concentrações mais elevadas em termos de mediana, observando-se o valor mais alto na estação de Mem-Martins ($88,6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Ao contrário do que acontecia com grande parte das estações rurais e suburbanas, o espaço interquartilico tende a diminuir no Verão e a aumentar no Inverno (Figura 15c). Esta situação pode estar relacionada com o consumo, por parte do NO, do excesso de ozono produzido no Verão. No anexo III encontram-se as restantes estações urbanas, que seguem comportamento idêntico.

Relativamente ao dióxido de azoto, nas estações rurais as concentrações de NO₂ são mais baixas (Figura 16a). A amplitude entre os valores máximos e mínimos da mediana é de cerca de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ de NO₂, pelo que, se pode dizer que a concentração de NO₂ é sensivelmente constante ao longo do ano nas estações rurais (Figura 16a). Em termos de concentrações registadas de dióxido de azoto, apenas a estação da Ervedeira tem um comportamento semelhante às estações suburbanas e urbanas, mais especificamente, com a estação de Ílhavo, detendo os valores de NO₂ mais elevados que atingem os $13,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ em Janeiro. Em Lamas de Olo as concentrações de dióxido de azoto são as mais baixas (cerca $2 \mu\text{g.m}^{-3}$, com pouca variabilidade ao longo do ano). Analisando-se os valores da mediana verifica-se que nas estações de medição da qualidade do ar de Lamas de Olo, Fundão e Chamusca, existe um ligeiro aumento nos meses de Verão, que se pode dever aos incêndios florestais, nomeadamente no ano de 2005, com implicações nas concentrações de ozono (Figura 13a, a ampliação da escala na Figura 17 facilita esta conclusão).

Nas estações suburbanas e urbanas as concentrações são menores nos meses de Julho e Agosto (Figura 16, b e c). No ambiente suburbano os valores da mediana de NO₂ sofrem uma redução e, neste caso, já não excedem os $35 \mu\text{g.m}^{-3}$. O valor mais baixo ($5,2 \mu\text{g.m}^{-3}$) observa-se em Calendário no mês de Julho. Paio Pires revela concentrações de dióxido de azoto superiores às restantes estações suburbanas (o percentil 75 excede os $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ em vários meses de Inverno) e, quanto aos valores máximos registados, apenas esta estação superou os $140 \mu\text{g.m}^{-3}$, nos meses de Fevereiro e Novembro (Figura 16b).

Durante o ano, nas estações urbanas, a ocorrência de picos excede ocasionalmente os $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ no Laranjeiro, Alfragide/Amadora e Olivais (Figura 16c e anexo II). O pico mais elevado observa-se nos Olivais (cerca de $430 \mu\text{g.m}^{-3}$) em Janeiro (anexo III). Geralmente a mediana não excede os $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, verificando-se apenas na estação de Alfragide/Amadora um valor superior em Janeiro (anexo III).

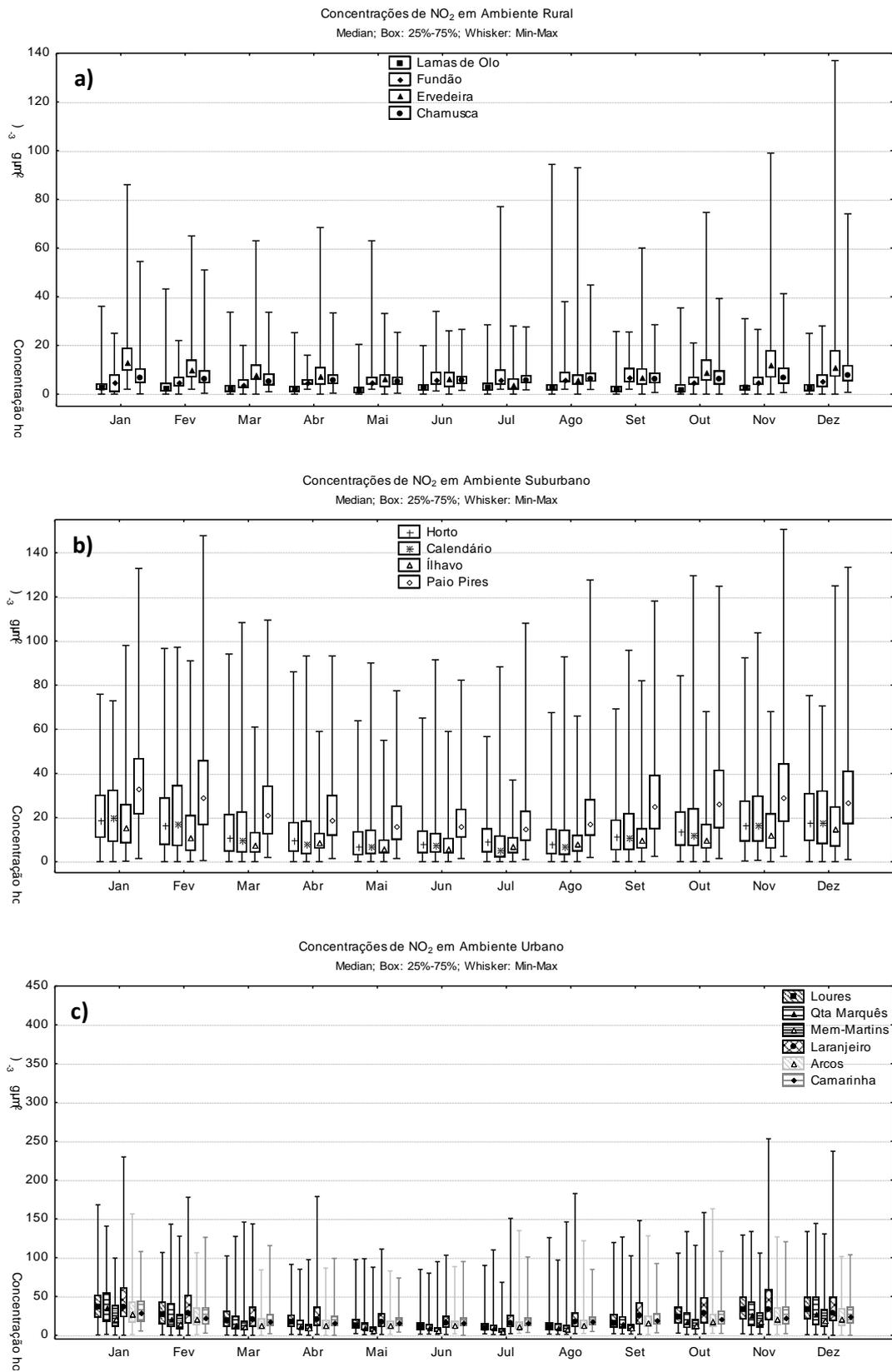


Figura 16: Variação mensal das concentrações de NO₂ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

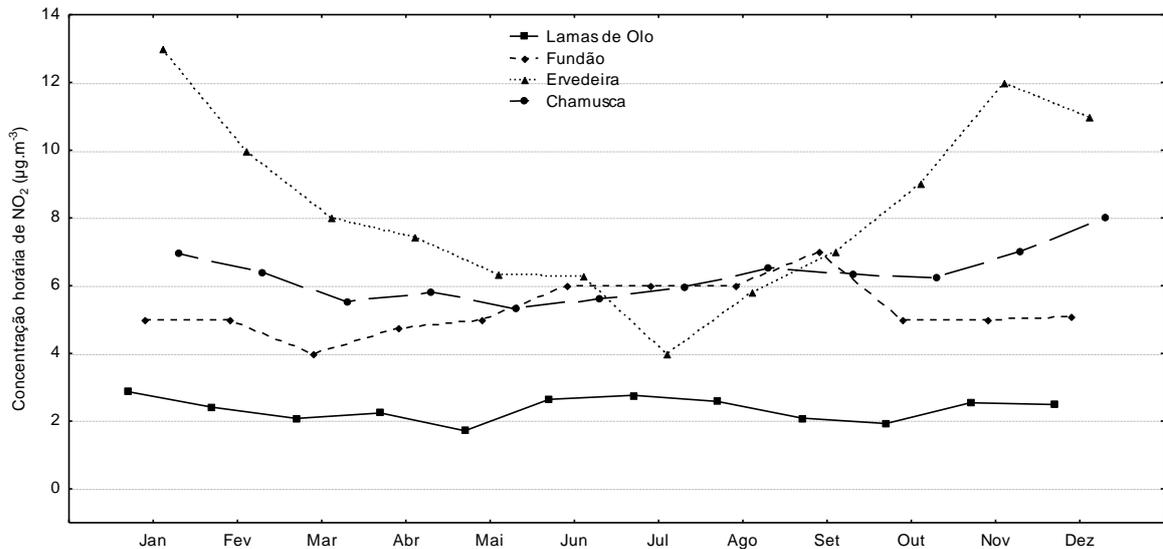


Figura 17: Evolução mensal da mediana das concentrações de NO₂ nas estações de ambiente rural.

3.3.3 Análise semanal

Relativamente à análise hebdomadária, as concentrações de ozono não apresentam diferenças significativas entre os dias da semana e o fim-de-semana, nas estações rurais e suburbanas (Figura 18).

Apesar de estar em causa apenas cerca de 2 µg.m⁻³, na variação da mediana, não deixa de ser curioso que as menores concentrações de ozono se verificam em todas as estações rurais à terça-feira. Esta tendência pode estar relacionada com o transporte de massas de ar influenciadas pela redução de emissões de precursores de ozono no fim-de-semana, nos meios urbanos. Os picos não parecem ter qualquer relação com os dias da semana (Figura 18a).

Por sua vez, nas estações suburbanas não parece haver uma tendência para observação dos valores mínimos de ozono (Figura 18b). Comparativamente com as estações rurais e urbanas, estas estações registam concentrações medianas menores (Figura 18).

No meio urbano, a concentração de ozono mantém-se quase constante ao longo da semana. Verifica-se que no fim-de-semana o percentil 25 aumenta ligeiramente, assim como a mediana (Figura 18c). Este aumento pode estar relacionado com o facto de a produção de NO ser menor no fim-de-semana e, portanto, esta molécula tem menos peso na destruição do ozono (Pun, 2001).

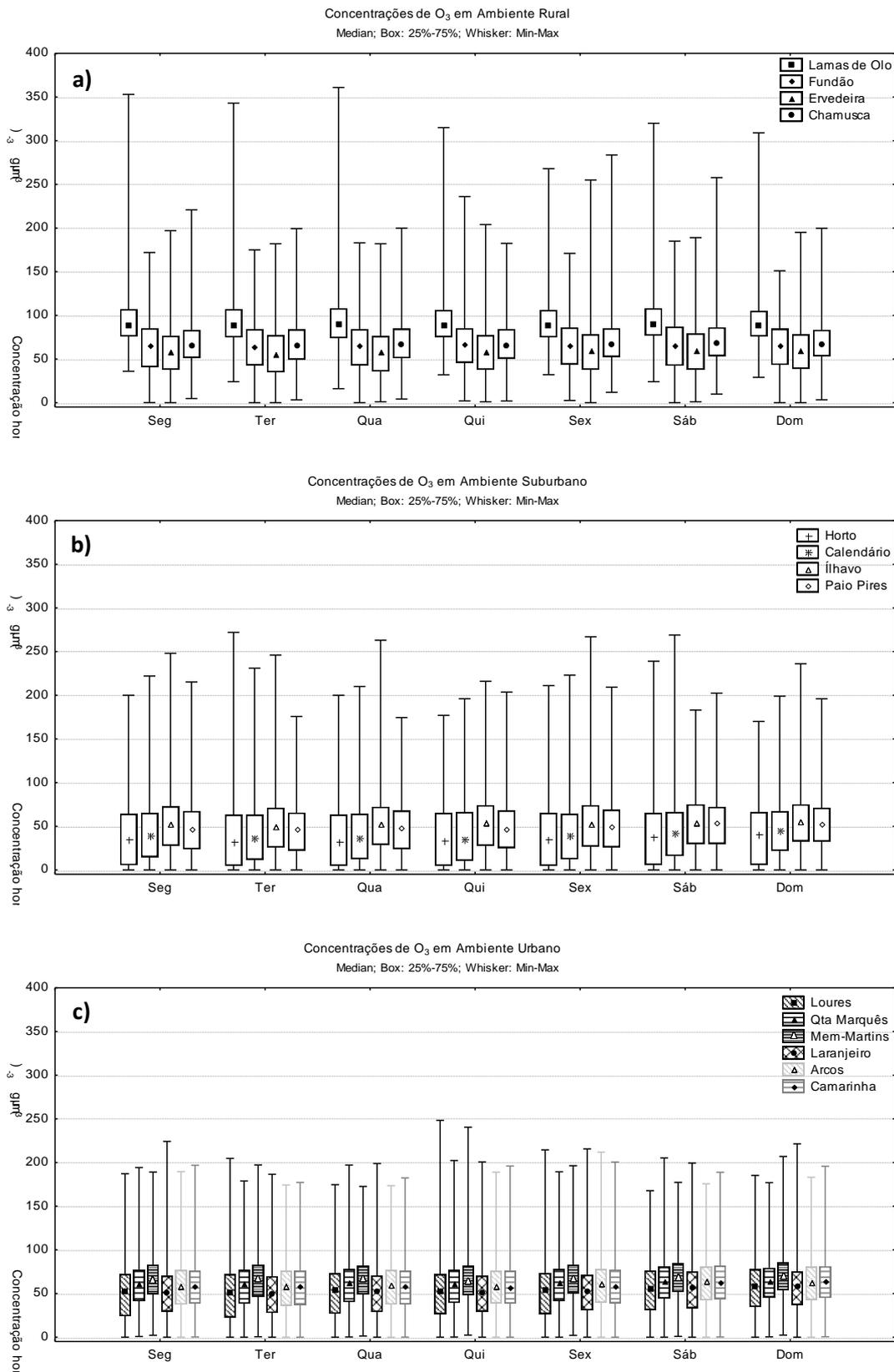


Figura 18: Variação hebdomadária das concentrações de O₃ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

Analisando-se a evolução semanal das concentrações de NO_2 , verifica-se que, em ambiente rural, essa variação não é significativa. Relativamente às restantes estações, Lamas de Olo detém os menores níveis (cerca de $2,5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Observa-se na Figura 19a que o P25 é idêntico no Fundão, Ervedeira e Chamusca, sendo evidente a diferença em termos de P75, com Ervedeira a registar os valores mais elevados. Observa-se que Fundão e Chamusca revelam medianas similares.

Nas estações suburbanas (Figura 19b) verifica-se uma redução do espaço interquartilico no fim-de-semana (baixando o valor do percentil 75), com uma redução evidente no Sábado e Domingo da mediana da concentração de NO_2 na estação de Paio Pires. Paio Pires apresenta em todos os dias da semana concentrações de dióxido de azoto superiores às outras estações congéneres. Durante a semana regista níveis de NO_2 na ordem dos $23 \mu\text{g.m}^{-3}$ e, no Domingo, estes valores descem para $15,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figura 19b). A estação de Ílhavo tem comportamento idêntico à estação rural da Ervedeira, com a mediana aproximada de $8 \mu\text{g.m}^{-3} \text{NO}_2$ (e de $55 \mu\text{g.m}^{-3} \text{O}_3$).

No meio urbano a redução de NO_2 no fim-de-semana é generalizada, devendo-se, provavelmente à redução do tráfego automóvel. A estação de Alfragide/Amadora regista as maiores concentrações de NO_2 (medianas e P75) de todas as estações urbanas mas, os picos mais elevados observam-se nos Olivais (Figura 19c). Os valores máximos de NO_2 registam-se durante a semana.

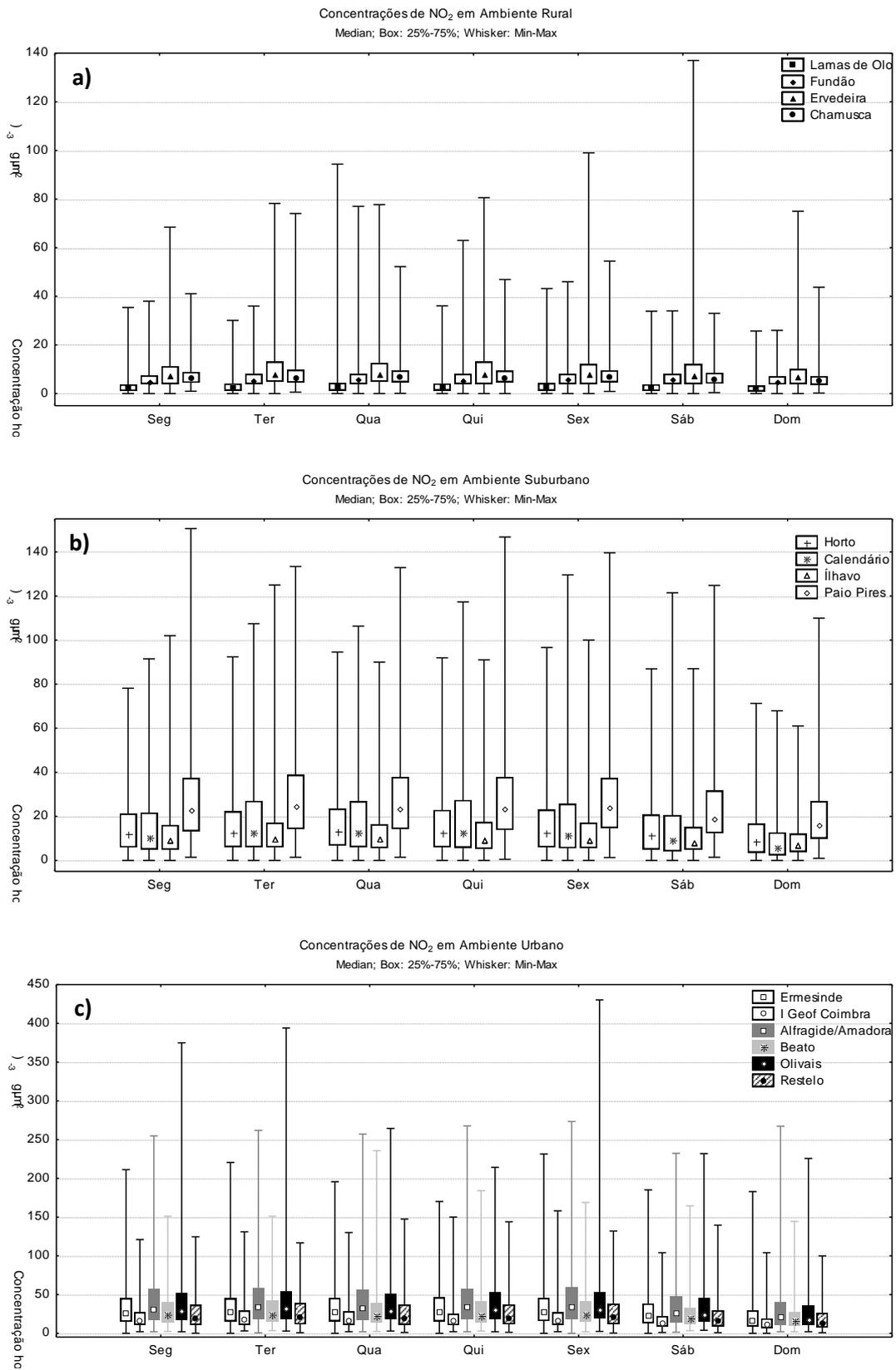


Figura 19: Variação hebdomadária das concentrações de NO₂ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

3.3.4 Análise horária

No ambiente rural as concentrações máximas horárias de ozono observam-se entre as 15:00-16:00 LST (*local standard time* – hora local) e os valores mínimos registam-se por volta das 06:00 LST. Este ciclo revela a importância da radiação solar e das reacções fotoquímicas na produção de ozono troposférico. Lamas de Olo tem um comportamento peculiar, pois as concentrações de ozono (em termos de mediana) mantêm-se sempre em valores muito elevados e quase constantes. Trata-se de uma estação cujo comportamento se distingue completamente das restantes. As concentrações elevadas de ozono observadas durante a noite podem estar associadas às baixas concentrações de NO_x, insuficientes para o consumir neste período (Evyugina *et al.*, 2009). Por outro lado, a presença de ozono é variável com a altitude. Geralmente, os perfis diurnos rurais ao nível do mar apresentam reduções rápidas durante a noite e, depois, um rápido aumento desde o fim da manhã até ao início da tarde, onde se atingem os valores máximos. Em locais mais elevados o comportamento diurno do perfil de ozono não é tão acentuado. Durante a noite as concentrações chegam a ser 30-50 ppb superiores quando comparadas com as concentrações obtidas em baixas altitudes, mas durante as primeiras horas da tarde a diferença reduz-se a apenas alguns ppb's. As reduções pronunciadas de ozono que se verificam a baixas altitudes podem ser associadas à deposição seca depois de se ter instalado uma inversão térmica (Altshuller e Lefohn, 1996; Trainer *et al.*, 1993). Devido à sua localização (1086 m de altitude) Lamas de Olo é menos afectada pelas inversões térmicas nocturnas (facilitando as misturas de ar, Evyugina *et al.*, 2009, e Trainer *et al.*, 1993), sendo influenciada, provavelmente, por fontes de emissão que se encontram muito afastadas de Vila Real. De acordo com Evyugina *et al.* (2009), Lamas de Olo é afectada por massas de ar continentais (provenientes da Galiza ou do Sul de Portugal), tendo verificado o transporte atmosférico de precursores de ozono a uma escala sinóptica. Eventualmente, as massas de ar que atingem esta região existem há tempo suficiente para permitir a conversão dos óxidos de azoto em ozono. Provavelmente, nas restantes estações, localizadas a menores altitudes, o desenvolvimento de inversões térmicas nocturnas permite isolar o sistema de modo que as concentrações de ozono diminuam como resultado da deposição seca e reacções com o NO (Figura 20a).

Em ambiente suburbano o ozono atinge os valores máximos num período mais alargado que medeia as 14:00-16:00 LST e o mínimo ocorre mais cedo, entre as 05:00-06:00 LST. Durante a noite, os valores mais baixos de O₃, observam-se na estação de Horto, mantendo-se neste patamar (6,0 µg.m⁻³ de O₃) ao longo de toda a noite (Figura 20b).

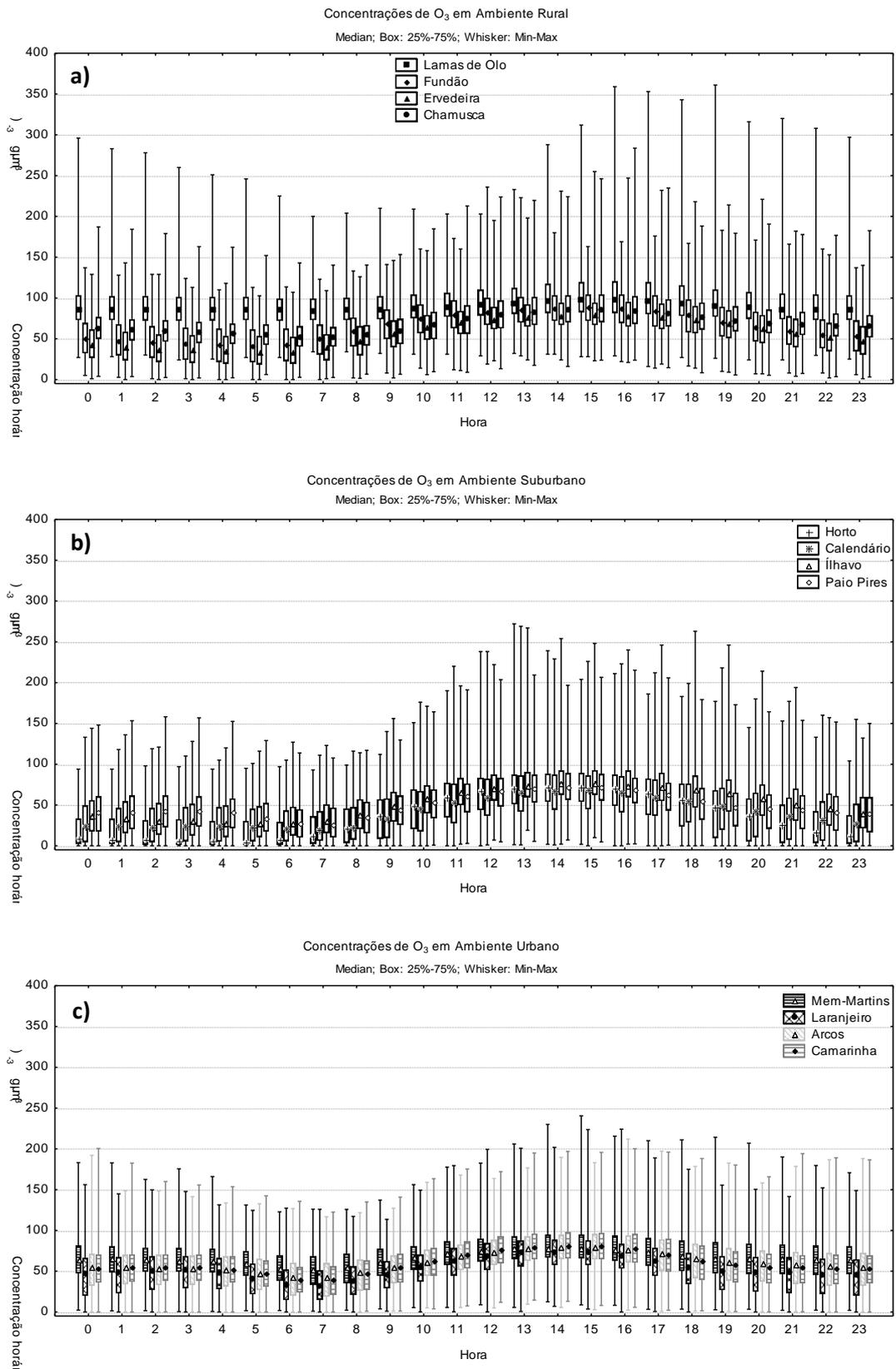


Figura 20: Variação horária das concentrações de O₃ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

As variações horárias das concentrações de NO_2 e O_3 assumem uma importância especial nos meios urbanos. É a meio da tarde, 14:00-15:00 LST que as concentrações de ozono são máximas (Figura 20c). Apesar da redução da luminosidade, o aumento de NO_x no final do dia liberta na atmosfera radicais de oxigénio suficientes para garantir a formação de ozono nas primeiras horas da noite. A redução das emissões de NO nas primeiras horas da madrugada (consequência da redução do tráfego), vai inflacionar a concentração de O_3 , pois deixa de haver consumo por parte deste (Pun, 2001). Observa-se entre as 02:00-03:00 LST da manhã um ligeiro aumento das concentrações de ozono. Consta-se que, durante a noite, em algumas estações urbanas (Camarinha e Arcos), o limiar de informação é excedido (Figura 20c). Em ambiente urbano as concentrações de ozono atingem o seu mínimo às 06:00 LST, a partir das quais tendem a aumentar até meio da tarde. As restantes estações urbanas, não identificadas na Figura 20c, encontram-se no anexo III. Apresentam comportamento idêntico mas as concentrações de pico nocturnas são inferiores.

Finalmente será analisada a variação horária das concentrações de NO_2 nos diferentes ambientes. No ambiente rural (Figura 21 e Figura 22a), a estação de medição da qualidade do ar de Lamas de Olo mede dados de dióxido de azoto muito baixos (inferiores a $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), sem variação significativa ao longo do dia. Nas restantes estações, as concentrações de NO_2 sofrem uma pequena redução no período da tarde (entre as 14:00 e as 17:00 LST). Nas estações da Ervedeira e Chamusca as concentrações máximas (em termos medianos) verificam-se entre as 07:00 e as 08:00 LST (10 e $7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente) mas, no Fundão, o máximo de NO_2 ocorre ao início da noite, entre as 19:00 e as 23:00 LST ($7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

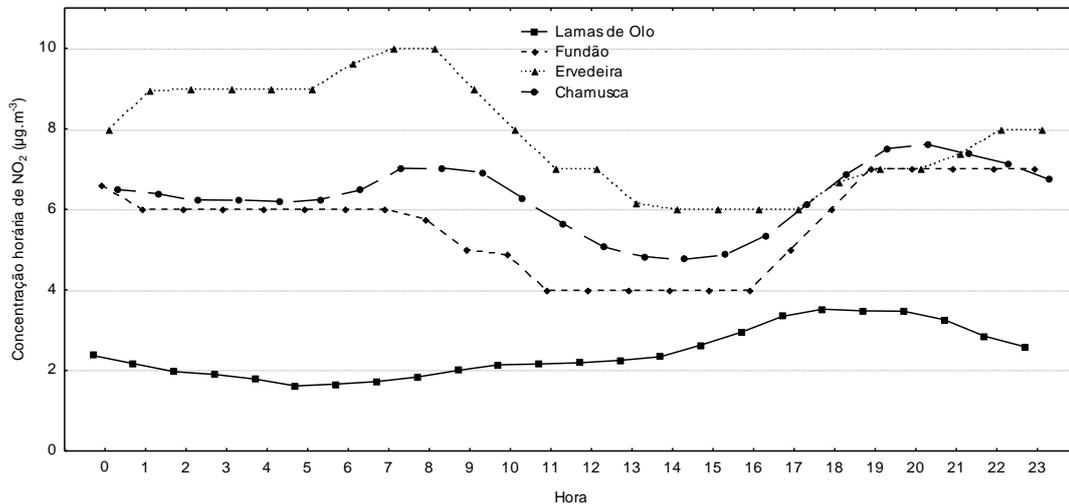


Figura 21: Mediana das concentrações de NO_2 das estações rurais ao longo do dia.

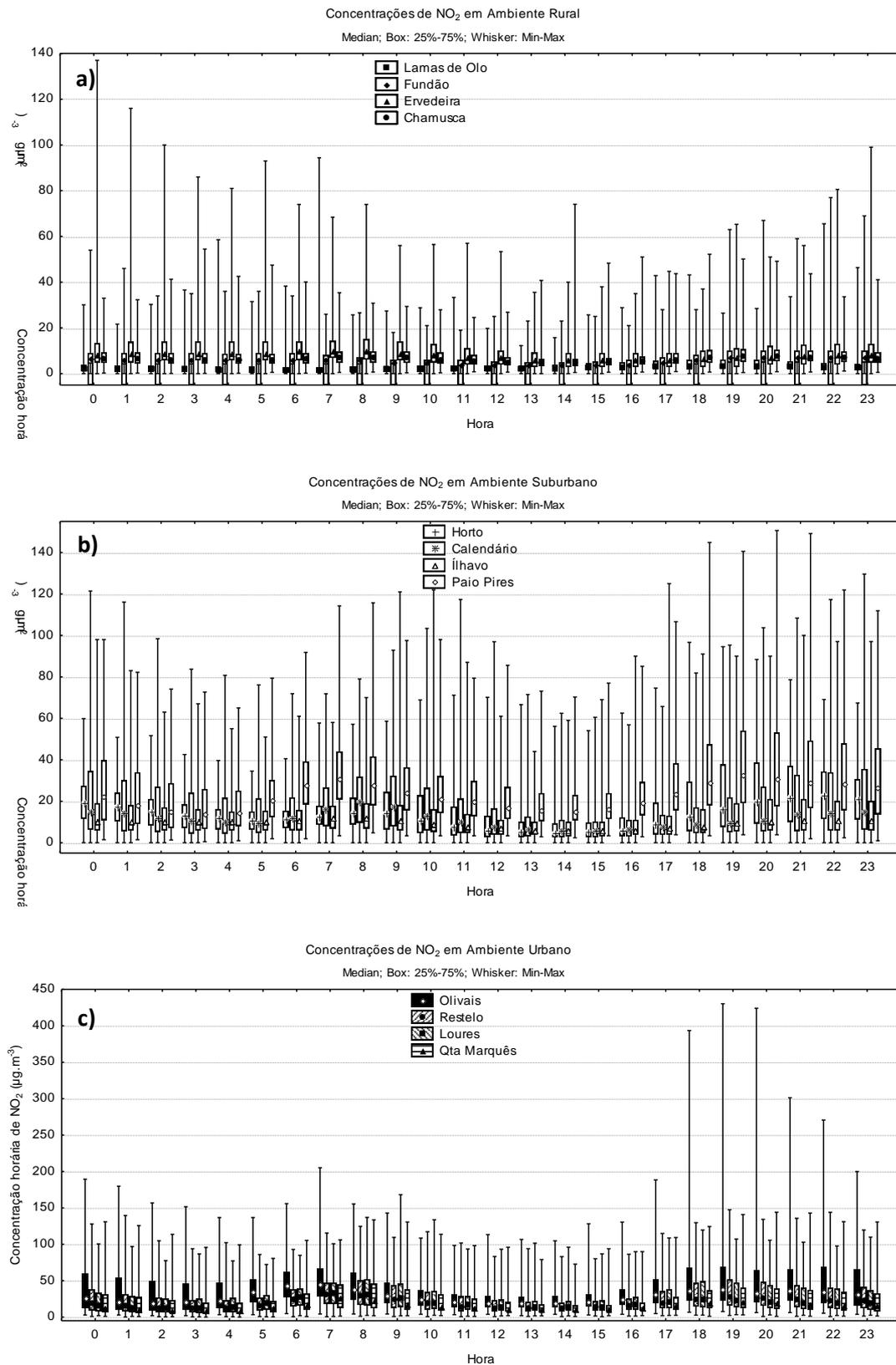


Figura 22: Variação horária das concentrações de NO₂ em (a) ambiente rural, (b) ambiente suburbano e (c) ambiente urbano.

Em termos de mediana, a estação de suburbana de Paio Pires destaca-se por evidenciar concentrações mais elevadas, atingindo a mediana os valores máximos algumas horas antes das restantes estações. A mediana máxima de NO₂ no fim do dia ocorre às 19:00 LST em Paio Pires, 23:00 LST em Calendário e, 22:00 LST em Ílhavo e em Horto. A mediana mais elevada no período da manhã verifica-se às 07:00 LST em Paio Pires e em Ílhavo e, 08:00 LST em Calendário e Horto. Os valores mais baixos da mediana de NO₂, típicos da tarde, têm comportamento idêntico em todas as estações, concluindo-se que esta redução deve-se em grande parte à fotodissociação. Os valores mínimos verificam-se, geralmente, durante a tarde pelas 14:00 LST, em Ílhavo (6,0 µg.m⁻³), Calendário (5,8 µg.m⁻³) e Horto (5,0 µg.m⁻³). Em Paio Pires, as concentrações mais baixas de NO₂ (13,9 µg.m⁻³), verificam-se durante a noite às 03:00 LST (Figura 22b).

Devido ao tráfego automóvel que se intensifica nas horas de ponta, o dióxido de azoto atinge dois picos em ambiente urbano, durante o ciclo diário (Figura 22c). Existe um máximo entre as 06:00-07:00 LST e outro ao fim do dia, por volta das 19:00 LST. Há um decréscimo das concentrações de NO₂ na no início da tarde, entre as 13:00-14:00 LST, que se deve à fotodissociação intensa que levará à formação de ozono. Devido a fenómenos de dispersão e à redução do tráfego automóvel, o NO₂ atinge um mínimo durante a noite, entre as 02:00-03:00 LST. Na Figura 22c observa-se que, as concentrações elevadas de NO₂, que se têm vindo a verificar na estação dos Olivais, ocorrem ao fim do dia entre as 18:00 e as 22:00 LST. O comportamento horário das concentrações de NO₂ nas restantes estações urbanas encontra-se em anexo (anexo III).

3.3.5 Distribuição cumulativa das concentrações de ozono

Neste capítulo pretende-se fazer uma análise global da distribuição das concentrações de ozono nos ambientes rural, suburbano e urbano.

A estação de Lamas de Olo apresenta uma distribuição muito distinta das restantes (Figura 23). Nos meses de Inverno, excepto Lamas de Olo, as distribuições das estações rurais são semelhantes, mas nos meses mais quentes apresentam algumas diferenças entre elas (Figura 23a e anexo IV). No mês de Julho (Figura 23c) as concentrações menores observam-se em Ervedeira, seguindo-se Chamusca e Fundão (muito idênticas) e, finalmente, Lamas de Olo com as maiores concentrações. No mês de Julho e Agosto (anexo IV), o P95 de Lamas de Olo excede o limiar de informação ao público. Em Outubro (Figura 23d), até ao P50 as concentrações de ozono no Fundão são inferiores relativamente à Chamusca que, por sua vez, recuarão no Inverno (Figura 23a), iniciando-se um novo ciclo.

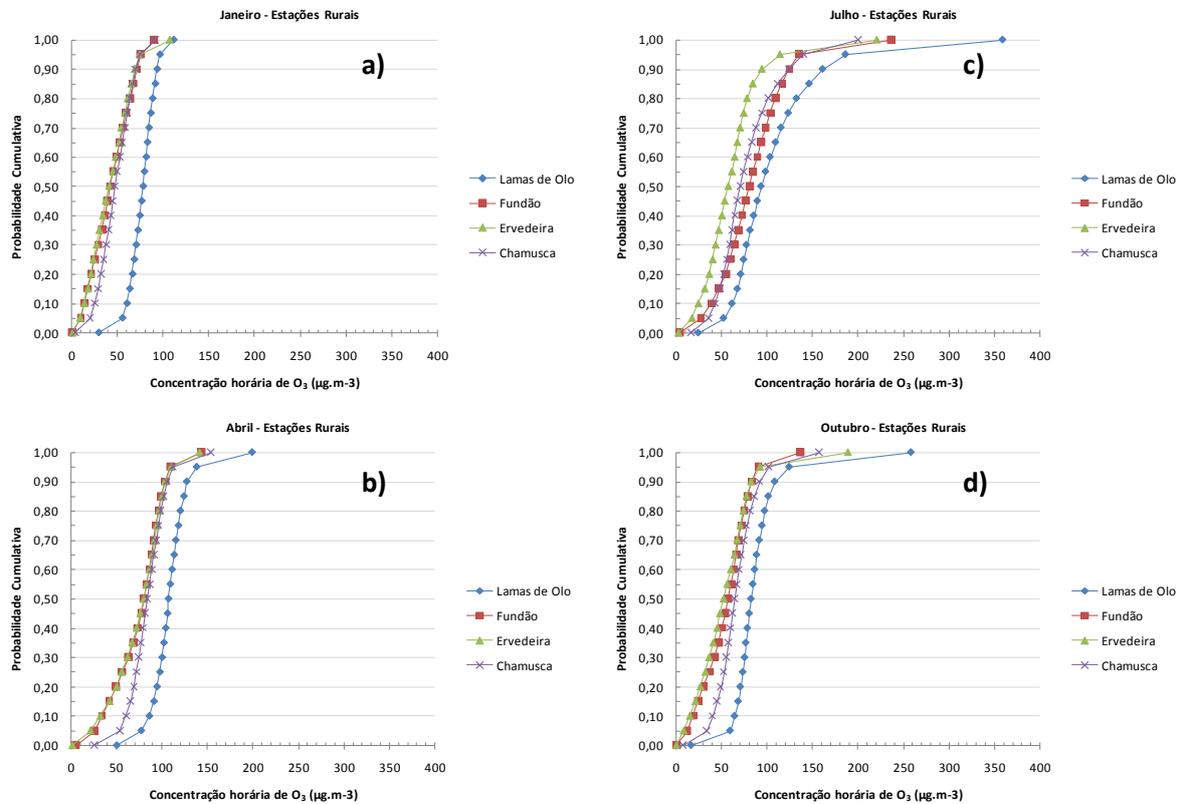


Figura 23: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O₃ nas estações de monitorização da qualidade do ar em ambiente rural para (a) Janeiro, (b) Abril, (c) Julho e (d) Outubro.

Em termos do ambiente suburbano, as quatro estações analisadas apresentam uma distribuição idêntica ao longo do ano. No entanto, existem algumas divergências, principalmente na estação de monitorização da qualidade do ar do Horto, em que concentrações mais baixas, podem chegar ao percentil 70, dependendo do mês (excepto em Maio, Junho, Julho e Agosto, Figura 24 e anexo IV). Em Outubro, a partir do percentil 60, verifica-se nesta estação um aumento acentuado das concentrações de O₃ em cerca de 2 µg.m⁻³ por cada unidade de aumento no percentil (Figura 24c). Nos meses de Verão as distribuições das concentrações dividem-se em dois grupos que se assemelham entre si até ao percentil 60: Horto/Calendário e Ílhavo/Paio Pires (Figura 24c, anexo IV).

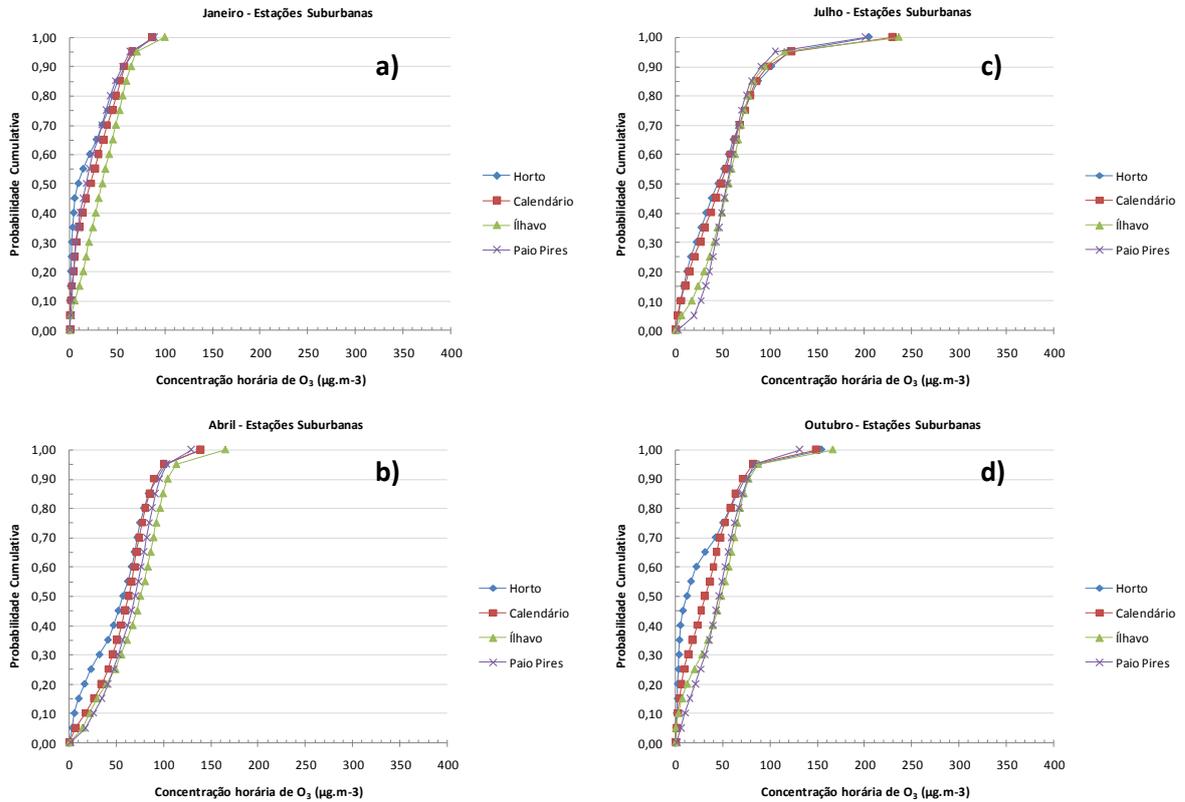


Figura 24: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O₃ nas estações de monitorização da qualidade do ar em ambiente suburbano para (a) Janeiro, (b) Abril, (c) Julho e (d) Outubro.

Estas diferenças não se observam no ambiente urbano (Figura 25). As estações que integram este conjunto apresentam uma curva de distribuição das probabilidades cumulativas idênticas, com comportamentos semelhantes, ao longo do ano (Figura 25). Mesmo assim, no Inverno observam-se as maiores divergências, com Mem-Martins a apresentar maiores concentrações e, Ermesinde e Alfragide/Amadora a revelarem as menores. No P20, observa-se uma diferença de cerca de 40 µg.m⁻³ entre Mem-Martins e Ermesinde (Figura 25d).

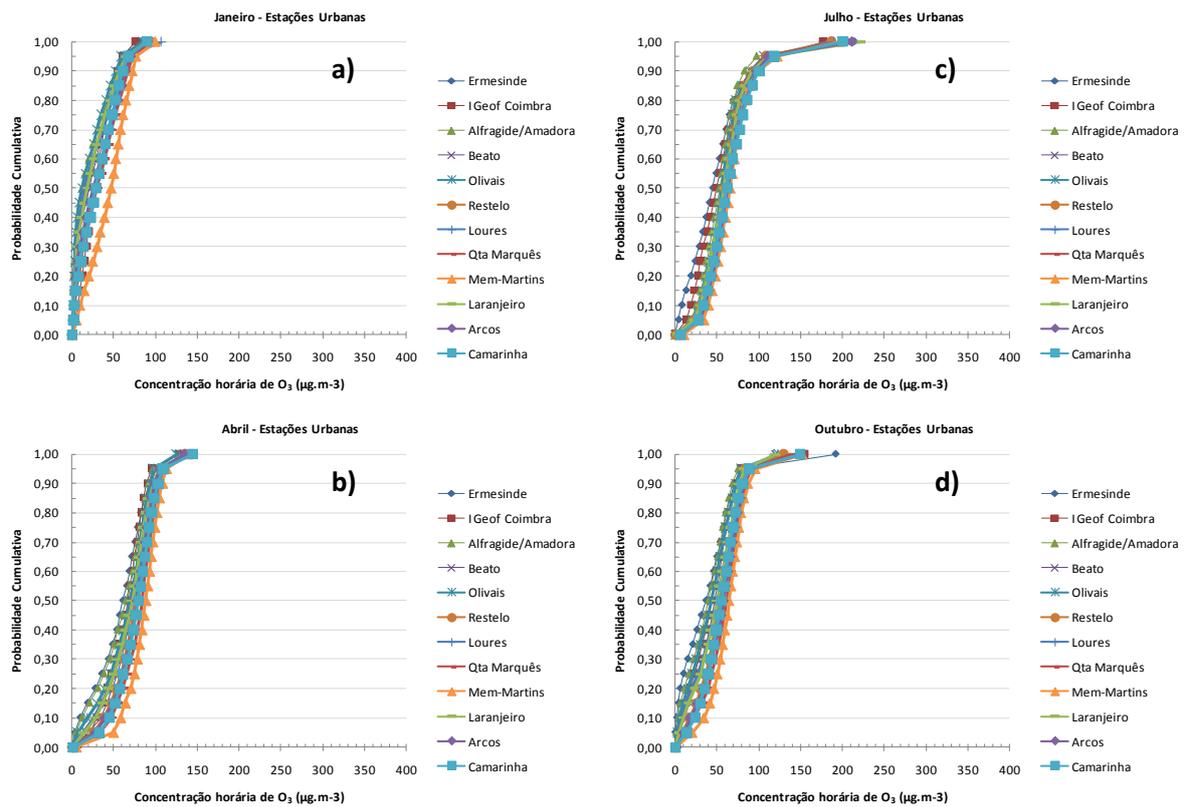


Figura 25: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O₃ nas estações de monitorização da qualidade do ar em ambiente urbano para (a) Janeiro, (b) Abril, (c) Julho e (d) Outubro.

Uma análise conjunta dos dados (Figura 26) permite verificar que, nos quatro anos em estudo, as maiores concentrações de ozono se encontram no ambiente rural e, que as menores concentrações se observam no ambiente suburbano. Considerando apenas as concentrações máximas, registadas entre 2005 e 2008 a maior concentração registada foi nas estações rurais (mais concretamente em Lamas de Olo, no mês de Junho, com 361,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ - Figura 15a e Figura 26), depois nas estações suburbanas (na estação do Horto, em Setembro, com 272,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ - Figura 15b e Figura 26) e, finalmente a menor, observou-se no ambiente urbano (em Loures, no mês de Agosto, com 248,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ - Figura 15c e Figura 26). As concentrações de ozono do ambiente urbano variam no espaço limitado inferiormente pelo ambiente suburbano e superiormente pelo ambiente rural. A partir do percentil 50 as concentrações de ozono do ambiente urbano aproximam-se, tendencialmente, das concentrações do ambiente suburbano.

Ao longo do ano observa-se um afastamento da curva da distribuição das probabilidades cumulativas do eixo das ordenadas no sentido da estação quente. No Inverno as concentrações de ozono são mais baixas ao contrário do Verão. O oposto observa-se com as concentrações de dióxido de azoto, tal como verificado anteriormente (Figura 27).

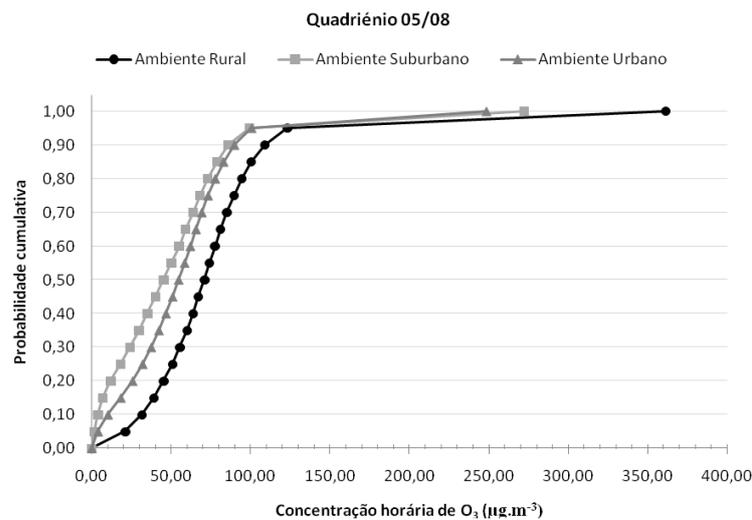


Figura 26: Distribuição global das probabilidades cumulativas das concentrações de O₃ no ambiente rural, suburbano e urbano.

Na Figura 27 apresentam-se as distribuições cumulativas das concentrações de ozono e dióxido de azoto por tipo de ambiente e por mês do ano. Em Janeiro as concentrações de ozono do ambiente urbano têm uma distribuição semelhante às concentrações de ozono de ambiente suburbano. À medida que nos aproximamos da estação quente, as concentrações do ambiente urbano aumentam numa proporção superior, para os percentis menores, que se traduz numa separação das duas curvas de distribuição das probabilidades cumulativas. No período estival todas as curvas apresentam o perfil sigmoidal. Esta aparência observa-se no ambiente rural ao longo de todo o ano. No Verão, para percentis inferiores a 20, a curva de distribuição dos dados do ambiente urbano encontra-se mais próximo da curva da distribuição de probabilidades cumulativas do ambiente rural e, para percentis superiores a 40 a aproximação é feita ao ambiente suburbano. À medida que o ano avança para a estação de Inverno, a distribuição das concentrações de ozono do ambiente urbano procuram aproximar-se novamente das concentrações do ambiente suburbano e, todas retraem novamente para junto das ordenadas, correspondendo a menores concentrações de ozono. É de salientar que em Portugal não existe um “verdadeiro ambiente suburbano”, verificando-se que as estações suburbanas têm um comportamento urbano.

Relativamente ao dióxido de azoto, as menores concentrações evidenciam-se no ambiente rural, seguidamente do ambiente suburbano e, finalmente, no ambiente urbano (Figura 27). Esta posição relativa mantém-se ao longo do ano, não obstante as deslocações das respectivas curvas de distribuição das probabilidades cumulativas de NO₂. As variações mais acentuadas nas concentrações de dióxido de azoto acontecem para percentis superiores a 50%. No extremo inferior das curvas de probabilidades acumuladas de NO₂, o aumento de percentil não se traduz num aumento significativo da concentração. No mês de Janeiro observa-se a maior concentração de NO₂. Esta concentração foi registada no ambiente urbano (na estação dos Olivais), atingindo os 430,3 µg.m⁻³ (Figura 27).

Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal

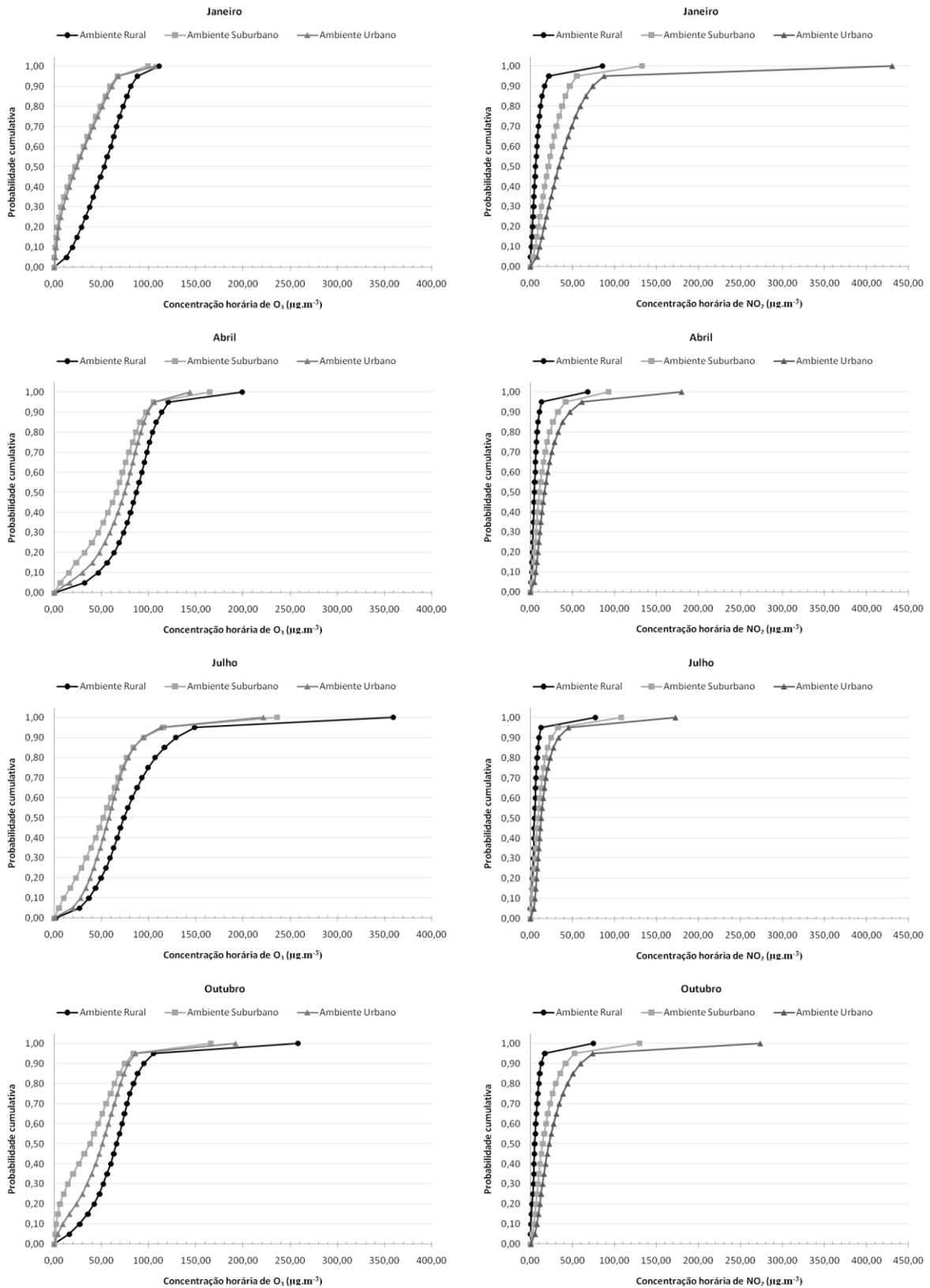


Figura 27: Distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de O₃ e NO₂ nos diferentes ambientes para Janeiro, Abril, Julho e Outubro.

4 Avaliação das concentrações de ozono de fundo

O conceito de ozono de fundo varia muito em função dos critérios e dos objectivos pretendidos (Altshuller e Lefohn, 1996). A Agência de Protecção do Ambiente dos Estados Unidos da América (*U. S. Environmental Protection Agency – EPA*) designa por ozono PRB (*policy-relevant background ozone*) as concentrações de ozono de fundo, correspondendo aos níveis que estariam presentes na América do Norte (incluindo EUA, Canadá e México), na ausência de emissões locais antropogénicas, variando entre 15 e 35 ppb. Este factor é tido em consideração no desenvolvimento de políticas de qualidade do ar, representando o limite a partir do qual não é possível intervir com legislação de redução de emissões. Estudos de modelação da qualidade do ar indicam que uma grande componente do ozono PRB é a fracção intercontinental antropogénica, havendo indícios de estar a aumentar nas últimas décadas (EPA, 2008 e Wu *et al.*, 2008).

A produção de ozono é sensível aos seus precursores, NO_x e hidrocarbonetos, e às respectivas concentrações. A quantidade necessária de hidrocarbonetos para produzir ozono depende da reactividade de cada espécie em particular existente. Tipicamente, num só dia, são necessários 50 ppb de carbono (C) para gerar 30 ppb de O_3 . Se estivermos perante isoprenos (uma espécie biogénica mais reactiva) apenas são necessários 5 ppb de C. Em ambos os casos, em zonas rurais, são essenciais concentrações superiores a 1 ppb de NO_x para permitir formação significativa de O_3 . Estas condições são facilmente satisfeitas em ambientes rurais (Logan, 1989).

Outro factor que pode afectar a produção de ozono de fundo é a alteração do clima. Independentemente da evolução das emissões dos precursores antropogénicos, muitos autores prevêm uma diminuição das concentrações de ozono troposférico uma vez que o aumento do vapor de água na atmosfera reduz o tempo de vida deste poluente. Por outro lado, há quem argumente um aumento de 3% até 2100 devido ao aumento de precursores naturais de ozono e das trocas entre a estratosfera e a troposfera. Relativamente às concentrações de fundo existem menos referências. Até 2030 estima-se uma redução média anual de 0,5-1 ppb em grande parte dos continentes. No Verão, de 1990-2090, prevê-se uma redução de 0-2 ppb nos EUA devido às alterações climáticas. No entanto, para o período de 1996-2095, outros investigadores antevêm aumentos até 15 ppb, dependendo da definição dos cenários a modelar, onde se verificam diferenças significativas nas emissões biogénicas (Wu *et al.*, 2008).

4.1 Metodologia de aplicação

Existem várias metodologias para estimar as concentrações de ozono de fundo e, os valores que se obtêm em cada uma, podem não ser exactamente iguais (Tabela 6). Altshuller e Lefohn (1996) para avaliarem os efeitos das concentrações de ozono de fundo na vegetação consideraram apenas os dados de sete horas do período diurno (das 9:00 LST às 15:59 LST). Consideram ozono de fundo a fracção que resulta de reacções fotoquímicas de precursores biogénicos e a fracção de ozono que teve a sua origem na estratosfera e que chega à baixa atmosfera por transporte. Atendendo à dificuldade existente em omitir a influência antropogénica, recorrem à modelação para aferir os precursores de origem natural. No trabalho desenvolvido por estes investigadores, as estimativas dos valores de ozono de fundo basearam-se em duas metodologias distintas. Uma delas relaciona o ozono com as espécies de azoto reactivas (NO_y) por regressão linear. A outra metodologia consiste em estudar os valores mais baixos das concentrações máximas horárias de ozono. Este estudo estimou que a concentração de ozono seria cerca de 35 ± 10 ppb no interior do continente americano e cerca de 30 ± 5 ppb no litoral (Altshuller e Lefohn, 1996). Estudos de Trainer *et al.* (1993) verificaram uma relação directa do aumento de O_3 com o aumento das concentrações de NO_y . Enquanto que, as concentrações de O_3 variam entre 30 a 40 ppbv para concentrações de NO_y , < 1 ppbv, quando os níveis de NO_y sobem para 10 ppbv, os níveis de ozono variam entre 70 a 100 ppbv. Outras técnicas utilizadas para se determinar as concentrações de ozono de fundo consistem em analisar os seus níveis em locais remotos sem influência antrópica directa e pela análise da distribuição das probabilidades cumulativas (Fiore *et al.*, 2002a, Tabela 6).

Tabela 6: Algumas metodologias adoptadas anteriormente para estimar as concentrações de ozono de fundo (adaptado de Fiore *et al.*, 2003).

Estudo	Método	Período temporal	Região	Concentrações de ozono de fundo estimadas (ppbv)
Trainer <i>et al.</i> (1993)	Intersecção do eixo dos yy pela recta da regressão linear do O_3 em função do NO_y - NO_x	Verão de 1988	Leste dos EUA	30-40
Altshuller e Lefohn (1996)	Intersecção do eixo dos yy pela recta da regressão linear do O_3 em função do NO_y e monitorização de locais remotos/rurais	Abril a Outubro (1988-1993)	EUA (continente)	25-45 (interior) 25-35 (costa)
Lin <i>et al.</i> (2000)	Mediana dos valores de O_3 equivalentes às concentrações de CO e NO_y inferiores ou iguais ao P25	1990-1998	Floresta de Harvard	De 35 (no Outono) a 45 (na Primavera)
Fiore <i>et al.</i> (2002a)	O_3 produzido fora das fronteiras da América do Norte num modelo global 3-D	Verão de 1995	EUA (continental)	15-30 (leste) 25-35 (ocidente)

A metodologia aplicada neste trabalho, para a determinação das concentrações de ozono de fundo, baseou-se na análise da distribuição das probabilidades cumulativas, relacionando as baixas concentrações de dióxido de azoto com as concentrações de ozono de fundo. O ozono de fundo encontra-se associado às baixas concentrações de NO_2 . Partindo deste princípio, o ozono

de fundo foi determinado através da mediana das concentrações de ozono correspondentes às concentrações de NO₂ iguais ou inferiores ao percentil 25 (P25). Verifica-se que nos primeiros percentis da distribuição de probabilidades cumulativas as concentrações de NO₂ não sofrem uma variação significativa. A adopção do P25, para além de ser um quartil vulgarmente empregue em estatística, que representa ¼ dos dados (Figura 27), é citado e utilizado por diversos autores (Lin *et al.*, 2000).

Na base desta análise estão as concentrações médias horárias de ozono e dióxido de azoto, que cada estação, com influência de fundo, recolheu e transmitiu à base de dados *on-line* do QualAr, desde 2005 até 2008. Devido às variações sazonais das concentrações de ozono, as concentrações de fundo também sofrem variabilidade ao longo do ano. Assim, realizaram-se cálculos das concentrações de ozono de fundo para cada mês do ano. Inicialmente analisam-se as concentrações de ozono de fundo em cada estação de monitorização da qualidade do ar. Posteriormente, atendendo a cada tipo de ambiente, os dados das estações são agregados de forma a permitir a aplicação da mesma metodologia, para uma análise mais alargada. Em cada mês reúnem-se os respectivos dados de todas as estações de determinado ambiente.

4.2 Estimativa das concentrações de ozono de fundo

Neste subcapítulo são estimadas as concentrações mensais de ozono de fundo em cada estação de monitorização da qualidade do ar, de cada tipo de ambiente (ambiente rural, suburbano e urbano). Para além de uma estimativa global do ozono de fundo de cada ambiente, é feita uma estimativa das suas concentrações, apenas para o período diurno. Finalmente, faz-se uma análise espacial da distribuição dos níveis de ozono de fundo em cada estação do ano.

4.2.1 Ozono de fundo em ambiente rural

Tendo como objectivo a selecção das concentrações de ozono presentes na troposfera quando as concentrações de dióxido de azoto são reduzidas, foi determinado o P25 de NO₂ para cada uma das estações do ambiente rural.

Em ambiente rural o perfil do percentil 25 tem um comportamento ao longo do ano idêntico à mediana do NO₂ (discutida anteriormente, Figura 17), com Ervedeira a apresentar a maior variabilidade (Figura 28). Ervedeira apresenta um perfil semelhante às estações com mais influência antrópica: a concentração de NO₂ é máxima no Inverno (9,75 µg.m⁻³ de NO₂ em Janeiro) e mínima no Verão (2 µg.m⁻³ de NO₂ em Julho). Nas restantes estações, não existem variações significativas ao longo do ano e, apenas a estação da Chamusca ultrapassa a barreira dos 5 µg.m⁻³ de NO₂ em Agosto e Dezembro.

No Fundão observa-se que os valores mínimos, do P25 de NO_2 , atingem-se no Inverno ($1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 em Janeiro) e os máximos no Verão ($5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 em Agosto e Setembro). Relativamente a Lamas de Olo, o percentil 25 nunca ultrapassa os $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO_2 , sendo a estação que apresenta os valores mais baixos (Figura 28). Os aumentos subtis que se verificam no Verão podem estar relacionados com os incêndios florestais.

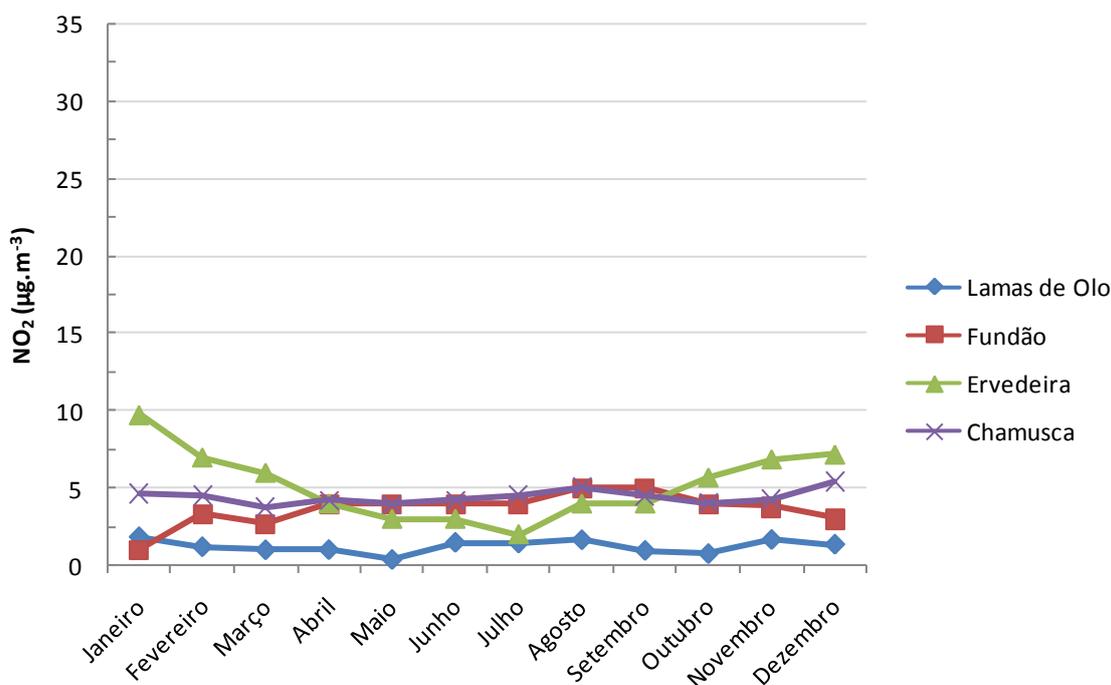


Figura 28: Evolução mensal da concentração de NO_2 , correspondente ao percentil 25, em ambiente rural.

As concentrações de ozono de fundo, representadas na Figura 29, resultam do cálculo da mediana das concentrações de O_3 correspondentes às concentrações de NO_2 , menores ou iguais ao P25, em cada mês do ano. Em Lamas de Olo, o ozono de fundo varia entre os $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3 (em Outubro) e os $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3 (em Junho). Também o Fundão apresenta o máximo de ozono de fundo no Verão ($90,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3 em Agosto) e o mínimo no Inverno ($58,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3 em Janeiro). Em Ervedeira e Chamusca o pico observa-se na Primavera (cerca de $86 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3 em Maio). O valor mínimo verifica-se na Chamusca em Dezembro ($58,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3), mas na Ervedeira o mínimo ocorre em Julho ($56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3).

Excepção feita a Lamas de Olo, todas as estações apresentam valores idênticos de ozono de fundo, no entanto existe uma grande divergência no período mais quente (desde Maio até Outubro, que chega quase a $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3), em que o Fundão mantém os valores elevados entre os $80\text{-}90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3 , enquanto que na Ervedeira e Chamusca as concentrações baixam. Lamas de Olo apresenta concentrações de ozono de fundo bastantes superiores às restantes

estações rurais. Em Junho e Julho entre Lamas de Olo e Ervedeira existe uma diferença de $46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de O_3 .

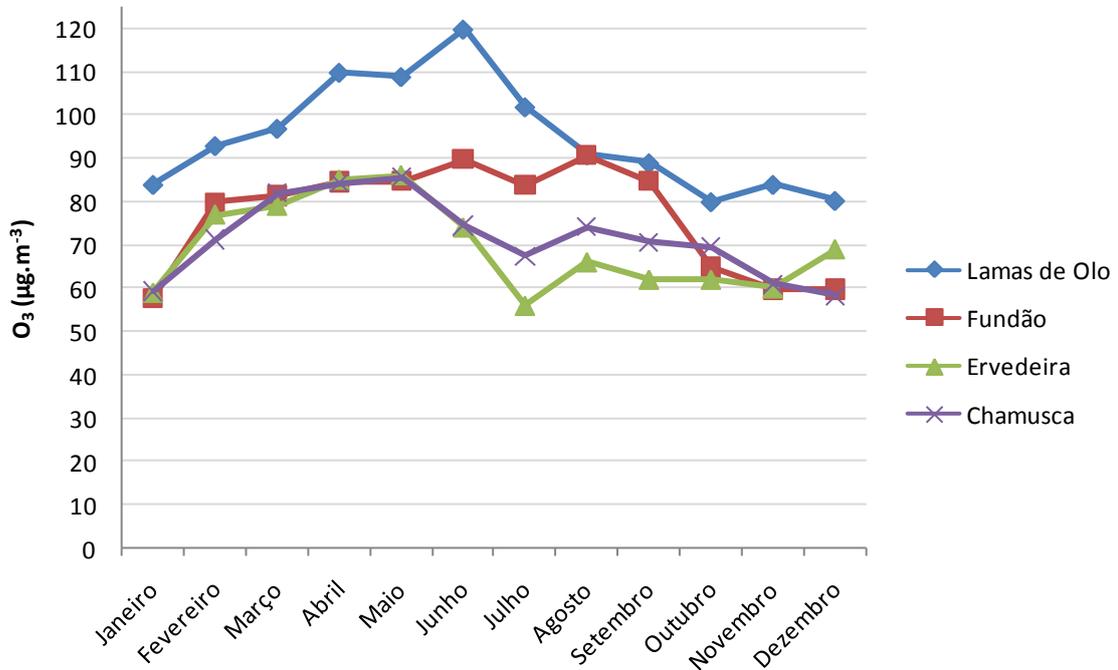


Figura 29: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo, em ambiente rural.

Após a estimativa das concentrações de ozono de fundo para cada estação e, para cada mês do ano, determinou-se qual o percentil correspondente, relativamente à distribuição das probabilidades cumulativas das concentrações de ozono (Figura 30).

Os percentis variam entre 75 % no Inverno e tende a baixar no Verão para valores que rondam a mediana. Genericamente, significa que no período estival cerca de 50% dos dados recolhidos estão inflacionados por ozono que não faz parte do fundo regional rural e, que, portanto, têm influência externa (antrópica). Nos meses de Maio e Junho os percentis invertem a tendência decrescente e podem atingir (caso de Lamas e Olo) o percentil de Inverno. A estação do Fundão apresenta uma menor variabilidade dos percentis, com uma amplitude entre o valor máximo e mínimo de 21 pontos percentuais (pp) (Figura 30). No anexo VI encontram-se compilados, sob a forma de tabelas, os dados que geraram esta informação gráfica.

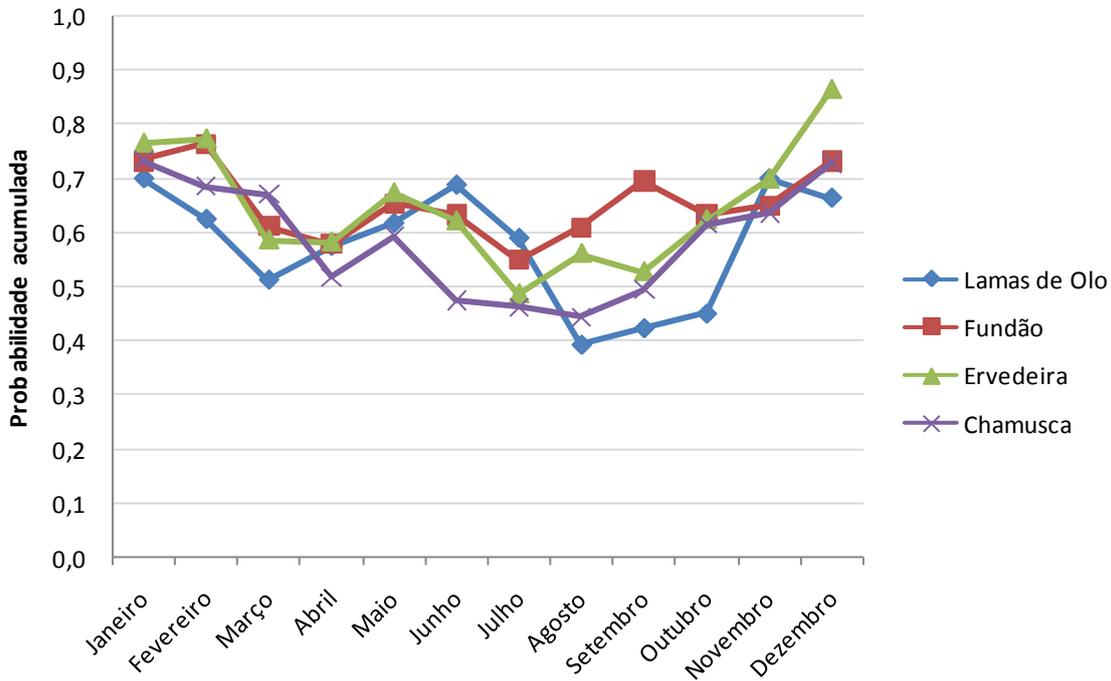


Figura 30: Percentis correspondentes às concentrações de O₃ de fundo, em ambiente rural, para cada mês.

4.2.2 Ozono de fundo em ambiente suburbano

Em ambiente suburbano, a evolução mensal da concentração de NO₂, correspondente ao percentil 25, está representada na Figura 31.

Em Paio Pires, as concentrações são mais elevadas, muitas vezes superiores ao dobro das restantes estações suburbanas, reflectindo, provavelmente, a influência da área metropolitana de Lisboa. O aumento das reacções fotoquímicas na época estival leva a um decréscimo das concentrações de NO₂. No Horto, Calendário e Ílhavo as concentrações mínimas de NO₂ são de 2,95 (Maio), 2,17 (Julho) e 3,75 µg.m⁻³ (Junho), respectivamente. O valor mínimo de Paio Pires (9,56 µg.m⁻³ de NO₂) verifica-se em Julho. Os valores máximos observam-se em Janeiro; cerca de 10 µg.m⁻³ de NO₂ para Horto, Calendário e Ílhavo e, 21,52 µg.m⁻³ de NO₂ em Paio Pires (Figura 31).

A evolução do P25 ao longo do ano nas estações suburbanas apresenta um comportamento semelhante à estação rural da Ervedeira, que nos leva a crer que esta está a ser afectada por uma influência suburbana, eventualmente relacionada com o efeito das brisas marítimas. As brisas marítimas assumem um papel importante na formação e transporte de poluentes. Durante o dia massas de ar regressam à costa depois de os poluente fotoquímicos terem maturado em alto-

mar, originando elevados níveis de ozono (Evtugina *et al.*, 2006). Os valores de Ervedeira (estação rural) são muito semelhantes aos valores obtidos nas estações de Horto, Calendário e Ílhavo.

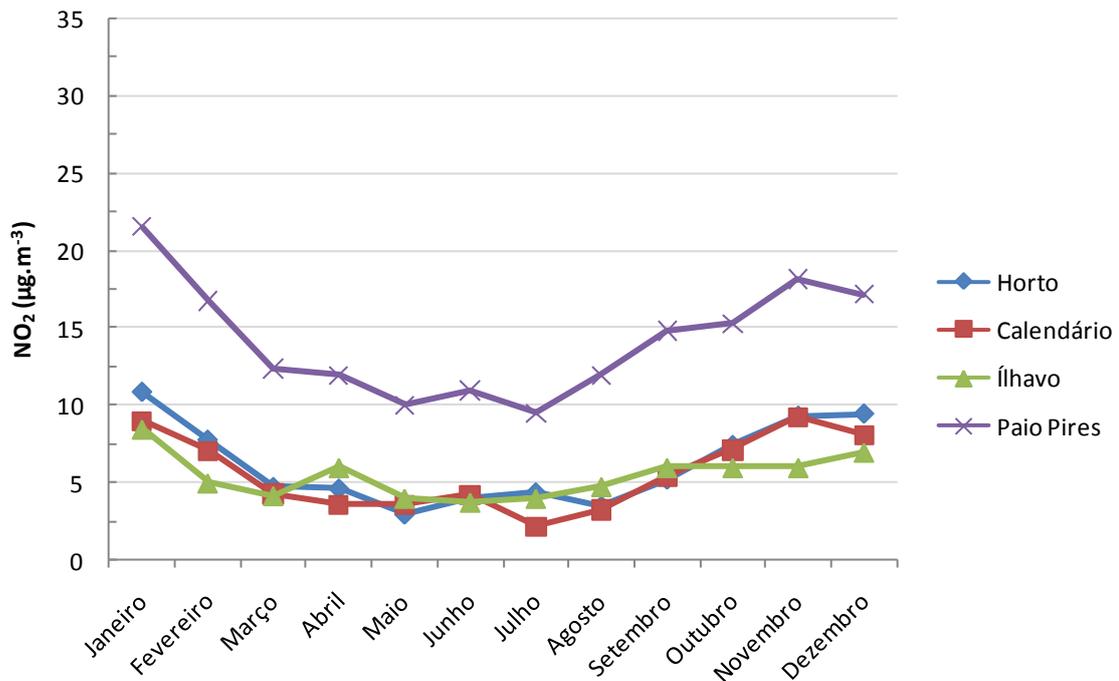


Figura 31: Evolução mensal da concentração de NO₂, correspondente ao percentil 25, em ambiente suburbano.

Depois da determinação do P25 do dióxido de azoto para cada mês do ano, determinaram-se as concentrações de ozono de fundo, correspondentes às concentrações de NO₂ menores ou iguais a este percentil. Na Figura 32 pode-se observar que os máximos do ozono de fundo, para as estações suburbanas, se verificam na Primavera, em Abril/Maio. Nestes meses a concentração de O₃ de fundo varia entre 73,1 µg.m⁻³, em Calendário e, 86,0 µg.m⁻³ em Ílhavo. Entre Maio e Julho verifica-se uma tendência decrescente, mas em Agosto detecta-se um pequeno aumento que, no caso de Calendário, ocorre em Setembro (Figura 32). No Inverno as concentrações mais baixas de ozono de fundo verificam-se em Dezembro nas estações do Horto e de Paio Pires (49,7 µg.m⁻³ e 44,5 µg.m⁻³, respectivamente).

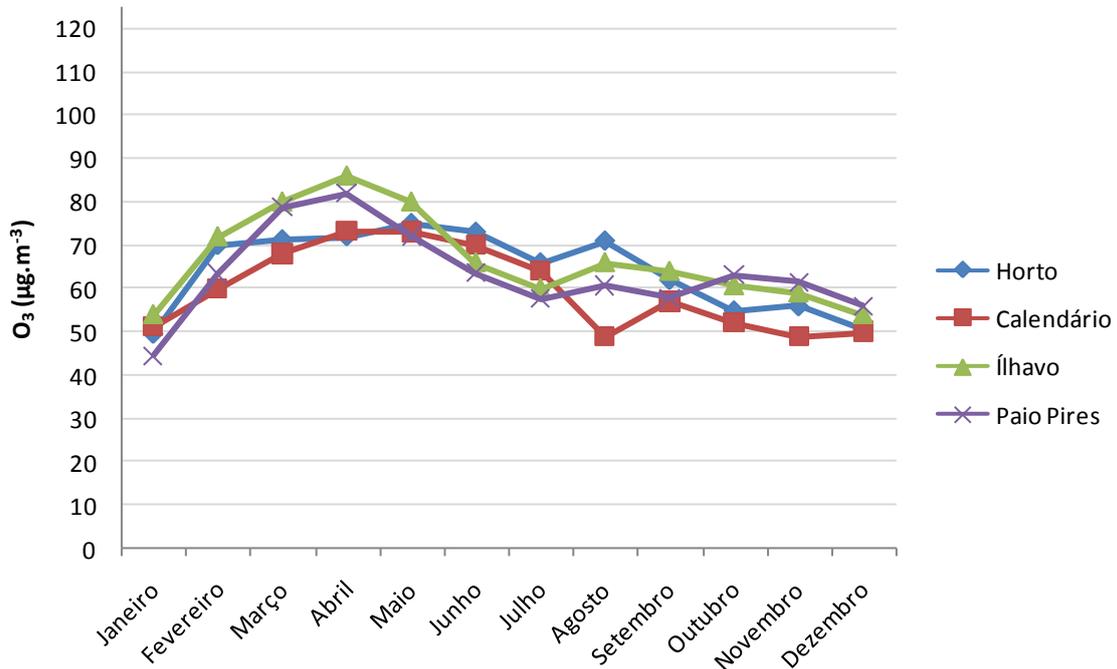


Figura 32: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo, em ambiente suburbano.

Relativamente à distribuição cumulativa das concentrações de ozono de fundo (Figura 33) verifica-se que, em Janeiro, nas estações suburbanas, o percentil máximo da distribuição das probabilidades cumulativas (85%), corresponde ao ozono de fundo na estação do Horto. Valor semelhante (84%), no mês de Dezembro, corresponde ao percentil máximo para o ozono de fundo de Paio Pires. Os percentis mais baixos observam-se no Verão, nos meses de Junho (52% em Ílhavo), Julho (69% em Horto) e Agosto (50% e 49% em Calendário e Paio Pires, respectivamente). À semelhança do que acontecia com a estação rural do Fundão, no ambiente suburbano a estação do Horto mantém os percentis acima dos 69% durante todo o ano, com uma variação entre o máximo e mínimo de apenas 16 pontos percentuais (Figura 33). Comparativamente com os percentis do ozono de fundo do ambiente rural, houve um ligeiro aumento nos percentis que correspondem ao ozono de fundo suburbano.

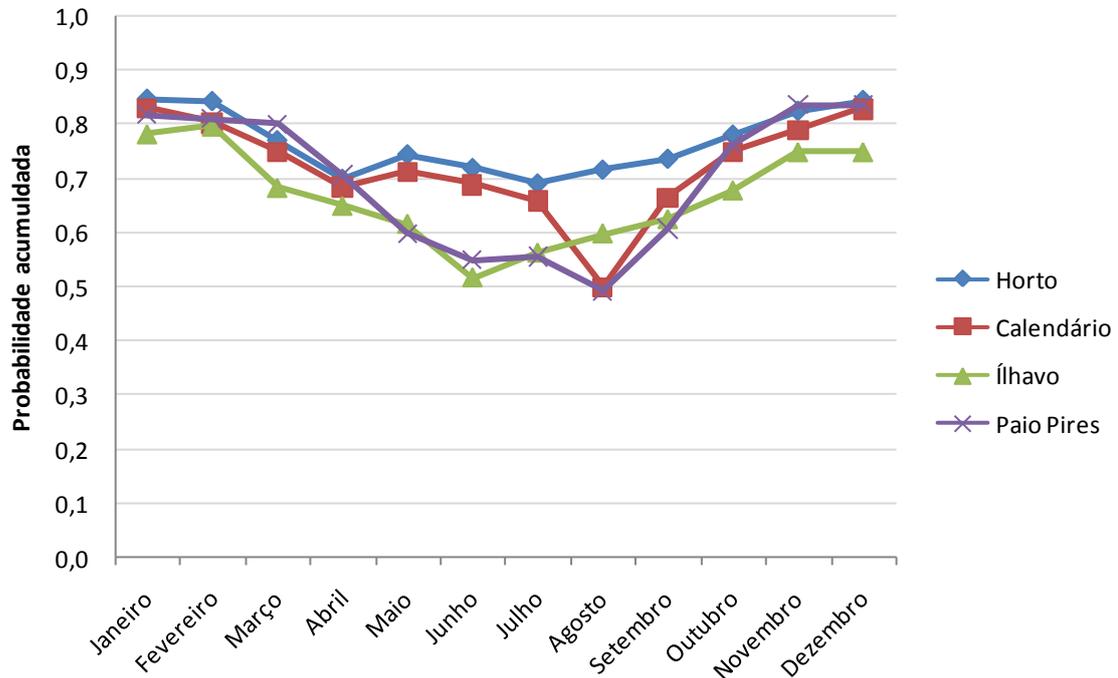


Figura 33: Percentis correspondentes às concentrações de O₃ de fundo, em ambiente suburbano, para cada mês.

4.2.3 Ozono de fundo em ambiente urbano

No ambiente urbano as concentrações de NO₂ são superiores, havendo uma diferença acentuada entre as concentrações de Inverno e de Verão (Figura 34). Em termos de P25, a estação de Mem-Martins regista os menores valores ao longo do ano, sempre inferiores a 11,16 µg.m⁻³ de NO₂, com o mínimo de 3,83 µg.m⁻³ de NO₂ em Julho. No lado oposto, estão Alfragide/Amadora e Olivais, com as concentrações de NO₂ mais elevadas para o P25. Em Alfragide/Amadora o máximo regista-se em Janeiro com 33,94 µg.m⁻³ de NO₂ e o valor mínimo observa-se em Agosto (11,00 µg.m⁻³ de NO₂). Das doze estações urbanas estudadas, sete registam os valores mínimos em Julho, três em Agosto e, duas estações têm o P25 de NO₂ menor em Junho (Figura 34).

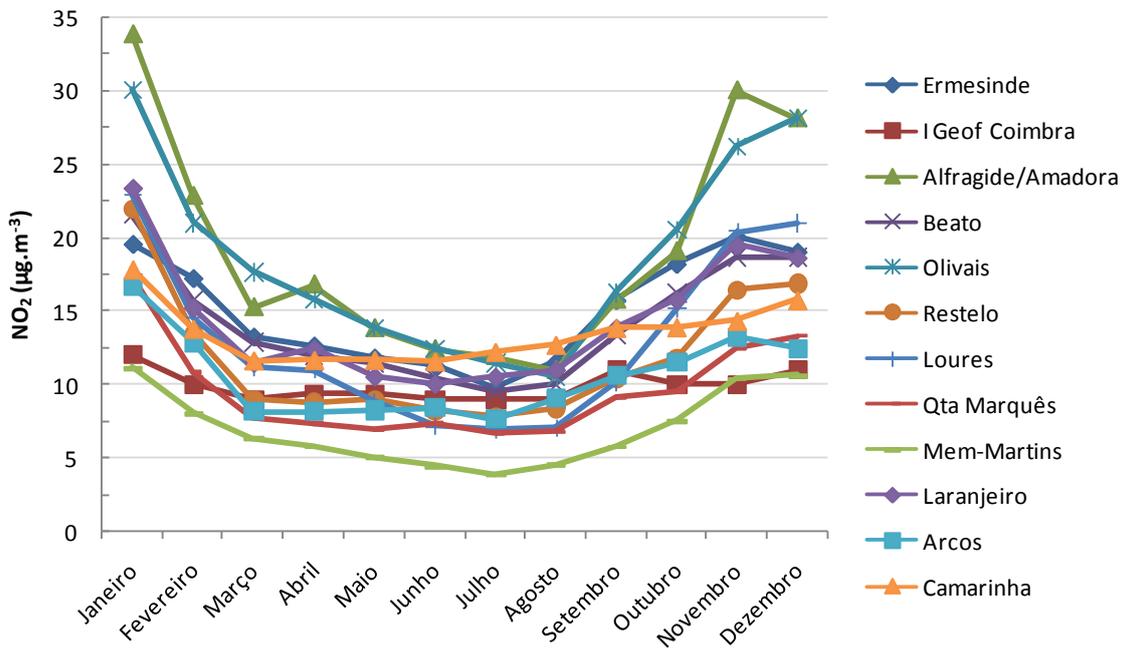


Figura 34: Evolução mensal da concentração de NO₂, correspondente ao percentil 25, em ambiente urbano.

Na Figura 35, estão representados os valores de ozono de fundo do ambiente urbano, discriminados por estações. Entre Janeiro e Abril verifica-se uma tendência crescente nas concentrações de ozono de fundo. Em todas as estações os valores máximos de ozono de fundo ocorrem em Abril, variando entre 77,0 µg.m⁻³ (em Instituto Geofísico de Coimbra) e 94,9 µg.m⁻³ (em Mem-Martins). Nos meses de Verão a concentração de fundo de ozono estabiliza, em termos médios, nos 60,0 µg.m⁻³ de O₃, seguindo depois a tendência decrescente até ao Inverno (Janeiro), atingido a concentração mais baixa em Ermesinde e Instituto Geofísico de Coimbra (ambas 45,0 µg.m⁻³ de O₃). No mês de Janeiro, a concentração de ozono de fundo não desce além 66,6 µg.m⁻³ em Mem-Martins.

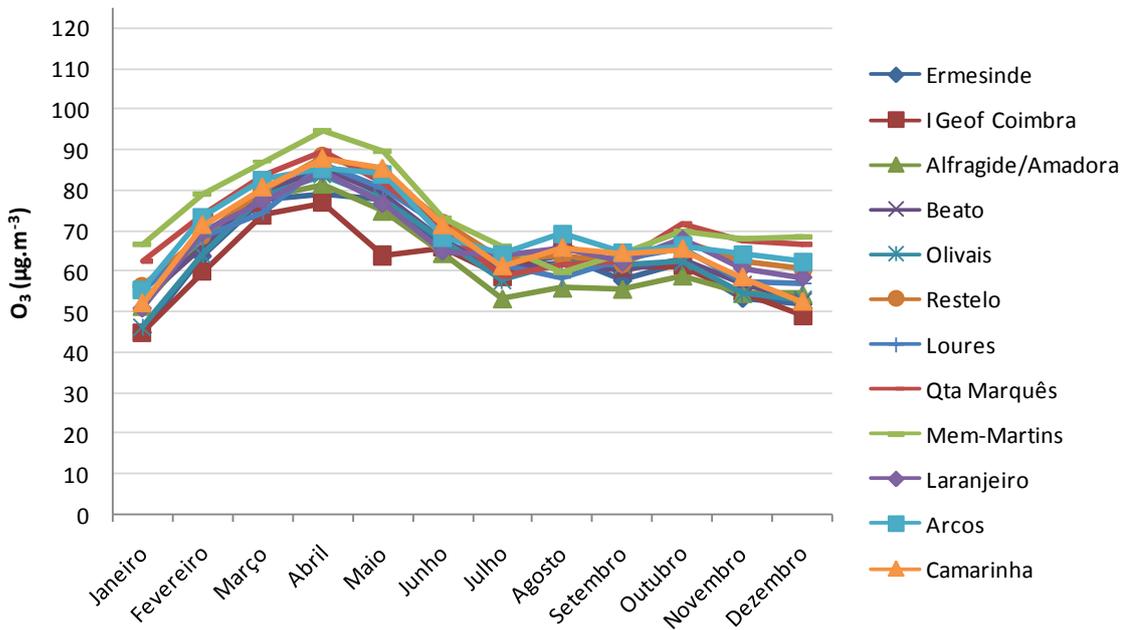


Figura 35: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo, em ambiente urbano.

Confrontando as concentrações de ozono de fundo na série de dados que serviram de amostragem (de 2005 a 2008), observa-se que, nos meses de Dezembro e Janeiro, estas correspondem à quase totalidade dos dados (deixando de fora, em alguns casos, até 20% das medições, Figura 36). Em Alfragide/Amadora e Restelo os valores de ozono de fundo chegam ao percentil 87, no entanto, em Instituto Geofísico de Coimbra, o máximo verifica-se em Novembro, não excedendo o percentil 80. Em Agosto verifica-se o valor mais baixo do percentil equivalente ao ozono de fundo, variando muito de estação para estação (37 pp). Neste mês, a probabilidade cumulativa menor diz respeito a Mem-Martins (30%) e, a maior, a Ermesinde (67%). O Percentil mais baixo de Ermesinde verifica-se em Junho, sendo de 65% (Figura 36, Tabela A 4 do anexo VI). Ao longo do ano, a estação de monitorização da qualidade do ar de Mem-Martins regista as maiores diferenças de percentis entre Dezembro/Janeiro e Agosto. Em Ermesinde essa diferença é de 16 pp, entre Dezembro e Junho.

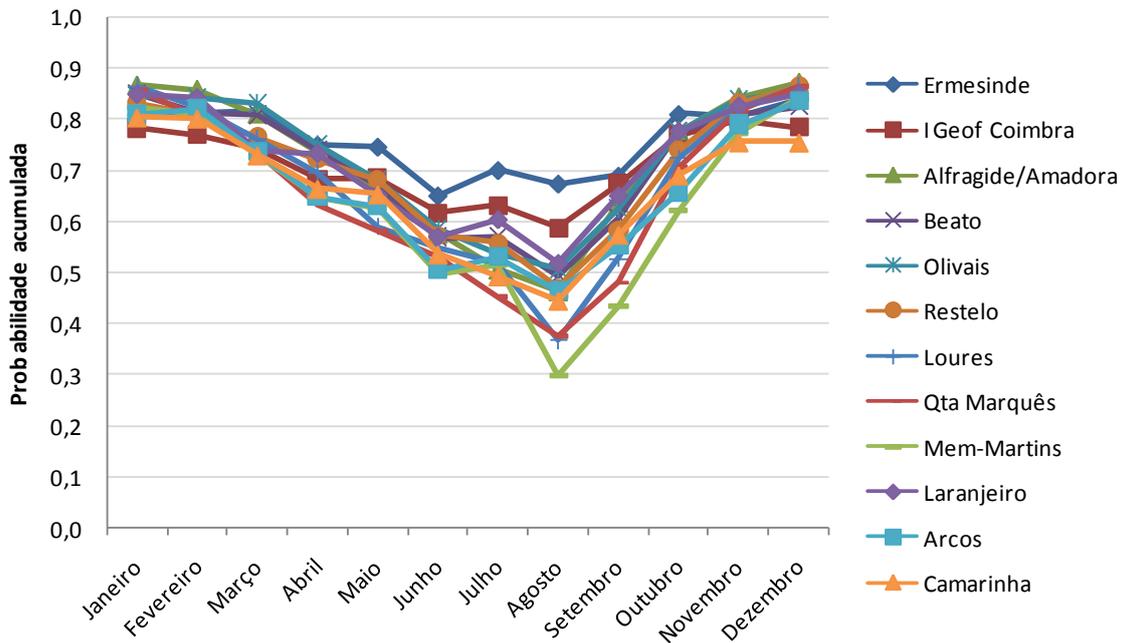


Figura 36: Percentis correspondentes às concentrações de O₃ de fundo, em ambiente urbano, para cada mês.

4.2.4 Ozono de fundo nos diferentes ambientes

Neste sub-capítulo procura-se estimar, de uma forma agregada, as concentrações de ozono de fundo, características dos diversos ambientes (ambiente rural, ambiente suburbano e ambiente urbano). A forma de cálculo das concentrações de ozono de fundo baseia-se na mesma metodologia adoptada até agora, no entanto, os dados das diferentes estações foram agrupados por ambiente e por mês, preservando-se a relação entre as concentrações de O₃ e NO₂, de cada estação. Devido às características especiais da estação de Lamas de Olo, com concentrações de ozono extremamente elevadas e sem enquadramento adequado em qualquer dos ambientes estudados, esta foi excluída do cálculo do ozono de fundo do ambiente rural.

Pode-se observar na Figura 37, relativamente ao primeiro quartil de NO₂ que, as concentrações, e variação das mesmas ao longo do ano, são directamente proporcionais ao grau de urbanização. O P25 das concentrações de NO₂ do ambiente rural é quase constante, situando-se geralmente nos 4 µg.m⁻³. Com uma amplitude de 6,85 µg.m⁻³ no ambiente suburbano, o P25 de NO₂ em Janeiro é de 11,15 µg.m⁻³ e, em Julho é de 4,30 µg.m⁻³. Finalmente, no ambiente urbano observa-se, em Janeiro um P25 das concentrações de NO₂ máximo de 19,05 µg.m⁻³ e, em Julho, o valor mínimo de 8,15 µg.m⁻³, com uma amplitude de 10,90 µg.m⁻³ de NO₂.

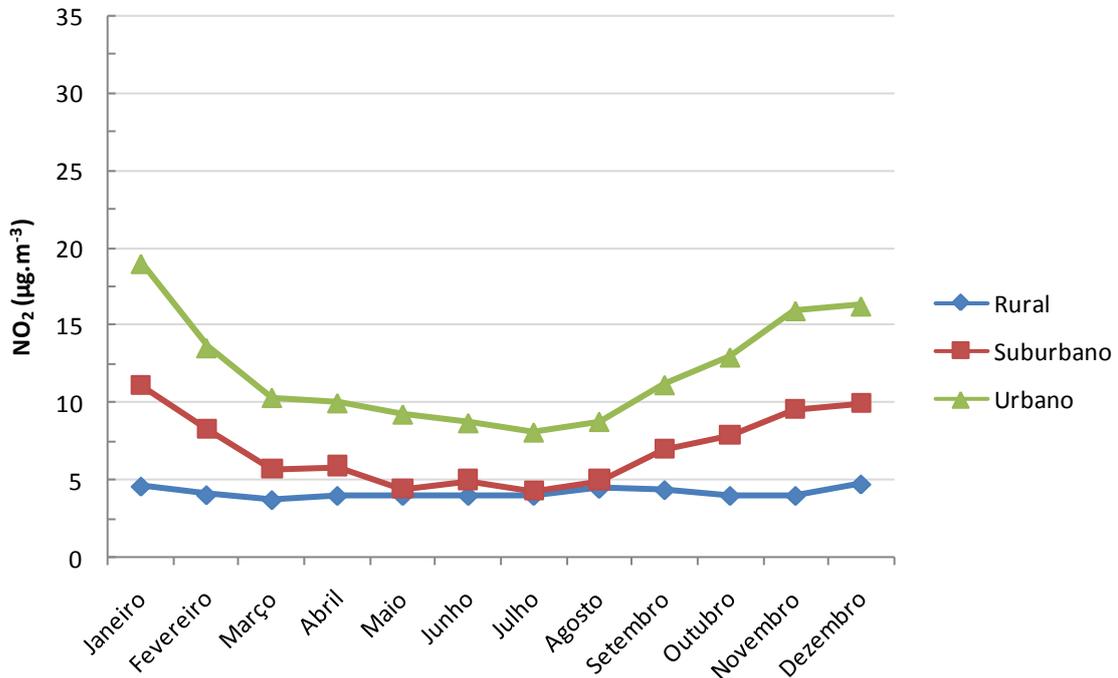


Figura 37: Evolução mensal da concentração de NO₂, correspondente ao percentil 25, nos diferentes ambientes.

Uma vez determinadas as concentrações de ozono de fundo, pode-se verificar que o seu comportamento é semelhante nos diversos ambientes (Figura 38). O pico máximo verifica-se em Abril-Maio e os valores mínimos ocorrem em Janeiro. De Janeiro até Abril existe um aumento acentuado. Depois de Maio, a redução é significativa nos primeiros meses mas, depois, desde Agosto até Janeiro do ano seguinte, o declive é menor. No ambiente rural existe um aumento das concentrações de ozono de fundo em Agosto (para os 74 µg.m⁻³ de O₃) e as concentrações apresentadas durante o ano são superiores, relativamente aos outros ambientes, excepto em Abril e Novembro, que são ligeiramente ultrapassadas pelas concentrações de ozono de fundo do ambiente urbano. As concentrações de ozono de fundo no ambiente suburbano são as mais baixas e variam entre 50,3 µg.m⁻³ (em Janeiro) e 75,0 µg.m⁻³ (em Abril/Maio). Em Julho as concentrações de ozono de fundo no ambiente suburbano e urbano são semelhantes.

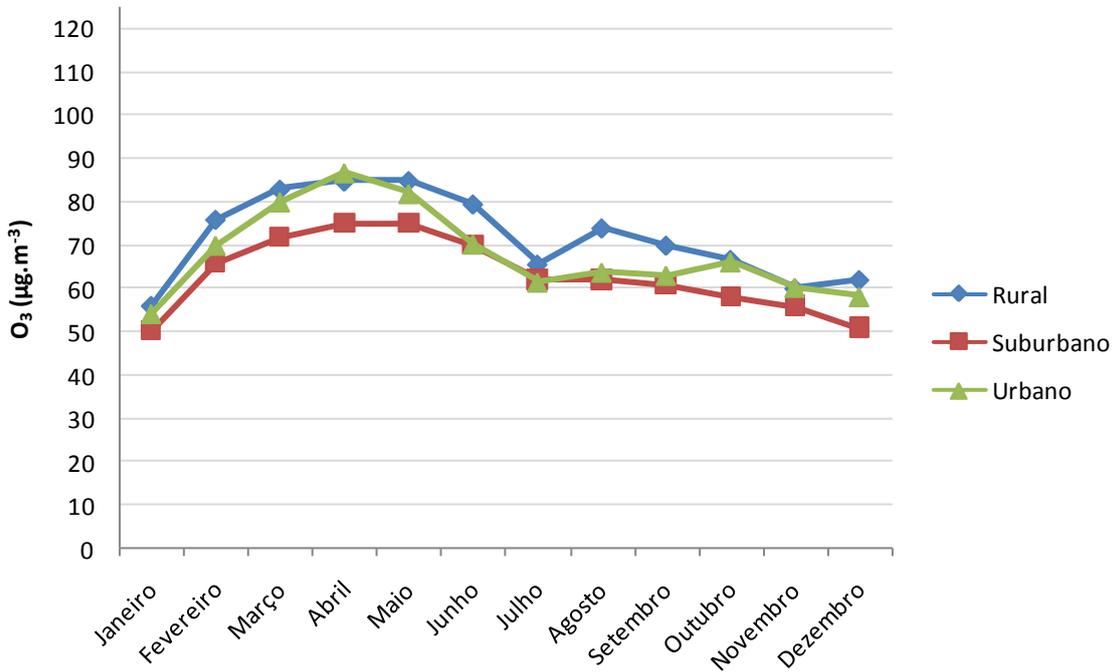


Figura 38: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo nos diferentes ambientes.

Às concentrações de O₃ de fundo corresponde a distribuição das probabilidades cumulativas apresentada na Figura 39. Verifica-se alguma variabilidade nas probabilidades cumulativas do ambiente rural, evidenciando-se dois picos em Fevereiro e Maio, com 75% e 63%, respectivamente. Embora não tão pronunciados, estes picos também se observam no ambiente suburbano. No ambiente urbano não se verifica o pico da Primavera. O percentil máximo de ozono de fundo do ambiente urbano ocorre em Dezembro, com uma probabilidade de 84% de as concentrações terem valores inferiores a 58,1 µg.m⁻³. Em Agosto, mês em que a distribuição das probabilidades cumulativas é menor, 49% das medições horárias têm concentrações inferiores ao ozono de fundo (63,8 µg.m⁻³).

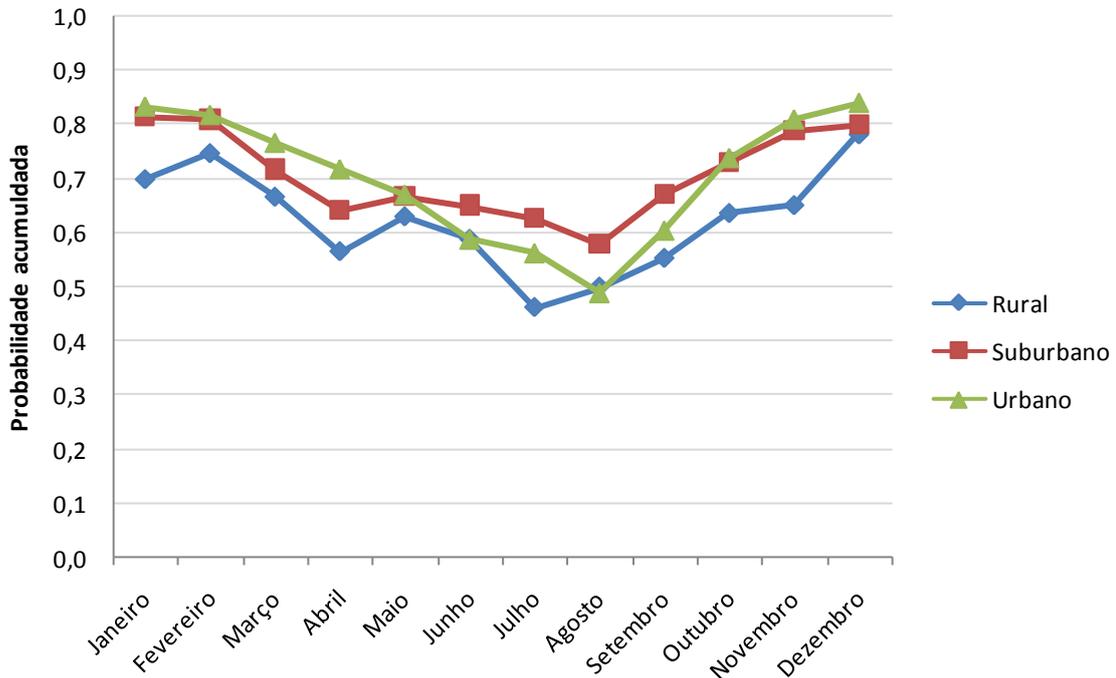


Figura 39: Percentis correspondentes às concentrações de O₃ de fundo, em ambiente rural, suburbano e urbano, para cada mês.

Ozono de fundo nos diferentes ambientes - período diurno

As concentrações de ozono de fundo, determinadas até aqui, resultam de uma análise de 24h, abrangendo quer o período diurno, quer o período nocturno. As concentrações de ozono podem ser mais elevadas, uma vez que no período nocturno o consumo do O₃ pelo NO pode desempenhar um papel mais relevante, relativamente às reacções de produção do período diurno (Lin *et al.*, 2000). Recorrendo à mesma metodologia, estimou-se o ozono de fundo, para os diferentes ambientes, considerando apenas os dados compreendidos entre as 08:00 LST e as 20:00 LST.

Na Figura 40 observam-se as concentrações de NO₂ do período diurno, correspondentes ao P25. As maiores concentrações verificam-se no ambiente urbano e as menores observam-se no ambiente rural, que se mantêm quase constantes ao longo do ano. Nos meses de Maio, Junho, Julho e Agosto, o P25 das concentrações de NO₂ são similares no ambiente rural e suburbano. Comparando a Figura 37 com a Figura 40 não se observam diferenças significativas, sendo de realçar as concentrações ligeiramente mais elevadas no ambiente urbano, nos meses mais frios e

com menor radiação solar (Janeiro, Fevereiro, Novembro e Dezembro), considerando apenas o período diurno (anexo VI, Tabela A 5 e Tabela A 6).

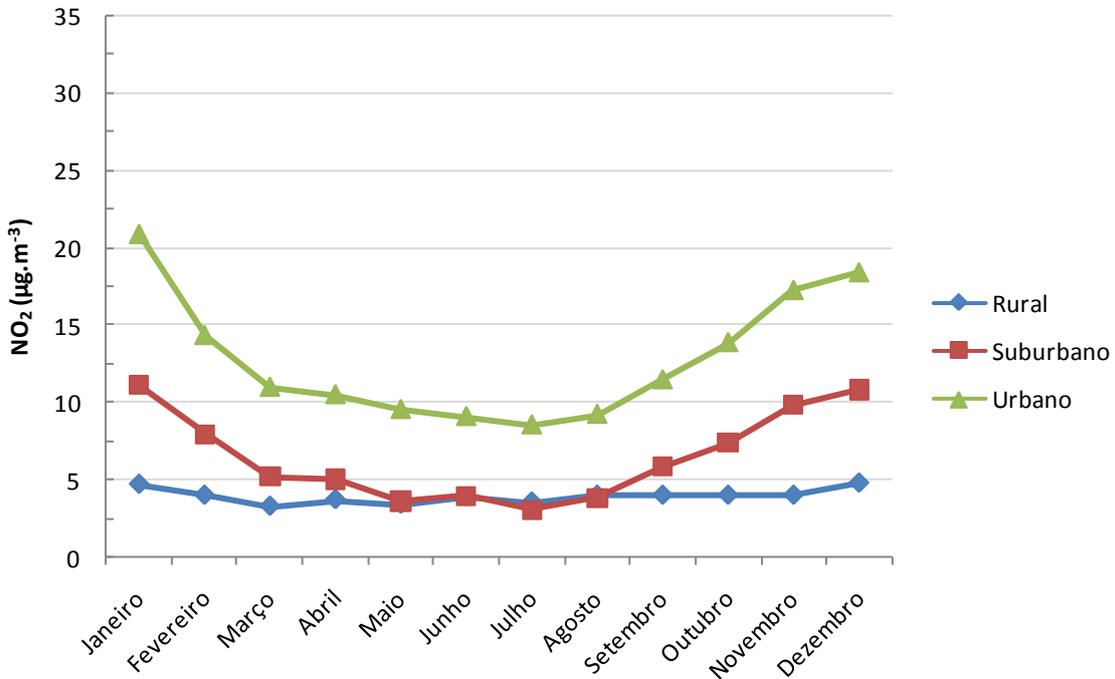


Figura 40: Evolução mensal da concentração de NO₂, correspondente ao percentil 25, para o período diurno, nos diferentes ambientes.

As concentrações de ozono de fundo, estimadas para o período diurno, estão representadas na Figura 41. Nesta figura são visíveis os picos de concentrações de ozono de fundo na Primavera. No ambiente rural observa-se o aumento mais acentuado nas concentrações de ozono de fundo em Agosto. Relativamente à análise das 24h, no período compreendido entre as 08:00 LST e as 20:00 LST observa-se um aumento de cerca de 4-5 µg.m⁻³. As maiores diferenças registam-se no mês de Agosto, com aumentos de 9,34 µg.m⁻³ no ambiente rural, 7,00 µg.m⁻³ no ambiente suburbano e 6,67 µg.m⁻³ no ambiente urbano (anexo VI, Tabela A 5 e Tabela A 6). No mês de Julho as concentrações igualam-se nos três ambientes (cerca de 67 µg.m⁻³).

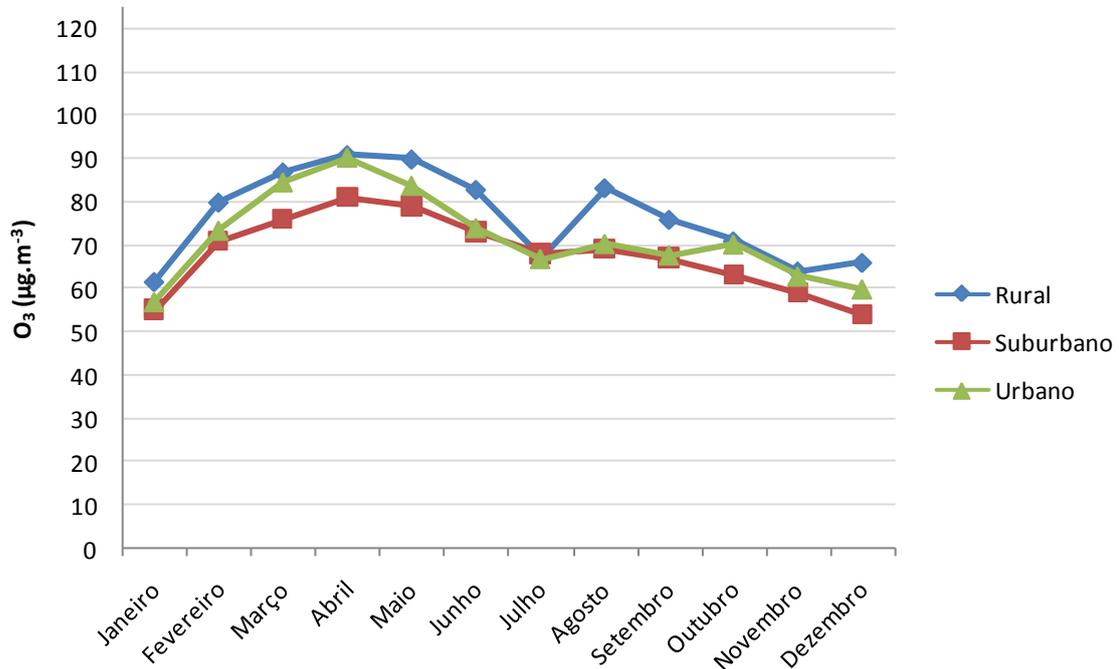


Figura 41: Evolução mensal das concentrações de ozono de fundo nos diferentes ambientes, para o período diurno.

Na Figura 42 está representada a evolução mensal dos percentis equivalentes às concentrações de ozono de fundo, para o período diurno. A maior variação observa-se no ambiente rural, com uma variação de 50 pp entre o percentil máximo e mínimo (79 % em Dezembro e 29 % em Julho, respectivamente). Entre os meses de Maio e Setembro os percentis equivalentes ao ozono de fundo são semelhantes entre o ambiente suburbano e urbano. No ambiente rural os percentis são sempre inferiores aos restantes ambientes. Comparando com a análise das 24h, verifica-se que existe uma redução nos percentis, mais evidente nos meses de Verão.

Em síntese, no ambiente rural (considerando o período de 24h) as concentrações de ozono de fundo variam ao longo do ano entre 56 e 85 $\mu\text{g.m}^{-3}$, no ambiente suburbano entre 50-75 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e, no ambiente urbano, entre 54-87 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Considerando apenas o período diurno (08:00-20:00 LST), as concentrações de ozono de fundo aumentam, variando entre 61,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (em Janeiro) e 91,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (em Abril), no ambiente rural. No ambiente suburbano variam entre 54,0 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (em Dezembro) e 80,9 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (em Abril) e, no ambiente urbano, oscilam entre 57,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (em Janeiro) e 90,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (em Abril). Verifica-se que as concentrações de ozono de fundo são mais elevadas no ambiente rural e urbano, sendo o valor máximo (cerca de 90 $\mu\text{g.m}^{-3}$, referente ao período diurno) similar à concentração de ozono de fundo determinado por Lin *et al.* (2000). O valor mínimo (cerca de 60 $\mu\text{g.m}^{-3}$) é inferior à concentração mínima determinada por este autor no Outono mas, ainda assim, vai de encontro às estimativas de outros autores (Tabela 6), tal como acontece com o ambiente suburbano.

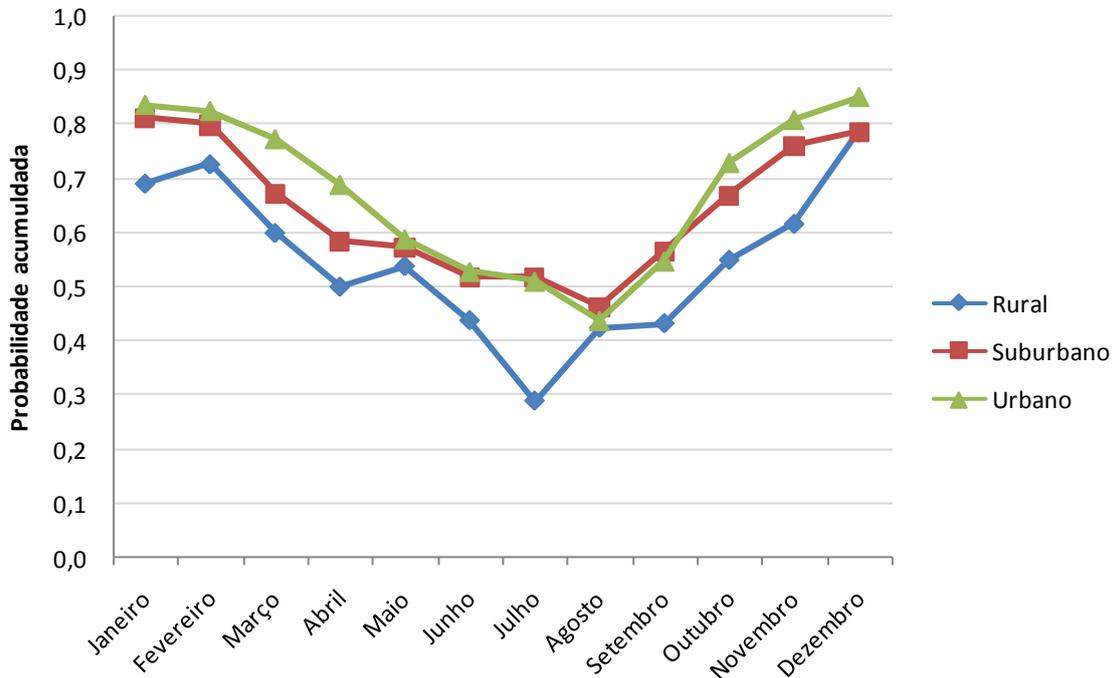


Figura 42: Percentis correspondentes às concentrações de O₃ de fundo, em ambiente rural, suburbano e urbano, para o período diurno de cada mês.

4.3 Distribuição espacial das concentrações de ozono de fundo

Depois de determinadas as concentrações mensais de ozono de fundo, procura-se avaliar as suas distribuições ao longo da superfície territorial do espaço continental português. Os dados obtidos de ozono de fundo foram agrupados de acordo com as estações do ano. Assim, na Figura 43 estão representadas as concentrações médias para cada trimestre, onde se pode observar maiores concentrações de fundo no interior norte do país. Estes resultados vêm de encontro com as conclusões de Altshuller e Lefohn (1996) que refere menores concentrações de ozono de fundo nas zonas costeiras, normalmente mais urbanizadas. Devido à ausência de estações de monitorização da qualidade do ar, ou quando existem, à baixa eficiência destas, a região Sul do país não se encontra caracterizada. Os dados que serviram de base à Figura 43 encontram-se tabelados em anexo (anexo VII).

No Inverno (DJF – Dezembro, Janeiro Fevereiro) as maiores concentrações de ozono de fundo observam-se em Lamas de Olo (interior Norte de Portugal) com 85,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Por ordem decrescente, segue-se a região de Lisboa e a região centro litoral e interior, estendendo-se, depois, por todo o litoral até à região do Porto. As menores concentrações registam-se na estação do Instituto Geofísico de Coimbra (51,33 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) na região Centro Litoral.

Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal

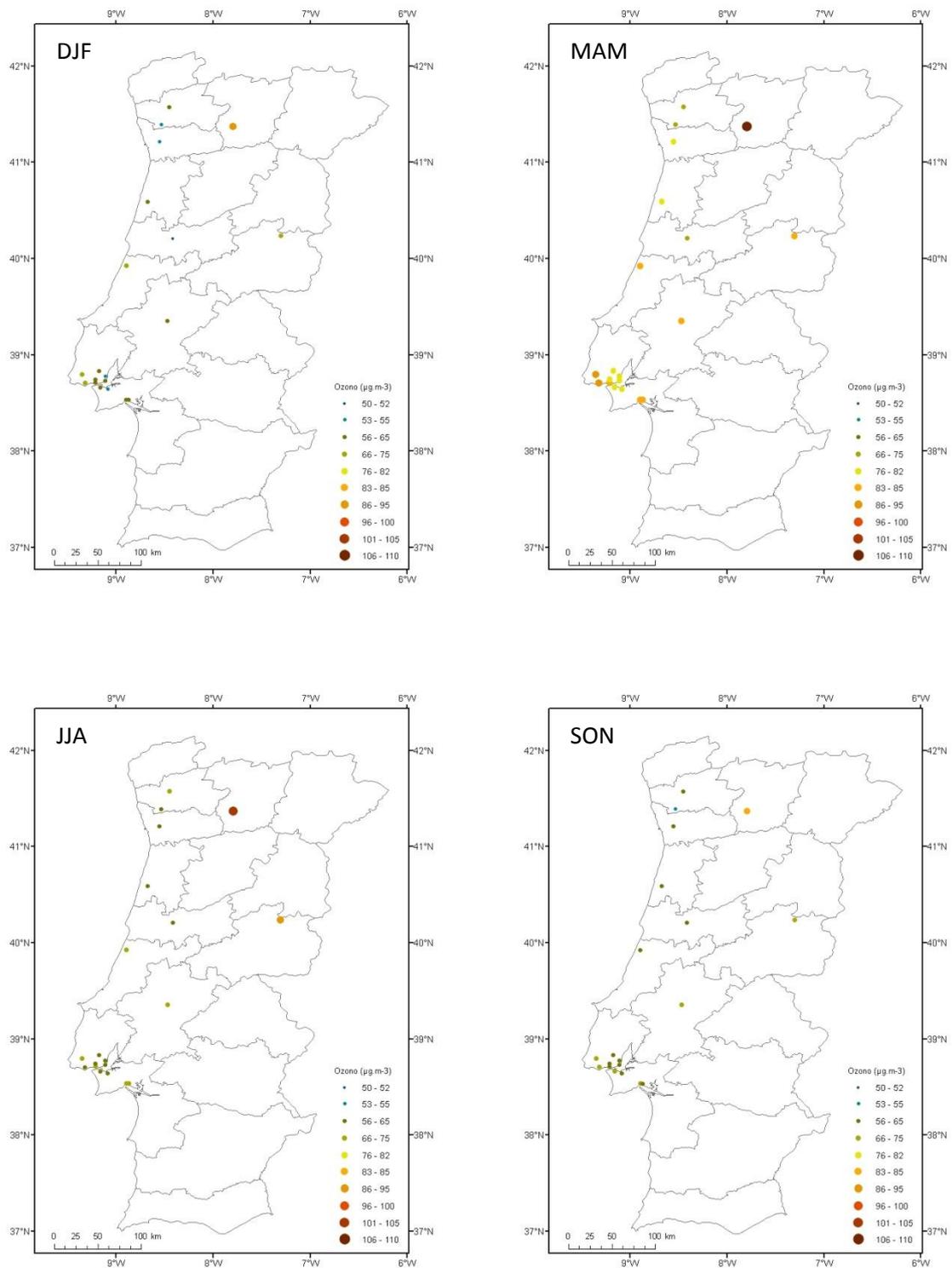


Figura 43: Distribuição espacial das concentrações de O_3 de fundo para cada estação do ano (DJF – Dezembro, Janeiro, Fevereiro; MAM – Março, Abril, Maio; JJA – Junho, Julho, Agosto; SON – Setembro, Outubro, Novembro) nas estações de monitorização da qualidade do ar, para o período 2005-2008.

Com a chegada da Primavera (MAM – Março, Abril e Maio), regista-se um aumento em todas as estações das concentrações de ozono de fundo em cerca de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Em termos médios, nesta estação do ano, as concentrações de O_3 de fundo mais elevadas verificam-se no interior Norte ($105,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e, as mais baixas, também se observam no Norte (mais precisamente no litoral), na região suburbana de Braga e Vila Nova de Famalicão. Com valores idênticos, o Instituto Geofísico de Coimbra continua a revelar as concentrações de fundo mais baixas do país ($71,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). A região centro (interior e litoral), bem como a região da grande Lisboa demonstram concentrações acima da média.

No Verão (JJA - Junho, Julho e Agosto) observa-se uma redução generalizada nas concentrações de ozono de fundo, excepto no Fundão, cuja tendência crescente se mantém. A região interior (Norte e centro) apresenta os maiores níveis de ozono de fundo ($104,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em Lamas de Olo e $88,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ no Fundão). As menores concentrações observam-se na região de Vila Nova de Famalicão, Ílhavo, Coimbra e Lisboa ($57,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em Alfragide/Amadora).

As concentrações médias de ozono dos meses de Setembro, Outubro e Novembro (SON) revelam uma distribuição idêntica, isto é, maiores concentrações no interior do país (especialmente no Norte com $84,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em Lamas de Olo), seguindo-se a região de Lisboa e, finalmente, com as concentrações mais baixas no litoral Norte (em Braga, Vila Nova de Famalicão e Valongo), em Coimbra e alguns pontos da cidade de Lisboa (Alfragide/Amadora e Olivais). O valor mais baixo verifica-se no Norte, em Calendário, com $52,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Na transição do Outono para o Inverno as concentrações de ozono de fundo tendem a diminuir, no entanto, algumas estações invertem a tendência, com ligeiros aumentos, ou mantendo os mesmos níveis. O maior aumento das concentrações de ozono de fundo verifica-se na estação da Ervedeira, na região centro litoral.

Esta análise permitiu verificar a significativa assimetria espacial e sazonal das concentrações de ozono de fundo em Portugal.

5 Considerações finais

O principal objectivo deste estudo é a caracterização das concentrações de ozono em Portugal continental através da sua estimativa para cada mês do ano e para cada tipo de ambiente (rural, suburbano e urbano), tendo por base a informação disponibilizada pela rede nacional de estações de monitorização da qualidade do ar, para o período 2005-2008. As estações de monitorização da qualidade do ar fazem medições em contínuo de diversos poluentes. Estes dados são agrupados em médias horárias, disponíveis *on-line* na base de dados da qualidade do ar QualAr.

Atendendo aos objectivos do trabalho, o estudo centra-se inicialmente em todas as estações com influência de fundo. Estas representam mais de metade da rede nacional e, aparentemente, estão distribuídas por todo o território continental, apesar de haver uma certa concentração nas regiões do Porto e Lisboa. Note-se que as estações de fundo (assim como as estações de tráfego e industriais) dividem-se por ambientes, podendo ser rurais, suburbanas e urbanas. As estações de fundo são essencialmente urbanas (54%), no entanto, nem todas as estações possuem a eficiência necessária (no mínimo 75%, de acordo com o DL n.º 320/2003, de 20 de Dezembro) para se ter em consideração as medições de ozono e de dióxido de azoto. O estudo destes dois compostos deve-se ao facto de o NO₂ estar directamente relacionado com as concentrações de O₃ e, de este vir a ser necessário para as estimativas das concentrações de ozono de fundo. Assim, a selecção das estações de medição da qualidade do ar teve em consideração as eficiências simultâneas de monitorização destes dois gases. Das 37 estações de fundo, apenas foi possível trabalhar com os dados de 20 (quatro estações rurais, quatro estações suburbanas e doze estações urbanas) no período entre 2005 e 2008, garantindo-se uma eficiência de 80%. Desta forma, não foi possível cumprir na totalidade a pretensão de caracterizar as concentrações de ozono de fundo em todo o país, uma vez que as estações de fundo da região Sul não reúnem os requisitos de eficiência de aquisição necessários. Na região litoral norte existe a maior parte das estações e teria sido vantajoso a presença de mais pontos de amostragem no interior do país, principalmente em ambientes rurais, mas não só. Seria interessante poder avaliar a influência do oceano, e das brisas marítimas, nas concentrações de ozono em Portugal. Sem estações de fundo urbano e suburbano na região interior do país não existe forma directa de comparar estas condicionantes. Uma vez que as concentrações de ozono dependem da altitude, realizou-se uma breve análise hipsométrica das estações de monitorização da qualidade do ar seleccionadas, concluindo-se que 45% situam-se a cotas inferiores a 50 m. Lamas de Olo destaca-se das restantes estações situando-se a uma altitude de 1086 m.

Verificou-se que Lamas de Olo, em Vila Real, está sob influência de massas de ar muito peculiares, muito distintas das restantes estações, que levou à sua exclusão na estimativa do ozono de fundo em ambiente rural. Presume-se que o ozono detectado nesta estação não é gerado *in situ*, existindo aqui uma forte influência externa. Nesta estação a mediana da concentração de ozono não sofre muita variação com a alteração da radiação ao longo do dia, mantendo-se sempre

muito elevada com um comportamento típico de uma estação de altitude, citado em bibliografia diversa. Ao longo da série temporal (de 2005 a 2008) verificou-se uma redução dos picos de concentração de ozono (fenómeno também observado principalmente nas restantes estações rurais) ao longo dos anos. Esta diminuição pode dever-se às condições meteorológicas, pois o ano de 2005 foi extremamente quente (com duas ondas de calor e o Verão mais quente dos últimos 75 anos) e o ano de 2008 foi afectado por baixas temperaturas e episódios de precipitação (algumas vezes sob a forma de neve). Afirmar que a redução dos picos observada ao longo do quadriénio se deva à eficácia das políticas de redução de precursores de ozono (nomeadamente da Directiva-Quadro 96/62/CE, de 27 de Setembro) pode ser prematuro, mas não deixa de ser também equacionado. Nos ambientes rurais observam-se menores concentrações de NO_2 no que nas áreas urbanas, ao contrário do que acontece com as concentrações de O_3 .

A estação rural da Ervedeira apresenta um comportamento semelhante à estação suburbana de Ílhavo, com variações mensais idênticas, tanto para as medianas das concentrações de O_3 como para as medianas das concentrações de NO_2 . A ocorrência de picos isolados de concentrações de NO_2 em diversas estações rurais no período estival pode estar relacionada com incêndios florestais. No que diz respeito ao NO_2 , Ervedeira diferencia-se das restantes estações rurais, cujas concentrações quase não variam ao longo do ano. Presume-se que possa haver aqui influência do ciclo das brisas marítimas, pois durante a noite as concentrações de NO_2 não sofrem uma redução, como consequência de fenómenos de dispersão e deposição seca. Este efeito também é observável na estação de Ílhavo.

O aumento acentuado das concentrações de ozono na Primavera verifica-se em muitas estações em todos os ambientes. Este assunto, referido por diversos autores, gera alguma controvérsia e ainda não está completamente esclarecido. O incremento das reacções fotoquímicas, o transporte intercontinental por advecção e o ozono estratosférico têm aqui especial relevância. As concentrações máximas de O_3 registam-se no Verão ultrapassando frequentemente, nas várias estações analisadas, os limiares de informação, entre Junho, Julho, Agosto e Setembro. Ao longo do dia, o limiar de informação é excedido no período da tarde. Em algumas estações (Lamas de Olo, Chamusca, Mem-Martins, Arcos e Camarinha) o limiar de informação é excedido durante o período nocturno entre as 00:00 LST e as 01:00 LST, no mês de Agosto.

Apesar dos estudos já realizados noutros países para explicar os picos de O_3 na Primavera, julga-se importante dar continuidade à análise deste fenómeno, que caracteriza as variações de ozono em Portugal.

Os níveis de ozono de fundo foram estimados pela análise da distribuição das probabilidades cumulativas, correlacionando as concentrações de ozono de fundo com as baixas concentrações de dióxido de azoto, inferiores ou iguais ao P25.

As concentrações de ozono de fundo foram determinadas mensalmente para cada estação de monitorização, resultando da mediana das concentrações de O_3 medidas quando as concentrações de NO_2 são inferiores ou iguais ao P25. Em ambiente rural a concentração de ozono de fundo mais baixa verifica-se no Fundão ($58,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, em Janeiro). As concentrações mais elevadas registam-se em Junho, na estação de Lamas de Olo ($120,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). No Fundão a

concentração máxima de ozono de fundo ocorre em Agosto ($90,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, valor semelhante a Lamas de Olo neste mês). Nas estações do ambiente suburbano as concentrações de ozono de fundo variam entre $44,5 \mu\text{g.m}^{-3}$, em Paio Pires (no mês de Janeiro) e, $86,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ em Ílhavo (no mês de Abril). De igual modo, as concentrações de ozono de fundo no ambiente urbano oscilam entre os $45,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ (calculado para as estações de Ermesinde e Instituto Geofísico de Coimbra, no mês de Janeiro) e os $94,91 \mu\text{g.m}^{-3}$ (em Mem-Martins, no mês de Abril).

Tendo em vista a caracterização genérica dos três ambientes (rural, suburbano e urbano), as concentrações de todas as estações, correspondentes a cada ambiente, foram agrupadas. Depois de agregada a informação, aplicou-se o mesmo procedimento para a determinação das concentrações de ozono de fundo. Assim, no ambiente rural as concentrações de ozono de fundo variam ao longo do ano entre 56 e $85 \mu\text{g.m}^{-3}$, no ambiente suburbano entre 50 - $75 \mu\text{g.m}^{-3}$ e, no ambiente urbano, o ozono de fundo varia ao longo do ano entre 54 - $87 \mu\text{g.m}^{-3}$. Nos diferentes ambientes realizou-se a análise mensal das concentrações de ozono de fundo durante o período diurno (08:00 – 20:00 LST), tendo-se observado um aumento geral de cerca de 4 - $5 \mu\text{g.m}^{-3}$. Devido às reacções fotoquímicas, as maiores diferenças registam-se em Agosto onde as concentrações de ozono de fundo, do período diurno, podem ser $9,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ mais elevadas (no ambiente rural) relativamente ao período de 24 h. As concentrações mais elevadas na Primavera do que no Verão mantêm-se na análise das concentrações de O_3 de fundo nos diferentes ambientes.

Espacialmente, a concentração de ozono de fundo mais elevada é detectada em Lamas de Olo, independentemente do mês. No Verão as maiores concentrações verificam-se na região interior Norte e centro e as menores no litoral Norte, Ílhavo, Coimbra e Lisboa. O litoral Norte e a região de Coimbra apresentam as concentrações de ozono de fundo mais baixas do país. Na região metropolitana de Lisboa as concentrações de ozono não são lineares. Existem simultaneamente na mesma estação do ano, pontos da cidade com concentrações elevadas (por exemplo Mem-Martins, no Inverno e Primavera) e, outros pontos, com baixas concentrações (Alfragide/Amadora). No Inverno são observadas as menores concentrações de ozono de fundo.

Espera-se que a informação disponibilizada neste trabalho (com variações sazonais e espaciais) seja integrada nos modelos de previsão da qualidade do ar, na avaliação do impacto das alterações climáticas e na definição de estratégias no âmbito da gestão da qualidade do ar.

Finalmente, sendo este tema pouco estudado em Portugal, recomenda-se o estudo do ozono de fundo com recurso a outras metodologias, nomeadamente a análise espectral (por forma a avaliar a influência dos diferentes padrões meteorológicos nas concentrações), como complemento ao trabalho agora apresentado. Torna-se necessário a introdução destes valores de ozono de fundo em modelos de previsão da qualidade do ar. Logo que seja possível, dependendo da evolução da eficiência das estações de monitorização da qualidade do ar, deverão realizar-se estimativas de ozono de fundo para a região Sul do país.

6 Referências Bibliográficas

Agência Portuguesa do Ambiente – APA (2008). *Avaliação dos níveis de ozono no ar ambiente em Portugal – Verão 2006*. Agência Portuguesa do Ambiente. Amadora

Agência Portuguesa do Ambiente – APA (2009). *QualAr – Base de dados on-line sobre qualidade do ar*. Disponível on-line em <http://www.qualar.org/>. Consulta efectuada em 25/05/2009

ALTSHULLER, A. P., LEFOHN, A. S. (1996). *Background ozone in the planetary boundary layer over United States*. Journal of the Air & Waste Management Association, 46, pp. 134-141

ATLAS, E. L., RIDLEY, B. A. e CANTRELL, C. A. (2003). *The Tropospheric Ozone Production about the Spring Equinox (TOPSE) Experiment: Introduction*. Journal of Geophysical Research. Vol 108 (D4). doi: 10.1029/2002JD003172

BORREGO, C., MIRANDA, A. I., SOUSA, S (2008). *Avaliação da qualidade do ar na região Norte – 2006*. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro – DAO/UA

BURROUGHS, W. J., CROWDER, B, ROBERTSON, T., VALLIER-TALBOT, E. e WHITAKER, R. (2006). *Weather Watching*. Fog City Press. San Francisco, CA. ISBN: 1-877019-57-7

CAPE, J. N. (2008). *Surface ozone concentrations and ecosystem health: past trends and a guide to future projections*. Science of the Total Environment, 400. 257-269. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.025

CARVALHO, A. V. (2002). *Alterações climáticas e risco meteorológico de incêndio florestal*. Dissertação de Mestrado em Gestão e Políticas de Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento – Universidade de Aveiro, Aveiro, pp. 116

CASTELL, N, MANTILLA, E., MILLAN, M. M (2007). *Analysis of tropospheric ozone concentration on a western mediterranean site: Castellon (Spain)*. Springer Science, doi: 10.1007/s10661-007-9723-1

CHANG, R. (1994). *Química*. 5ª Edição. McGraw-Hill. Portugal. ISBN: 0-07-0110003-4

COM(2001)31 – Comissão Comunicação (2001). *Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the Sixth Environment Action Programme of the European Community, "Environment 2010: Our future, Our choice"*. Documento final não publicado no Jornal Oficial. Disponível on-line em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52001DC0031:EN:HTML>

CUNNINGHAM, W. P., CUNNINGHAM, M. A., SAIGO, B. (2005). *Environmental Science: a global concern*. 8th Edition. McGraw-Hill International Edition. New York. ISBN: 0-07-243956-4

- DAVIS, M. L., CORNWELL, D. A. (1998). *Introduction to Environmental Engineering*, third edition, McGraw-Hill International Editions, Singapore. ISBN: 0-07-115234-2
- DE NEVERS, Noel (2000). *Air pollution control engineering*. 2nd Ed. McGraw-Hill international editions, Singapore. ISBN: 0-07-116207-0
- Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho. *Diário da República n.º 170/99 – I Série A*. Ministério do Ambiente. pp. 4599-4604
- Decreto-Lei n.º 320/2003, de 20 de Dezembro. *Diário da República n.º 293/03 - I Série A*. Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. pp. 8512-8521
- Direcção Geral dos Recursos Florestais – DGRF (2006). *Incêndios Florestais - relatório de 2005*. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa
- Direcção Geral dos Recursos Florestais – DGRF (2008). *Defesa da Floresta Contra Incêndios - relatório 2007*. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas. Lisboa
- Environmental Protection Agency - EPA, (2008). *Federal Register part II, 40 CFR Parts 50 and 58, National Ambient Air Quality Standards for Ozone; Final Rule*. Vol 73, N.º 60, March 27, Rules and Regulations. Docket ID: EPA-HQ-OAR-2005-0172. Disponível *on-line* em <http://www.regulations.gov/>
- European Environment Agency – EEA (1999). *Criteria for EUROAIRNET – The EEA Air Quality Monitoring and Information Network*. Disponível *on-line* em <http://www.eea.europa.eu/publications/TEC12>
- European Environment Agency – EEA (2009a). *Ozone pollution across Europe*. Disponível *on-line* em <http://www.eea.europa.eu/maps/ozone/welcome>, consulta efectuada em 25/05/2009
- European Environment Agency – EEA (2009b). *Air pollution by ozone across Europe during summer 2008: overview of exceedances of EC ozone threshold values for April-September 2008*. EEA Technical Report, n.º 2, Copenhagen, ISBN: 978-92-9167-987-4, doi: 10.2800/16295
- EVTYUGINA, M. G., NUNES, T., PIO, C., COSTA, C. S. (2006). *Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast*. Atmospheric Environment (Elsevier), 40, pp. 6277-6293
- EVTYUGINA, M. G., NUNES, T., ALVES, C., MARQUES, M. C. (2009). *Photochemical pollution in a rural mountainous area in the northeast of Portugal*. Atmospheric Research (Elsevier), 92, pp. 151-158
- FIORE, A. M., JACOB, D. J., BEY, I., YANTOSCA, R. M., FIELD, B. D., FUSCO, A. C. (2002a). *Background ozone over the United States in summer: origin, trend and contribution to pollution episodes*. Journal of Geophysical Research. Vol 107 (D15), doi: 10.1029/2001JD000982

- FIORE, A. M., JACOB, D. J., FIELD, B. D., STREETS, D. G., FERNANDES, S. D., JANG, C (2002b). *Linking ozone pollution and climate change: the case for controlling methane*. Geophysical Research Letters. Vol 29, doi: 10.1029/2002GL015601
- FIORE, D. J. J, LIU, H., YANTOSCA, R. M., FAIRLIE, T. D., LI, Q. (2003). *Variability in surface ozone background over United States: implications for air quality policy*. Journal of Geophysical Research. Vol 108 (D24), 487, doi: 10.1029/2003JD003855
- FUSCO, A. C., LOGAN, J. A. (2003). *Analysis of 1970 – 1995 trends in tropospheric ozone at Northern Hemisphere midlatitudes with the GEOS-CHEM model*. Journal of Geophysical Research. Vol 108(D15), 449, doi: 10.1029/2002JD002742
- HSU, J, PRATHER, M. J. (2008). *Stratospheric variability and tropospheric ozone - draft*. Documento submetido para publicação no Journal of Geophysical Research, disponível *on-line* em http://www.ess.uci.edu/~juno/HsuPrather_JGR2008.pdf
- Instituto de Meteorologia, I.P – IM (2006). *Caracterização Climática, ano 2005*. Instituto de Meteorologia. Lisboa
- Instituto de Meteorologia , I.P – IM (2009). *Boletim Climatológico Anual - ano 2008*. Instituto de Meteorologia. Lisboa
- JACOBSON, M. Z. (2002). *Atmospheric pollution: history, science and regulation*. Cambridge University Press. Cambridge (UK)
- Jornal de Notícias – JN (2007) – Edição *on-line* de 18 de Novembro http://jn.sapo.pt/paginainicial/interior.aspx?content_id=949122
- LIN, C.-Y. C., JACOB, D. J., MUNGER, J. W., FIORE, A. M. (2000). *Increasing background ozone in surface air over United States*. Geophysical Research Letters, 27, pp. 3465-3468
- LOGAN, J. A. (1989). *Ozone in rural areas of the United States*. Journal of Geophysical Research, 94, pp. 8511-8532.
- McKENDRY, I. G. (2006). *Background concentrations of PM_{2.5} and ozone in British Columbia, Canada*. Geography/Atmospheric Science, The University of British Columbia
- MONTEIRO, M. A. C. S. (2007). *Desenvolvimento de um sistema de avaliação e previsão da qualidade do ar para Portugal*. Dissertação de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento – Universidade de Aveiro, Aveiro, pp. 202
- PUN, B. K., SEIGNEUR, C. (2001). *Data analysis for a better understanding of the weekday/weekend ozone and PM differences*. Atmospheric and Environmental Research, Inc.. San Ramon (CA) http://www.arb.ca.gov/aqd/weekendeffect/final_wewd_5_1/aer_final_report.pdf
- PEAVY, H. S., ROWE, D. R., TCHOBANOGLIOUS, G. (1985). *Environmental engineering*. McGraw-Hill International Editions, Singapore. ISBN: 0-07-100231-6

SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc.. New York. ISBN: 0-471-17816-0

SILLMAN, S, LOGAN, J. A., WOFYSY, S. C. (1990). *A regional scale model for ozone in the United States with subgrid representation of urban and power plant plumes*. Journal of Geophysical Research, 95, pp. 5731-5748

TRAINER, M., PARRISH, D. D., BUHR, M. P., NORTON, R. B., FEHSENFELD, F. C., ANLAUF, K. G., BOTTENHEIM, J. W., TANG, Y. Z., WIEB, H. A., ROBERTS, J. M., TANNER, R. L., NEWMAN, L., BOWERSOX, V. C., MEAGHER, J. F., OLSZYNA, K. J., RODGERS, M. O., WANG, T., BERRESHEIM, H., DEMERJIAN, K. L., ROYCHOWDHURY, U. K. (1993). *Correlation of ozone with NO_y in photochemically aged air*. Journal of Geophysical Research, 98, pp. 2917-2925

VINGARZAN, R., TAYLOR, Bill (2003). *Trend analysis of ground level ozone in the greater Vancouver/Fraser Valley area of British Columbia*. Atmospheric Environment – Elsevier Science Ltd. 37, pp. 2159-2171. doi: 10.1016/S1352-2310(03)00158-4

WANG, Y., RIDLEY, B., FRIED, A., CANTRELL, C., DAVIS, D., CHEN, G., SNOW, J., HEIKES, B. TALBOT, R., DIBB, J., FLOCKE, F., WEINHEIMER, A., BLAKE, N., BLAKE, D., SHETTER, R., LEFER, B., ATLAS, E., COFFEY, M., WALEGA, J. e WERT, B. (2003). *Springtime photochemistry at northern mid and high latitudes*. Journal of Geophysical Research, Vol 108 (D4); doi: 10.1029/2002JD002227

World Health Organization – WHO (2004). *Health aspects of air pollution – Results from the WHO project “Systematic review of health aspects of air pollution in Europe”*. WHO, Copenhagen

WU, Shiliang, MICKLEY, L. J., JACOB, D. J., RIND, D., STREETS, D. G. (2008). *Effects of 2000-2050 changes in climate and emissions on global tropospheric ozone and the policy-relevant background surface ozone in the United States*. Journal of Geophysical Research. 113. doi: 10.1029/2007JD009639

7 Glossário

Agglomeração – zona caracterizada por um número de habitantes superior a 250.000 ou, em que a população seja igual, ou fique aquém, de tal número de habitantes, desde que não inferior a 50.000, sendo a densidade populacional superior a 500 hab.km⁻¹

Alótropo – designação das diversas formas que um elemento químico pode assumir, com propriedades químicas e físicas muito distintas.

Composto orgânico – Composto que contém carbono geralmente combinado com elementos como o hidrogénio, o oxigénio, o azoto e o enxofre.

Composto orgânico volátil ou COV – todos os compostos orgânicos de origem antropogénica e biogénica, com exclusão do metano, que possam produzir oxidantes fotoquímicos por reacção com óxidos de azoto na presença da luz solar.

Cumulus - Nuvem isolada, geralmente densa e de contornos nítidos, que se desenvolvem verticalmente em forma de montículos, cúpulas ou torres, cuja região superior protuberante parece muitas vezes uma couve-flor. As porções da nuvem iluminadas pelo sol são quase sempre de um branco brilhante. A base é relativamente sombria e sensivelmente horizontal

Estratosfera – Região da atmosfera que se estende acima da troposfera até uma altitude de cerca de 50 km

Ionosfera – A camada superior da atmosfera

Limiar de alerta – nível de poluentes na atmosfera acima do qual uma exposição de curta duração apresenta riscos para a saúde humana e, a partir do qual, devem ser adoptadas medidas imediatas

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 a divulgação de informação horária actualizada

Mesosfera – Camada da atmosfera situada entre a estratosfera e a termosfera e que se estende entre as altitudes de 50 a 80 km, aproximadamente

Nível – a concentração no ar ambiente, ou a deposição superficial, de um poluente num dado intervalo de tempo

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 ou no ambiente em geral

Óxidos de Azoto (NO_x) – Resultam da combustão de combustíveis fósseis em diversos sectores, como o industrial, o do tráfego automóvel, o doméstico, o comercial, o de serviços e o agrícola. Provocam também problemas respiratórios, contribuem para a formação de chuvas ácidas, *smog* fotoquímico e para a eutrofização de águas e solos

Ozono (O₃) – É indispensável na estratosfera mas, a baixa altitude (troposfera), é um poluente irritante para as vias respiratórias. Forma-se na atmosfera em resultado de reacções fotoquímicas de outros poluentes (NO_x e COV's, entre outros) na presença da luz solar. Denomina-se, por isso, de poluente secundário

Ozono de fundo - concentrações de ozono que ocorrem na atmosfera na ausência de emissões locais antropogénicas

Poluente atmosférico – substância introduzida, directa ou indirectamente, pelo homem no ar ambiente, que exerce uma acção nociva sobre a saúde humana e o meio ambiente.

Precusores de ozono – substâncias que contribuem para a formação de ozono troposférico, algumas das quais, enumeradas no anexo VI do Decreto-Lei 320/2003 de 20 de Dezembro

Termosfera – Região da atmosfera acima da mesosfera em que a temperatura aumenta continuamente com a altitude

Troposfera – Região da atmosfera que se estende desde a superfície da Terra até cerca de 10 km

Valor alvo – nível fixado a longo prazo com o objectivo de evitar efeitos nocivos para a saúde humana e/ou o ambiente na sua globalidade, a alcançar, na medida do possível, no decurso de um determinado período

Valor-limite – nível de poluentes na atmosfera, fixado com base em conhecimentos científicos, cujo valor não

pode ser excedido, durante períodos previamente determinados, com o objectivo de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos na saúde humana e/ou no meio ambiente

Zona – área geográfica de características homogéneas, em termos de qualidade do ar, ocupação do solo e densidade populacional.

8 Anexos

Anexo I: Estações de monitorização da qualidade do ar com influência de fundo

Anexo II: Variabilidade interanual (de 2005 a 2008) da concentração de ozono e dióxido de azoto nas estações de monitorização da qualidade do ar seleccionadas, do ambiente rural, suburbano e urbano

Anexo III: Distribuição das concentrações horárias de NO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e O_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), em termos de mediana, percentil 25, percentil 75, mínimos e máximos, para o período de 2005 a 2008, e para as estações de monitorização seleccionadas

Anexo IV: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono nas diferentes estações de monitorização da qualidade do ar

Anexo V: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes

Anexo VI: Evolução mensal do P25 de NO_2 , O_3 de fundo e percentil equivalente às concentrações de ozono de fundo

Anexo VII: Concentrações de O_3 de fundo estimadas para as diferentes estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo

Anexo I: Estações de monitorização da qualidade do ar com influência de fundo
Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto.

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)			
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x
RURAL	Senhora do Minho	2005	80,6	71,5	71,5	71,5
		2006	73,4	79,8	79,8	79,8
		2007	96,2	83,8	83,8	83,8
		2008	86,0	86,2		
	Lamas de Olo	2004	79,0	87,3	87,3	87,3
		2005	97,7	88,3	88,3	88,3
		2006	91,0	90,8	90,8	90,8
		2007	90,6	89,4	89,4	89,4
		2008	85,7	86,6		
	Fundão	2003	55,9	37,6	37,6	37,6
		2004	90,4	60,5	46,4	46,4
		2005	99,1	97,3	97,3	97,3
		2006	99,8	98,7	98,7	98,7
		2007	98,6	98,0	98,0	98,0
		2008	96,4	93,1		
	Fornelo do Monte	2005	4,3	26,1	0,0	0,0
		2006	96,6	86,5	86,5	86,5
		2007	97,4	95,4	95,4	95,4
		2008		93,7		
	Ervedeira	2003	14,9	39,1	39,1	39,1
		2004	98,1	77,0	68,0	68,0
		2005	99,9	98,0	98,0	98,0
		2006	99,3	94,9	94,9	94,9
		2007	99,8	96,4	96,4	96,4
		2008	98,3	91,7		
	Montemor-o-Velho	2007	18,8	31,9	31,9	31,9
		2008	98,1	90,2		
	Chamusca	2002	16,7	16,7	0,0	0,0
		2003	99,1	94,5	94,5	0,0
		2004	95,8	92,6	92,6	92,6
		2005	99,8	99,8	99,8	99,8
		2006	99,1	96,1	96,1	96,1
2007		98,6	95,5	95,5	95,5	
2008		98,1	96,4			
2008			98,4			
Fernando Pó	2007	65,8	66,5	66,5	66,5	
	2008		98,4			

Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto (continuação 2/8).

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)				
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x	
RURAL	Monte Velho	1992	0,0	0,0	0,0	0,0	
		1993	0,0	0,0	0,0	0,0	
		1994	0,0	0,0	0,0	0,0	
		1995	82,1	68,9	68,9	0,0	
		1996	76,8	86,9	86,9	0,0	
		1997	0,0	94,8	0,0	0,0	
		1998	76,1	98,4	98,5	0,0	
		1999	0,0	98,4	98,4	0,0	
		2000	68,4	88,9	88,9	0,0	
		2001	93,2	91,6	92,2	0,0	
		2002	77,1	38,6	38,9	0,0	
		2003	89,1	79,4	78,6	78,0	
		2004	64,7	69,5	70,2	0,0	
		2005	41,1	99,3	99,4	99,4	
		2006	95,7	98,3	98,2	98,0	
		2007	42,4	88,8	88,8	88,8	
		2008	88,7	89,6			
			Terena	2005	85,6	85,7	85,7
		2006		79,5	44,0	44,0	44,0
		2007		97,3	55,8	57,3	57,3
		2008		94,1	91,9		
		Cerro	2004	18,4	17,4	17,4	17,4
			2005	92,0	84,5	85,3	85,3
			2006	98,5	91,3	91,3	91,3
			2007	49,3	23,5	23,5	23,5
			2008				
	SUBURBANO	Horto	2004	88,5	89,9	89,9	89,9
			2005	99,5	85,7	85,7	85,7
2006			96,7	97,4	97,4	97,4	
2007			98,4	95,3	95,3	95,3	
2008			95,0	95,5			
Calendário		2004	83,2	83,2	83,2	83,2	
		2005	93,6	93,6	93,6	93,6	
		2006	93,6	94,1	94,1	94,1	
		2007	91,2	89,7	89,7	89,7	
		2008	88,2	87,6			
Vila Nova da Telha		1999	89,8	85,2	85,2	0,0	
		2000	89,0	88,9	88,9	0,0	

Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto (continuação 3/8).

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)			
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x
SUBURBANO	Vila Nova da Telha	2001	94,9	86,3	86,3	0,0
		2002	98,8	97,9	97,9	0,0
		2003	95,1	94,6	94,6	94,6
		2004	98,0	98,0	98,0	98,0
		2005	99,8	95,0	95,0	95,0
		2006	99,8	99,6	99,6	99,6
		2007	95,7	88,7	88,7	88,7
		2008	96,2	53,1		
	Leça do Balio	2000	93,5	93,3	93,3	0,0
		2001	90,3	78,4	78,4	0,0
		2002	97,6	91,0	91,0	0,0
		2003	46,7	98,1	98,1	98,2
		2004	94,5	98,9	98,9	98,9
		2005	97,0	93,9	93,9	93,9
		2006	96,2	38,7	38,7	38,7
		2007	73,1	79,7	79,7	79,7
	2008	83,6	88,4			
	Ílhavo	2003	76,6	74,0	74,0	74,0
		2004	99,6	85,7	73,9	73,9
		2005	81,8	85,5	85,5	85,5
		2006	99,8	96,9	96,9	96,9
		2007	99,8	96,6	96,6	96,6
		2008	94,6	94,6		
	Paio Pires	1992	0,0	0,0	0,0	0,0
		1993	0,0	0,0	0,0	0,0
		1994	0,0	0,0	0,0	0,0
		1995	0,0	0,0	0,0	0,0
		1996	0,0	0,0	0,0	0,0
		1997	0,0	0,0	0,0	0,0
		1998	0,0	0,0	0,0	0,0
		1999	0,0	0,0	0,0	0,0
		2000	24,6	54,7	54,7	0,0
		2001	93,6	95,4	95,4	0,0
		2002	97,9	99,1	99,1	0,0
		2003	99,8	58,0	58,0	0,0
		2004	98,9	72,4	72,4	72,4
2005		91,0	92,0	92,0	92,0	
2006	99,9	98,5	98,5	98,5		

Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto (continuação 4/8).

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)			
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x
SUBURBANO	Paio Pires	2007	96,5	98,8	98,8	98,8
		2008	98,4	98,6		
URBANO	Santo Tirso	2003	57,2	56,6	56,6	56,7
		2004	94,8	96,5	96,5	96,5
		2005	57,2	85,3	85,3	85,3
		2006	98,3	93,5	93,5	93,5
		2007	98,2	99,3	99,3	99,3
		2008	98,4	98,1		
		Centro de Laticínios	2004	94,9	95,5	95,5
	2005		99,7	99,2	99,2	99,2
	2006		97,0	78,7	78,7	78,7
	2007		96,3	96,4	96,4	96,4
	2008		90,9	90,3		
	Sobreiras	2007	0,0	0,0	0,0	0,0
		2008		5,5		
	Ermesinde	1999	90,0	0,0	0,0	0,0
		2000	95,0	79,0	70,0	0,0
		2001	94,8	91,4	91,4	0,0
		2002	95,1	87,5	87,6	0,0
		2003	97,2	96,1	96,1	96,1
		2004	98,8	99,6	99,6	99,6
		2005	99,7	94,1	94,1	94,1
		2006	90,6	84,9	84,9	84,9
		2007	94,4	92,4	92,4	92,4
		2008	98,7	96,8		
	Instituto Geofísico de Coimbra	2003	93,7	89,4	89,4	89,4
		2004	99,2	86,5	72,4	72,4
		2005	98,3	97,9	97,9	97,9
		2006	84,1	84,2	84,2	84,2
		2007	99,7	99,9	99,9	99,9
		2008	98,6	98,9		
	Alfragide/Amadora	1997	0,0	0,0	0,0	0,0
		1998	0,0	0,0	0,0	0,0
		1999	0,0	98,1	0,0	0,0
2000		0,0	90,8	0,0	0,0	
2001		99,7	95,5	98,0	0,0	
2002		98,5	94,7	95,2	0,0	
2003		98,8	94,7	94,7	0,0	

Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto (continuação 5/8).

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)			
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x
URBANO	Alfragide/Amadora	2004	78,2	74,6	74,6	0,0
		2005	98,2	92,4	0,0	0,0
		2006	98,2	97,5	97,5	100,0
		2007	99,3	93,9	93,9	100,0
		2008	99,6	99,3		
	Reboleira	2001	0,0	0,0	76,3	0,0
		2002	99,8	97,4	97,4	0,0
		2003	99,7	91,6	91,6	0,0
		2004	99,9	88,7	88,7	88,7
		2005	91,2	93,2	93,2	93,2
		2006	87,2	62,8	62,8	62,8
		2007	99,8	93,5	93,5	93,5
		2008	94,4	94,3		
	Beato	1992	0,0	0,0	0,0	0,0
		1993	0,0	0,0	0,0	0,0
		1994	0,0	0,0	0,0	0,0
		1995	0,0	96,0	96,0	0,0
		1996	0,0	92,6	92,6	0,0
		1997	14,1	97,0	97,0	0,0
		1998	30,1	98,7	98,7	0,0
		1999	99,0	96,9	96,9	0,0
		2000	98,8	91,5	91,5	0,0
		2001	99,2	99,5	99,5	0,0
		2002	97,1	95,4	95,4	0,0
		2003	98,9	93,4	93,4	0,0
		2004	99,2	95,3	95,3	95,3
		2005	97,9	95,7	95,7	95,7
		2006	93,6	99,3	99,3	99,3
		2007	97,8	96,7	96,7	96,7
		2008	99,4	99,5		
	Chelas	1992		0,0	0,0	0,0
		1993		0,0	0,0	0,0
		1994		0,0	0,0	0,0
		1995		93,4	93,4	0,0
		1996		98,2	98,2	0,0
		1997		98,9	98,9	0,0
1998			97,6	97,6	0,0	
1999			99,7	99,7	0,0	

Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto (continuação 6/8).

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)			
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x
URBANO	Chelas	2000		97,3	97,3	0,0
		2001		98,8	98,8	0,0
		2002		93,9	93,9	0,0
		2003		94,2	89,76	0,0
		2004		89,3	89,3	89,3
		2005		96,2	96,2	96,2
		2006		69,8	69,8	69,8
		2007		98,9	98,9	98,9
		2008			98,8	
	Olivais	1992	0,0	0,0	0,0	0,0
		1993	0,0	0,0	0,0	0,0
		1994	0,0	0,0	0,0	0,0
		1995	0,0	97,2	97,2	0,0
		1996	0,0	39,2	97,4	0,0
		1997	0,0	96,0	96,0	0,0
		1998	0,0	98,9	98,9	0,0
		1999	0,0	99,2	99,2	0,0
		2000	0,0	93,3	93,3	0,0
		2001	0,0	95,0	95,0	0,0
		2002	83,1	98,5	98,5	0,0
		2003	98,1	93,9	93,9	0,0
		2004	99,7	97,3	97,3	97,3
		2005	96,7	94,1	94,1	94,1
		2006	96,4	99,5	99,5	99,5
		2007	94,1	97,7	97,7	97,7
		2008	95,5	98,2		
		Restelo	2002	86,0	82,8	82,8
	2003		99,7	88,8	88,8	0,0
	2004		93,8	96,8	96,8	96,8
	2005		81,6	98,6	98,6	98,6
	2006		97,4	96,8	96,8	96,8
	2007		99,8	99,2	99,2	99,2
	2008		97,1	96,3		
	Loures	2001	0,0	0,0	58,3	0,0
		2002	99,7	99,6	99,6	0,0
		2003	94,7	94,1	94,1	0,0
		2004	98,7	95,1	95,1	95,1
		2005	97,8	96,2	96,2	96,2

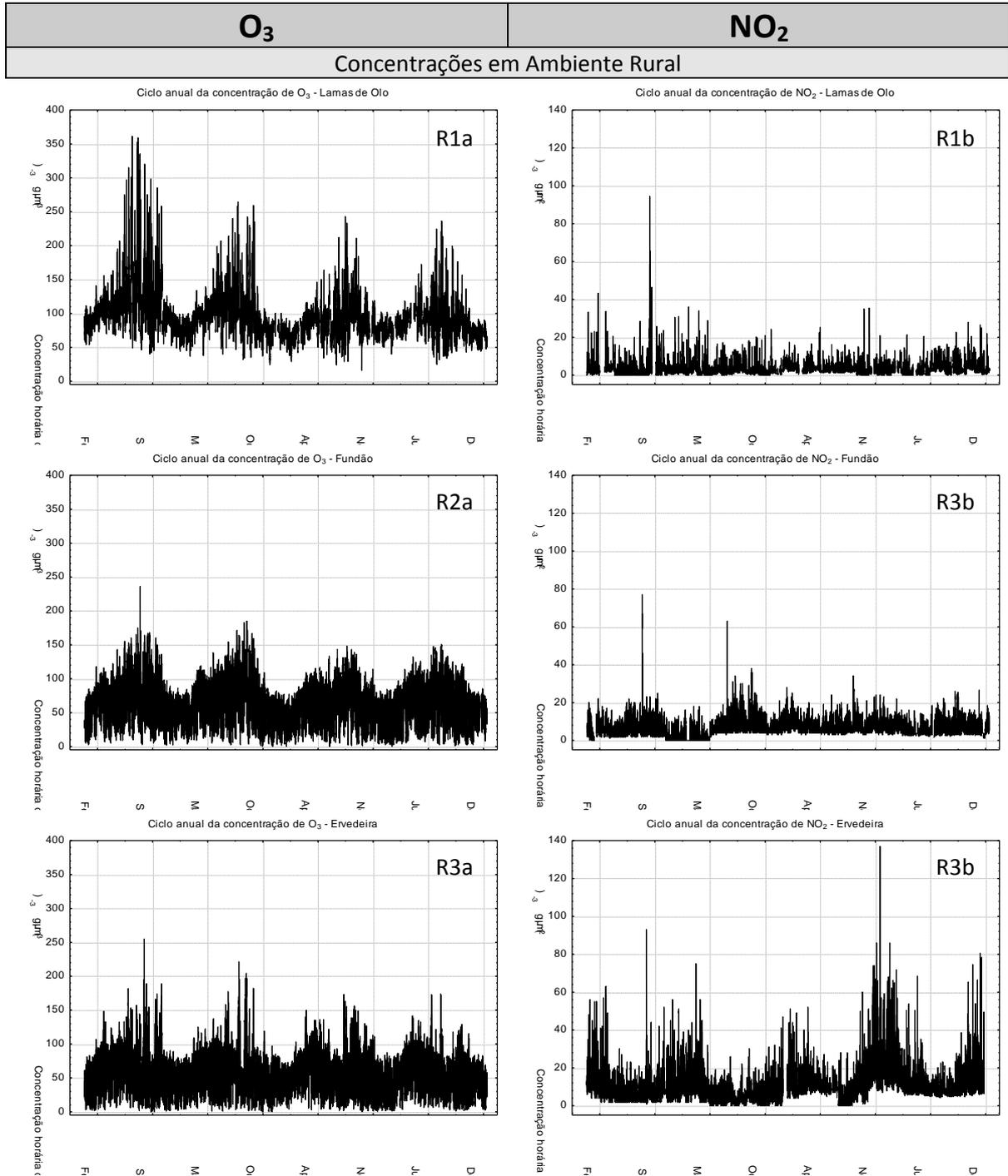
Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto (continuação 7/8).

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)			
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x
URBANO	Loures	2006	88,3	95,1	95,1	95,1
		2007	96,5	97,3	97,3	97,3
		2008	95,9	96,9		
	Quinta do Marquês	2002	33,3	31,0	31,0	0,0
		2003	99,5	97,3	97,3	0,0
		2004	99,8	96,7	96,7	96,7
		2005	99,9	99,8	99,8	99,8
		2006	99,9	93,7	93,7	93,7
		2007	97,5	91,0	91,0	91,0
		2008	99,2	96,3		
	Mem-Martins	2002	23,7	19,7	19,7	0,0
		2003	99,3	94,3	94,3	0,0
		2004	98,2	96,6	96,6	96,6
		2005	98,1	94,3	94,3	94,3
		2006	96,7	94,2	94,2	94,2
		2007	98,0	89,2	89,2	89,2
		2008	97,3	97,1		
	Laranjeiro	2001	94,6	94,6	94,6	0,0
		2002	96,6	96,6	96,6	0,0
		2003	30,8	96,6	96,6	0,0
		2004	88,4	86,8	86,8	86,8
		2005	98,6	85,6	85,6	85,6
		2006	87,6	91,6	91,6	91,6
		2007	88,9	97,3	97,4	97,3
		2008	93,7	91,0		
	Arcos	2002	61,4	74,3	74,3	0,0
		2003	95,6	99,8	99,8	0,0
		2004	93,3	99,3	99,3	99,3
		2005	99,8	89,0	89,0	89,0
		2006	98,9	97,8	97,8	97,8
		2007	99,0	96,4	96,4	96,4
		2008	99,5	97,4		
	Camarinha	2002	13,0	13,1	13,2	0,0
		2003	79,2	76,0	0,0	0,0
		2004	0,0	0,0	0,0	0,0
		2005	94,7	96,8	96,8	96,8
		2006	98,8	94,4	94,4	94,4
		2007	98,4	99,8	99,8	99,8

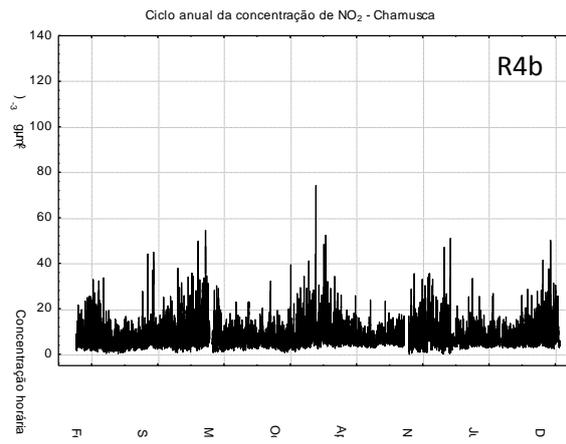
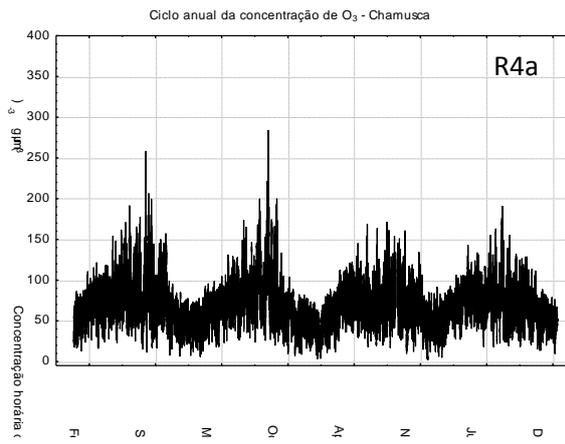
Tabela A 1: Eficiência (base horária) das estações de monitorização da qualidade do ar, com influência de fundo, para o ozono e óxidos de azoto (continuação 8/8).

TIPO AMBIENTE	ESTAÇÃO	ANO	EFICIÊNCIA base horária(%)			
			O ₃	NO ₂	NO	NO _x
URBANO	Camarinha	2008	95,1	94,4		
	Pontal	2004	44,0	51,4	51,4	51,4
		2005	99,8	78,2	78,2	78,2
		2006	99,7	75,6	75,6	75,6
		2007	99,7	84,9	84,9	84,9
		2008		73,1		
	Malpique	2004	32,5	32,3	32,3	32,3
		2005	99,6	98,7	98,7	98,7
		2006	97,0	80,4	80,3	80,3
		2007	99,6	99,4	99,4	99,4
		2008		59,8		
	Joaquim Magalhães	2004	39,0	39,0	39,0	39,0
		2005	92,6	99,7	99,7	99,7
		2006	95,7	82,9	82,9	82,9
		2007	94,9	23,7	23,7	23,7
		2008				

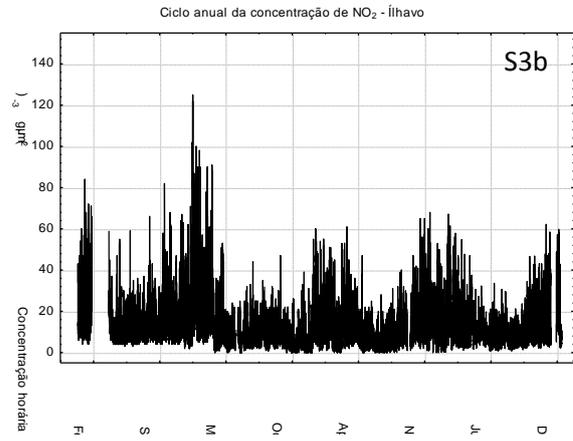
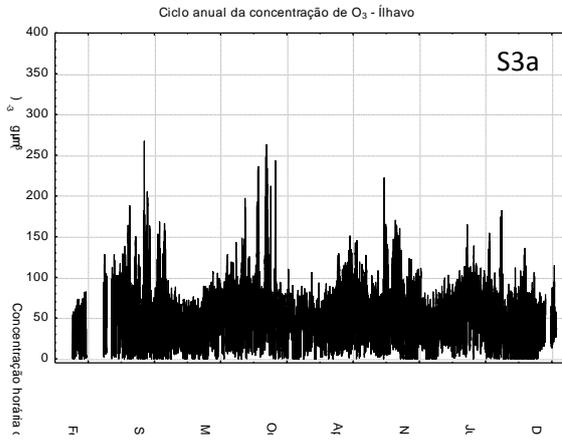
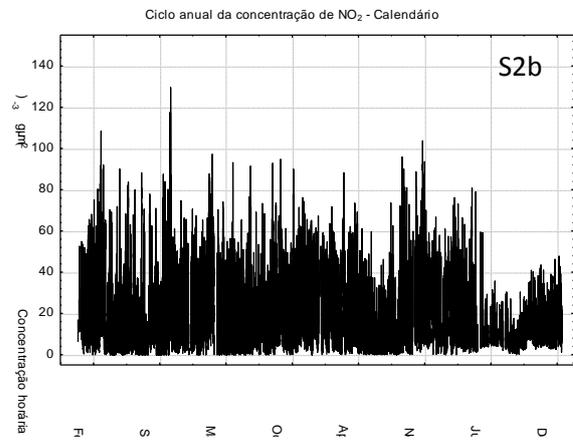
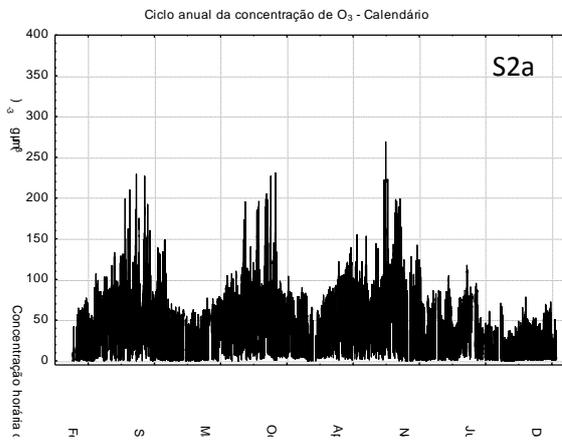
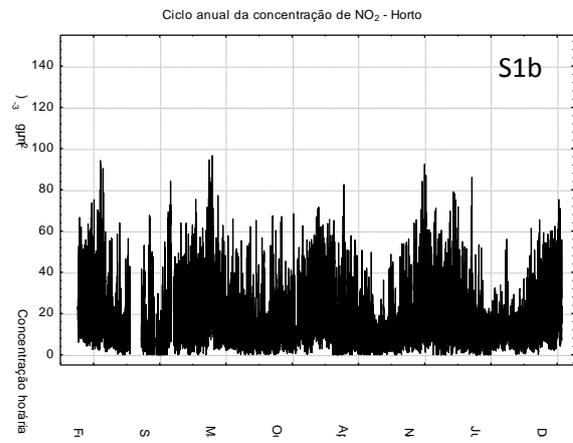
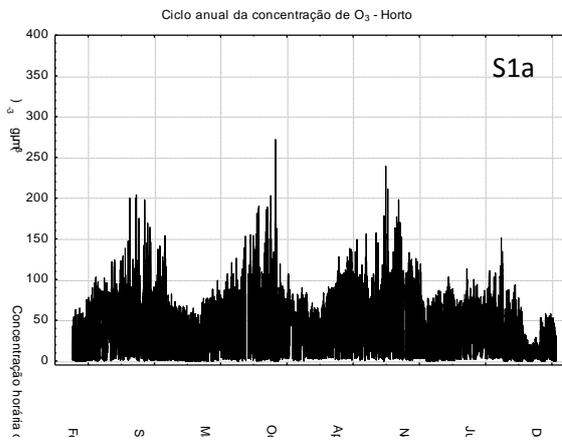
Anexo II: Variabilidade interanual (de 2005 a 2008) da concentração de ozono e dióxido de azoto nas estações de monitorização da qualidade do ar seleccionadas, do ambiente rural, suburbano e urbano



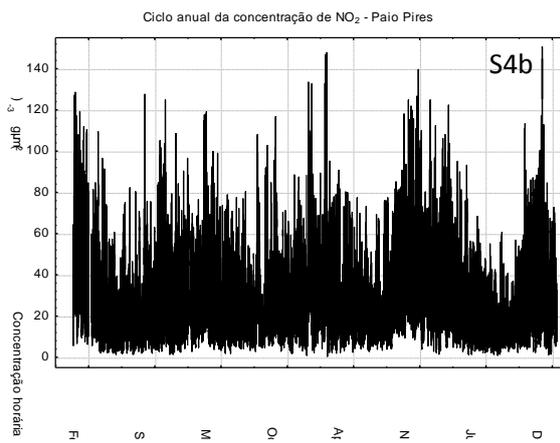
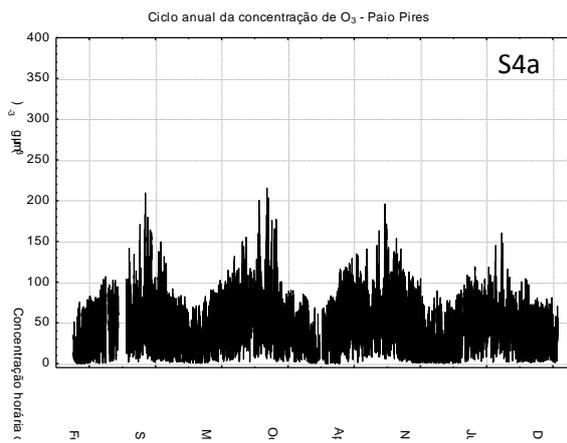
Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal



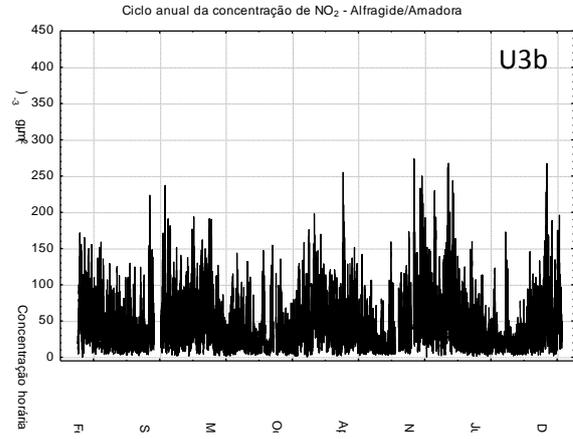
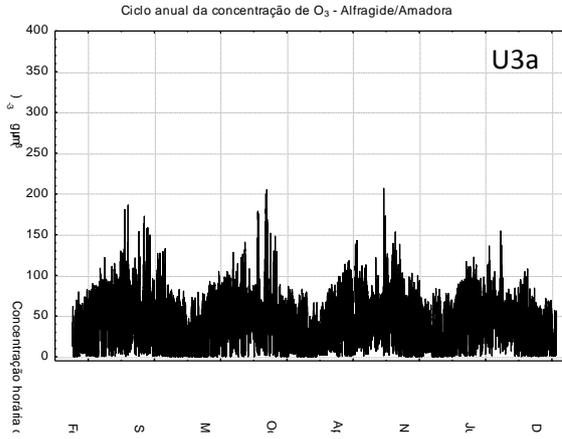
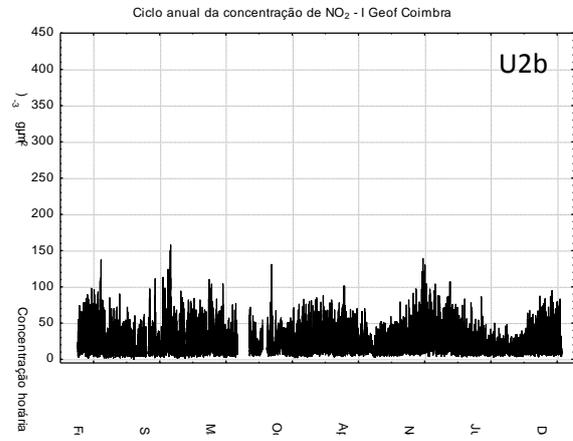
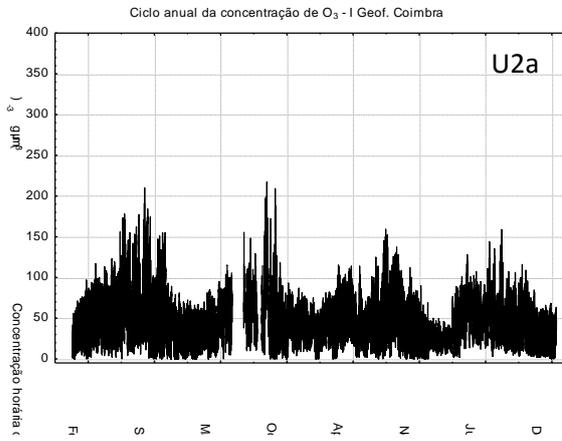
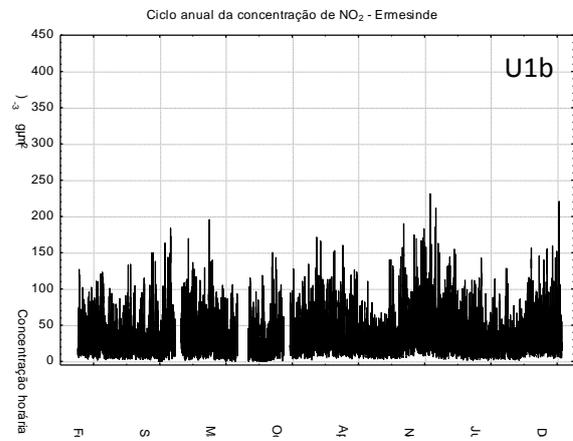
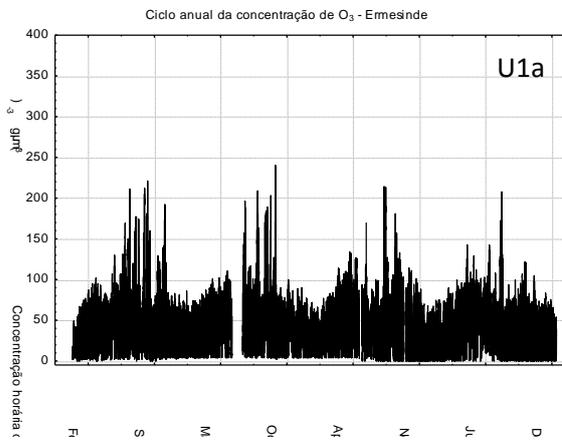
O₃	NO₂
Concentrações em Ambiente Suburbano	



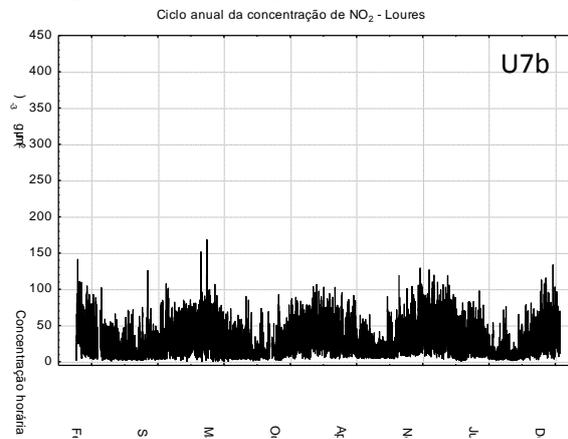
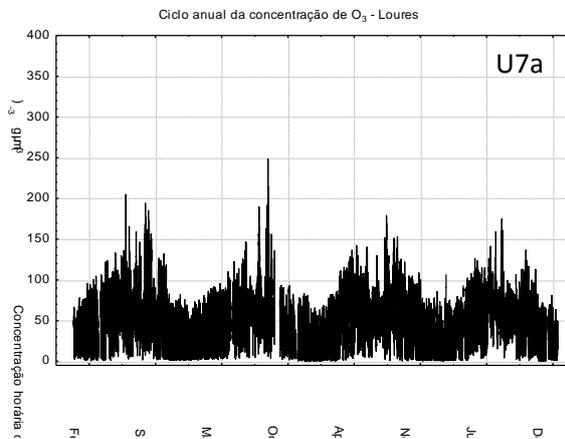
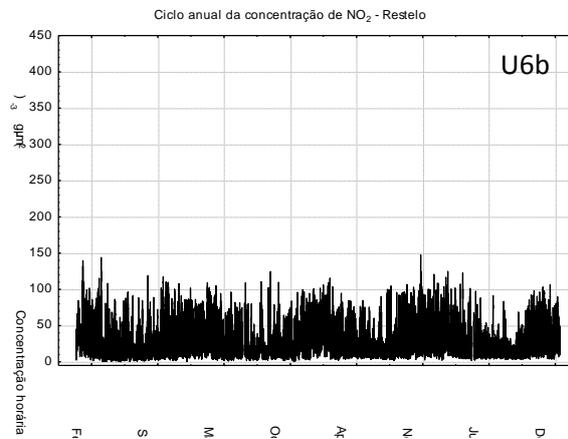
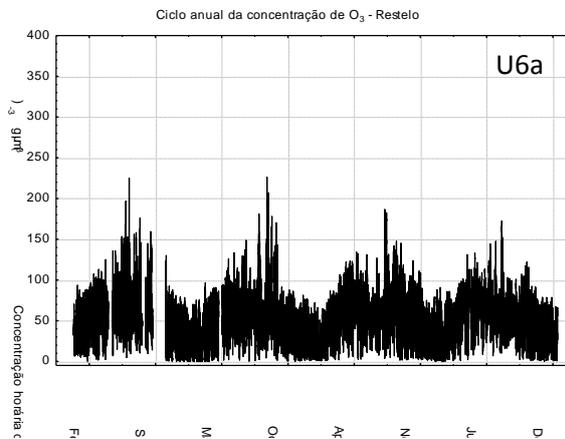
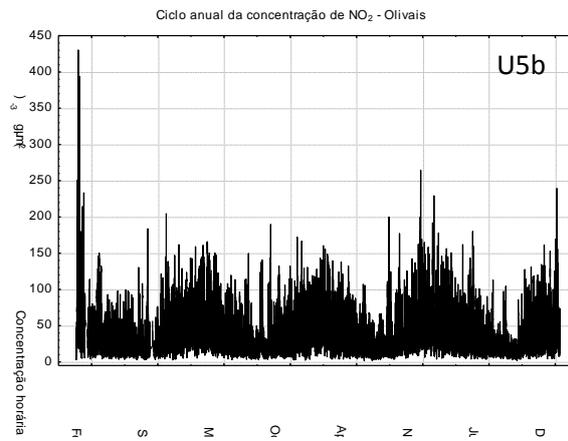
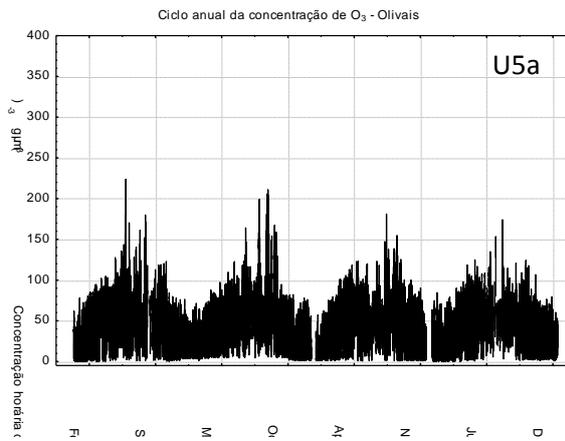
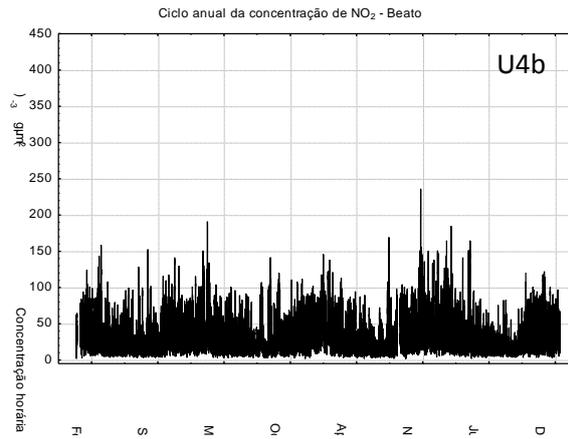
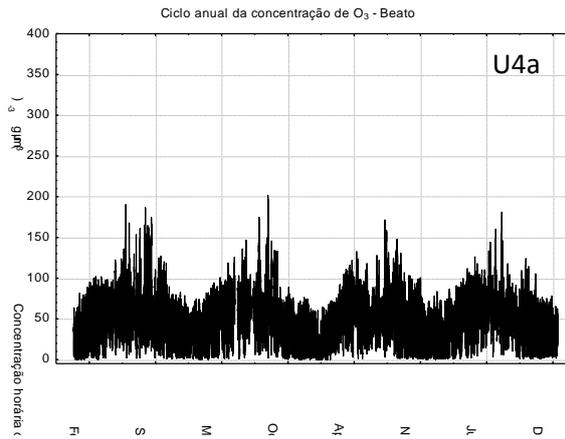
Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal



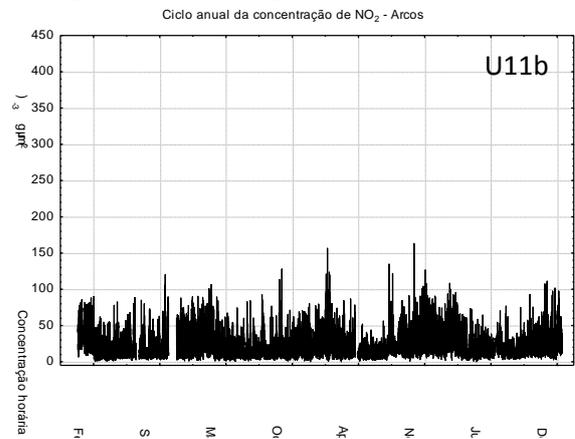
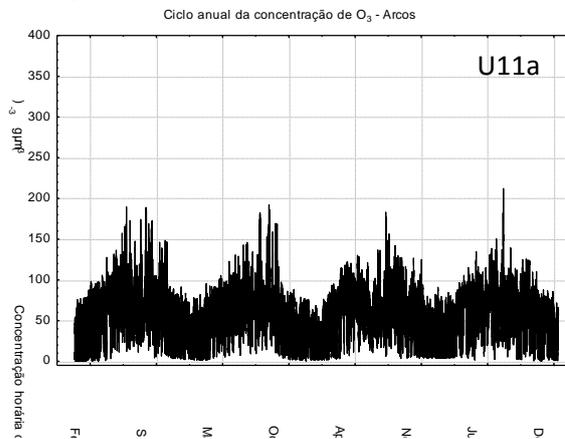
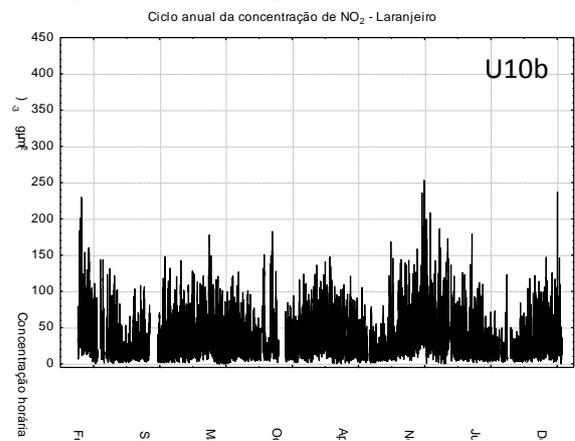
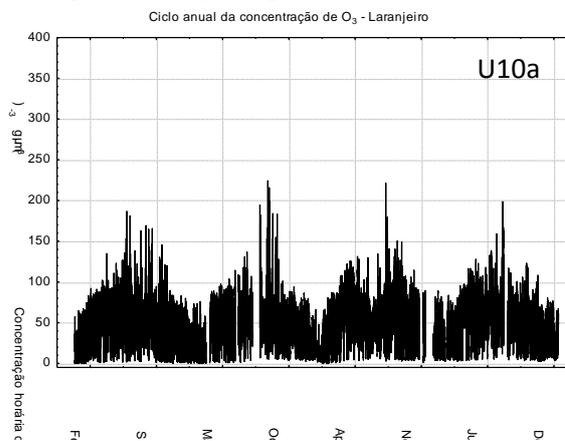
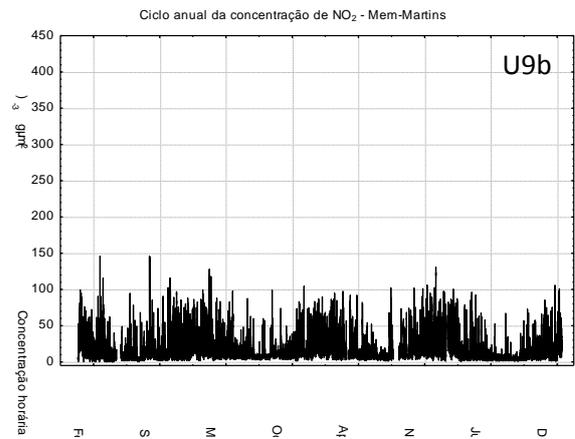
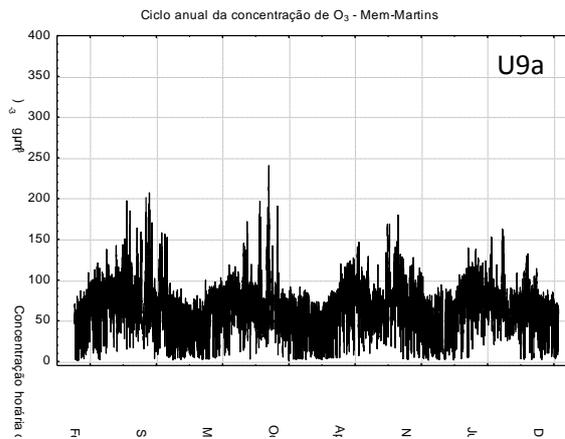
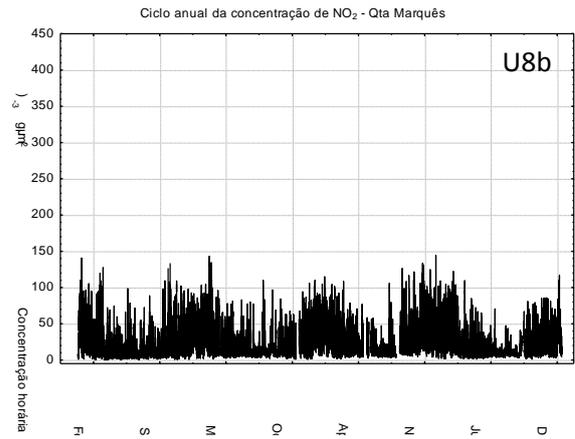
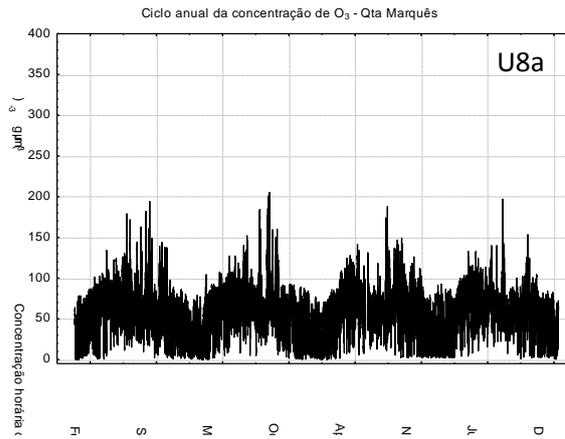
O₃	NO₂
Concentrações em Ambiente Urbano	



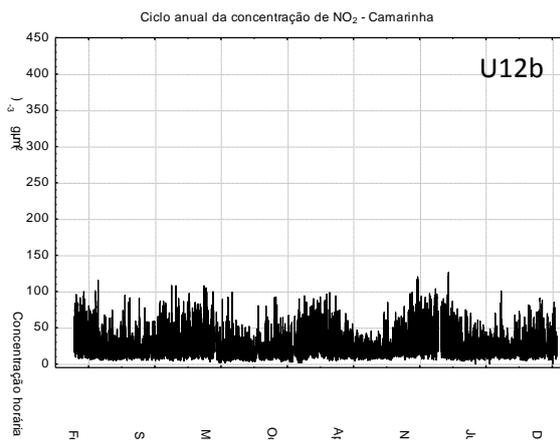
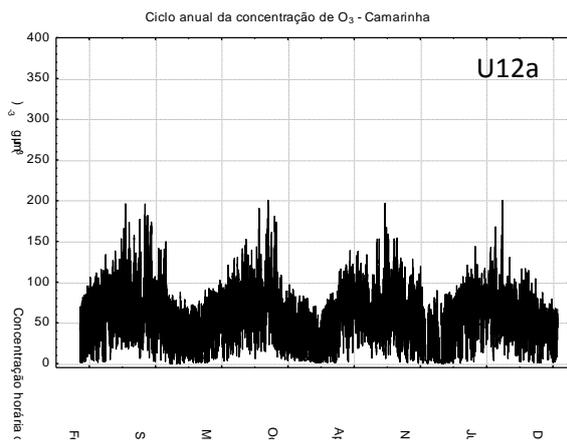
Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal



Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal



Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal



Anexo III: Distribuição das concentrações horárias de NO₂ (µg.m⁻³) e O₃ (µg.m⁻³), em termos de mediana, percentil 25, percentil 75, mínimos e máximos, para o período de 2005 a 2008, e para as estações de monitorização seleccionadas

Ambiente Rural

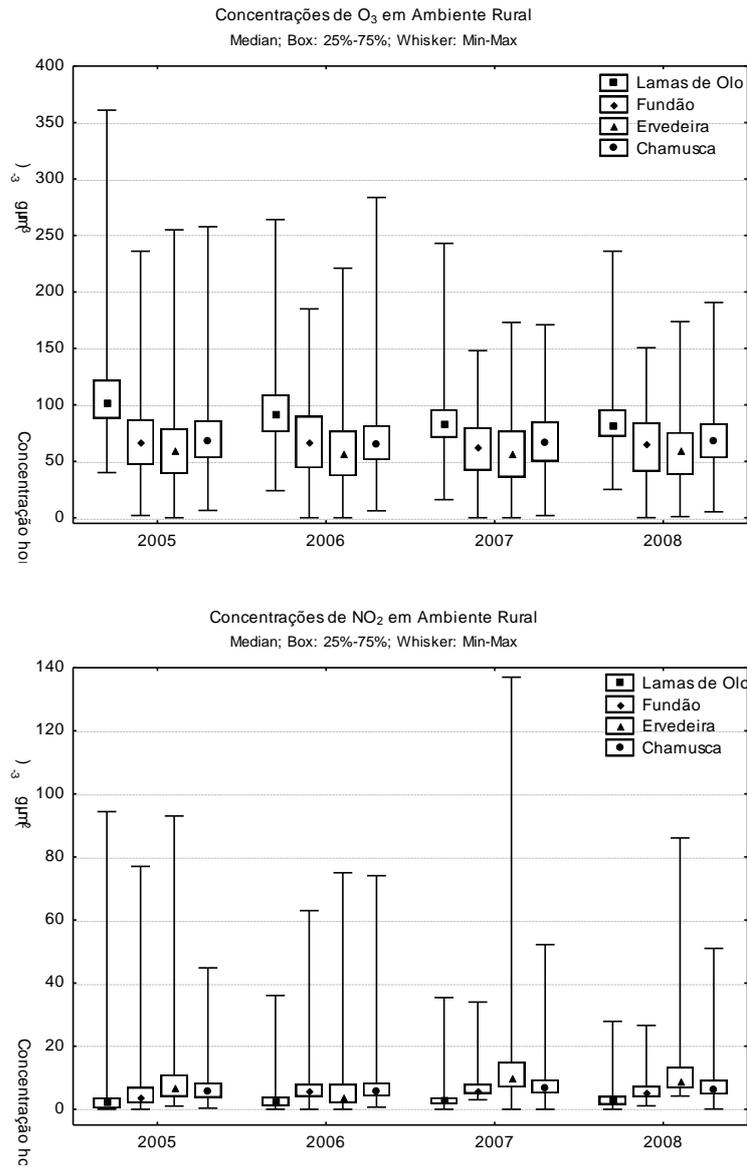


Figura A 1: Variação interanual das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.

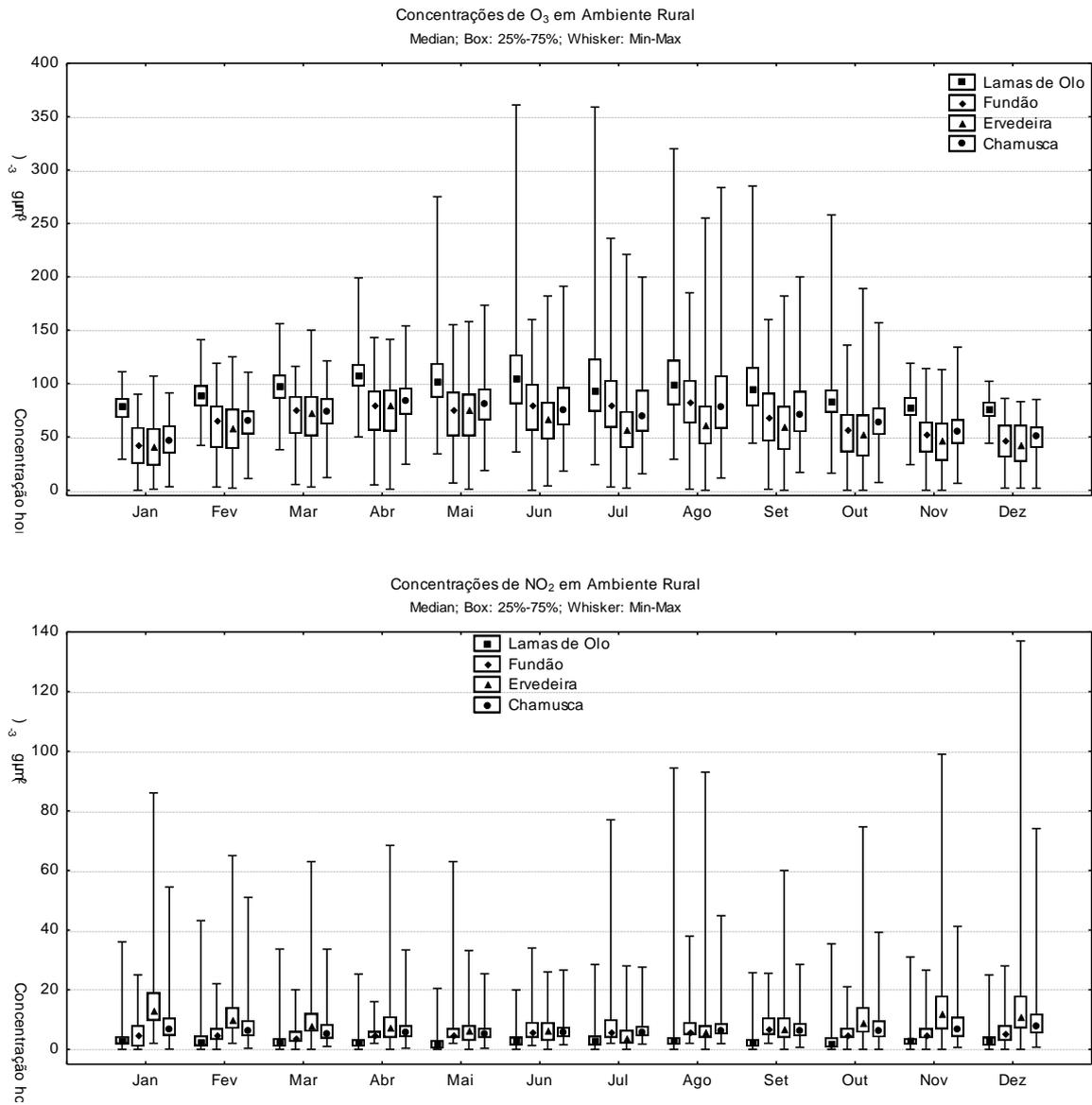


Figura A 2: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.

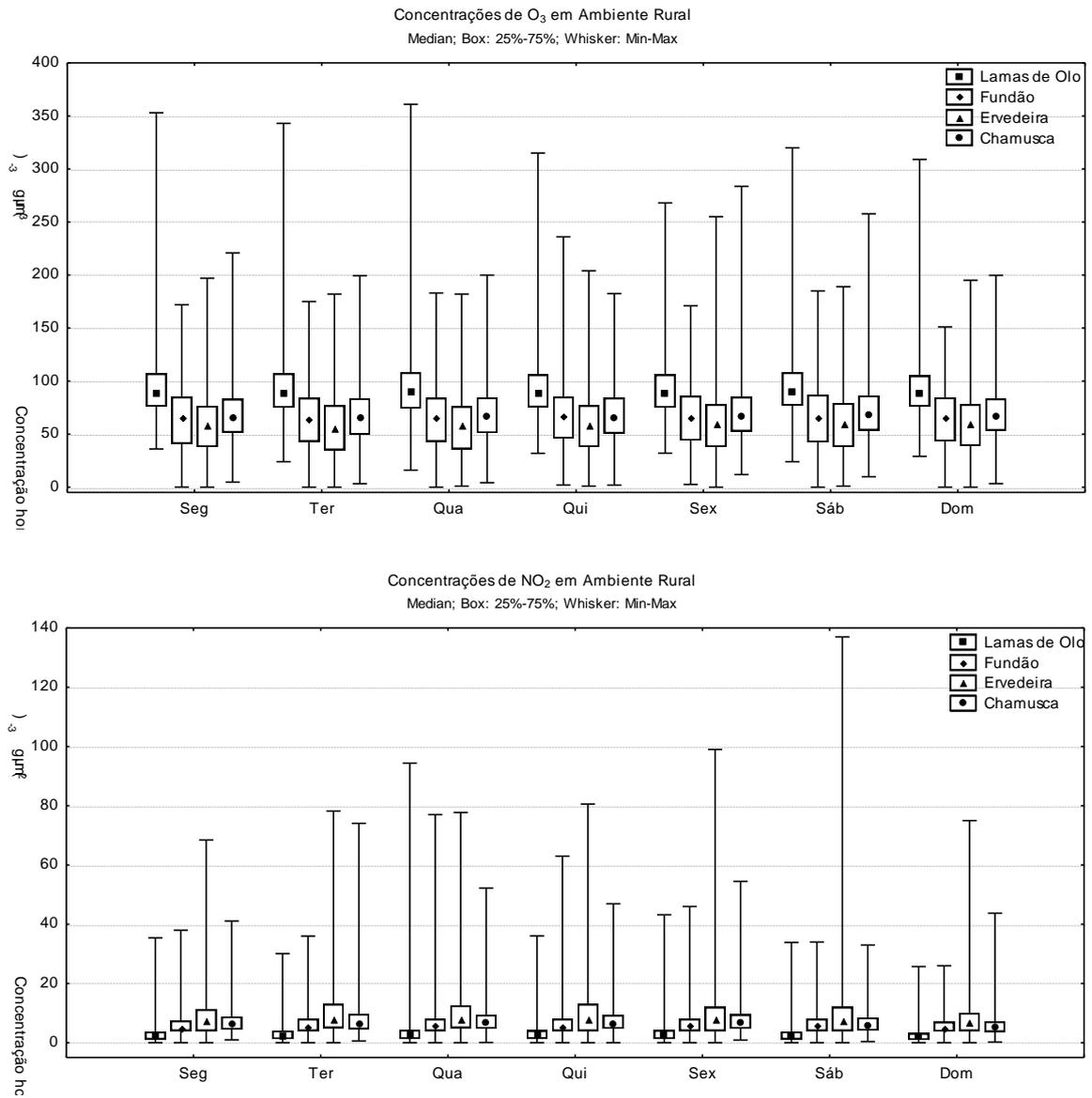


Figura A 3: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.

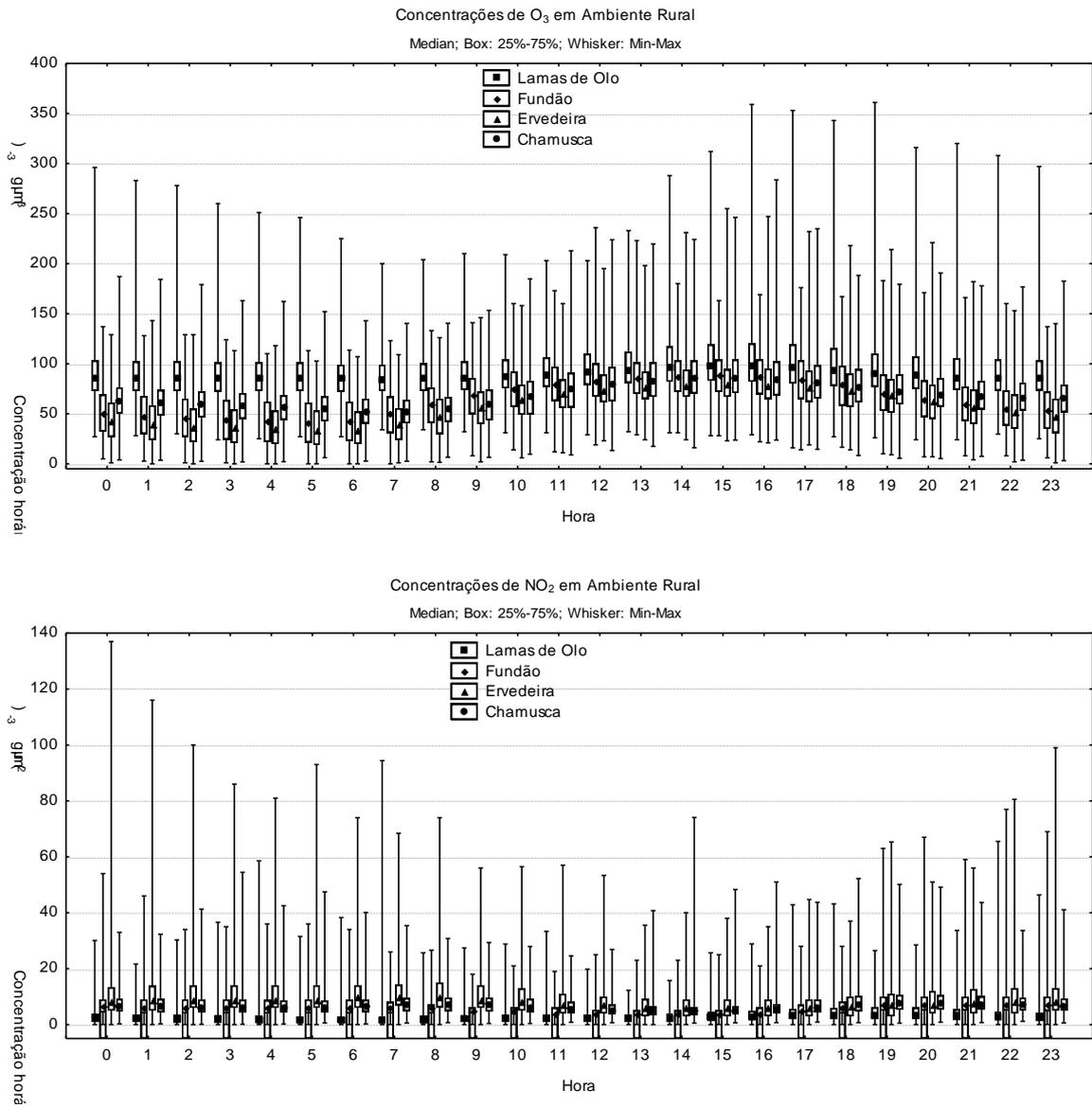


Figura A 4: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente rural.

Ambiente Suburbano

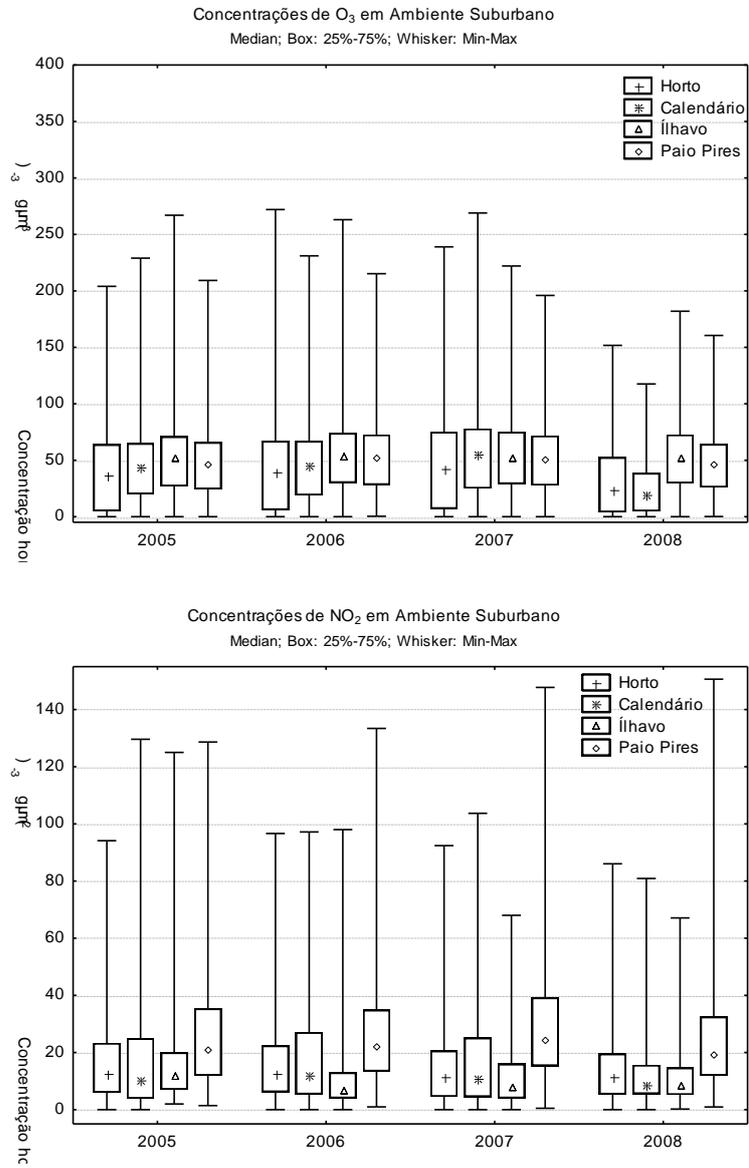


Figura A 5: Variação interanual das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.

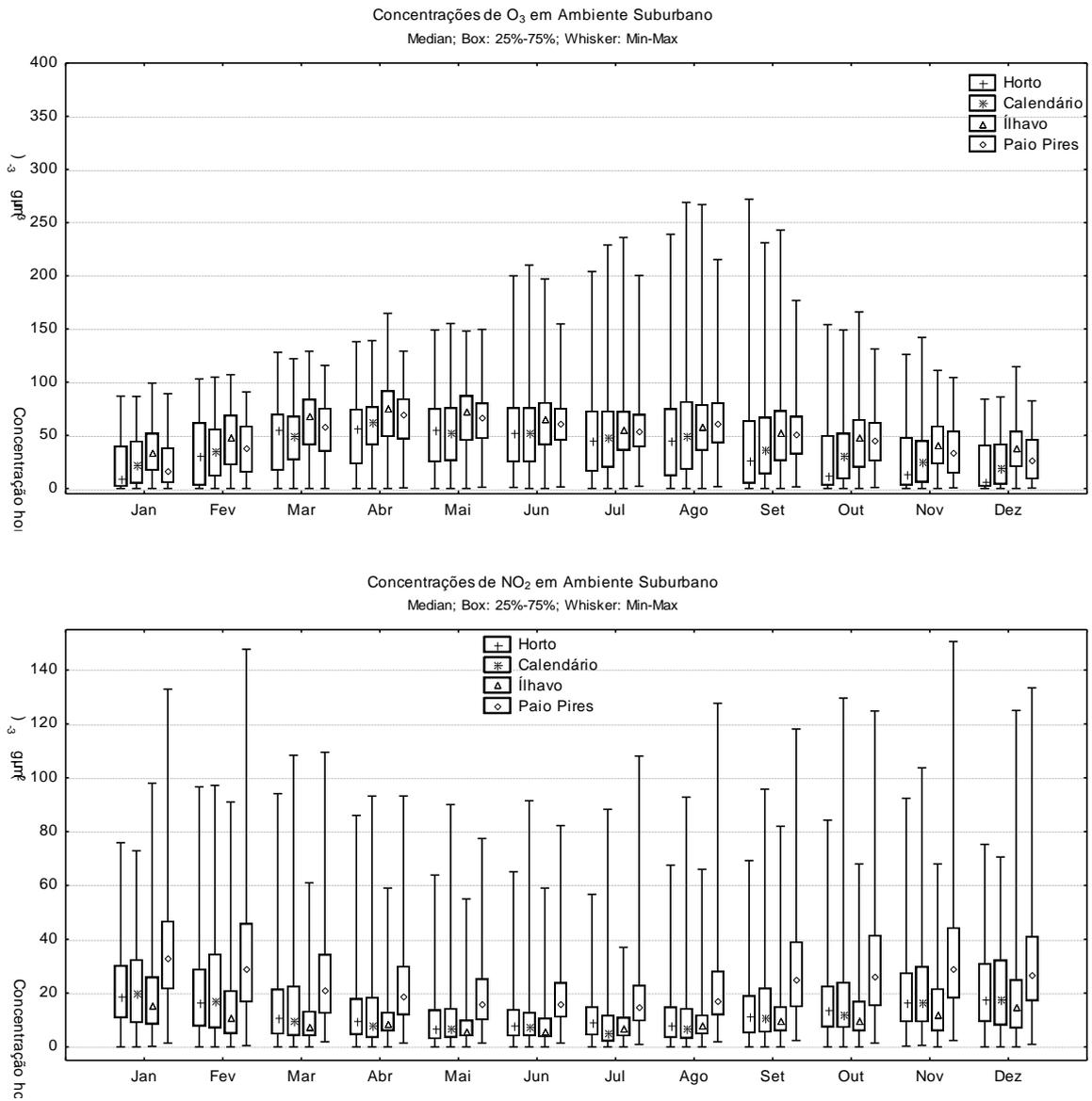


Figura A 6: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.

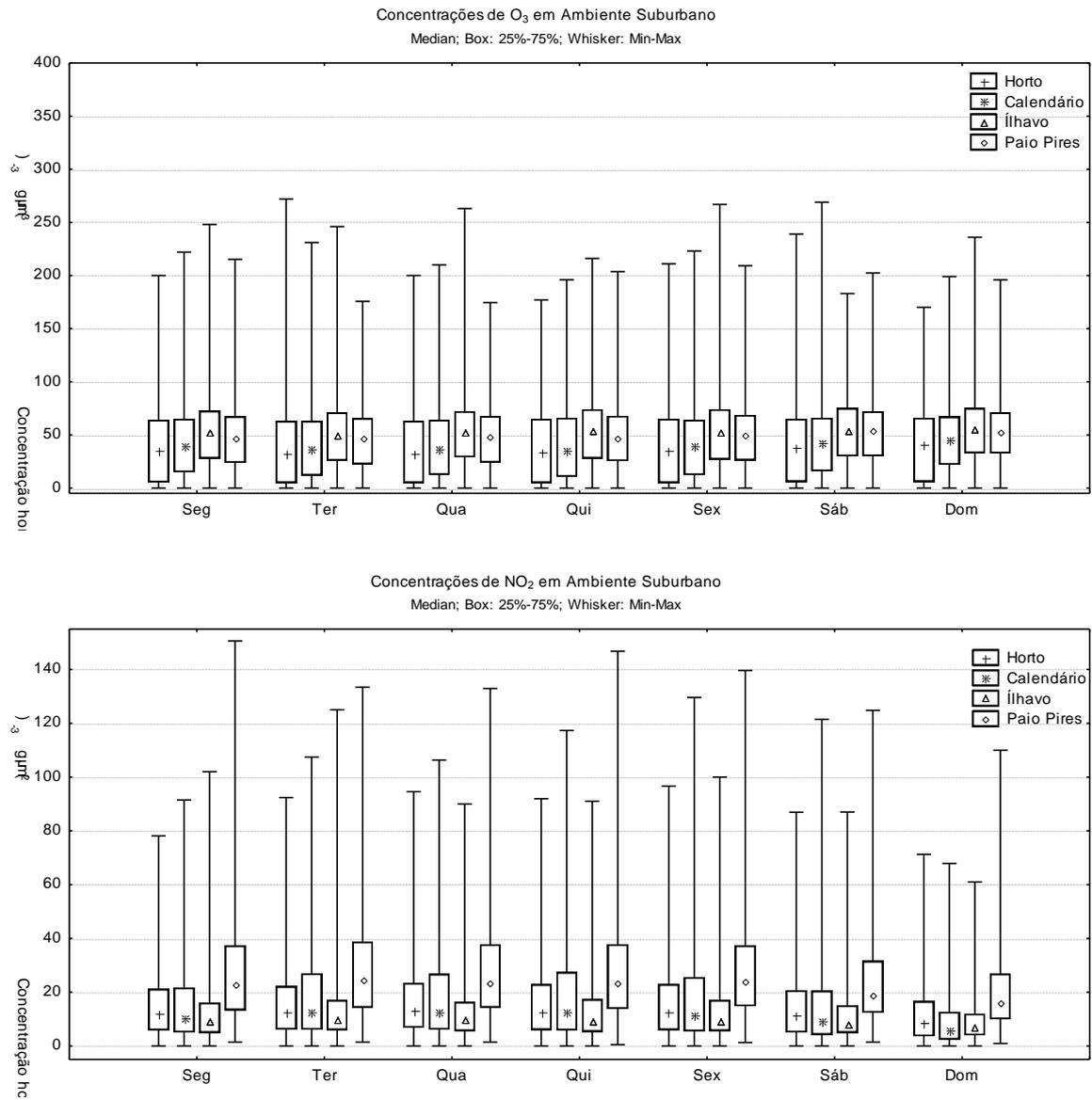


Figura A 7: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.

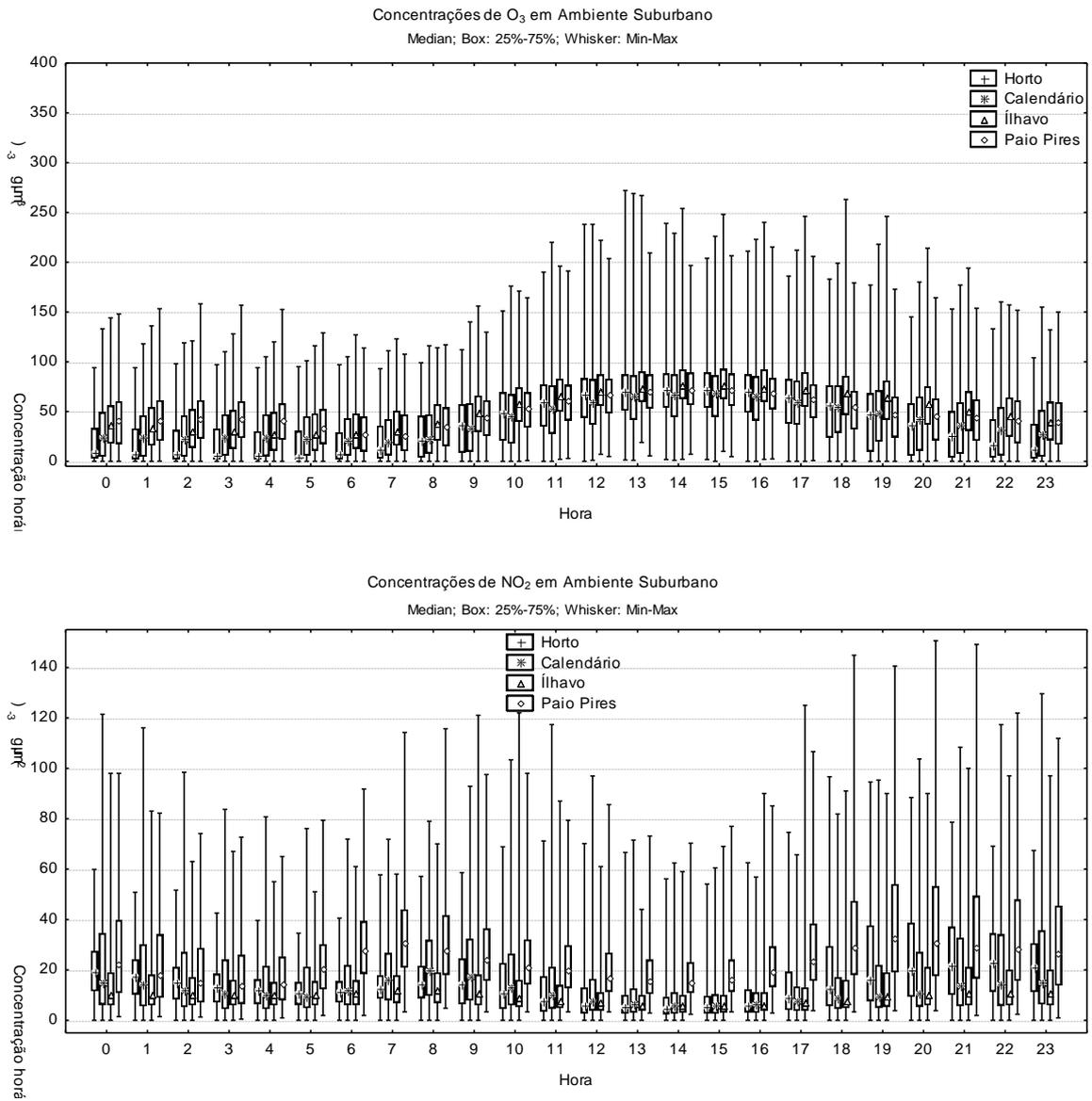


Figura A 8: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente suburbano.

Ambiente Urbano

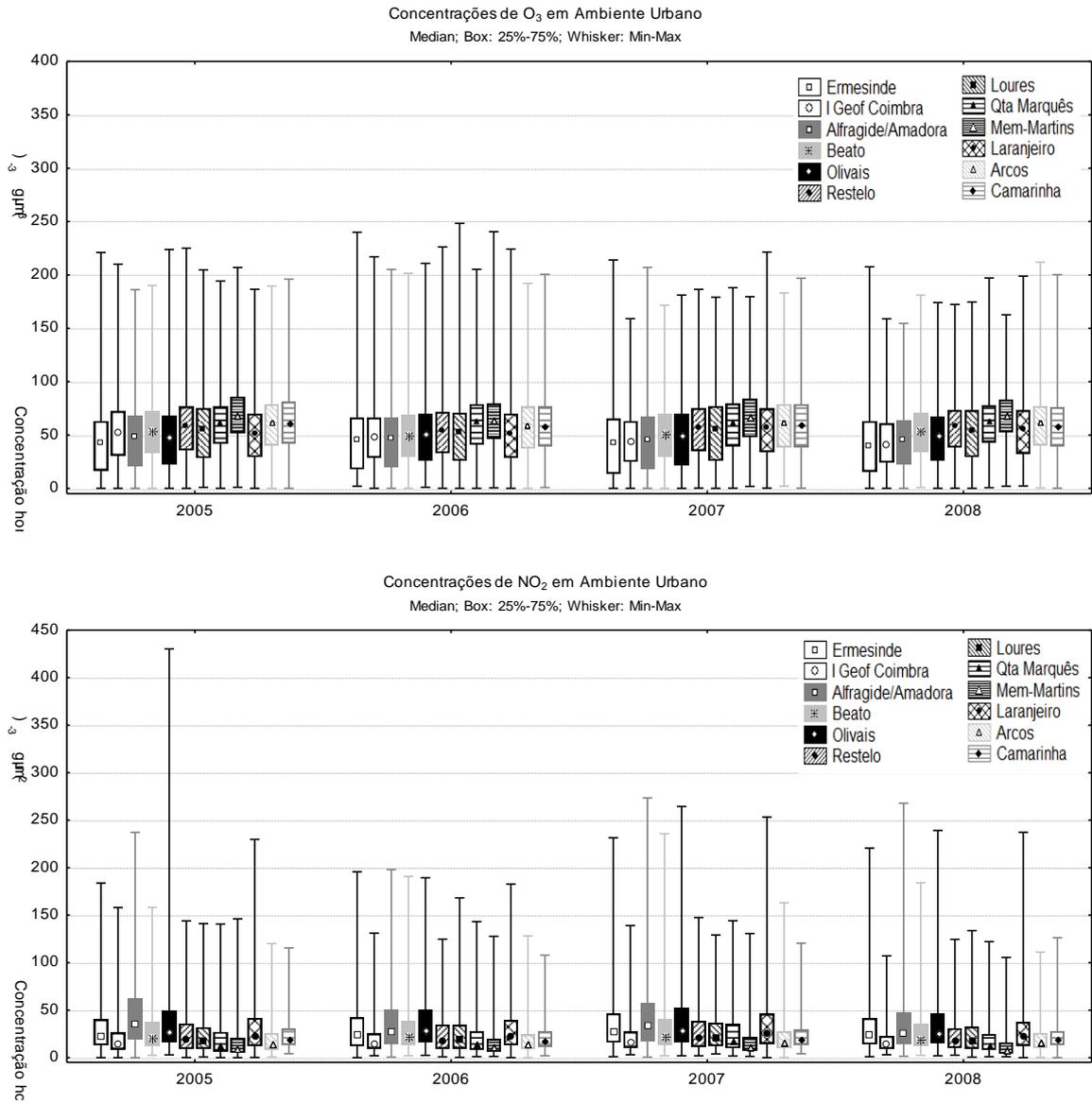


Figura A 9: Variação interanual das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano.

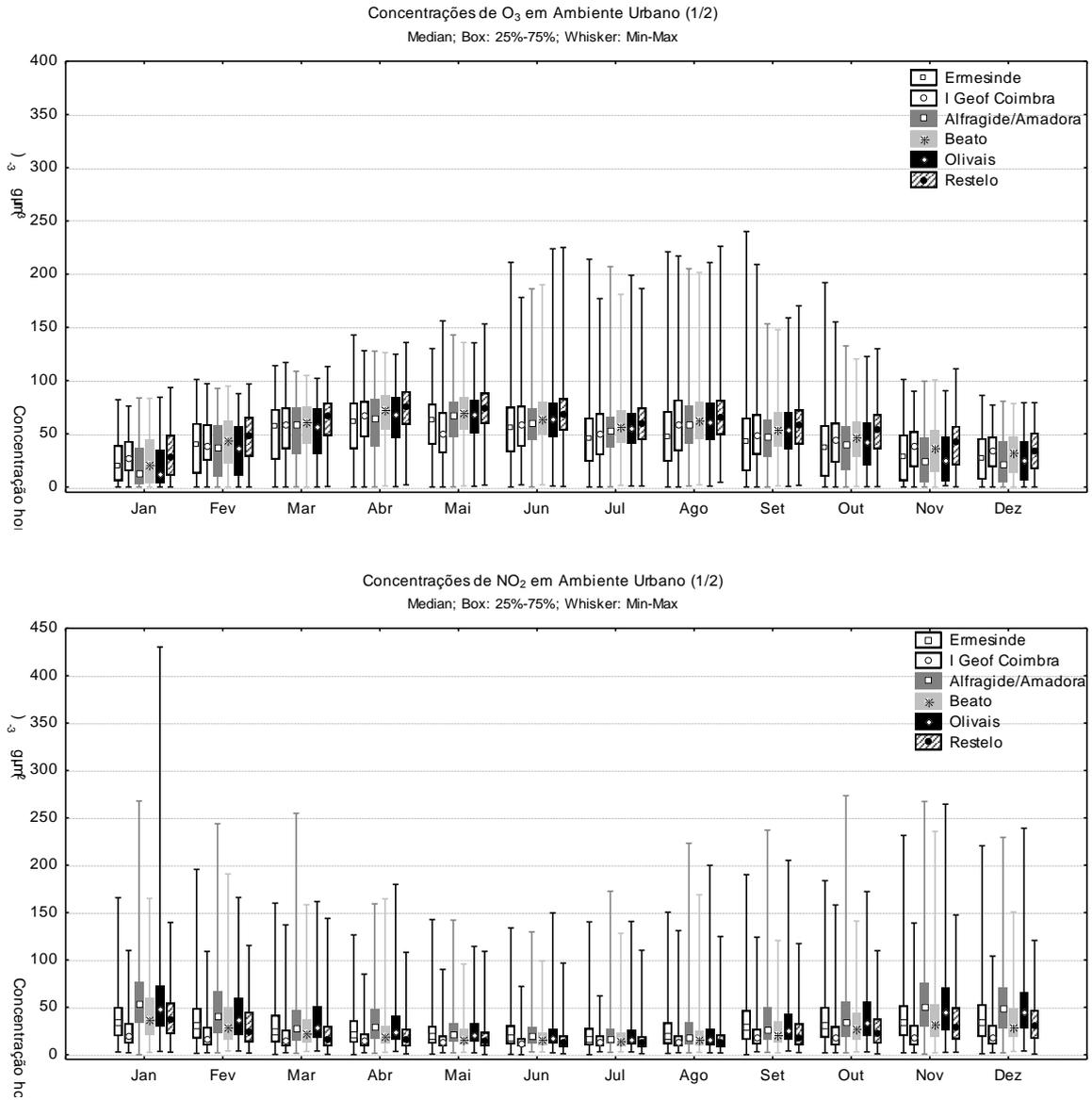


Figura A 10: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (1/2).

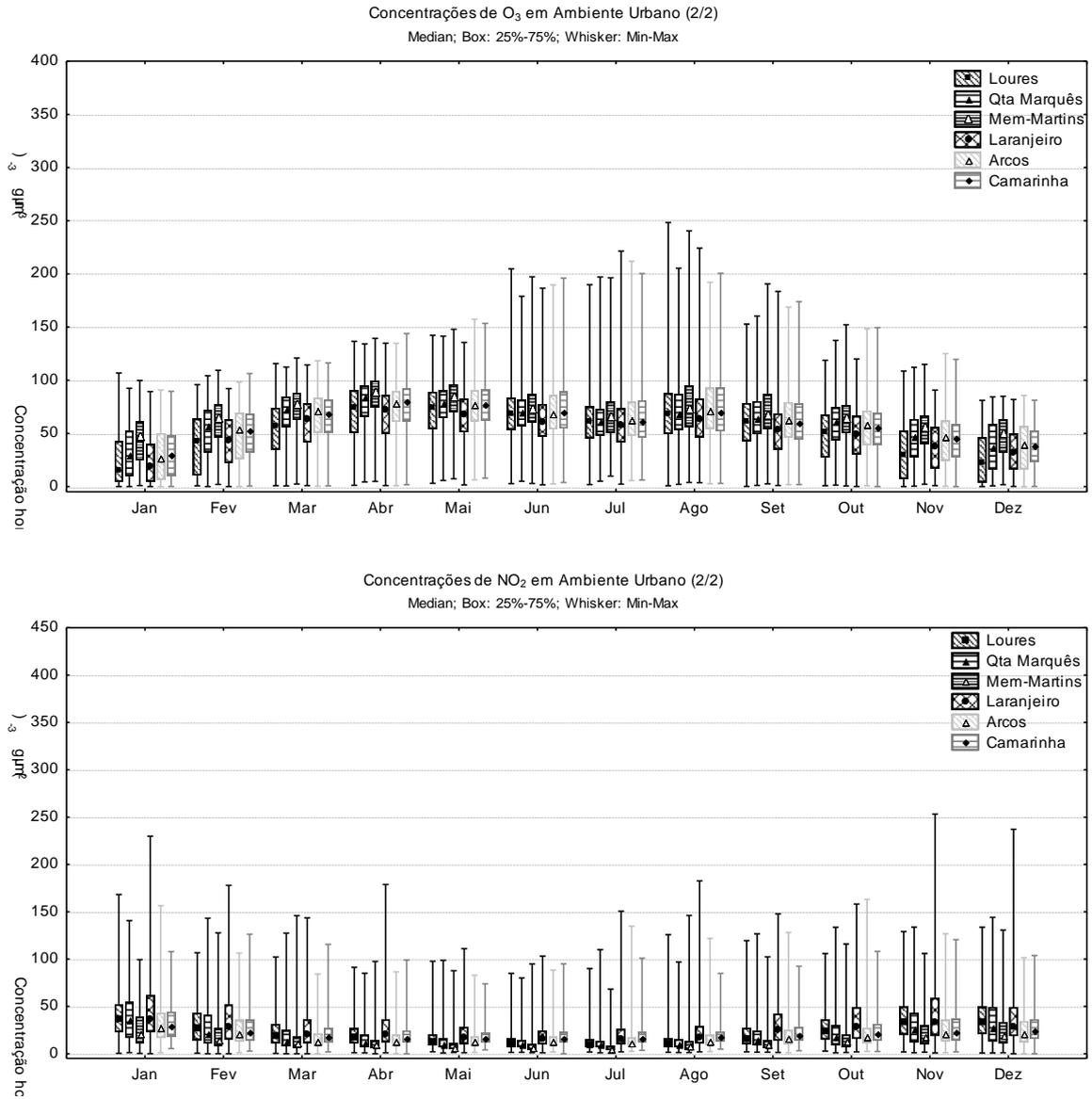


Figura A 11: Variação mensal das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (2/2).

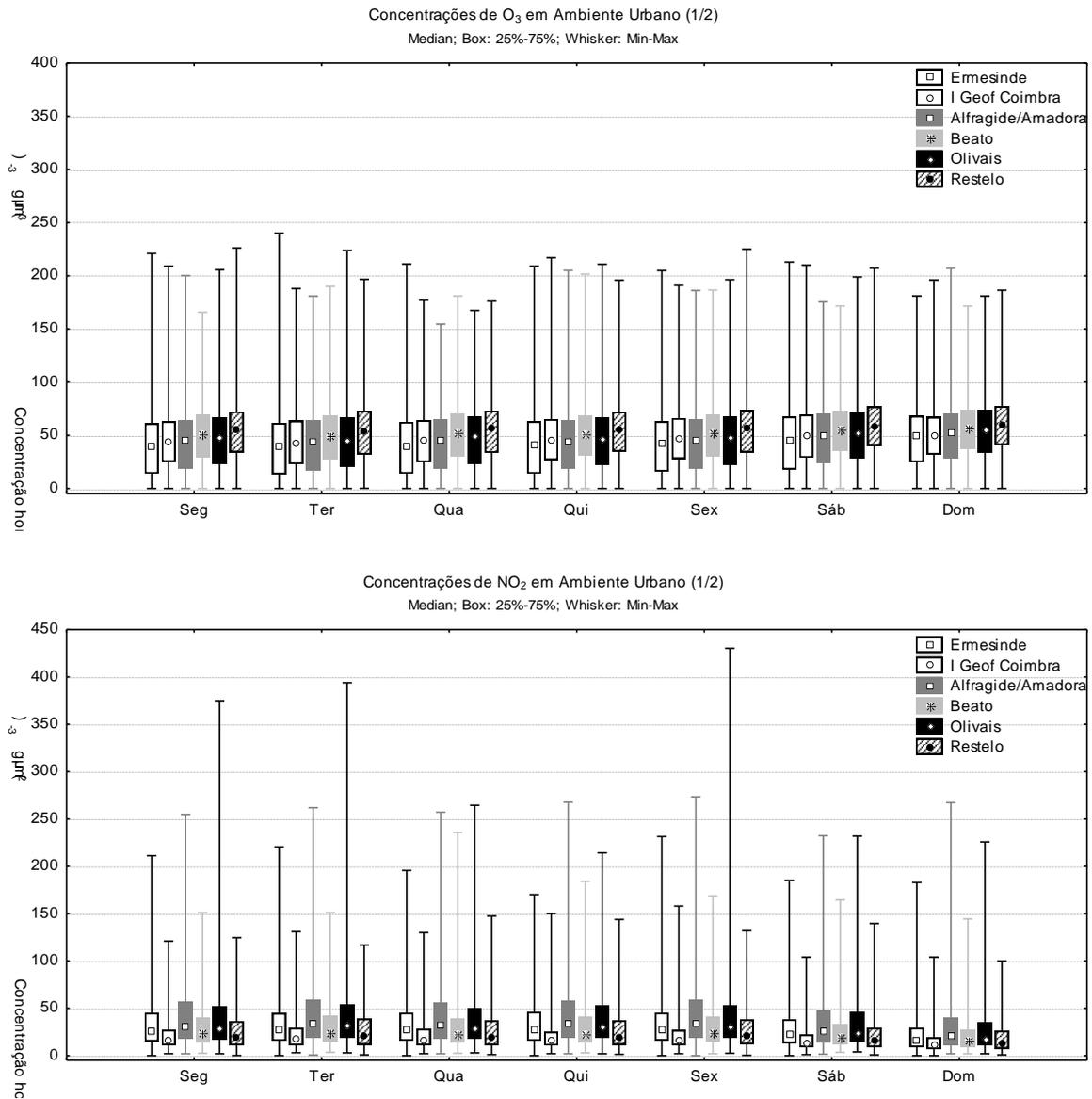


Figura A 12: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (1/2).

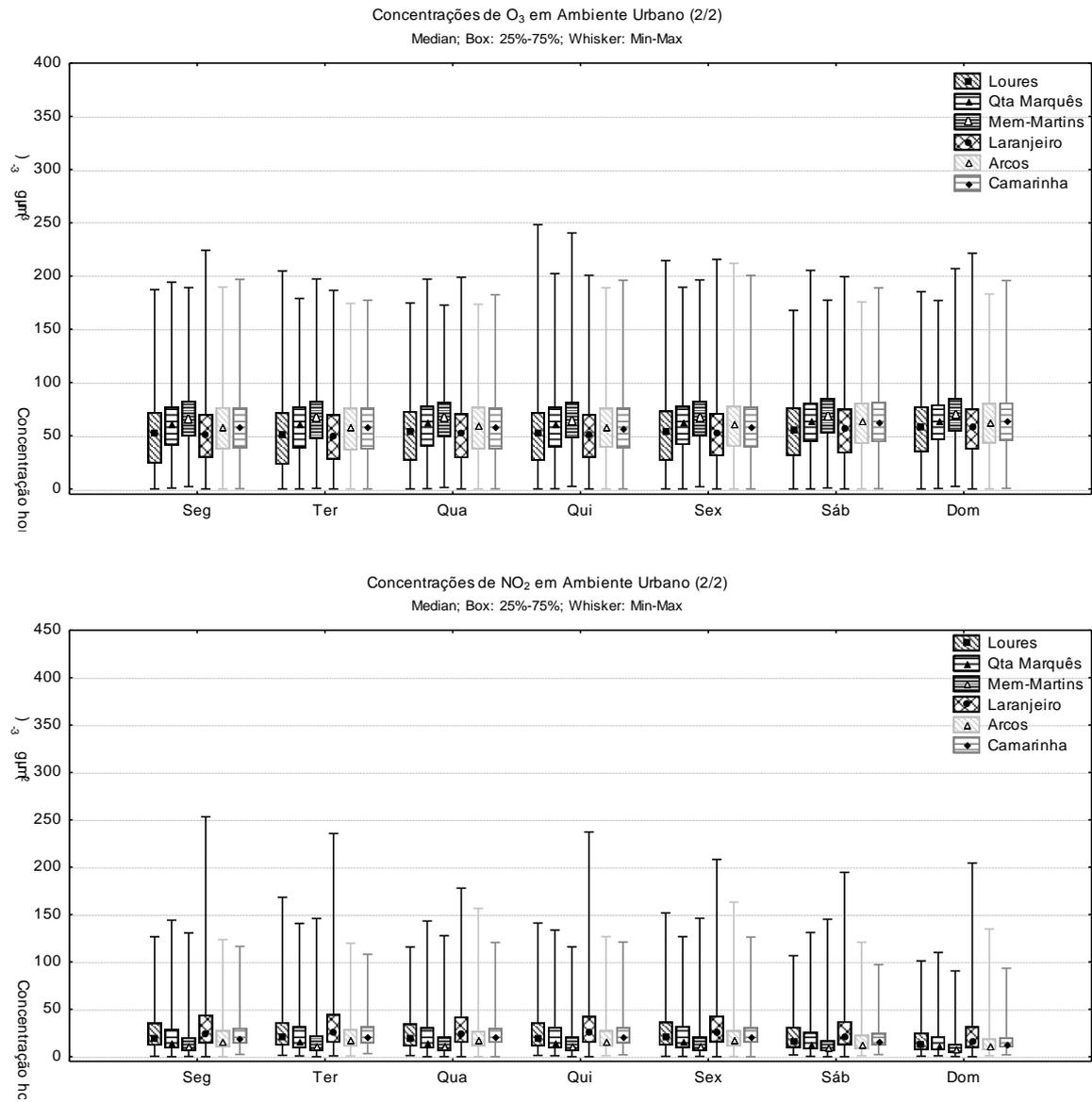


Figura A 13: Variação hebdomadária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (2/2).

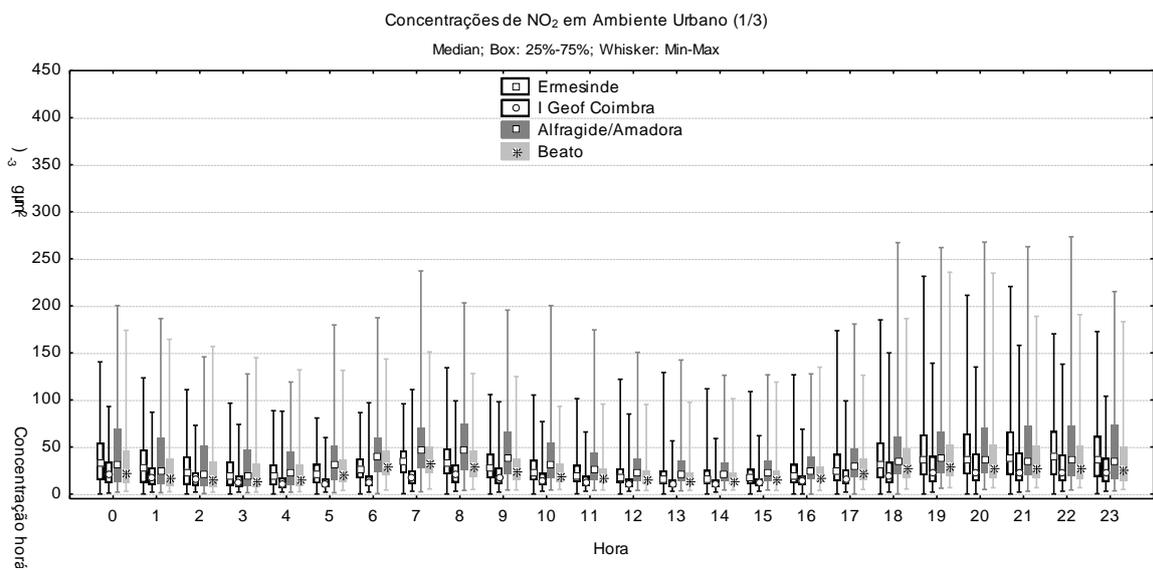
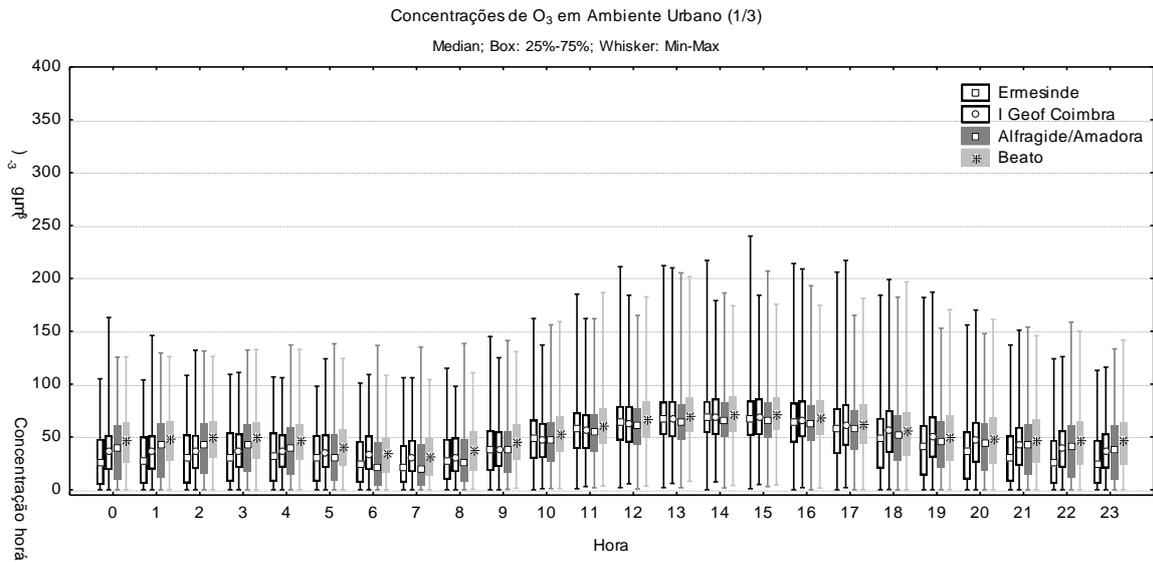


Figura A 14: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (1/3).

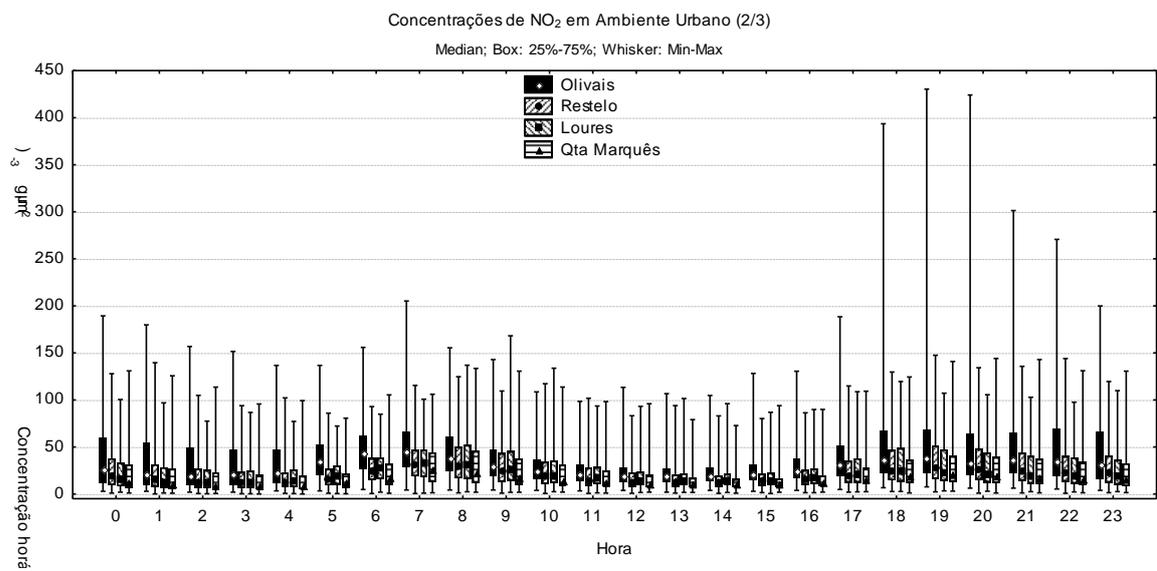
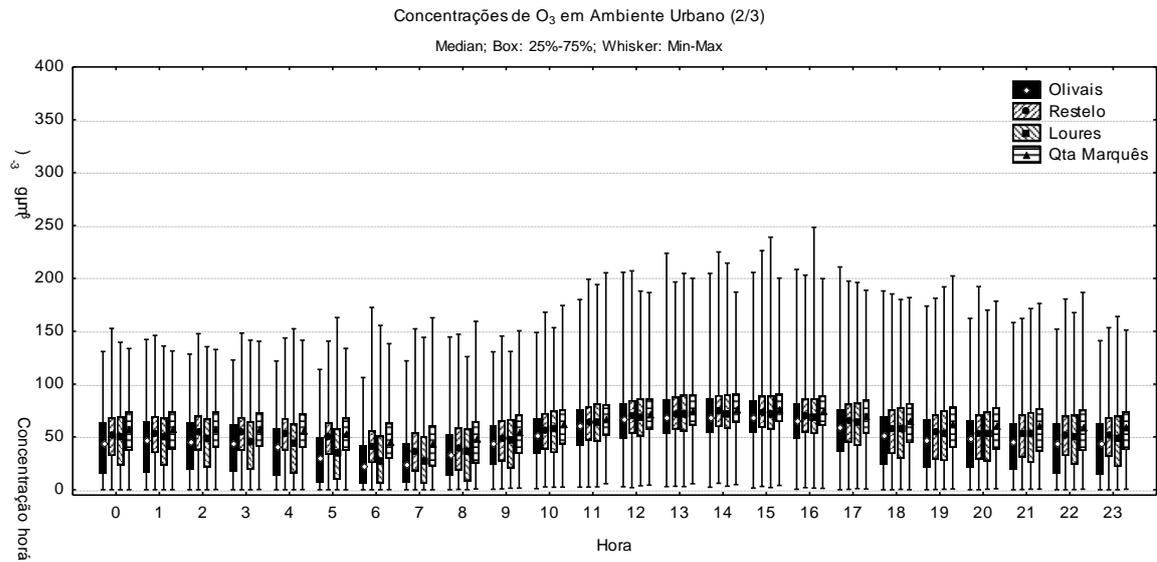


Figura A 15: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (2/3).

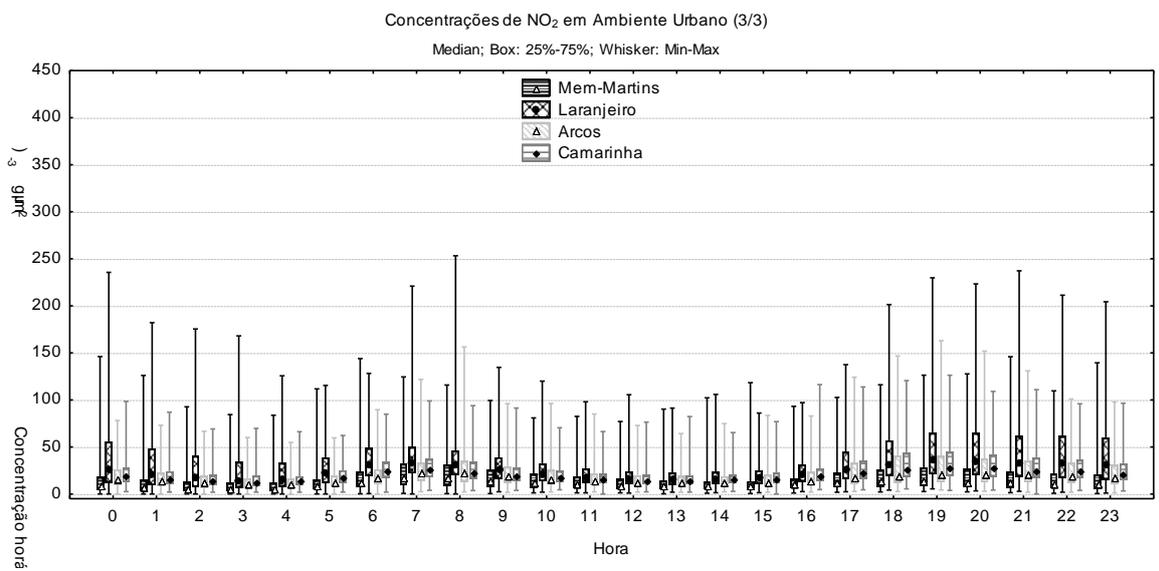
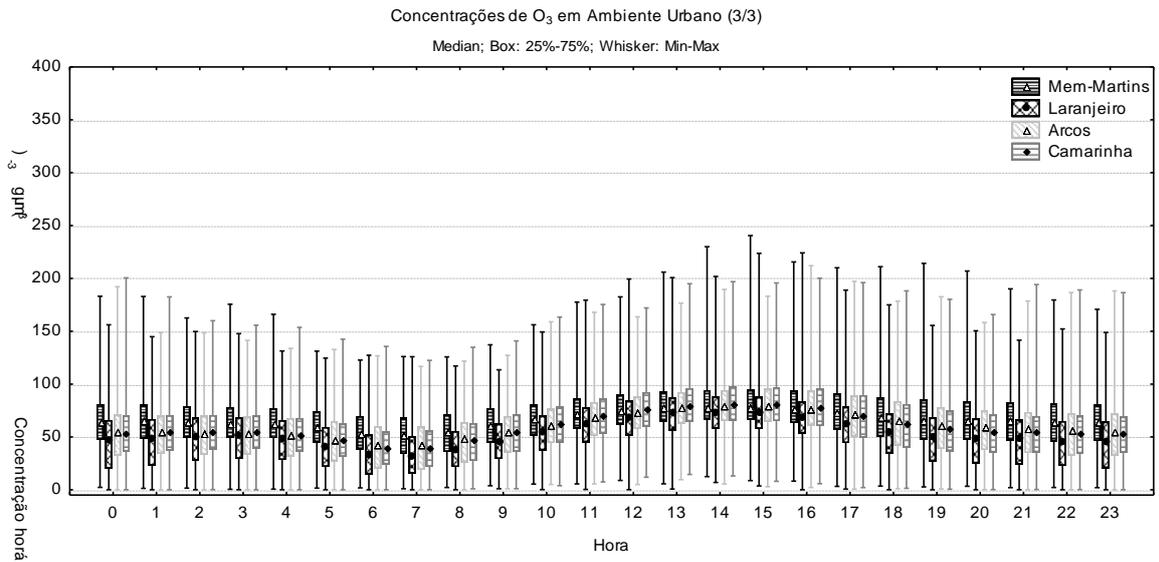


Figura A 16: Variação horária das concentrações de ozono e dióxido de azoto em ambiente urbano (3/3).

Anexo IV: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono nas diferentes estações de monitorização da qualidade do ar

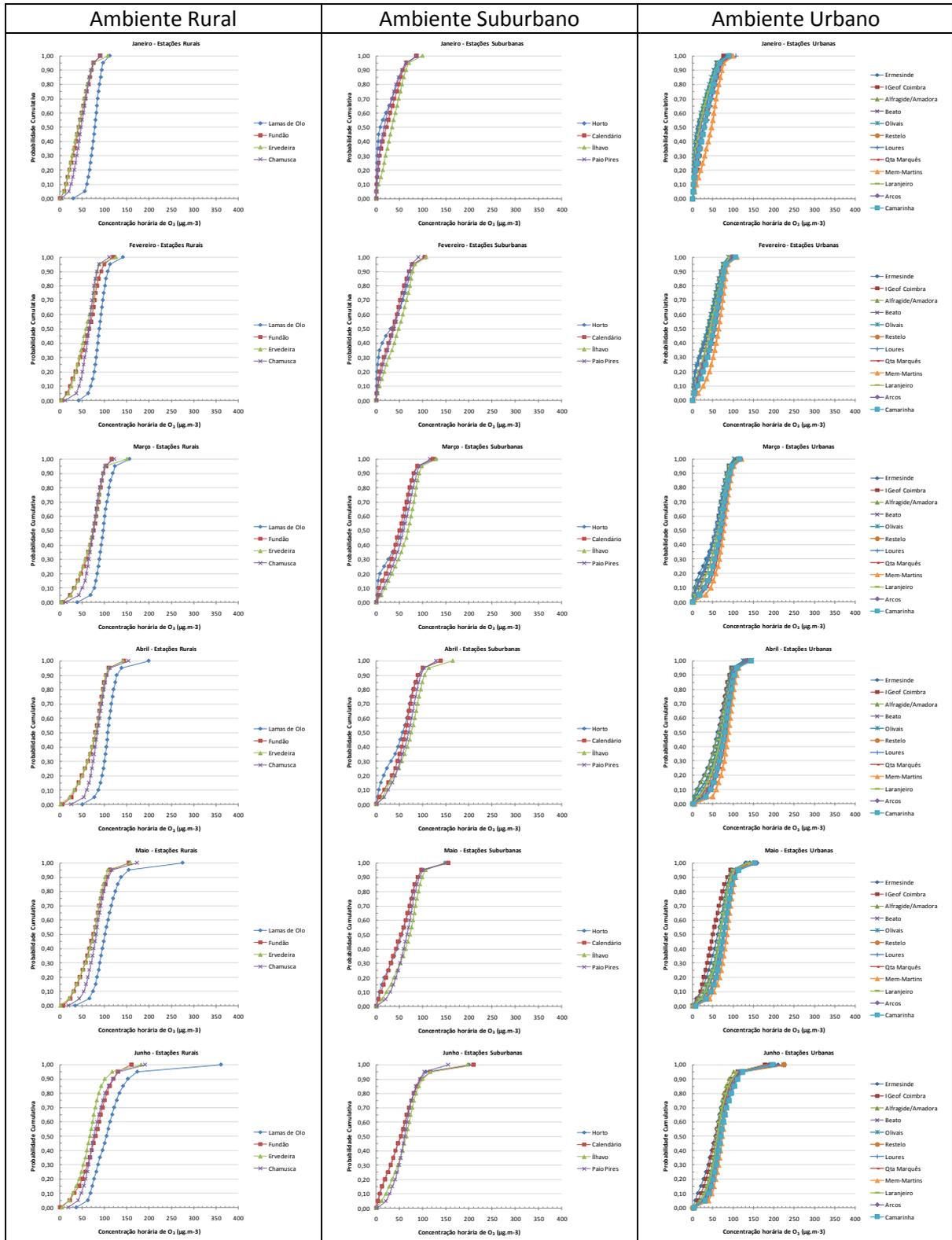


Figura A 17: Variação mensal (de Janeiro a Junho) da distribuição das probabilidades cumulativas de ozono nas diferentes estações de monitorização da qualidade do ar.

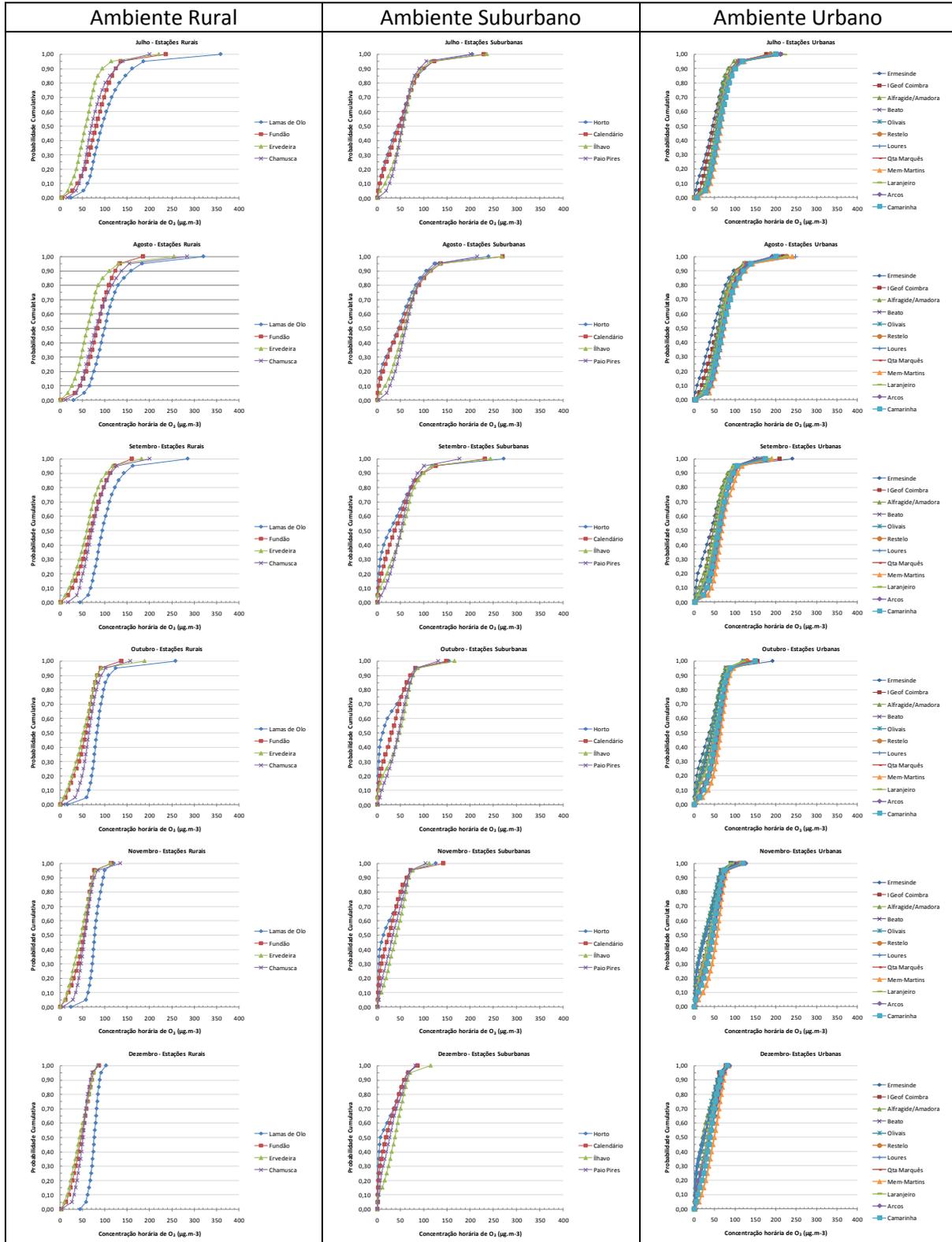


Figura A 18: Variação mensal (de Julho a Dezembro) da distribuição das probabilidades cumulativas de ozono nas diferentes estações de monitorização da qualidade do ar.

Anexo V: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes

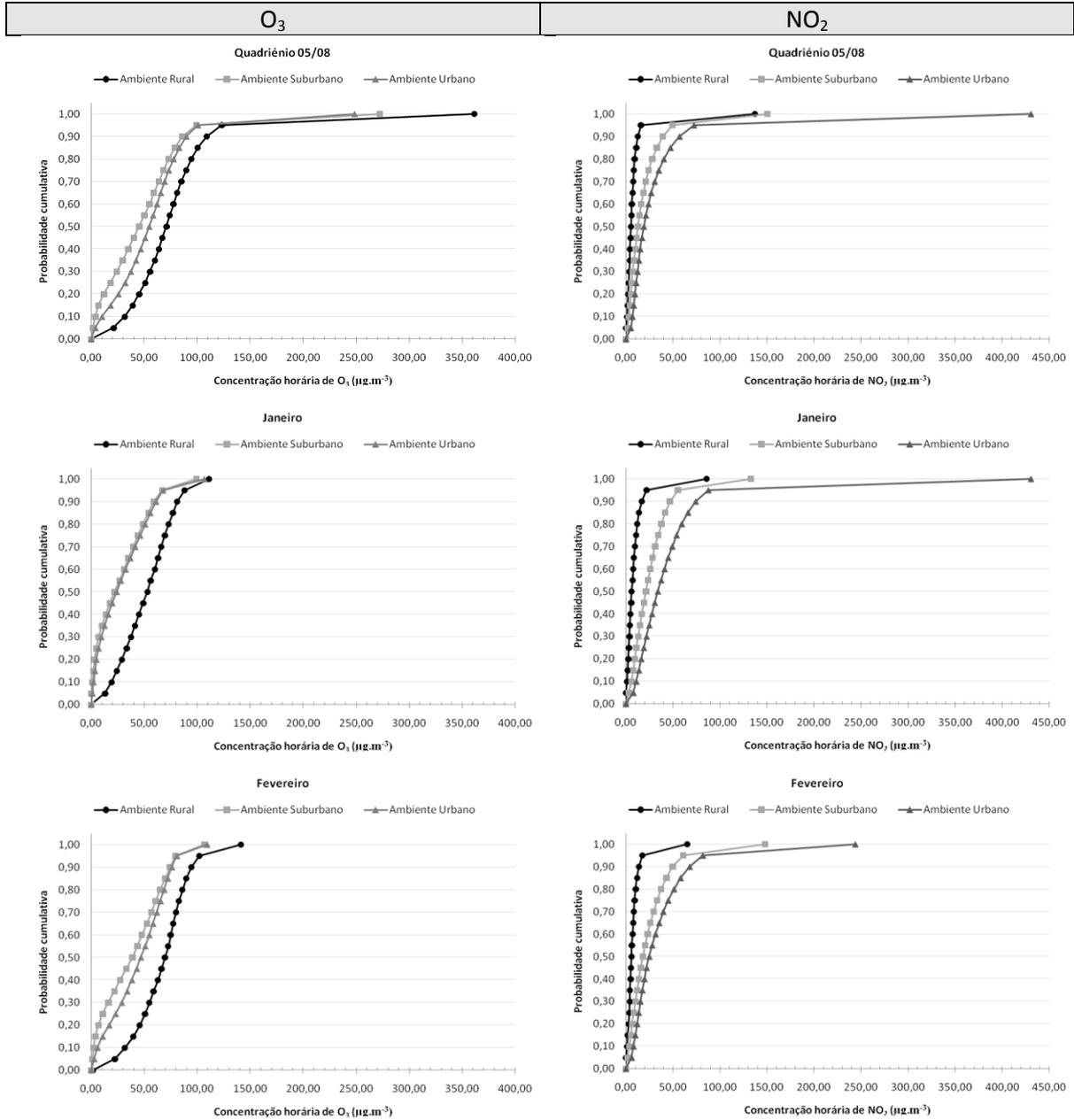


Figura A 19: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, no quadrênio (período de 2005 a 2008) e de Janeiro a Fevereiro.

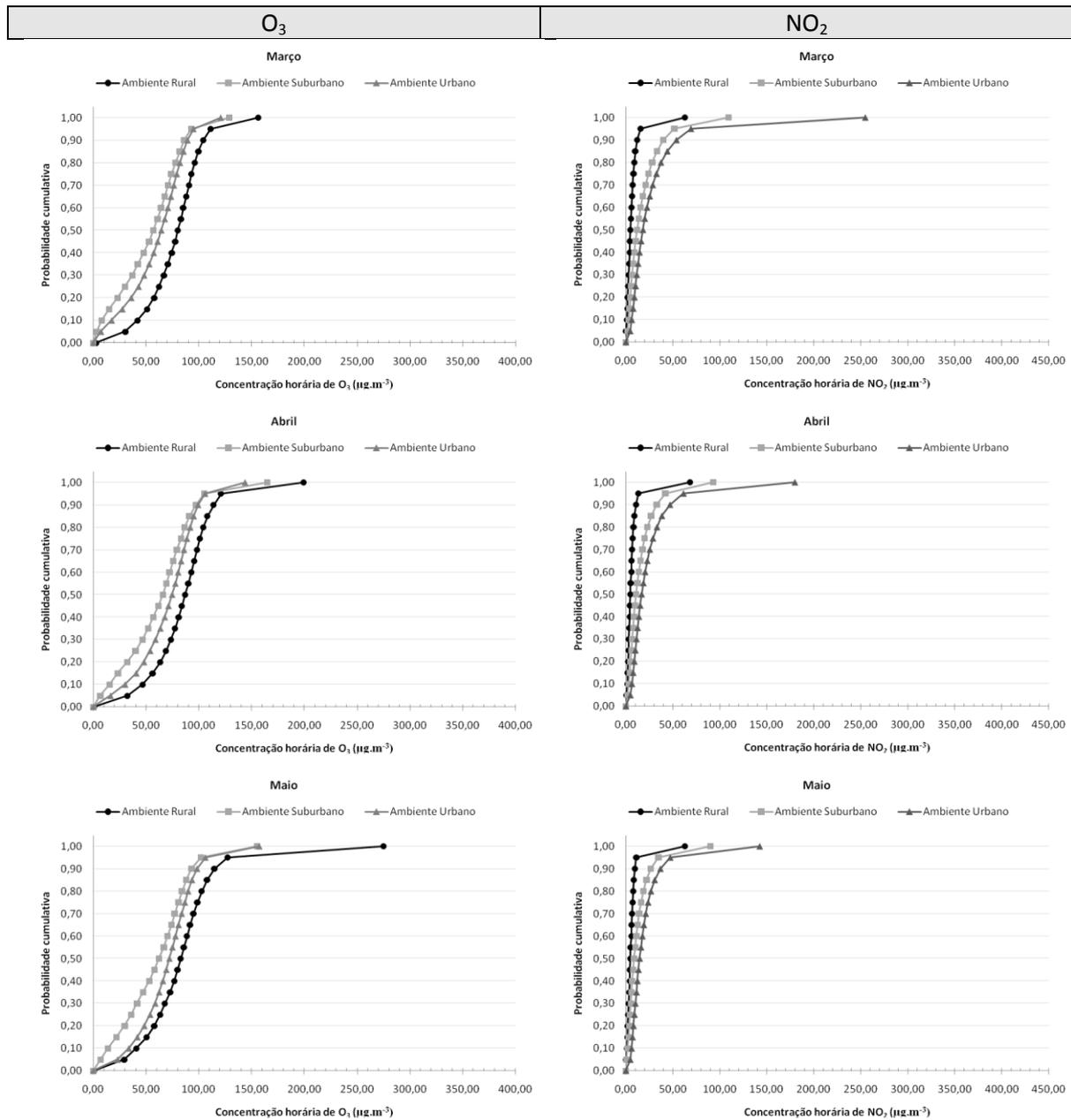


Figura A 20: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, de Março a Maio.

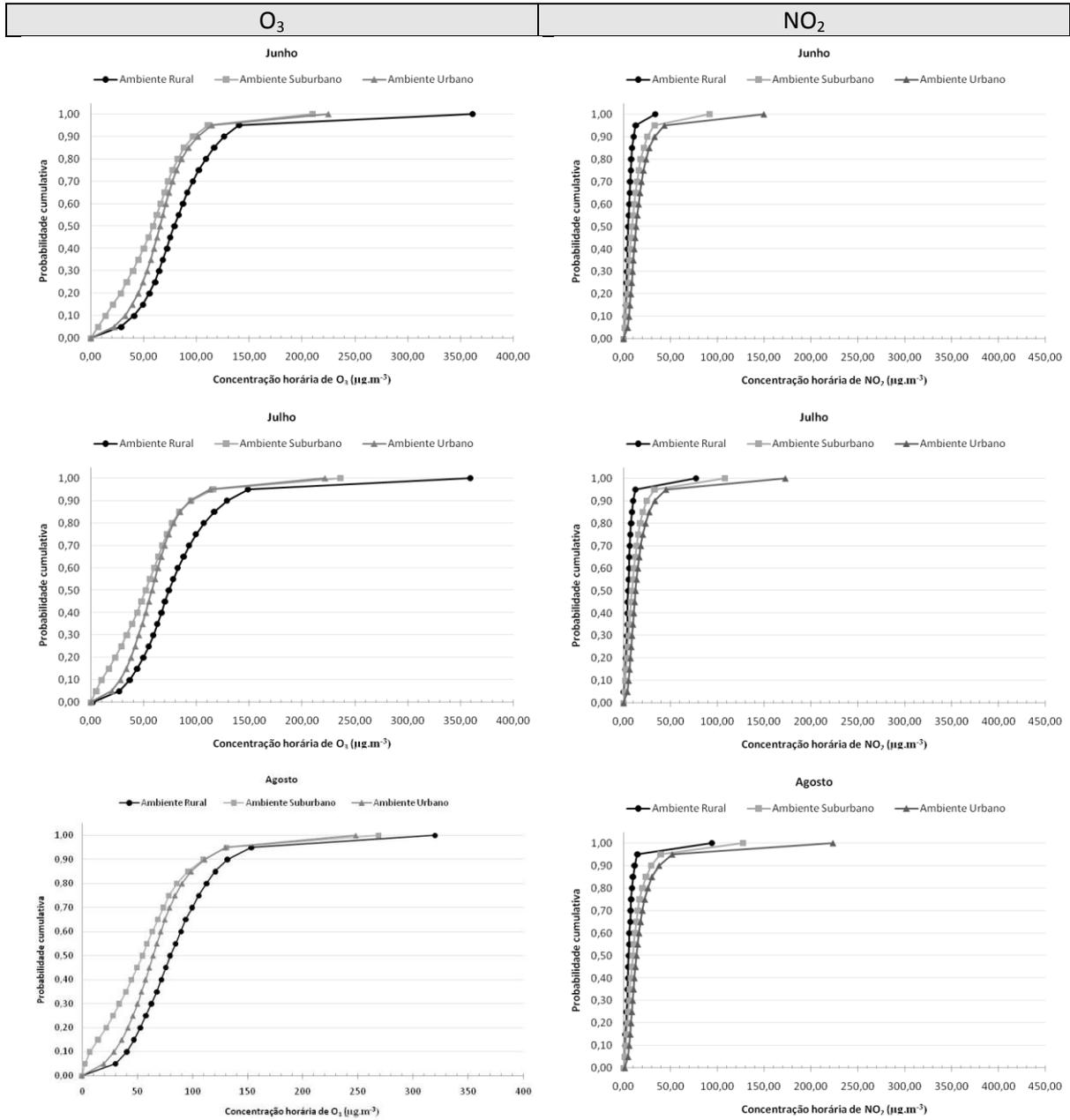


Figura A 21: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, de Junho a Agosto.

Caracterização das concentrações de ozono de fundo em Portugal

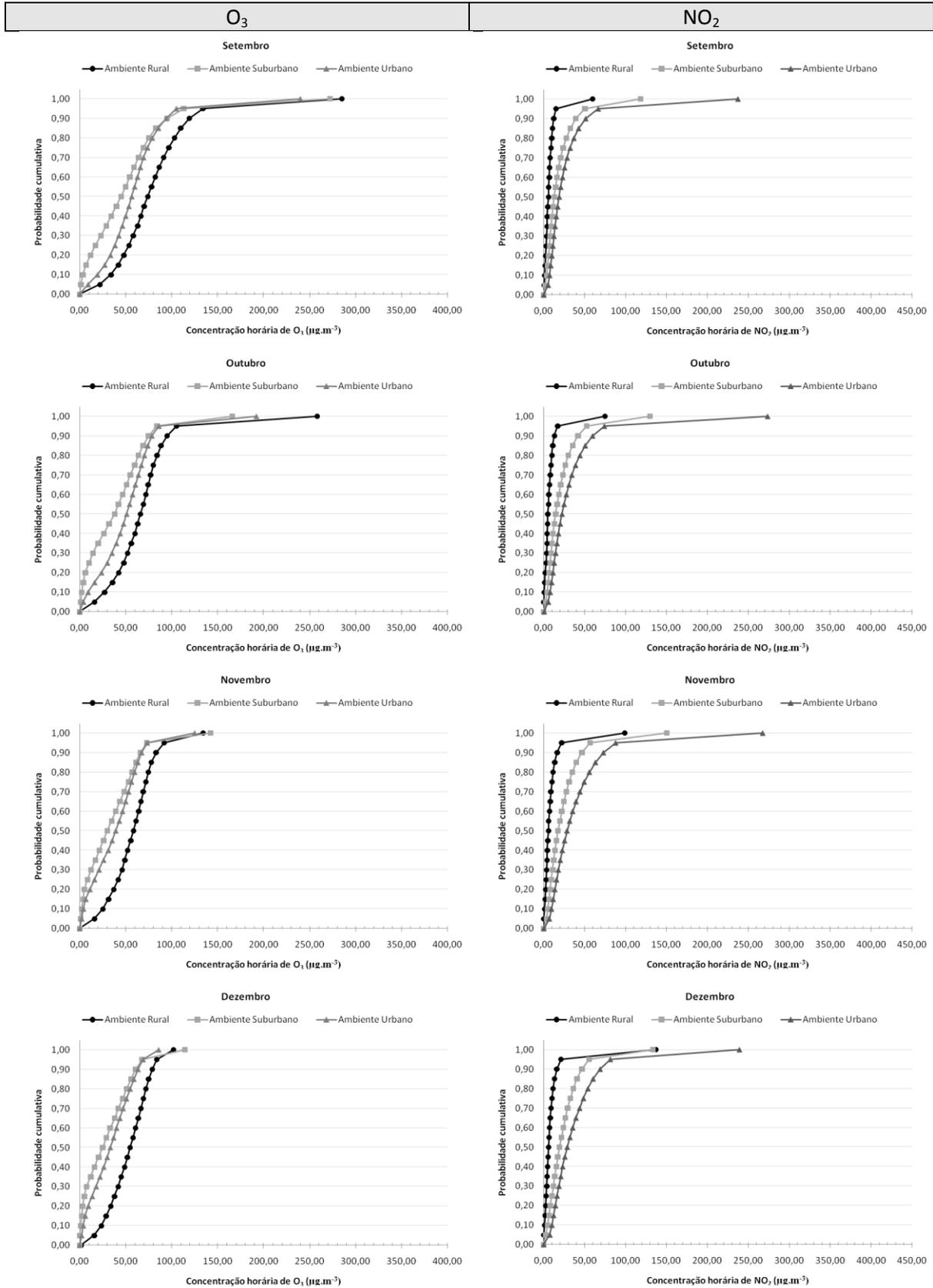


Figura A 22: Distribuição das probabilidades cumulativas de ozono e dióxido de azoto nos diferentes ambientes, de Setembro a Dezembro.

Anexo VI: Evolução mensal do P25 de NO₂, O₃ de fundo e percentil equivalente às concentrações de ozono de fundo
Tabela A 2: Síntese dos valores de ozono de fundo das estações rurais ao longo do ano. Concentrações em µg.m⁻³.

		Lamas d'Olo	Fundão	Ervedeira	Chamusca
Janeiro	P25 NO ₂	1,82	1,00	9,75	4,69
	O ₃ fundo	84,0	58,0	59,0	59,6
	P (O ₃ fundo)	0,70	0,73	0,77	0,73
Fevereiro	P25 NO ₂	1,19	3,33	7,00	4,54
	O ₃ fundo	93,0	80,0	77,0	71,3
	P (O ₃ fundo)	0,63	0,76	0,78	0,68
Março	P25 NO ₂	1,00	2,70	6,00	3,76
	O ₃ fundo	97,0	81,5	79,0	82,0
	P (O ₃ fundo)	0,51	0,61	0,59	0,67
Abril	P25 NO ₂	1,01	4,00	4,00	4,23
	O ₃ fundo	110,0	84,7	85,0	84,4
	P (O ₃ fundo)	0,58	0,58	0,58	0,52
Maio	P25 NO ₂	0,39	4,00	3,00	3,99
	O ₃ fundo	109,0	85,0	86,0	85,6
	P (O ₃ fundo)	0,62	0,65	0,68	0,59
Junho	P25 NO ₂	1,47	4,00	3,00	4,25
	O ₃ fundo	120,0	90,0	74,0	74,5
	P (O ₃ fundo)	0,69	0,63	0,62	0,48
Julho	P25 NO ₂	1,43	4,00	2,00	4,59
	O ₃ fundo	102,0	84,0	56,0	67,6
	P (O ₃ fundo)	0,59	0,55	0,49	0,46
Agosto	P25 NO ₂	1,63	5,00	4,00	5,13
	O ₃ fundo	90,9	90,8	66,0	74,3
	P (O ₃ fundo)	0,39	0,61	0,56	0,44
Setembro	P25 NO ₂	0,96	5,00	4,00	4,50
	O ₃ fundo	89,0	85,0	62,0	70,8
	P (O ₃ fundo)	0,42	0,70	0,53	0,49
Outubro	P25 NO ₂	0,76	4,00	5,69	4,08
	O ₃ fundo	80,0	65,0	62,0	69,7
	P (O ₃ fundo)	0,45	0,63	0,63	0,62
Novembro	P25 NO ₂	1,65	3,79	6,87	4,31
	O ₃ fundo	84,0	60,0	60,0	61,2
	P (O ₃ fundo)	0,70	0,65	0,70	0,64
Dezembro	P25 NO ₂	1,35	3,00	7,18	5,46
	O ₃ fundo	80,3	60,0	69,0	58,5
	P (O ₃ fundo)	0,66	0,73	0,87	0,73

Tabela A 3: Síntese dos valores de ozono de fundo das estações suburbanas ao longo do ano. Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

		Horto	Calendário	Ílhavo	Paio Pires
Janeiro	P25 NO ₂	10,85	9,02	8,50	21,52
	O ₃ fundo	49,7	51,3	54,0	44,5
	P (O ₃ fundo)	0,85	0,83	0,78	0,82
Fevereiro	P25 NO ₂	7,76	7,10	5,00	16,73
	O ₃ fundo	70,0	60,0	72,0	63,5
	P (O ₃ fundo)	0,84	0,80	0,80	0,81
Março	P25 NO ₂	4,71	4,27	4,18	12,43
	O ₃ fundo	71,3	68,0	80,0	79,0
	P (O ₃ fundo)	0,77	0,75	0,68	0,80
Abril	P25 NO ₂	4,61	3,53	6,00	11,95
	O ₃ fundo	72,0	73,1	86,0	82,0
	P (O ₃ fundo)	0,70	0,69	0,65	0,71
Maio	P25 NO ₂	2,95	3,57	4,00	10,04
	O ₃ fundo	75,0	73,0	80,0	72,2
	P (O ₃ fundo)	0,75	0,71	0,62	0,60
Junho	P25 NO ₂	4,02	4,18	3,75	11,00
	O ₃ fundo	73,0	70,0	66,0	63,7
	P (O ₃ fundo)	0,72	0,69	0,52	0,55
Julho	P25 NO ₂	4,37	2,17	4,00	9,56
	O ₃ fundo	66,0	64,0	60,0	57,7
	P (O ₃ fundo)	0,69	0,66	0,56	0,56
Agosto	P25 NO ₂	3,50	3,25	4,77	11,95
	O ₃ fundo	71,0	49,0	66,0	60,8
	P (O ₃ fundo)	0,72	0,50	0,60	0,49
Setembro	P25 NO ₂	5,20	5,42	6,00	14,82
	O ₃ fundo	62,0	57,0	64,0	57,9
	P (O ₃ fundo)	0,74	0,67	0,63	0,61
Outubro	P25 NO ₂	7,42	7,14	6,00	15,30
	O ₃ fundo	55,0	52,0	60,7	63,2
	P (O ₃ fundo)	0,78	0,75	0,68	0,76
Novembro	P25 NO ₂	9,31	9,26	6,00	18,17
	O ₃ fundo	56,0	49,0	59,0	61,5
	P (O ₃ fundo)	0,83	0,79	0,75	0,84
Dezembro	P25 NO ₂	9,45	8,14	7,00	17,21
	O ₃ fundo	50,5	50,0	54,0	55,9
	P (O ₃ fundo)	0,84	0,83	0,75	0,84

Tabela A 4: Síntese dos valores de ozono de fundo das estações urbanas ao longo do ano. Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

		Ermes	I Geof Coimbra	Alf/Am	Beato	Olivais	Restelo	Loures	Qta Marquês	Mem-Martins	Laranjeiro	Arcos	Camarinha
Janeiro	P25 NO ₂	19,61	12,00	33,94	21,52	30,12	21,99	22,95	17,42	11,16	23,43	16,73	17,87
	O ₃ fundo	45,00	45,00	51,39	52,89	46,42	56,65	55,16	62,63	66,57	50,94	55,55	52,25
	P (O ₃ fundo)	0,81	0,78	0,87	0,85	0,85	0,83	0,86	0,85	0,82	0,85	0,81	0,81
Fevereiro	P25 NO ₂	17,28	10,00	22,90	15,78	21,04	13,54	14,55	10,84	8,06	15,25	12,91	13,84
	O ₃ fundo	63,87	60,00	68,00	66,36	64,29	69,07	68,64	74,16	79,19	69,83	73,47	71,51
	P (O ₃ fundo)	0,81	0,77	0,86	0,81	0,84	0,81	0,82	0,81	0,81	0,84	0,82	0,80
Março	P25 NO ₂	13,29	9,00	15,30	12,91	17,69	9,01	11,16	7,78	6,32	11,48	8,13	11,69
	O ₃ fundo	77,84	74,01	78,28	79,83	78,93	80,12	74,79	83,77	87,24	77,63	82,68	80,76
	P (O ₃ fundo)	0,81	0,74	0,81	0,81	0,83	0,77	0,76	0,74	0,73	0,74	0,74	0,73
Abril	P25 NO ₂	12,67	9,37	16,85	11,95	15,78	8,78	11,01	7,40	5,73	12,43	8,11	11,72
	O ₃ fundo	79,00	77,00	81,62	85,82	83,93	88,31	86,73	89,62	94,91	84,85	85,47	87,84
	P (O ₃ fundo)	0,75	0,68	0,74	0,74	0,75	0,72	0,70	0,63	0,65	0,73	0,65	0,66
Maio	P25 NO ₂	11,85	9,37	13,86	11,48	13,87	9,01	8,88	6,90	4,97	10,54	8,23	11,73
	O ₃ fundo	77,84	64,00	74,91	79,33	78,00	84,32	80,49	81,91	89,93	76,79	84,11	85,37
	P (O ₃ fundo)	0,75	0,69	0,66	0,67	0,68	0,68	0,59	0,58	0,63	0,65	0,63	0,65
Junho	P25 NO ₂	11,31	9,00	12,43	10,52	12,43	8,19	7,18	7,31	4,41	10,04	8,46	11,63
	O ₃ fundo	66,0	66,0	64,5	67,9	67,7	72,1	71,1	70,7	72,9	65,0	68,6	71,4
	P (O ₃ fundo)	0,65	0,62	0,58	0,57	0,59	0,57	0,55	0,53	0,50	0,57	0,51	0,54
Julho	P25 NO ₂	9,81	9,00	11,95	9,56	11,48	7,85	6,95	6,71	3,83	10,52	7,65	12,27
	O ₃ fundo	61,00	59,00	53,28	60,87	57,90	63,01	61,79	58,84	66,17	64,09	64,38	61,35
	P (O ₃ fundo)	0,70	0,63	0,51	0,57	0,54	0,56	0,52	0,45	0,52	0,60	0,53	0,49
Agosto	P25 NO ₂	11,55	8,99	11,00	10,04	10,52	8,40	7,05	6,78	4,54	11,00	9,03	12,75
	O ₃ fundo	63,87	66,89	55,91	62,37	62,04	63,92	58,57	61,44	59,65	65,67	69,39	65,88
	P (O ₃ fundo)	0,67	0,59	0,46	0,49	0,51	0,47	0,37	0,38	0,30	0,52	0,47	0,45
Setembro	P25 NO ₂	15,78	11,00	15,80	13,39	16,26	10,47	10,17	9,14	5,74	13,87	10,63	13,90
	O ₃ fundo	57,88	61,00	55,63	60,42	61,72	62,18	63,21	62,56	64,08	62,34	64,86	64,66
	P (O ₃ fundo)	0,69	0,68	0,64	0,61	0,63	0,58	0,53	0,48	0,44	0,65	0,55	0,57
Outubro	P25 NO ₂	18,25	10,00	19,12	16,26	20,56	11,83	15,21	9,59	7,55	15,78	11,51	13,94
	O ₃ fundo	62,00	61,43	58,92	63,21	62,44	67,50	65,86	71,79	69,99	67,96	66,36	65,63
	P (O ₃ fundo)	0,81	0,77	0,78	0,78	0,78	0,74	0,72	0,71	0,62	0,78	0,66	0,69
Novembro	P25 NO ₂	20,08	10,00	30,11	18,65	26,30	16,49	20,43	12,54	10,43	19,51	13,28	14,37
	O ₃ fundo	53,39	54,90	54,59	56,92	54,67	62,40	57,64	67,48	68,00	60,83	64,36	58,63
	P (O ₃ fundo)	0,80	0,80	0,84	0,81	0,84	0,83	0,82	0,82	0,77	0,83	0,79	0,76
Dezembro	P25 NO ₂	19,08	11,00	28,20	18,65	28,21	16,91	20,98	13,34	10,68	18,66	12,47	15,77
	O ₃ fundo	52,00	49,00	54,46	52,89	53,03	60,65	57,12	66,64	68,41	58,59	62,32	52,64
	P (O ₃ fundo)	0,84	0,79	0,87	0,82	0,86	0,87	0,86	0,86	0,84	0,85	0,84	0,76

Tabela A 5: Síntese dos valores de ozono de fundo nos diversos ambientes ao longo do ano, comparando com a estação de Lamas de Olo. Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

		Lamas de Olo	Rural	Suburbano	Urbano
Janeiro	P25 NO ₂	1,82	4,62	11,15	19,05
	O ₃ fundo	84,00	56,00	50,30	54,20
	P (O ₃ fundo)	0,70	0,70	0,81	0,83
Fevereiro	P25 NO ₂	1,19	4,05	8,27	13,60
	O ₃ fundo	93,00	76,00	66,00	70,10
	P (O ₃ fundo)	0,63	0,75	0,81	0,82
Março	P25 NO ₂	1,00	3,72	5,72	10,38
	O ₃ fundo	97,00	83,00	72,00	80,10
	P (O ₃ fundo)	0,51	0,67	0,72	0,77
Abril	P25 NO ₂	1,01	4,00	5,89	10,04
	O ₃ fundo	110,00	84,90	75,00	86,90
	P (O ₃ fundo)	0,58	0,57	0,64	0,72
Maio	P25 NO ₂	0,39	4,00	4,41	9,31
	O ₃ fundo	109,00	85,00	75,00	82,10
	P (O ₃ fundo)	0,62	0,63	0,67	0,67
Junho	P25 NO ₂	1,47	4,00	5,00	8,75
	O ₃ fundo	120,00	79,60	70,00	70,40
	P (O ₃ fundo)	0,69	0,59	0,65	0,59
Julho	P25 NO ₂	1,43	4,00	4,30	8,15
	O ₃ fundo	102,00	65,60	62,00	61,50
	P (O ₃ fundo)	0,59	0,46	0,63	0,56
Agosto	P25 NO ₂	1,63	4,47	5,00	8,83
	O ₃ fundo	90,90	74,00	62,00	63,80
	P (O ₃ fundo)	0,39	0,50	0,58	0,49
Setembro	P25 NO ₂	0,96	4,38	7,00	11,21
	O ₃ fundo	89,00	70,00	61,00	63,10
	P (O ₃ fundo)	0,42	0,55	0,67	0,60
Outubro	P25 NO ₂	0,76	4,00	7,92	13,00
	O ₃ fundo	80,00	66,70	58,00	66,20
	P (O ₃ fundo)	0,45	0,64	0,73	0,74
Novembro	P25 NO ₂	1,65	4,00	9,58	16,00
	O ₃ fundo	84,00	60,00	56,00	60,30
	P (O ₃ fundo)	0,70	0,65	0,79	0,81
Dezembro	P25 NO ₂	1,35	4,76	10,00	16,30
	O ₃ fundo	80,30	62,00	50,90	58,10
	P (O ₃ fundo)	0,66	0,78	0,80	0,84

Tabela A 6: Síntese dos valores de ozono de fundo nos diversos ambientes ao longo do ano, no período diurno (08:00 – 20:00 LST). Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

		Rural	Suburbano	Urbano
Janeiro	P25 NO ₂	4,70	11,15	20,86
	O ₃ fundo	61,56	55,00	57,10
	P (O ₃ fundo)	0,69	0,81	0,84
Fevereiro	P25 NO ₂	4,00	8,00	14,34
	O ₃ fundo	80,00	71,00	73,49
	P (O ₃ fundo)	0,73	0,80	0,83
Março	P25 NO ₂	3,29	5,23	11,00
	O ₃ fundo	87,00	76,00	84,62
	P (O ₃ fundo)	0,60	0,67	0,77
Abril	P25 NO ₂	3,72	5,08	10,52
	O ₃ fundo	91,00	80,94	90,31
	P (O ₃ fundo)	0,50	0,58	0,69
Maio	P25 NO ₂	3,43	3,67	9,56
	O ₃ fundo	90,00	79,00	83,82
	P (O ₃ fundo)	0,54	0,57	0,59
Junho	P25 NO ₂	3,90	4,00	9,11
	O ₃ fundo	82,95	73,03	74,10
	P (O ₃ fundo)	0,44	0,52	0,53
Julho	P25 NO ₂	3,57	3,10	8,57
	O ₃ fundo	67,00	68,00	67,00
	P (O ₃ fundo)	0,29	0,52	0,51
Agosto	P25 NO ₂	4,00	3,88	9,25
	O ₃ fundo	83,34	69,00	70,47
	P (O ₃ fundo)	0,42	0,46	0,44
Setembro	P25 NO ₂	4,00	5,87	11,48
	O ₃ fundo	76,00	67,00	67,85
	P (O ₃ fundo)	0,43	0,56	0,55
Outubro	P25 NO ₂	4,00	7,41	13,88
	O ₃ fundo	71,00	63,00	70,31
	P (O ₃ fundo)	0,55	0,67	0,73
Novembro	P25 NO ₂	4,00	9,85	17,24
	O ₃ fundo	64,00	58,87	62,95
	P (O ₃ fundo)	0,62	0,76	0,81
Dezembro	P25 NO ₂	4,78	10,83	18,39
	O ₃ fundo	66,00	54,00	60,00
	P (O ₃ fundo)	0,79	0,79	0,85

Anexo VII: Concentrações de O₃ de fundo estimadas para as diferentes estações de monitorização da qualidade do ar

Tabela A 7: Concentrações de ozono de fundo nos quatro trimestres do ano (DJF – Dezembro, Janeiro, Fevereiro; MAM – Março, Abril, Maio; JJA – Junho, Julho, Agosto; SON – Setembro, Outubro, Novembro) nas estações de monitorização da qualidade do ar.

Tipo de Ambiente	Estação	DJF	MAM	JJA	SON
Rural	Lamas de Olo	85,8	105,3	104,3	84,3
	Fundão	66,0	83,7	88,3	70,0
	Ervedeira	68,3	83,3	65,3	61,3
	Chamusca	63,1	84,0	72,1	67,2
Suburbano	Horto	56,7	72,8	70,0	57,7
	Calendário	53,8	71,4	61,0	52,7
	Ílhavo	60,0	82,0	64,0	61,2
	Paio Pires	54,6	77,7	60,7	60,9
Urbano	Ermesinde	53,6	78,2	63,6	57,8
	Inst. Geof. Coimbra	51,3	71,7	64,0	59,1
	Alfragide/Amadora	58,0	78,3	57,9	56,4
	Beato	57,4	81,7	63,7	60,2
	Olivais	54,6	80,3	62,6	59,6
	Restelo	62,1	84,3	66,3	64,0
	Loures	60,3	80,7	63,8	62,2
	Qta Marquês	67,8	85,1	63,7	67,3
	Mem-Martins	71,4	90,7	66,2	67,4
	Laranjeiro	59,8	79,8	64,9	67,7
	Arcos	63,8	84,1	67,5	65,2
Camarinha	58,8	84,7	66,2	63,0	