

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA GEOFÍSICA E ENERGIA



Ozono troposférico em Lisboa - caso de estudo
Entrecampos

José Duarte de Sousa Afonso Neto

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Dissertação orientada por:
Professora Doutora Carla Silva

2020

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Doutor Jorge Neto do Instituto Português do Mar e da Atmosfera, e à Agência Portuguesa do Ambiente, pela sua prontidão na disponibilização de dados que foram essenciais para a realização da minha tese.

Gostaria também de agradecer ao Ângelo Soares e ao Rodrigo Amaro e Silva, por me darem as linhas orientadoras que necessitava para iniciar esta tese.

Queria ainda agradecer à minha orientadora, a Professora Doutora Carla Silva por me introduzir a este tema, e me guiar durante toda a realização deste trabalho.

Não posso terminar sem fazer uma menção honrosa à minha família e aos meus amigos, que sempre me apoiaram em todas as etapas da minha vida académica, e não só, e me motivaram a ser/fazer sempre melhor.

Resumo

Analisou-se as emissões de ozono troposférico, O₃, históricas, num local de tráfego urbano da cidade de Lisboa em 2017 (rotunda de Entrecampos) e as suas causas e correlações com fatores climáticos (temperatura, radiação global e precipitação) e ambientais (concentrações de emissões primárias de NO_x- óxidos de azoto). A análise dividiu-se em período escolar, fora do período escolar; por estações Verão, Outono, Inverno e Primavera; semana *versus* fins de semana; e, dia *versus* noite. Os dados coletados são horários, o que dá cerca de 8760 dados por parâmetro, ou seja, cerca de 61320 dados no total.

Verificou-se que existe uma relação inversa entre as emissões de monóxido de azoto (NO) e de ozono (O₃), para qualquer situação, independentemente do intervalo temporal estudado. Concluiu-se que, quer a nível do ciclo diário quer a nível sazonal as emissões de O₃ são afetadas pelas emissões de NO e de NO₂, sendo NO o poluente primário.

Foram selecionados diversos horizontes temporais, tendo-se apurado que uma diminuição no tráfego e nas emissões de NO_x implicou um aumento das emissões de ozono troposférico. Tal ocorreu com particular incidência aos fins-de-semana e em períodos de férias escolares.

Constatou-se que a radiação e a temperatura também são causadoras de alterações na concentração de O₃, havendo neste caso uma correspondência direta entre os fatores climáticos e as emissões do poluente. Tal observou-se de forma mais óbvia para qualquer ciclo diurno, quando comparados os valores de radiação global com os valores das emissões de ozono. Viu-se, contrariamente, que não há aparente relação entre a precipitação e as emissões do poluente (O₃) estudado.

Observou-se que os valores limite legais para os poluentes foram ultrapassados em poucas ocasiões durante o período considerado.

Os valores de concentração máxima para O₃ são cerca de 70 ppb e ocorreram no Verão, mais precisamente em Agosto, de dia num fim-de semana. Os valores mínimos (abaixo de 5 ppb) ocorreram principalmente em dias de semana de noite (geralmente de terça a sexta-feira) e na sua grande maioria nos meses de inverno e outono.

Palavras-chave: Ozono, óxidos de azoto, temperatura, radiação global, tráfego

Abstract

Historic ground level ozone emissions and its causes and correlations with climate factors (temperature, global radiation and rainfall) and environmental factors (primary emissions of NO_x – nitrogen oxides) were analysed, on an urban area with a traffic environment within the city of Lisbon, in the year 2017. The analysis was divided into school days, school holidays; seasons: winter, spring, summer and autumn; weekdays *versus* weekends and day *versus* night. The collected data is hourly, which gives 8760 points of data for each parameter, in other words, about 61320 points of data.

It was verified that there is an inverse relation between nitrogen monoxide (NO) and ozone (O₃) emissions, for every situation, regardless the considered time interval. It concludes that O₃ emissions are affected by NO and NO₂ emissions, NO being the primary pollutant, for every daily cycle and in all seasons of the year.

Many temporal intervals were selected, founding out that with less road traffic and NO_x emissions the concentration of ground level ozone increased. That occurred more relevantly during weekends and school holidays.

It was noted that global radiation and temperature are well correlated with O₃ concentrations, existing a direct correspondence between these climate factors and the pollutant emissions. Such was observed more clearly for every daily cycle, when ozone and radiation data were compared. On the contrary, there were no apparent relation between rainfall and emissions of the pollutant in question.

It was observed that the legal limits for the pollutants were surpassed in a few occasions, during the considered time.

The maximum values for O₃ concentration are about 70 parts per billion (ppb), and occurred in the summer, during the day on an August weekend. The minimum values (below 5 ppb) occurred mainly on weekdays (generally from Tuesday until Friday) and the vast majority occurred during winter and autumn months.

Key words: Ozone, nitrogen oxides, temperature, global radiation, traffic.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract	iii
Índice.....	iv
Lista de quadros e figuras.....	v
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos	xi
1 – Introdução.....	- 1 -
2 – Métodos	- 5 -
3 – Resultados / Discussão	- 15 -
4 – Conclusões e sugestões futuras	- 31 -
5 - Referências.....	- 33 -
Anexos.....	- 35 -

Lista de quadros e figuras

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Limites legais da UE para poluentes atmosféricos, baseado nas Ambient Air Quality Directives	- 2 -
Tabela 3.1 - Dados estatísticos dos limites legais para o NO ₂ na estação de Entrecampos em 2017...	-29-
Tabela 3.2 - Dados estatísticos dos limites legais para o O ₃ na estação de Entrecampos em 2017.....	-29-

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Mapa com localização das estações.....	- 5 -
Figura 2.2 - Variação média horária das emissões de ozono em diferentes períodos em Kannur, Índia. -	8 -
Figura 2.3 - Variação média horária das emissões de NO _x num período total de um ano em Kannur, Índia.....	- 9 -
Figura 2.4 - Variação média horária das concentrações de O ₃ e NO _x em Tianjin, China ao longo de 38 dias	- 10 -
Figura 2.5 - Variação média horária da concentração de O ₃ e da radiação UV em Tianjin ao longo de 38 dias	- 10 -
Figura 2.6 - Concentração de O ₃ em função da concentração de NO em Tianjin (valores totais para 38 dias)	- 11 -
Figura 2.7 - Variação média horária dos NO _x aos fins de semana e nos dias de semana, ao longo de 38 dias, em Tianjin	- 11 -
Figura 2.8 - Variação média horária dos NO _x e O ₃ aos fins de semana e nos dias de semana, ao longo de 38 dias, em Tianjin	- 12 -
Figura 2.9 - Variação média diária (das 9:00 às 17:00) das concentrações de NO _x e de O ₃ para 7 dias da semana em Santiago, Chile entre 1999 e 2007	- 12 -
Figura 2.10 - Variação média horária da concentração de O ₃ em Santiago entre 2006 e 2007 para diferentes dias.....	- 13 -
Figura 2.11 - Valores médios semanais de concentração de NO ₂ (em µg/m ³) dentro e fora de uma zona de elevada vegetação em Gotemburgo, Suécia	- 14 -
Figura 2.12 - Valores médios semanais de concentração de O ₃ (em µg/m ³) dentro e fora de uma zona de elevada vegetação em Gotemburgo.....	- 14 -

Lista de Gráficos

Gráfico 3. 1 - Concentração média horária de ozono para as 4 estações do ano e para o mês de Agosto.	- 15 -
Gráfico 3. 2 - Variação média horária da concentração de O ₃ em 4 diferentes alturas do ano.	- 15 -
Gráfico 3. 3 - Concentração média horária de NO ₂ para as 4 estações do ano e para o mês de Agosto. . .	- 16 -
Gráfico 3. 4 - Concentração média horária de NO para as 4 estações do ano e para o mês de Agosto. ...	- 16 -
Gráfico 3. 5 - Variação média horária da concentração de NO ₂ em 4 diferentes alturas do ano.....	- 16 -
Gráfico 3. 6 - - Variação média horária da concentração de NO em 4 diferentes alturas do ano.	- 17 -
Gráfico 3. 7 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Inverno.	- 17 -
Gráfico 3. 8 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ para os meses de Inverno.	- 18 -
Gráfico 3. 9 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO para os meses de Inverno.	- 18 -
Gráfico 3. 10 - Valores médios horários da concentração de NO ₂ em função da concentração de NO para os meses de Inverno.....	- 18 -
Gráfico 3. 11 - - Variação média horária da concentração de O ₃ e de NO _x em período escolar durante a semana.	- 19 -
Gráfico 3. 12 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ em período escolar durante a semana.....	- 19 -
Gráfico 3. 13 - - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO em período escolar durante a semana.....	- 20 -
Gráfico 3. 14 - Concentração de ozono em função da concentração de dióxido de azoto para todas as horas de 2017.....	- 20 -
Gráfico 3. 15 - Concentração de ozono em função da concentração de monóxido de azoto para todas as horas de 2017.....	- 21 -
Gráfico 3. 16 - Variação média diária da radiação global para as 4 estações do ano.....	- 21 -
Gráfico 3. 17 - Variação média horária da radiação global em 4 diferentes alturas do ano.....	- 22 -
Gráfico 3. 18 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Inverno.	- 22 -
Gráfico 3. 19 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global para o Inverno (apenas durante o dia).	- 22 -
Gráfico 3. 20 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O ₃ em período escolar ao fim de semana.....	- 23 -

Gráfico 3. 21 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global em período escolar aos fins de semana.	- 23 -
Gráfico 3. 22 - - Concentração de ozono em função da radiação global para todas as horas de 2017.....	- 24 -
Gráfico 3. 23 - Temperatura média horária para as 4 estações do ano.....	- 24 -
Gráfico 3. 24 - Variação média horária da temperatura e da concentração de ozono nos meses de Verão.	- 25 -
Gráfico 3. 25 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da temperatura para os meses de Verão.....	- 25 -
Gráfico 3. 26 - Concentração de ozono em função da temperatura para todas as horas de 2017.....	- 26 -
Gráfico 3. 27 - Precipitação média horária para as 4 estações do ano.	- 26 -
Gráfico 3. 28 - Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Primavera.	- 27 -
Gráfico 3. 29 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da precipitação para os meses de Primavera.....	- 27 -
Gráfico 3. 30 - - Concentração de ozono em função da precipitação para todas as horas com chuva em 2017.....	- 28 -
Gráfico A. 1 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Primavera.	- 35 -
Gráfico A. 2 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Verão.	- 35 -
Gráfico A. 3 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Outono.....	- 35 -
Gráfico A. 4 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ para os meses de Primavera.	- 36 -
Gráfico A. 5 - - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO para os meses de Primavera.....	- 36 -
Gráfico A. 6 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ para os meses de Verão.....	- 36 -
Gráfico A. 7 - - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO para os meses de Verão.	- 36 -
Gráfico A. 8 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ para os meses de Outono.....	- 36 -
Gráfico A. 9 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO para os meses de Outono.....	- 36 -

Gráfico A. 10 - Valores médios horários da concentração de NO ₂ em função da concentração de NO para os meses de Primavera.....	36 -
Gráfico A. 11 - Valores médios horários da concentração de NO ₂ em função da concentração de NO para os meses de Verão.	36 -
Gráfico A. 12 - Valores médios horários da concentração de NO ₂ em função da concentração de NO para os meses de Outono.	36 -
Gráfico A. 13 - Variação média horária da concentração de O ₃ e de NO _x em período de férias escolares durante a semana.....	36 -
Gráfico A. 14 - Variação média horária da concentração de O ₃ e de NO _x em período escolar ao fim de semana.	36 -
Gráfico A. 15 - Variação média horária da concentração de O ₃ e de NO _x em período de férias escolares aos fins de semana.	36 -
Gráfico A. 16 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ em período de férias escolares durante a semana.....	36 -
Gráfico A. 18 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ em período escolar aos fins de semana.	36 -
Gráfico A. 17 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO em período de férias escolares durante a semana.....	36 -
Gráfico A. 19 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO em período escolar aos fins de semana.	36 -
Gráfico A. 21 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO em período de férias escolares aos fins de semana.	36 -
Gráfico A. 20 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da concentração de NO ₂ em período de férias escolares aos fins de semana.	36 -
Gráfico A. 22 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Primavera.	36 -
Gráfico A. 24 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Outono.	36 -
Gráfico A. 23 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Verão.	36 -
Gráfico A. 25 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global para a Primavera (apenas durante o dia).	36 -
Gráfico A. 26 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global para o Verão (apenas durante o dia).	36 -
Gráfico A. 27 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global para o Outono (apenas durante o dia).	36 -

Gráfico A.28 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O ₃ em período de férias escolares durante a semana.....	-44-
Gráfico A.29 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O ₃ em período escolar durante a semana.....	-44-
Gráfico A.30 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O ₃ em período de férias escolares ao fim de semana.....	-44-
Gráfico A.31 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global em período de férias escolares durante a semana.....	-45-
Gráfico A.32 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global em período escolar durante a semana.....	-45-
Gráfico A.33 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da radiação global em período escolar durante a semana.....	-45-
Gráfico A.34 – Variação média horária da temperatura e da concentração de ozono nos meses de Inverno.....	-46-
Gráfico A.35 – Variação média horária da temperatura e da concentração de ozono nos meses de Primavera.....	-46-
Gráfico A.36 – Variação média horária da temperatura e da concentração de ozono nos meses de Outono.....	-46-
Gráfico A.37 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da temperatura para os meses de Inverno.....	-47-
Gráfico A.38 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da temperatura para os meses de Primavera.....	-47-
Gráfico A.39 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da temperatura para os meses de Outono.....	-47-
Gráfico A.40 – Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Inverno..	-48-
Gráfico A.41 - Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Primavera.....	-48-
Gráfico A.42 - Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Verão....	-48-
Gráfico A.43 - Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Outono....	-49-
Gráfico A.44 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Inverno.....	-49-
Gráfico A.45 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Primavera.....	-49-
Gráfico A.46 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Verão.....	-50-
Gráfico A.47 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Outono.....	-50-

Gráfico A.48 – Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Inverno.....	50-
Gráfico A.49 – Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Verão.....	51-
Gráfico A.50 – Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Outono.....	51-
Gráfico A.51 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da precipitação para os meses de Inverno.....	51-
Gráfico A.52 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da precipitação para os meses de Verão.....	52-
Gráfico A.53 - Valores médios horários da concentração de O ₃ em função da precipitação para os meses de Outono.....	52-

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

APA – Agência Portuguesa do Ambiente
As - Arsénio
atm - atmosfera (pressão)
BaP - Benzo(a)pireno
C₆H₆ - Benzeno
Cd - Cádmiio
CO - Monóxido de carbono
EEA - Agência Europeia do Ambiente (*European Environment Agency*)
EMA I - Estação Automática Principal do IPMA
EMQAr – Estação de Monitorização da Qualidade do ar
°C – graus Celsius
h - Constante de Planck
IPMA - Instituto Português do Mar e da Atmosfera
km² – Quilómetros quadrados
M - massa molar
µg / m³ – microgramas por metro cúbico
mm/h – milímetros por hora (precipitação)
N₂ - Azoto molecular
Ni – Níquel
ν - Frequência de radiação
NO - Monóxido de azoto
NO₂ - Dióxido de azoto
O - Oxigénio atómico
O₂ - Oxigénio molecular
O₃ - Ozono
ONU – Organização das Nações Unidas
Pb - Chumbo
PM10 – Matéria particulada cujo diâmetro é inferior a 10 micrómetros
PM2,5 - Matéria particulada cujo diâmetro é inferior a 2,5 micrómetros
ppb (*parts per billion*) – partes por milhar de milhão
QualAr – Rede de qualidade do ar da Agência Portuguesa do Ambiente
R² - coeficiente de determinação
SO₂ - Dióxido de enxofre
T – temperatura
UE - União Europeia
UV – (radiação) ultravioleta
W/m² – Watt por metro quadrado

1 – Introdução

1.1 - Enquadramento

Antes da (Primeira) Revolução Industrial a poluição outrora existente devia-se a causas naturais, como os diversos tipos de atividade vulcânica e a causas de origem humana, relacionadas com a agricultura e pecuária, embora já se queimasse carvão para aquecimento [1]. A produção de energia não era praticamente até então uma causa de poluição, quer fosse terrestre, marítima ou atmosférica.

Com a (Primeira) Revolução Industrial começaram a ser usados como fonte de energia principal combustíveis fósseis, nomeadamente o carvão, substituindo quase por completo a força motriz (tanto humana como animal) [1].

Deu-se também um êxodo rural, com a deslocação de grandes porções da população do campo para as cidades, concentrando um maior número de pessoas em áreas mais pequenas.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) estima-se que atualmente 55% da população mundial resida em cidades, com a tendência de aumentar para 68% em 2050. Na Europa a proporção de habitantes em zonas urbanas é, atualmente, 74% [2].

Com a automação, a proliferação das indústrias e a concentração de um cada vez maior número de pessoas num espaço mais reduzido (grandes metrópoles com milhões de pessoas), surgem problemas relacionados com a poluição atmosférica. A junção de várias fontes de poluição no mesmo local, principalmente indústria e transportes, faz com que os poluentes libertados para a atmosfera se centralizem também nas mesmas áreas (com maior ênfase em zonas urbanas) [1].

O transporte rodoviário é uma das principais causas de poluição atmosférica, com maior incidência em áreas urbanas, sendo estas muito populosas, fazendo crescer a frota automóvel e consequentemente o tráfego [3] [4].

A poluição urbana faz diminuir a qualidade do ar, resultando em problemas de saúde, nomeadamente a nível respiratório [1]. Este tem sido um dos principais focos de preocupação relativos à poluição atmosférica.

Uma consequência das preocupações geradas resulta no desenvolvimento, construção e instalação de sensores de monitorização da qualidade do ar, que permitem averiguar tanto em termos qualitativos como em termos quantitativos a poluição urbana. Outro efeito das adversidades provocadas pela poluição é a criação de leis e de metas tanto a nível comunitário (União Europeia), como a nível nacional, para a redução das emissões de determinados poluentes. Em Portugal são seguidas as mesmas metas definidas pela UE.

A crescente preocupação com a poluição atmosférica, resultou num ligeiro decréscimo das emissões de poluentes causados pelo setor dos transportes a nível europeu, mesmo não se tendo verificado uma diminuição do número de veículos em circulação [3].

A UE definiu diretivas relativas à qualidade do ar, que indicam limites para emissões de vários poluentes atmosféricos, tal como objetivos de redução dessas emissões e planos para aumentar a eficiência energética nos países membros. As diretivas Europeias de qualidade do ar *Ambient Air Quality Directives* de 2004 e 2008 são as diretivas que ainda se encontram em vigor. A primeira diretiva europeia relativa a qualidade do ar foi a *Council Directive 96/62/CE* de Setembro de 1996. [5]

Tabela 1.1 - Limites legais da UE para poluentes atmosféricos, baseado nas Ambient Air Quality Directives [3]

	Limite horário	Limite diário	Limiar de informação	Limiar de alerta	Limite anual
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	50	-	-	40
PM2,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	-	-	-	25
O ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	120	180	240	-
NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	200	-	-	400	40
SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	350	125	-	500	-
CO (mg/m^3)	-	10	-	-	-
C ₆ H ₆ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	-	-	-	5
Pb ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	-	-	-	0,5

Todos os valores apresentados na **Tabela 1.1** são valores médios horários ou octo-horários, variando o limite temporal em que é calculada essa média. Para a matéria particulada cujo diâmetro médio é menor que 10 micrómetros (PM10) o limite diário não deve ser ultrapassado mais de 35 vezes (dias) num ano, sendo o valor limite anual menor que o valor máximo diário. A matéria particulada cujo diâmetro médio é menor que 2,5 micrómetros (PM2,5) tem apenas um limite anual estabelecido.

O limite máximo diário para o ozono (O₃) é deduzido através de uma média octo-horária. Não deve ser excedido mais de 25 vezes por ano. Existem limites horários de informação e de alerta ao público. O limiar de informação apenas está regulamentado para as emissões de ozono.

No caso do dióxido de azoto (NO₂) o limite máximo (horário) não deve ser excedido mais de 18 vezes por ano, havendo igualmente um limite anual menor que o valor horário. Existe também um limiar de alerta, sendo este condicionado por ser medido em 3 horas consecutivas e num raio superior a 100 km².

O dióxido de enxofre (SO₂) tem um limite máximo que não deve ser excedido mais de 24 vezes (horas) por ano e outro limite máximo (diário) que não deve ser excedido mais de 3 vezes (dias) num ano. Tal como para o NO₂, há um limiar de alerta para emissões de SO₂, que deve ser medido em 3 horas consecutivas e num raio superior a 100 km².

As emissões de monóxido de carbono (CO) são reguladas com um limite máximo diário através de médias octo-horárias.

Está em vigor um limite (médio horário) anual para as concentrações de benzeno (C₆H₆).

O benzo(a)pireno (BaP) e alguns compostos metálicos, nomeadamente, chumbo (Pb), arsénio (As), cádmio (Cd) e níquel (Ni), são medidos como parte das PM10. Destes, apenas o chumbo tem um limite (médio horário para um ano) legislado sendo que os outros têm objetivos limites para serem alcançados futuramente [3].

Em Portugal as diretivas que regulam as emissões dos poluentes acima referidos são: a Diretiva Filha 99/30/CE, a Diretiva Filha 2000/30/CE, a Diretiva Filha 2002/3/CE e a Diretiva Filha 2004/107/CE, todas elas provenientes da primeira diretiva sobre qualidade do ar, a Diretiva 96/62/CE de 1996 [6][7][8][9][5]. Os limites legais adotados são definidos pelas *Ambient Air Quality Directives* da UE.

Segundo o relatório da Agência Europeia do Ambiente - EEA (*European Environment Agency*) de 2018, cerca de 12% da população urbana dos 28 países da UE (União Europeia) esteve exposta a valores de ozono (O₃) superiores ao valor alvo limite de risco para a saúde humana no ano de 2016 [3].

De acordo com o mesmo relatório, 7% da população dos 28 países da União Europeia estiveram expostos a valores de concentração de dióxido de azoto (NO₂) superiores ao limite de risco para a saúde humana em 2016 [3].

1.2 – Ozono troposférico (O₃) e óxidos de azoto (NO_x)

Os poluentes atmosféricos podem ser divididos em poluentes primários e secundários. Os (poluentes) primários resultam diretamente da queima de combustíveis em veículos com motores de combustão interna, enquanto que os secundários resultam de reações entre poluentes primários e elementos presentes na atmosfera [10].

Dois dos poluentes mais preocupantes para a saúde humana são o NO₂ e o O₃, ambos poluentes secundários resultantes do NO, que é um dos poluentes primários [11].

Tanto o NO₂ como o O₃ são gases causadores de doenças respiratórias e cardiovasculares [1].

O dióxido de azoto forma-se em processos de queima de combustíveis para produção de energia e em processos industriais, sendo que as emissões de dióxido de azoto (NO₂) nos países da União Europeia são na sua grande maioria geradas (de forma indireta) pelos transportes [11] [3].

O O₃ ocorre naturalmente numa parte superior da atmosfera, a estratosfera, formando inclusivamente uma camada protetora contra a radiação solar, a camada de ozono [12]. Na parte inferior da atmosfera, a troposfera, pode ser prejudicial à vida na Terra: o ozono (troposférico) é um gás irritante e nocivo para a saúde humana, sendo também um dos maiores componentes do *smog* [1][10].



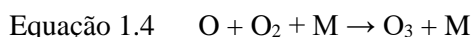
A equação 1.1 refere-se à formação de monóxido de azoto devido à queima de combustíveis (fósseis) em automóveis. O azoto (N₂) e o oxigénio (O₂) moleculares reagem a altas temperaturas formando-se NO. [13]



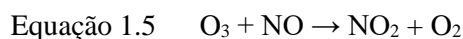
O dióxido de azoto forma-se pela oxidação do monóxido de azoto, como demonstra a equação 1.2, sendo o NO₂ um poluente secundário originado pelo NO, que é proveniente dos escapes de automóveis [1].



A fotólise do dióxido de azoto ocorre durante o dia, com a energia gerada pela radiação solar (representada por $h\nu$, que corresponde à equação da energia de um fóton, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação) a separar a molécula de NO₂ em NO e O, como mostra a equação 1.3 [14] [15].



A equação 1.4 revela que o ozono se forma (na troposfera) pela junção de oxigénio atómico (O) e oxigénio molecular (O₂), com um terceiro elemento ('M'). 'M' pode ser outra molécula de oxigénio ou uma molécula de azoto (N₂), que estabiliza a molécula de ozono (O₃) formada, pois absorve parte da energia vibracional da reação [14] [15].



O dióxido de azoto é formado através da reação entre O_3 e NO , originando-se também O_2 , como se demonstra na equação 1.5 [14] [15].

As equações 1.3 1.4 e 1.5 são cíclicas, pois o oxigénio atómico (O) formado em 1.3 forma consequentemente O_3 (equação 1.4). O ozono formado em 1.4 reage com monóxido de azoto, voltando-se a formar NO_2 . Tal reflete uma aparente relação inversa entre a concentração de O_3 e NO .

Este conjunto de equações comprova a natureza secundária dos poluentes NO_2 e O_3 , que se originam depois da emissão de NO nos escapes automóveis (equação 1.1).

Encontram-se mapeados pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) sensores de vários tipos de poluentes, entre os quais se encontram, a citar: óxidos de azoto (NO_x , NO_2 – dióxido de azoto e NO – monóxido de azoto) e ozono (O_3). Estes sensores pertencem à Rede de Qualidade do Ar (QualAr) da APA. [16]

A rede QualAr divide-se em 7 regiões do país: Região Autónoma dos Açores, Região Autónoma da Madeira, Lisboa e Vale do Tejo, Alentejo, Algarve, Centro e Norte. Esta rede de monitorização é constituída por estações de qualidade do ar (EMQAr). [16]

A localização de cada sensor afeta o tipo de Influência e o tipo de Ambiente a que está sujeito. Há 3 tipos de Influência (Fundo, Tráfego e Industrial) e 3 tipos de Ambiente (Rural, Urbano e Suburbano) catalogados. [16]

1.3 – Objetivos

Nesta dissertação o foco estará nas emissões de ozono de baixa altitude (O_3), nos seus precursores, óxidos de azoto (NO_x) - dióxido e monóxido de azoto, NO_2 e NO , e variáveis climáticas como a temperatura, pluviosidade e radiação global.

Assim pretende-se avaliar:

- A relação entre as emissões de O_3 e das variáveis climáticas radiação global, temperatura e precipitação;
- A relação entre as emissões de O_3 e as dos seus precursores [óxidos de azoto (NO e NO_2)];
- A variação dos valores da concentração de O_3 entre dia e noite;
- A variação da concentração de O_3 entre dias de semana e fins de semana;
- A variação das concentrações de O_3 entre o período de férias escolares e restante período (aulas);
- A altura do ano em que as emissões de O_3 são mais elevadas.
- Comparação entre a região de Lisboa (tratada nesta dissertação) e outras zonas urbanas do mundo

2 – Métodos

2.1 – Recolha de dados horários

Para dar resposta às questões de investigação recolheu-se através do *site* da rede de qualidade do ar da Agência Portuguesa do Ambiente, dados relativos a uma estação de qualidade do ar: a de Entrecampos, cujas coordenadas são (38°44'55" latitude, -9°08'56" longitude). Esta estação encontra-se localizada na cidade de Lisboa (na região de Lisboa e Vale do Tejo, segundo a rede QualAr) numa zona de grande tráfego automóvel e com alguma vegetação. A estação é afetada pelo tipo de influência *Tráfego* e pelo tipo de ambiente *Urbano*, como indicado no sítio da rede QualAr. [17] É de resto a única estação mapeada pela rede QualAr que mede concentração de ozono e é afetada simultaneamente pela influência e tipo de ambiente referidos.

Foram também solicitados dados climáticos ao Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), tendo como prioridade a proximidade ao local da estação de qualidade do ar. Os dados climáticos referem-se à estação meteorológica do IPMA localizada na Avenida Almirante Gago Coutinho, junto ao Aeroporto da Portela, cujas coordenadas são (38°45'58" latitude, -9°7'39" longitude). Esta estação é designada de Estação Automática Principal EMA I). [17]

A distância entre as duas estações mencionadas é de 2,6 km em linha reta. Foi assumido que os dados climáticos seriam os mesmos para os dois locais (ver figura 2.1 abaixo).

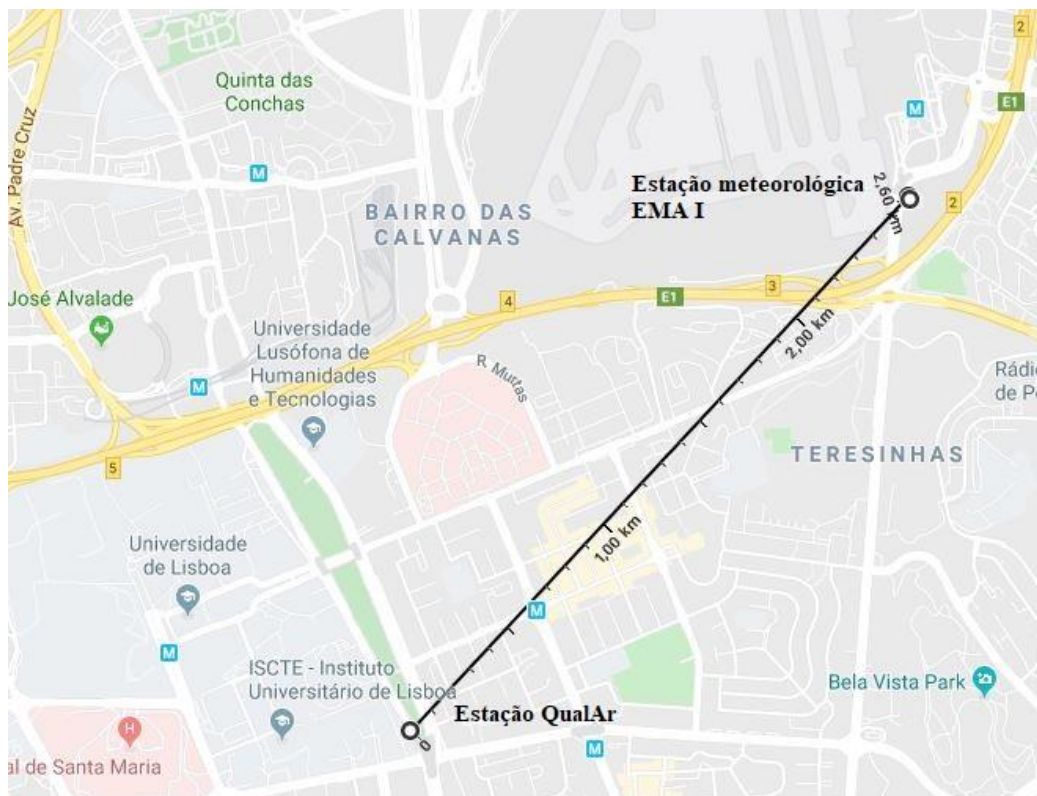


Figura 2.1 - Mapa com localização das estações

Todos os dados recolhidos são relativos ao ano de 2017, perfazendo um total de 8760 valores (correspondendo ao número de horas num ano comum) para O₃, NO_x, NO₂, NO, radiação global, temperatura e precipitação, ou seja 7*8760=61320 dados. As concentrações de O₃, NO_x, NO₂ e NO são

relativas à estação da APA e os dados de radiação, temperatura e precipitação relativos à estação do IPMA.

As concentrações de ozono (O₃) e dos óxidos de azoto (NO_x) são medidas em ppb (*parts per billion* – partes por milhar de milhão) de volume total (de ar) ou em µg / m³ (microgramas por metro cúbico de ar), sendo que para os respetivos limites legais é utilizada como unidade de medida µg / m³. Serão apenas abordados os limites legais para a saúde humana, para o O₃ e para o NO₂ (não existem limites legais para o NO).

Os dados obtidos das concentrações dos poluentes encontravam-se em µg / m³ mas utilizou-se como unidade ppb, na análise de gráficos, para uma maior facilidade de leitura dos mesmos e por se equipararem a alguma bibliografia.

$$\text{Equação 2.1} \quad [] \mu\text{g}/\text{m}^3 = [] \text{ppb} * (12,187) * (M) / (273,15 + T)$$

A equação 2.1 mostra a equação geral de conversão de unidades, em que ‘M’ corresponde à massa molar do elemento (poluente) que se pretende converter, 12,187 corresponde ao inverso da constante dos gases ideais e ‘T’ à temperatura, que se assume ser 25°C. Utilizou-se a norma europeia na qual se assume que a pressão é de 1 atmosfera (atm) e a temperatura 25 °C [18].

Relativamente aos dados climáticos, a radiação global é dada em W/m², a temperatura média é dada em °C (graus Celsius) e a precipitação em mm/h.

Para a análise dos resultados utilizou-se o software *Excel* da *Microsoft*™.

De modo a verificar se há diferenças na concentração de ozono entre diferentes alturas do dia, definiram-se horas de dia e horas de noite. Considerou-se como dia as horas em que os valores de radiação foram superiores a 0 e como noite as horas em que os valores foram iguais a 0.

Para avaliar as diferenças entre as diversas alturas do ano separaram-se os dados mensalmente, sendo que se considerou como Inverno todos os dias dos meses de Janeiro, Fevereiro e Dezembro; como Primavera todos os dias dos meses de Março, Abril e Maio; como Verão todos os dias dos meses de Junho, Julho e Agosto e como Outono os dias dos meses de Setembro, Outubro e Novembro.

Também foi testada a hipótese de as concentrações de ozono e de NO_x variarem em períodos de férias escolares e no restante período. Os dias escolhidos para período de férias escolares foram: 1 e 2 de Janeiro, 27 de Fevereiro a 1 de Março, 5 a 18 de Abril, 23 de Junho a 8 de Setembro e 15 a 31 de Dezembro. Foram selecionadas estas datas de acordo com os calendários escolares dos anos letivos 2016/2017 e 2017/2018, publicados em Diário da República [19] [20]. Nos meses de verão foi considerado como férias escolares o período em que todos os alunos se encontravam sem aulas (23 de Junho a 8 de Setembro). Não foram considerados os períodos relativos aos estabelecimentos de ensino especial e de ensino superior.

Analogamente ao que se fez para o período de férias, separou-se os dias em fins de semana e dias de semana.

Tanto no caso das férias escolares como na separação em dias de semana e fins de semana, pretendeu verificar-se se menos tráfego automóvel significa maiores ou menores concentrações de ozono. Visto que o NO se forma devido à combustão nos automóveis (**equação 1.1**), pode-se afirmar que menores concentrações de monóxido de azoto correspondem a uma menor aglomeração (tráfego) automóvel.

Relacionou-se valores de concentração de O₃ e dos três dados climáticos (radiação global, precipitação e temperatura). Relacionou-se também a concentração de O₃ e dos NO_x. A correlação foi feita recorrendo a um parâmetro estatístico, o coeficiente de determinação (R²), analisando graficamente cada um dos dados em função do ozono.

Verificou-se também se a veracidade da **equação 1.2**, ao relacionar as emissões de NO₂ com as emissões de NO.

De modo a analisar os ciclos horários e diários dos poluentes e dos dados climáticos tratados, foram feitas relações para valores instantâneos (não alterados) e para valores médios ao longo de 24 horas.

Os valores instantâneos foram correlacionados entre si para todas as horas do ano de 2017. Os valores médios são apresentados como se de um dia médio se tratasse, utilizando valores médios para cada hora (das 00:00 às 23:00). Pretendeu averiguar-se qual dos métodos (valores instantâneos ou médios) seria melhor para correlacionar dados.

Verificou-se também, para os diversos horizontes temporais mencionados, quais os valores médios horários das 7 variáveis de dados analisadas.

2.2 – Revisão bibliográfica

Procurou-se saber se, na bibliografia existente, há relação entre as variáveis climáticas e as emissões de ozono troposférico.

Tentou-se igualmente aperceber se há concordância direta ou inversa entre os NO_x (NO₂ e NO)

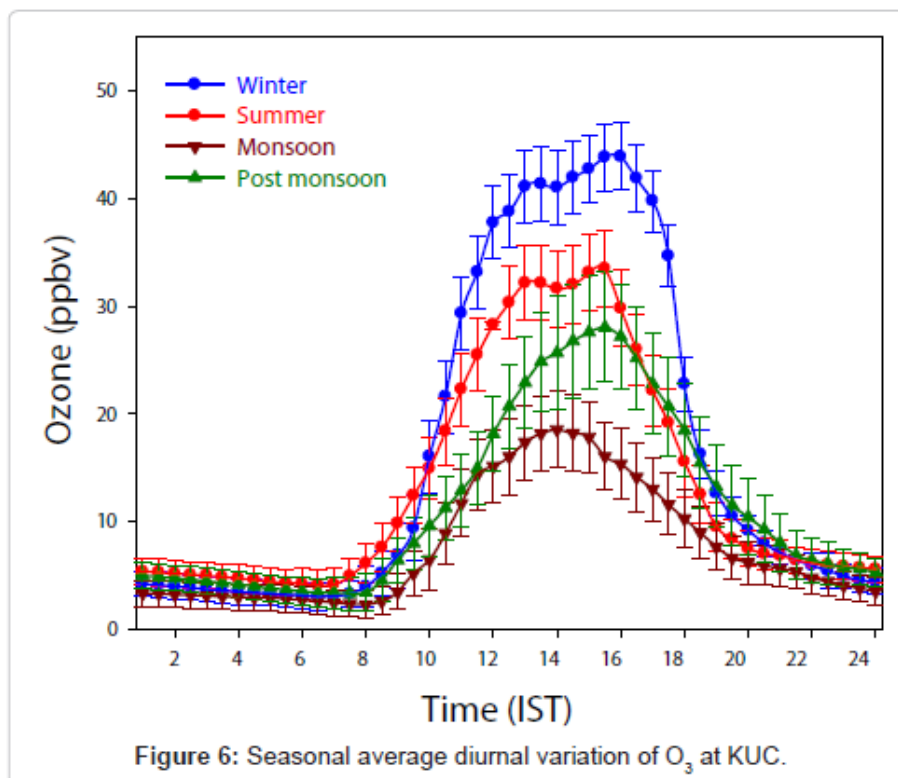


Figura 2.3 - Variação média horária das emissões de ozono em diferentes períodos em Kannur, Índia. Retirado de: Nishanth, T et al. (2012), Analysis of Ground Level O₃ and NO_x Measured at Kannur, India. Journal of Earth Science & Climate Change, 3:1-13 [14]

No artigo ao qual se refere a **Figura 2.2** averiguou-se as diferenças entre a concentração de ozono em 4 alturas diferentes do ano: Inverno, Verão, durante as monções e após as monções, numa cidade no sudoeste da Índia (Kannur). Esta cidade localiza-se numa zona rural junto à costa, com alguma vegetação e com bastante radiação durante o dia [14].

Verifica-se que a concentração de O₃ é bastante superior no Inverno e que o período de monções é o período em que a concentração de ozono é menor. Tal aparenta indicar uma relação inversa entre a precipitação e o O₃. Nas monções, a precipitação é maior e as concentrações de O₃ atingem os menores valores médios.

Verifica-se também que há um padrão diário comum aos vários limites temporais considerados, com as concentrações de O₃ a atingirem mínimos nas horas de noite e com picos máximos sensivelmente a meio do dia, entre as 12:00 e as 16:00 horas. Constata-se que a concentração de ozono poderá ter relação entre a temperatura e a radiação, tendo em conta que os máximos ao longo de um ciclo diário ocorrem em períodos de provável maior intensidade de radiação e temperatura.

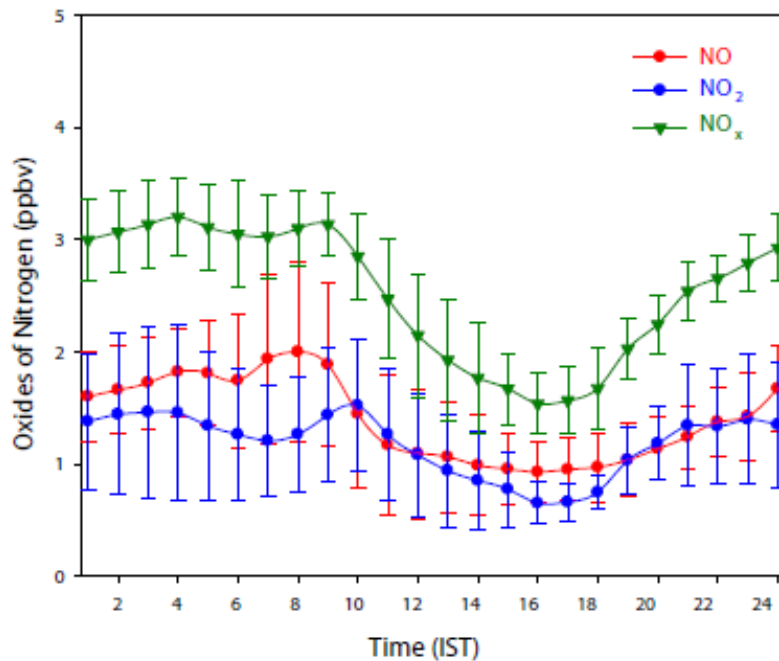


Figura 2.5 - Variação média horária das emissões de NO_x num período total de um ano em Kannur, Índia. Retirado de: Nishanth, T et al. (2012), Analysis of Ground Level O₃ and NO_x Measured at Kannur, India. Journal of Earth Science & Climate Change, 3:1-13 [14]

Para o mesmo artigo mencionado, observou-se um comportamento diferente das concentrações de NO_x comparando com o que ocorre com o O₃. Tal verifica-se na **Figura 2.3**, os máximos valores de NO e NO₂ acontecem durante a madrugada e durante a manhã, verificando-se valores mínimos durante horas de aparente maior radiação (entre as 11:00 e as 18:00 horas). Observa-se, portanto, um contraste com o que ocorre no caso do ozono.

O desfasamento entre os picos de concentração máximos e mínimos de concentração de NO_x e O₃ é verificado também noutra localização, nomeadamente em Tianjin, uma cidade localizada no centro-este da China.

O ambiente onde foram feitas as medições de dados é urbano, num local com muito elevada densidade populacional e onde o tráfego automóvel tem vindo a aumentar [13].

Verifica-se uma grande diferença entre os dois locais no que concerne ao tráfego, constatando-se que as concentrações de óxidos de azoto são muito superiores em Tianjin. As emissões de ozono são igualmente superiores em Tianjin, embora a diferença seja menos significativa.

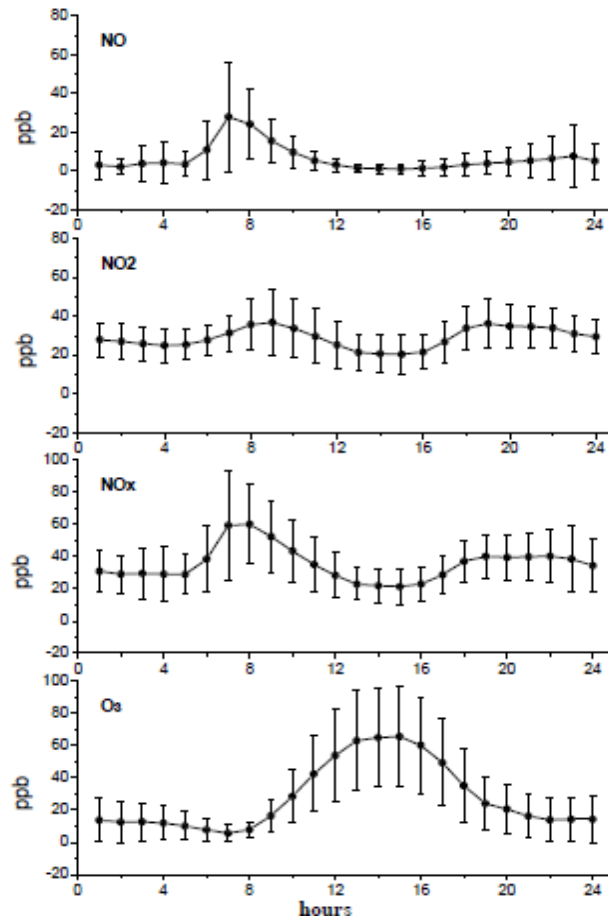


Figura 2.7 -Variação média horária das concentrações de O_3 e NO_x em Tianjin, China ao longo de 38 dias. Retirado de: Han et al. (2011), Analysis of the Relationship between O_3 , NO and NO_2 in Tianjin, China. Aerosol and Air Quality Research, 11: 128–139 [13]

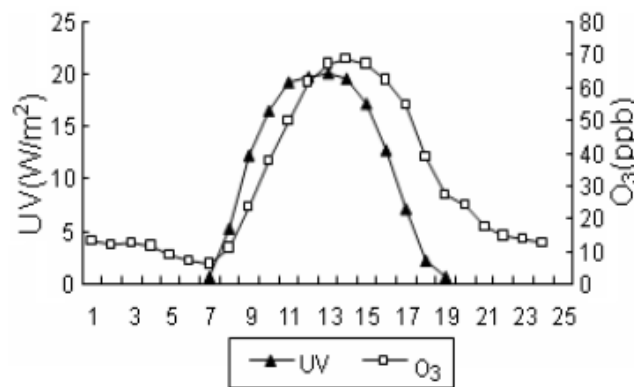


Figura 2.9 - Variação média horária da concentração de O_3 e da radiação UV em Tianjin ao longo de 38 dias Retirado de: Han et al. (2011), Analysis of the Relationship between O_3 , NO and NO_2 in Tianjin, China. Aerosol and Air Quality Research, 11: 128–139 [13]

A **Figura 2.5** revela uma relação inequívoca entre a radiação ultravioleta (UV) e a concentração de O_3 , como foi abordado na **equação 1.3** e conseqüentemente na **equação 1.4**, comprovando assim a sua veracidade neste caso de estudo. Nota-se um desfasamento (de 1 a 2 horas) no pico máximo de

radiação UV e da concentração de ozono, revelando que as equações referidas acima não acontecem de forma instantânea.

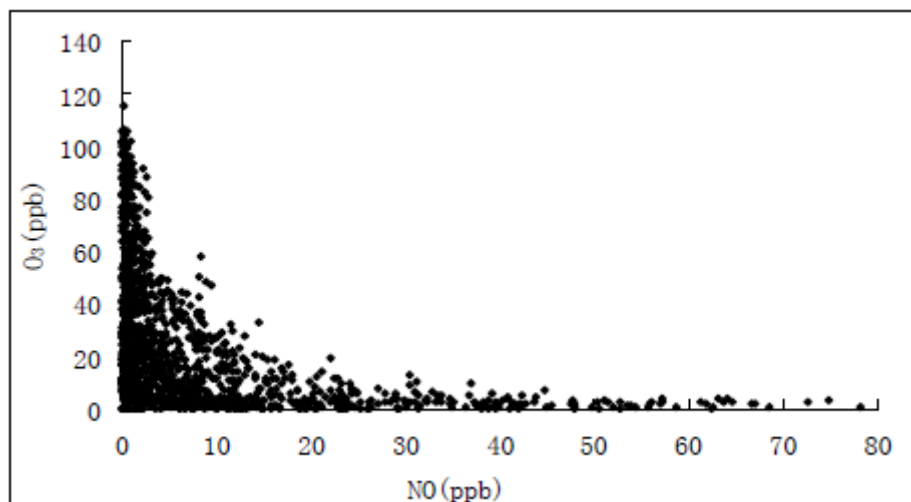


Figura 2.11 - Concentração de O_3 em função da concentração de NO em Tianjin (valores totais para 38 dias). Retirado de: Han et al. (2011), Analysis of the Relationship between O_3 , NO and NO_2 in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 128–139 [13]

A Figura 2.6 mostra que existe uma relação inversa entre as concentrações de ozono e de monóxido de azoto. Quando as emissões de NO são mais elevadas as de O_3 diminuem, e vice-versa, mesmo usando valores para o período total estudado.

Buscou-se saber se há diferenças significativas entre as emissões de poluentes durante a semana e durante os fins de semana.

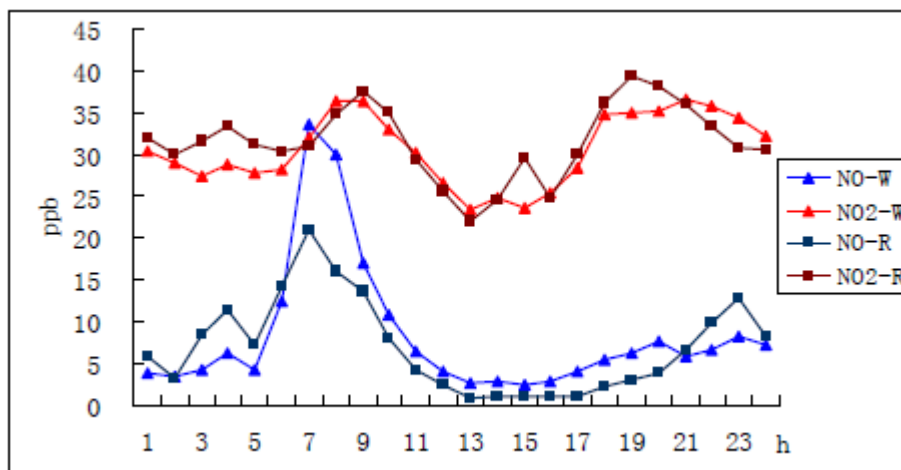


Figura 2.13 - Variação média horária dos NO_x aos fins de semana e nos dias de semana, ao longo de 38 dias, em Tianjin. Retirado de: Han et al. (2011), Analysis of the Relationship between O_3 , NO and NO_2 in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 128–139 [13]

A Figura 2.7 mostra as concentrações de óxidos de azoto durante fins de semana e dias de semana, sendo ‘NO-W’ a concentração de NO durante a semana, ‘NO-R’ a concentração de NO ao fim de semana, ‘NO2-W’ a concentração de NO_2 durante a semana e ‘NO2-R’ a concentração de NO_2 ao fim de semana.

Em Tianjin, denota-se uma redução nas emissões de NO ao fim de semana, embora não se reflita o mesmo relativamente ao NO_2 (poluente secundário consequente do NO). Pode-se afirmar que há uma redução no tráfego aos fins de semana, pela diminuição no monóxido de azoto. Pode-se também afirmar

que o monóxido de azoto é muito reativo (dá-se a reação da **Equação 1.2**), visto que as concentrações de dióxido de azoto são bastante superiores.

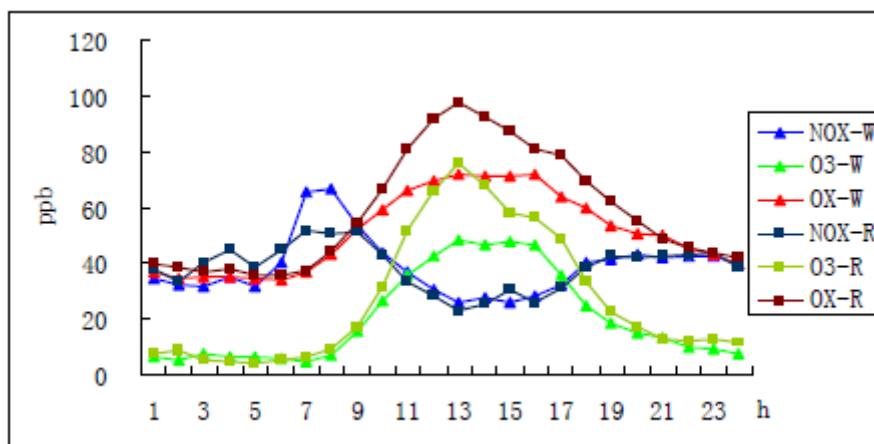


Figura 2.15 - Variação média horária dos NO_x e O_3 aos fins de semana e nos dias de semana, ao longo de 38 dias, em Tianjin. Retirado de: Han et al. (2011), *Analysis of the Relationship between O_3 , NO and NO_2 in Tianjin, China. Aerosol and Air Quality Research*, 11: 128–139 [13]

A **Figura 2.8** mostra que as emissões de ozono aumentam substancialmente ao fim de semana, principalmente durante o dia, em Tianjin. ‘O3-R’ e ‘O3-W’ representam as emissões de ozono durante o fim de semana e durante a semana, respetivamente.

Foram recolhidos dados em Santiago, no Chile, numa zona urbana com elevada densidade populacional. Os dados referem-se ao período entre 1999 e 2007, nos meses de Setembro a Abril, correspondendo aos meses de Primavera e Verão, com uma pequena parte do final de Inverno e início de Outono [21].

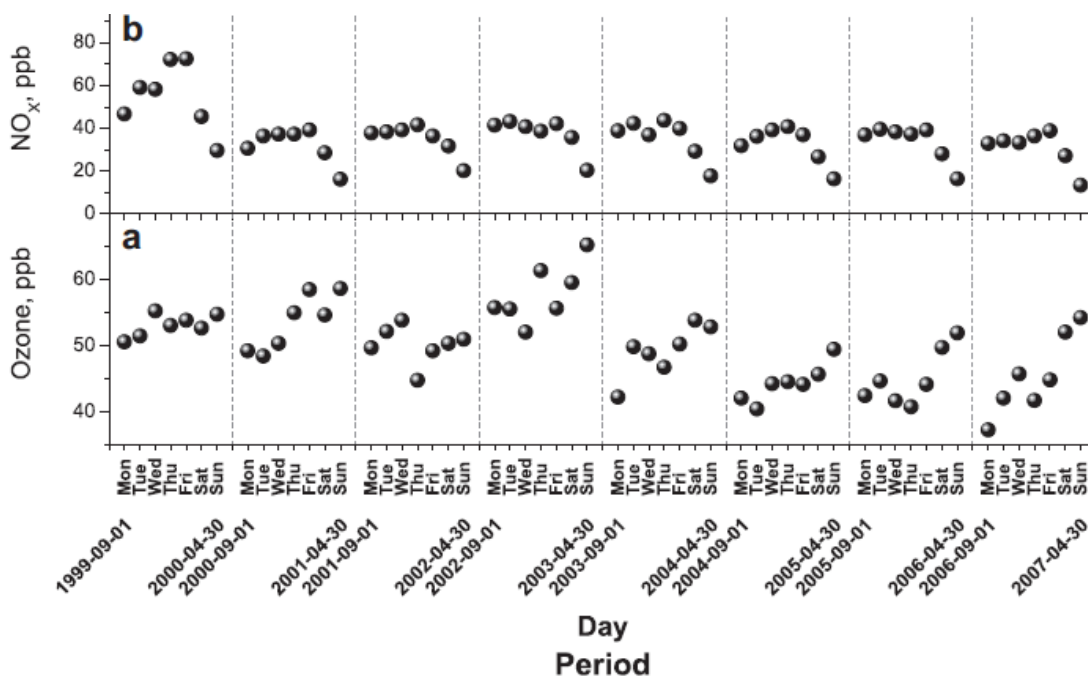


Figura 2.17 - Variação média diária (das 9:00 às 17:00) das concentrações de NO_x e de O_3 para 7 dias da semana em Santiago, Chile entre 1999 e 2007. Retirado de: Seguel, RJ; Morales S., RGE e Leiva G., MA. (2011). *Ozone weekend effect in Santiago, Chile. Environmental Pollution*. 162: 72-79. [21]

A **Figura 2.9** indica que a concentração de NO_x em Santiago se manteve praticamente igual ao longo dos anos, com um claro decréscimo nos fins de semana, relativamente aos outros 5 dias da semana. Justifica-se, como noutros casos, pela diminuição da circulação automóvel aos Sábados e Domingos.

Relativamente às concentrações de ozono: a partir de 2003, os dois valores médios mais altos correspondem sempre ao Sábado e ao Domingo, contrariamente ao que se passa no caso dos óxidos de azoto. Também neste caso de estudo se vê que as concentrações de NO_x e de O_3 são inversamente proporcionais. Comprova-se igualmente, neste caso, que há alterações nas emissões de ozono e de óxidos de azoto nos fins de semana comparativamente aos outros dias.

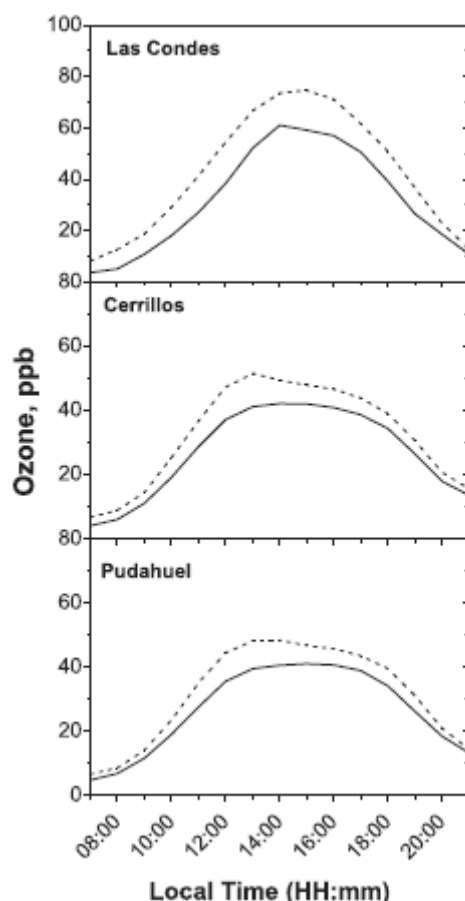


Figura 2.33 - Variação média horária da concentração de O_3 em Santiago entre 2006 e 2007 para diferentes dias. Retirado de: Seguel, RJ; Morales S., RGE e Leiva G., MA. (2011). *Ozone weekend effect in Santiago, Chile*. Environmental Pollution. 162: 72-79. [21]

A **Figura 2.10** expõe a concentração de O_3 em 3 diferentes estações na cidade de Santiago, para dois conjuntos de dias diferentes: a linha a tracejado é a média horária para os Domingos e a linha contínua é a média horária para os dias de Segunda-feira a Quinta-feira. Nos 3 locais se vê que há maior concentração de ozono ao Domingo, comparando com o período de Segunda-feira até Quinta-feira.

Outra questão abordada na bibliografia foi a influência da vegetação nas emissões de poluentes. Sabe-se que a vegetação tem efeitos positivos nas cidades, quer pelo aumento da biodiversidade, como pela mitigação em termos de poluição, nomeadamente de gases causadores de efeito de estufa [22].

Foi feito um caso de estudo em Gotemburgo, no sudoeste da Suécia. Efetuaram-se medições de forma dupla, durante seis semanas, numa zona de intenso tráfego automóvel, dentro e fora de uma área de coberta por vegetação [22].

A **Figura 2.11** retrata os resultados obtidos para as emissões de NO_2 em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dentro e fora de uma zona com vegetação, para o caso de estudo mencionado. Nota-se uma ligeira descida dos valores

dentro da zona florestada (*'Inside tree canopy'*) quando comparados com os valores fora da mesma (*'Outside tree canopy'*). Os valores são médios (*'Average'*) para todas as horas das semanas referidas, sendo também medidos os desvios-padrão (*'SD'*).

Period	Inside tree canopy		Outside canopy		Ratio
	Average	SD	Average	SD	
10 Sep–16 Sep	42.2	0.96	47.1	0.52	0.90
16 Sep–23 Sep	42.6	0.05	45.5	1.94	0.94
23 Sep–30 Sep	21.1	0.01	21.6	0.24	0.98
30 Sep–7 Oct	20.1	0.18	21.6	0.92	0.93
7 Oct–14 Oct	28.0	0.11	30.2	0.04	0.93
14 Oct–21 Oct	37.6	0.65	41.3	0.37	0.91
Average	31.9	0.33	34.6	0.67	0.93

Figura 2.35 - Valores médios semanais de concentração de NO_2 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dentro e fora de uma zona de elevada vegetação em Gotemburgo, Suécia. Retirado de: Grundström, M e Pleijel, H. (2014). Limited effect of urban tree vegetation on NO_2 and O_3 concentrations near a traffic route. Environmental Pollution. 189:73-76. [22]

Os resultados obtidos permitem dizer que a existência de vegetação atenua de certa forma os valores do poluente NO_2 , visto que as emissões são menores para todas as semanas consideradas.

Period	Inside canopy		Outside canopy		Ratio
	Average	SD	Average	SD	
10 Sep–16 Sep	23.5	1.38	25.8	1.52	0.91
16 Sep–23 Sep	25.7	0.56	27.8	0.08	0.93
23 Sep–30 Sep	27.6	0.20	26.9	0.33	1.02
30 Sep–7 Oct	33.2	0.12	34.2	0.53	0.97
7 Oct–14 Oct	12.9	0.73	12.3	0.04	1.05
14 Oct–21 Oct	19.8	0.61	19.8	1.06	1.00
Average	23.8	0.60	24.5	0.59	0.98

Figura 2.37 - Valores médios semanais de concentração de O_3 (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dentro e fora de uma zona de elevada vegetação em Gotemburgo. Retirado de: Grundström, M e Pleijel, H. (2014). Limited effect of urban tree vegetation on NO_2 and O_3 concentrations near a traffic route. Environmental Pollution. 189:73-76. [22]

A **Figura 2.12** mostra que a vegetação aparentemente não influencia as emissões de ozono (medidas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ao contrário do que se passa com o dióxido de azoto, para o mesmo caso de estudo.

A divergência que ocorre pode estar relacionada com o facto de o NO ser altamente reativo, formando-se NO_2 de forma rápida, de acordo com a **equação 1.2**, sendo este depois “absorvido” pela zona florestada.

3 – Resultados / Discussão

Face aos objetivos propostos apresenta-se como resultados gráficos com a concentração média horária de ozono e de óxidos de azoto durante diferentes intervalos de tempo, bem como gráficos da variação média diária de fatores indicados previamente (radiação global, temperatura e precipitação). Também foram correlacionados valores de concentração de O₃ e de todos os outros fatores referidos.

Os gráficos 3.1 e 3.2 mostram a variação média horária da concentração de ozono para diferentes alturas do ano (como refere a secção **Métodos**), tendo sido acrescentado o mês de Agosto para as emissões de ozono, por se verificar nesse mês o seu valor máximo de cerca de 70 ppb.

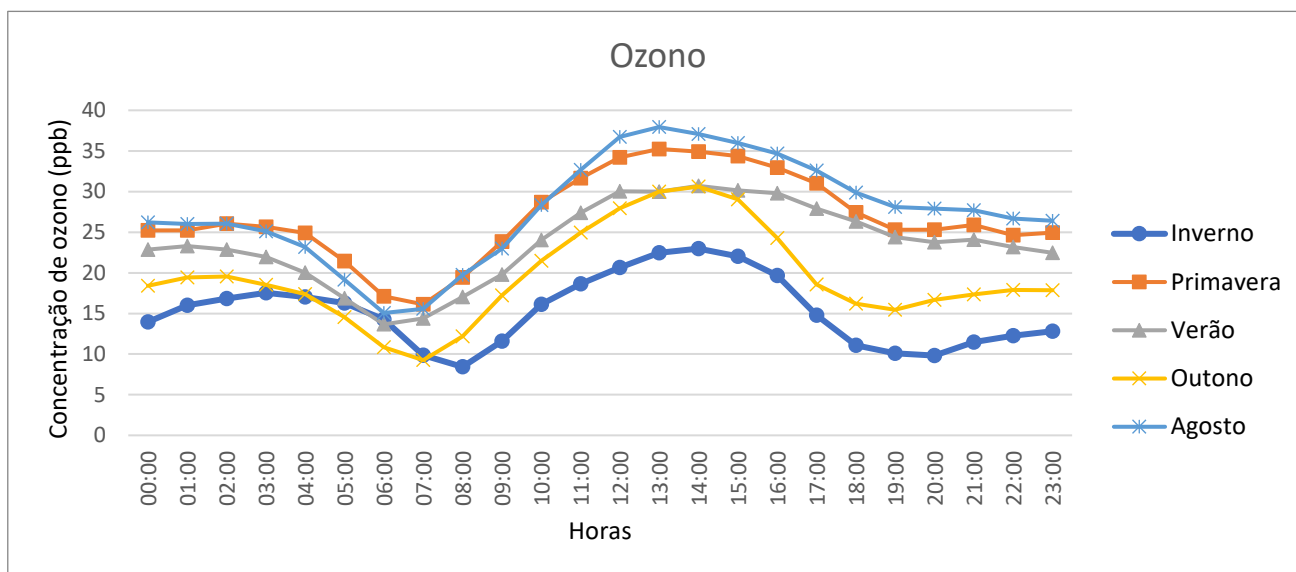


Gráfico 3. 1 - Concentração média horária de ozono para as 4 estações do ano e para o mês de Agosto.

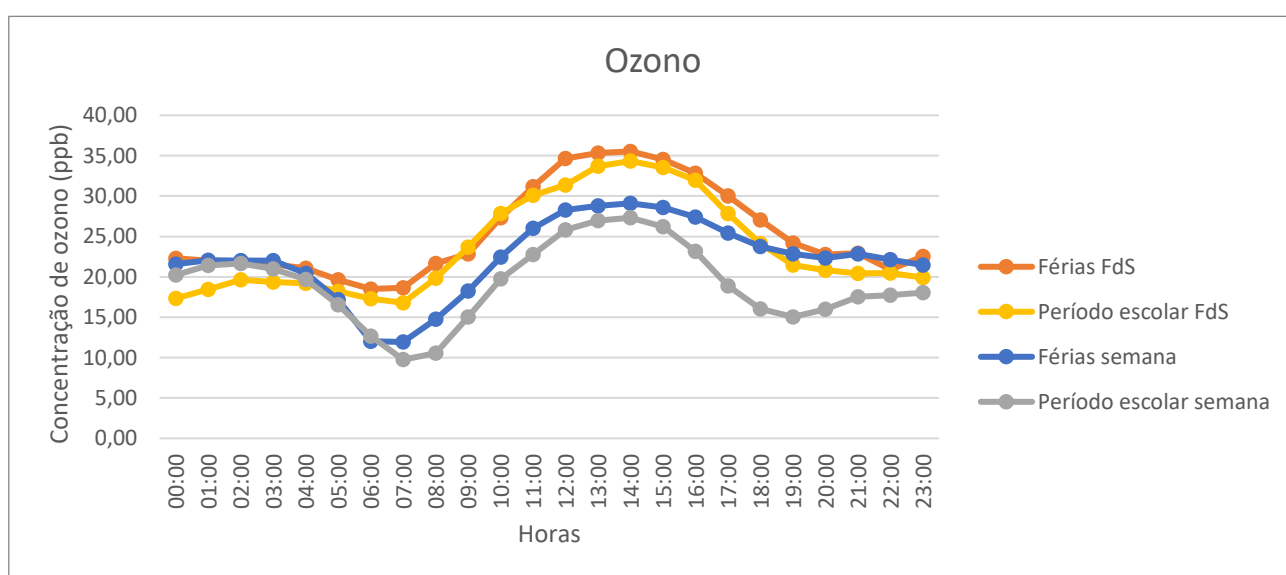


Gráfico 3. 2 - Variação média horária da concentração de O₃ em 4 diferentes alturas do ano.

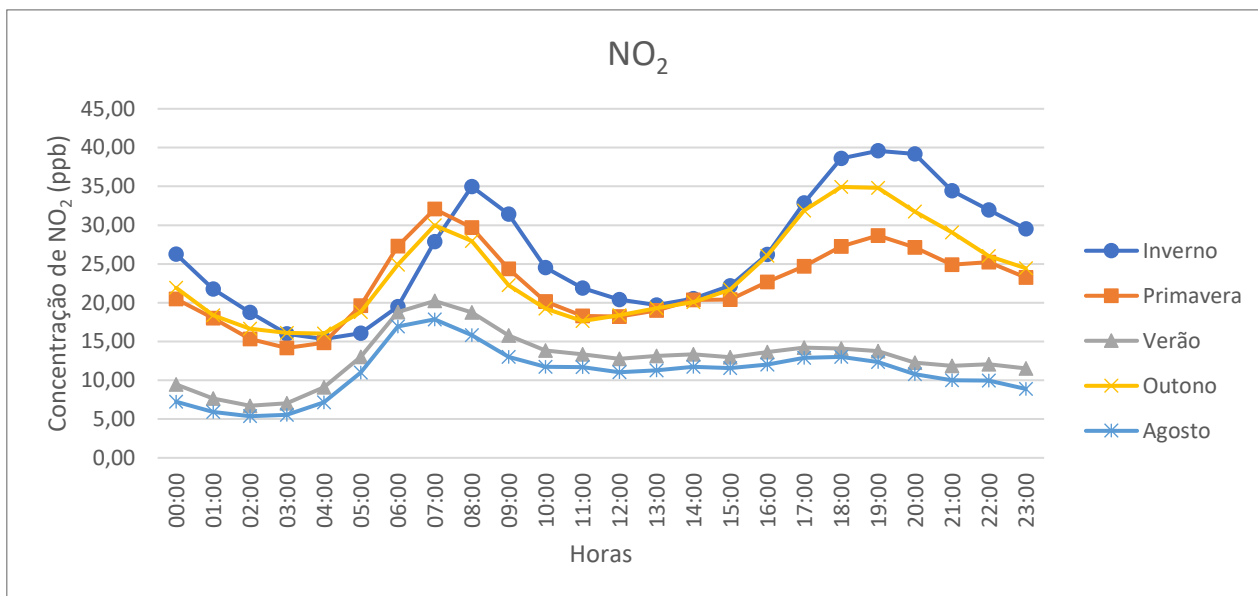


Gráfico 3.3 - Concentração média horária de NO₂ para as 4 estações do ano e para o mês de Agosto.

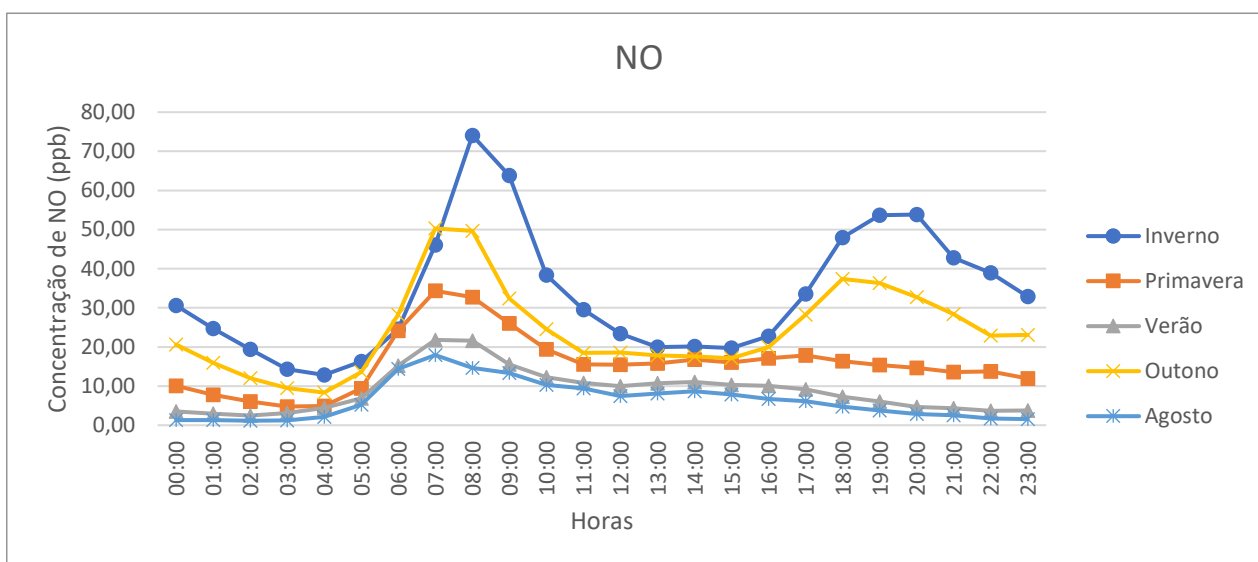


Gráfico 3.4 - Concentração média horária de NO para as 4 estações do ano e para o mês de Agosto.

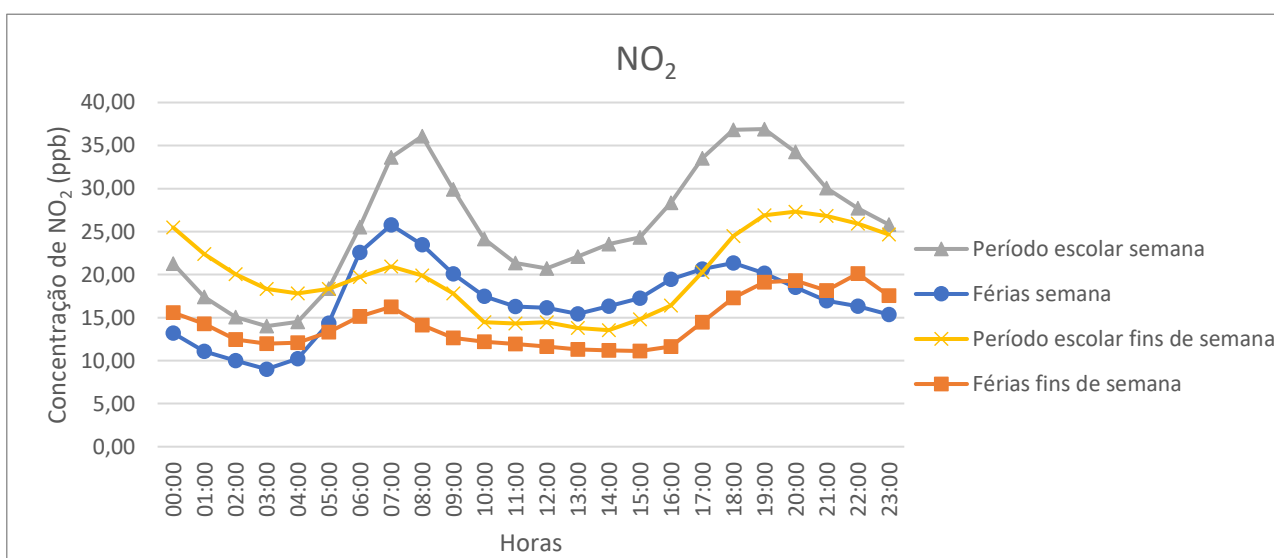


Gráfico 3.5 - Variação média horária da concentração de NO₂ em 4 diferentes alturas do ano.

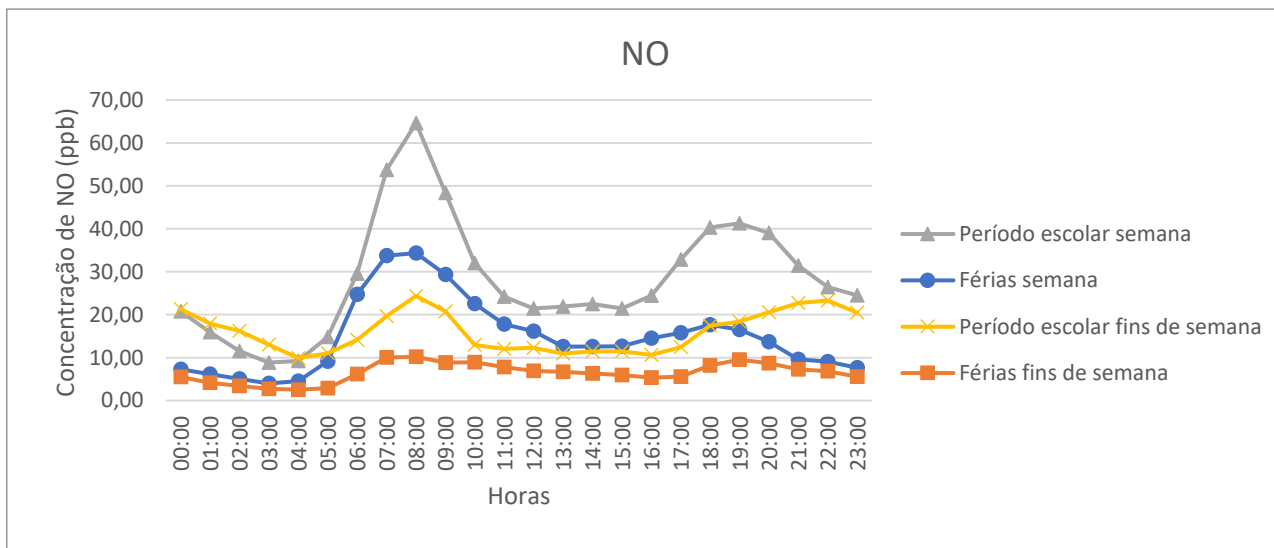


Gráfico 3. 6 - - Variação média horária da concentração de NO em 4 diferentes alturas do ano.

Comparando os gráficos 3.1, 3.3 e 3.4 constata-se que o período em que as concentrações de ozono são menores corresponde ao período em que as concentrações dos óxidos de azoto são maiores (Agosto), reiterando assim a hipótese inicialmente proposta da proporcionalidade inversa entre estes poluentes. O valor mais elevado de emissões para o O₃ é de 70,18 ppb e corresponde ao dia 20 de Agosto às 12h.

Observa-se que as concentrações de ozono e de óxidos de azoto são contrárias: para o O₃ os máximos ocorrem em períodos de fim de semana enquanto que, pelo menos durante as horas de luz, os valores mínimos de NO_x ocorrem também aos fins de semana. O contrário também acontece, ou seja, a concentração de ozono é menor durante a semana enquanto que as concentrações de NO_x são maiores nesse mesmo período. Verifica-se o referido nos Gráficos 3.2, 3.5 e 3.6.

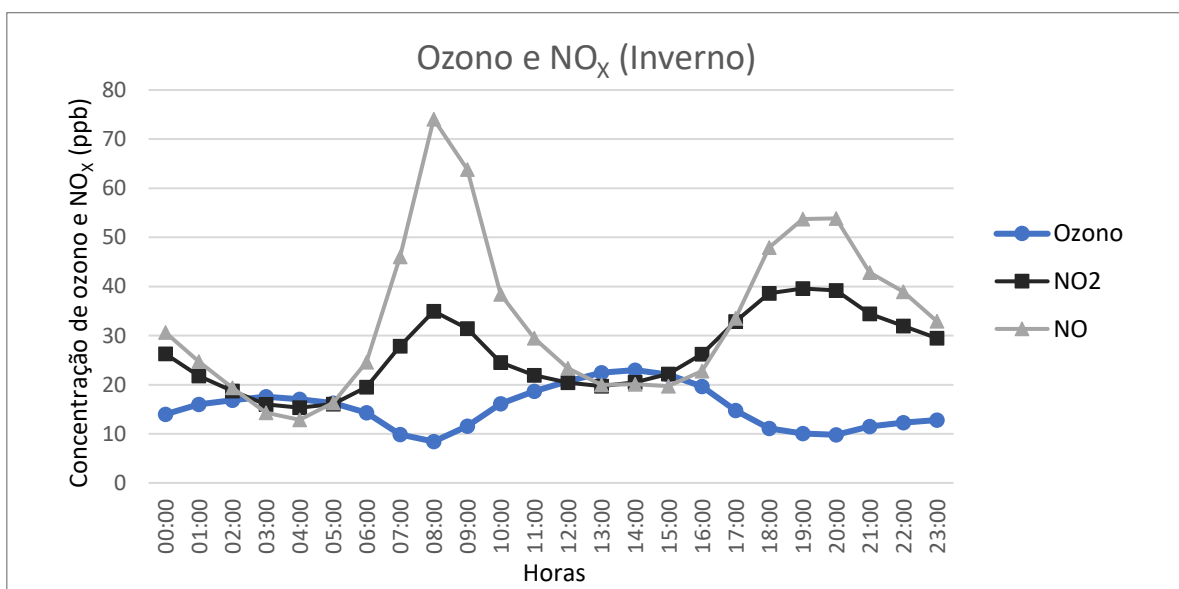


Gráfico 3. 7 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Inverno.

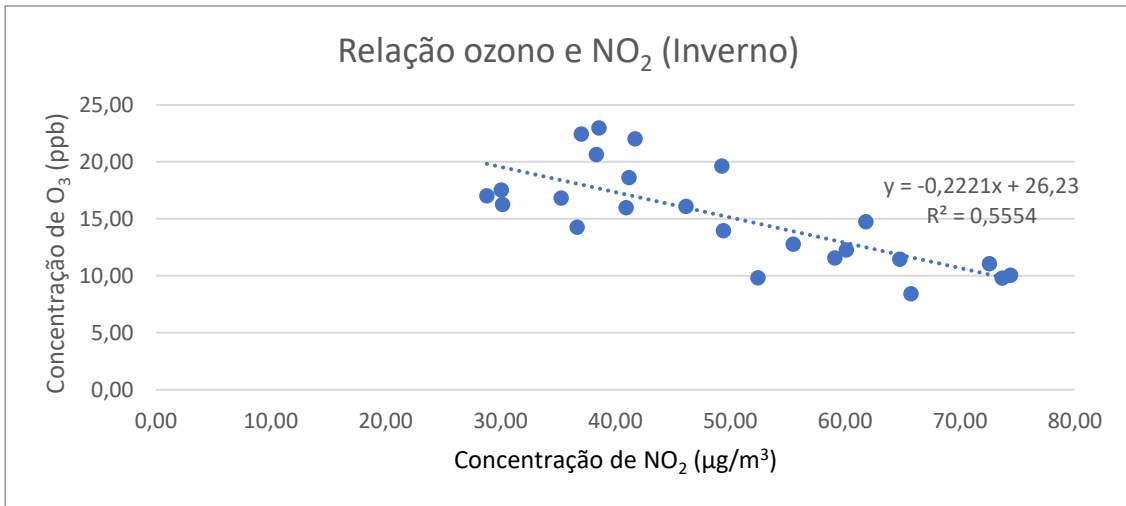


Gráfico 3. 8 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO₂ para os meses de Inverno.

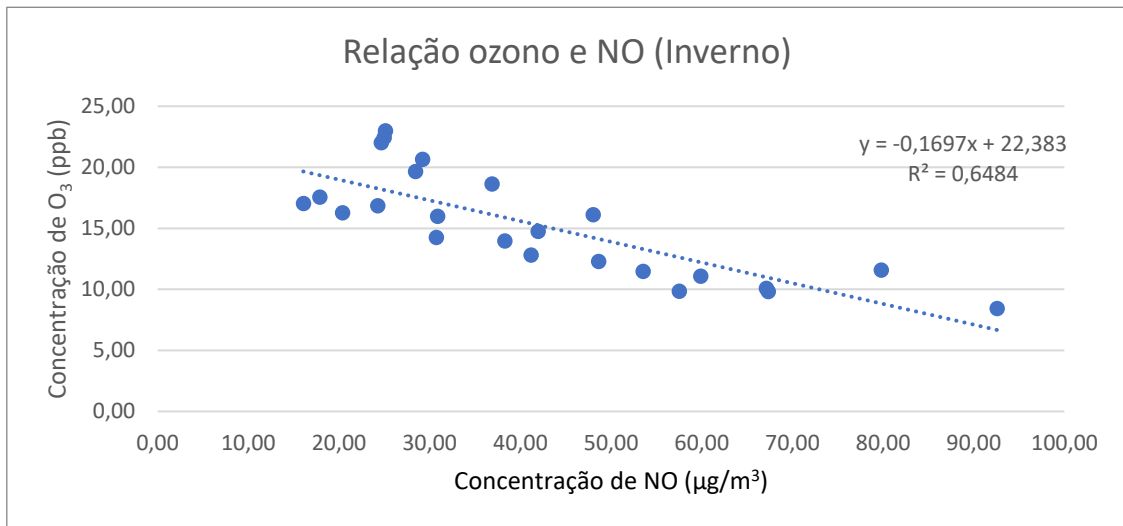


Gráfico 3. 9 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO para os meses de Inverno.

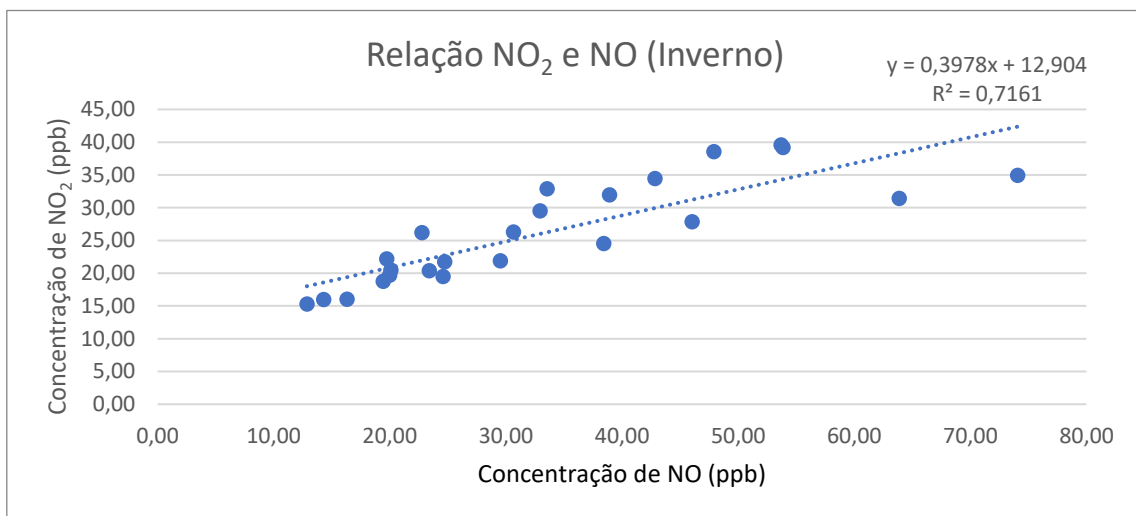


Gráfico 3. 10 - Valores médios horários da concentração de NO₂ em função da concentração de NO para os meses de Inverno.

Dias de menor tráfego automóvel implicam menores concentrações de óxidos de azoto (provenientes dos escapes dos veículos, como exposto anteriormente) e, conseqüentemente, maiores concentrações de ozono. Tal verifica-se em todas as alturas do ano.

Observa-se uma relação inversa entre a concentração de O_3 e do seu precursor NO e também entre ozono e NO_2 . Existe simultaneamente uma relação direta entre NO e NO_2 . Os Gráficos 3.7 a 3.10 demonstram tais correspondências para os meses de Inverno.

Para as restantes estações do ano a relação entre as emissões de ozono e NO_x é pouco linear, verificada pelo baixo valor de R^2 , sendo os respetivos gráficos remetidos para anexo.

Relativamente às correlações entre monóxido e dióxido de azoto para as restantes estações do ano, os gráficos equivalentes encontram-se também em anexo, embora tenham forte relação direta.

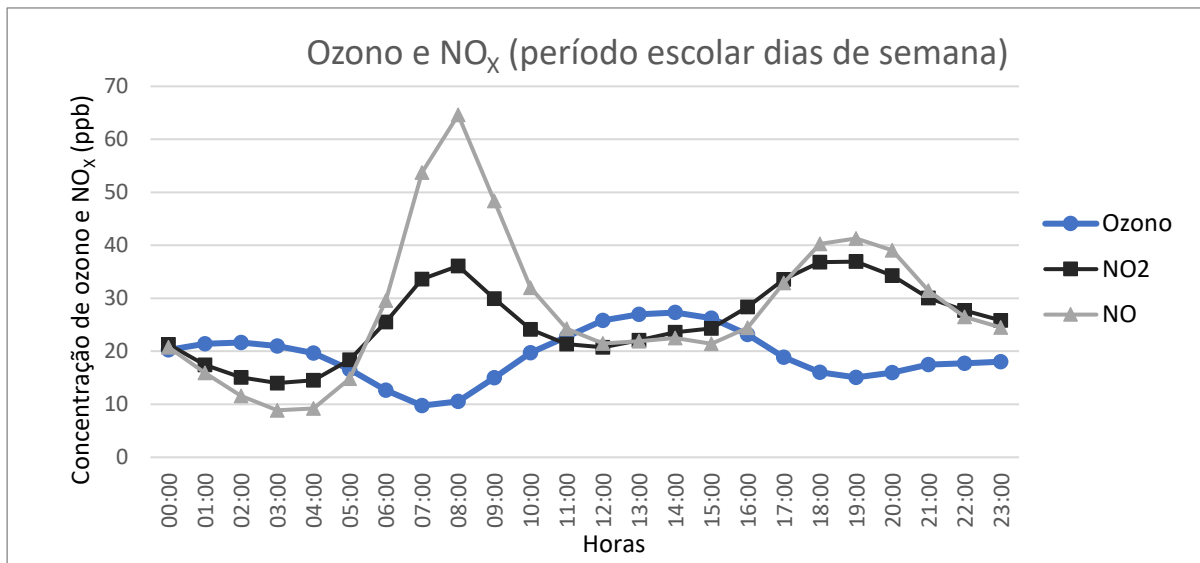


Gráfico 3. 11 - - Variação média horária da concentração de O_3 e de NO_x em período escolar durante a semana.

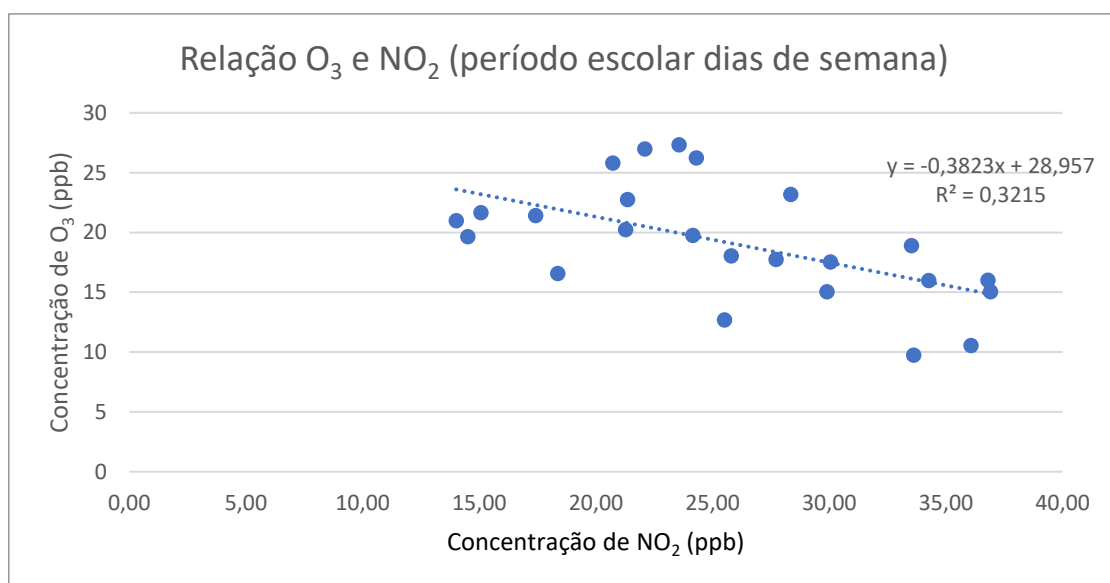


Gráfico 3. 12 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da concentração de NO_2 em período escolar durante a semana

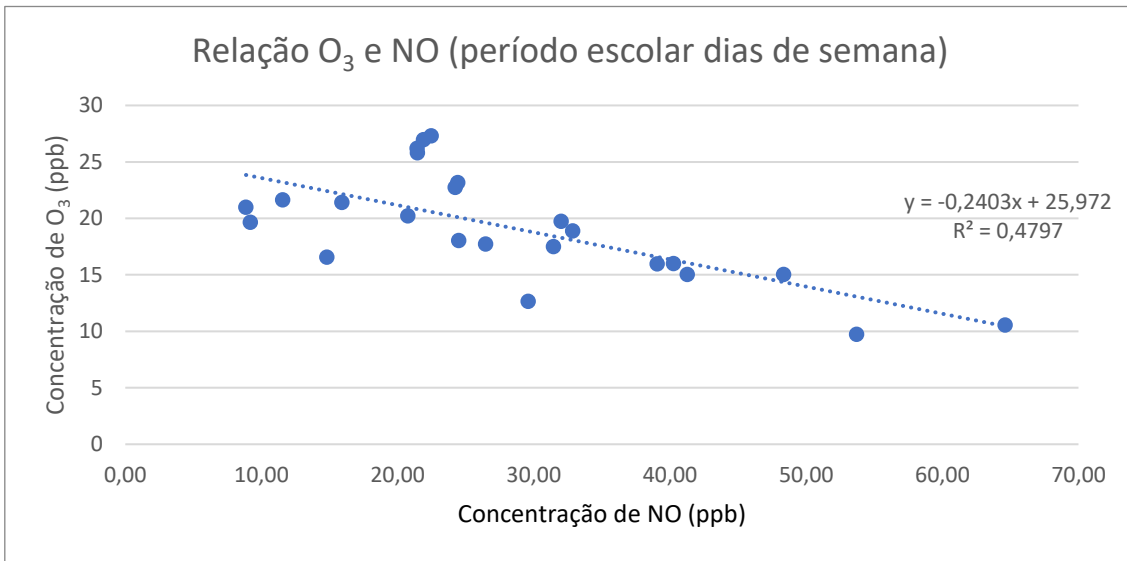


Gráfico 3. 13 - - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO em período escolar durante a semana

Verificaram-se resultados semelhantes nas relações entre a concentração de ozono troposférico e de NO_x, mesmo analisando períodos distintos.

Comprova-se mais uma vez a oposição entre os poluentes estudados e relativamente baixa linearidade entre os mesmos, sendo isso visualizado nos **Gráficos 3.11 a 3.13**, que mostram a relação inversa entre O₃ e NO_x em dias de semana em período escolar. Os remanescentes períodos estudados (verificados nos **Gráficos 3.2, 3.5 e 3.6**) apresentam o mesmo tipo de relação, podendo visualizá-la em gráficos em anexo.

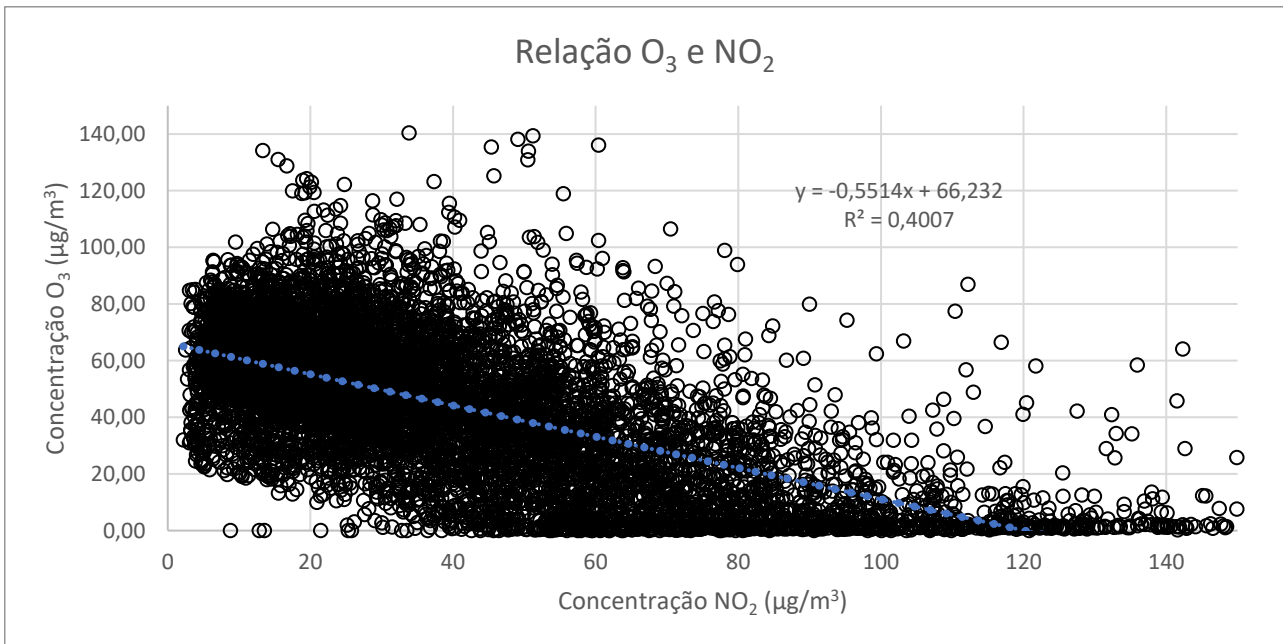


Gráfico 3. 14 - Concentração de ozono em função da concentração de dióxido de azoto para todas as horas de 2017.

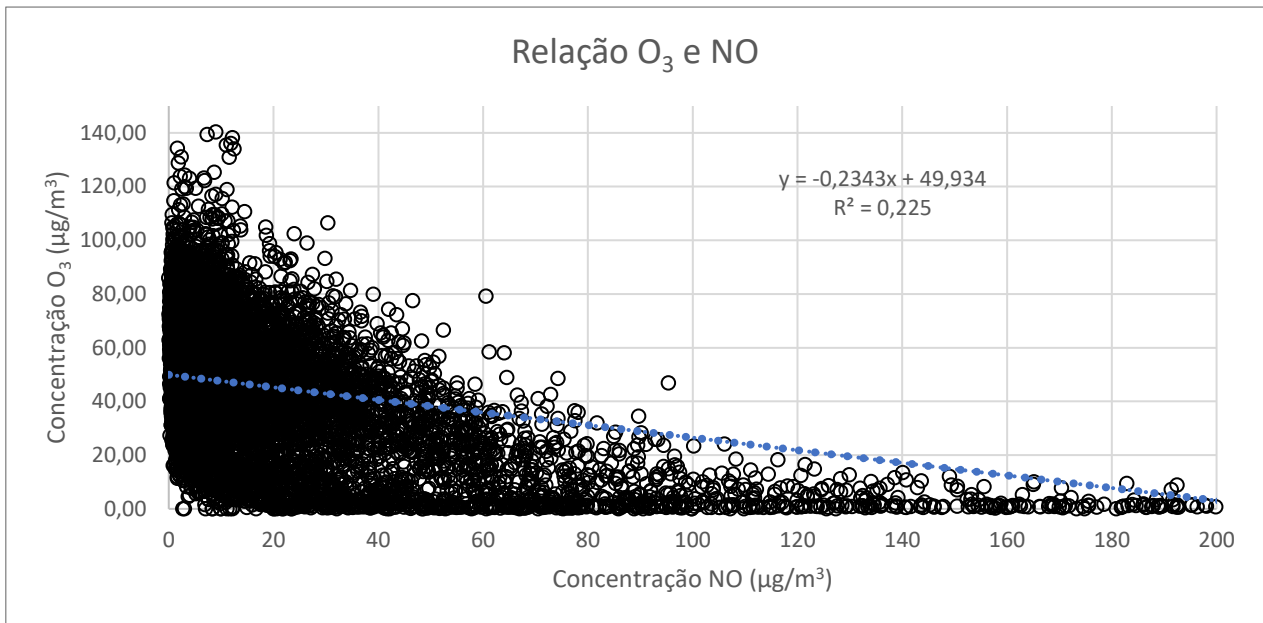


Gráfico 3. 15 - Concentração de ozono em função da concentração de monóxido de azoto para todas as horas de 2017.

Pretendeu-se também relacionar as emissões de ozono e de óxidos de azoto durante todo o ano considerado, contendo um número mais alargado de dados, sendo os valores instantâneos e não resultantes de uma média para cada hora, dentro de determinada altura do ano.

Os **Gráficos 3.14 e 3.15** representam a relação entre O_3 e NO_x para todas as horas de 2017. Nota-se que a relação entre valores instantâneos de concentração de O_3 e de NO_x não é igualmente muito linear, tendo sido explicado que as **Equações 1.2 a 1.5** (acima referidas) não ocorrem de forma imediata.

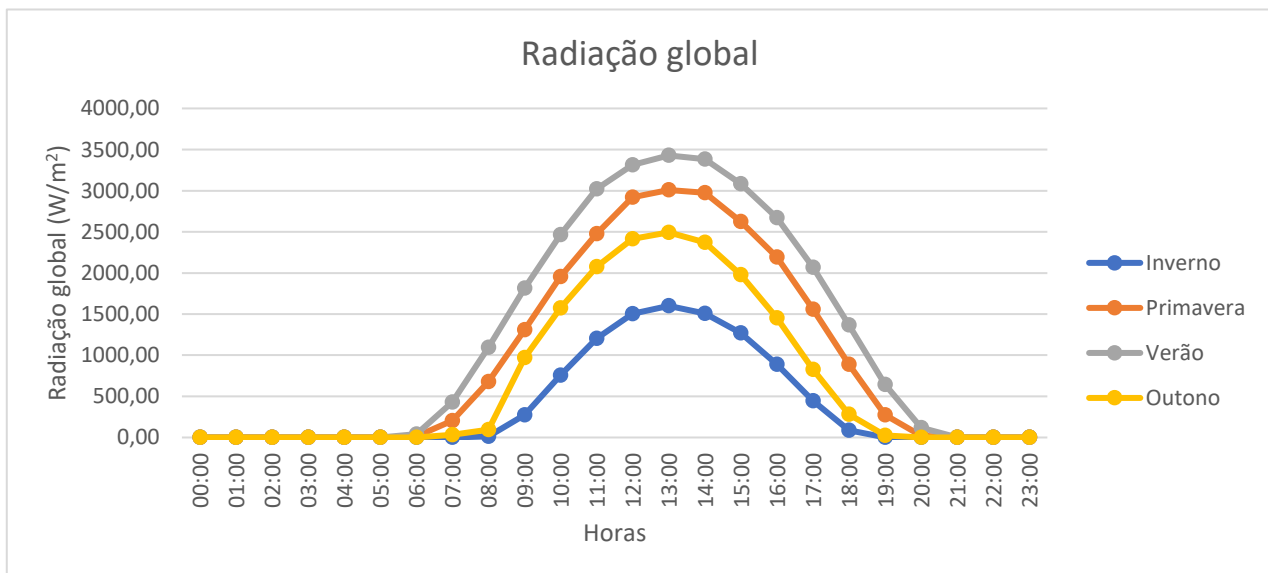


Gráfico 3. 16 - Variação média diária da radiação global para as 4 estações do ano.

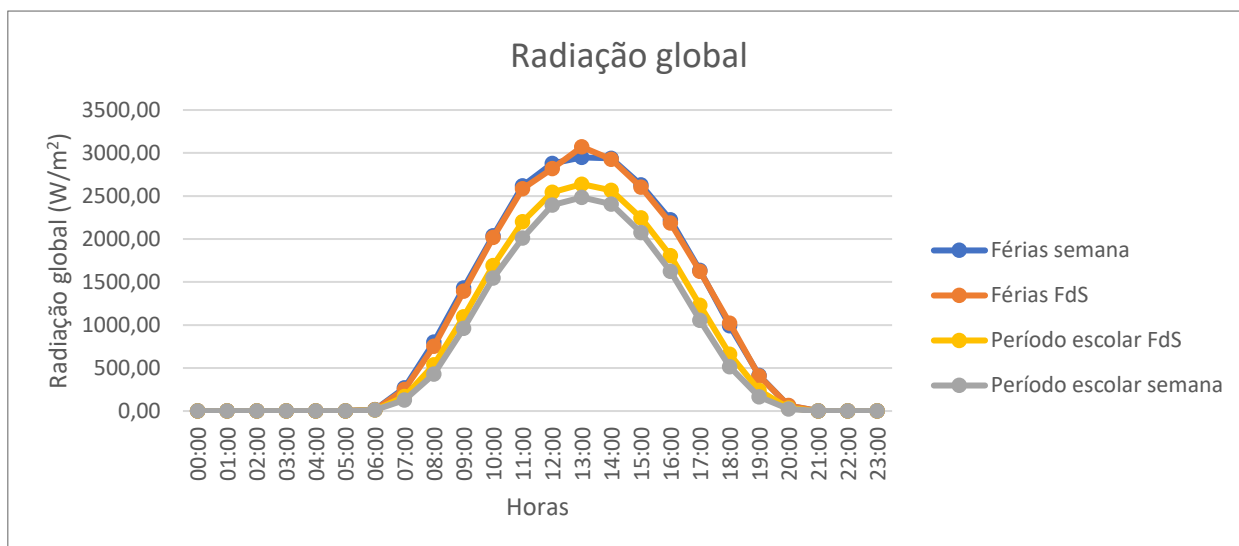


Gráfico 3.17 - Variação média horária da radiação global em 4 diferentes alturas do ano.

Os gráficos 3.16 e 3.17 mostram a variação média horária da radiação global para diferentes alturas do ano.

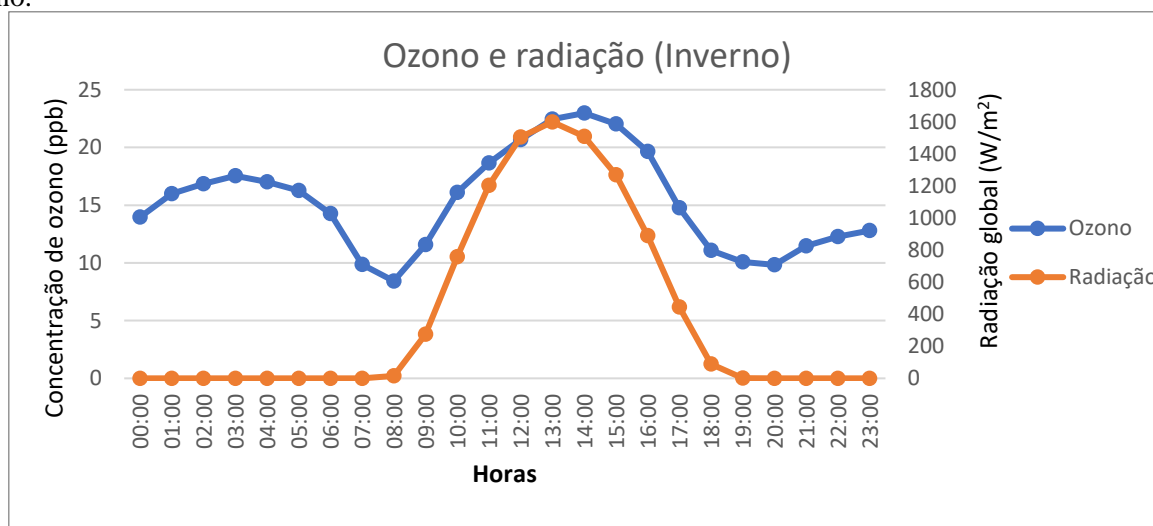


Gráfico 3.18 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Inverno.

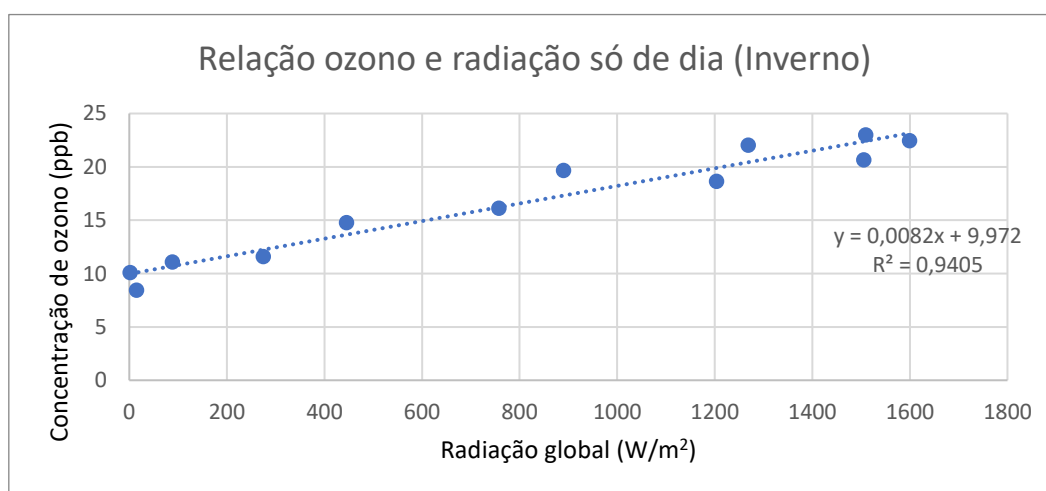


Gráfico 3.19 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da radiação global para o Inverno (apenas durante o dia).

Observa-se uma relação inequívoca entre a radiação global e a concentração de O_3 , sendo que essa relação é mais linear nos meses de Inverno. Tal verifica-se no **Gráfico 3.19** que mostra a relação entre as emissões de ozono e a radiação, apenas durante as horas de luz no Inverno. O **Gráfico 3.18** mostra a variação média horária dos parâmetros, sem os relacionar.

As relações entre O_3 e radiação global para as restantes estações são apresentadas em anexo.

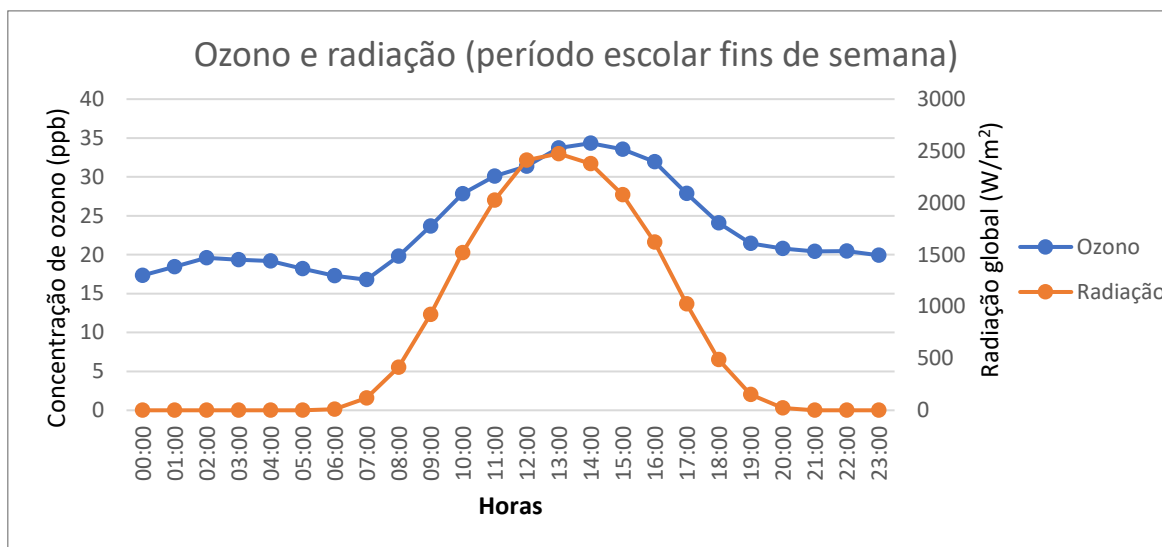


Gráfico 3. 20 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O_3 em período escolar ao fim de semana.

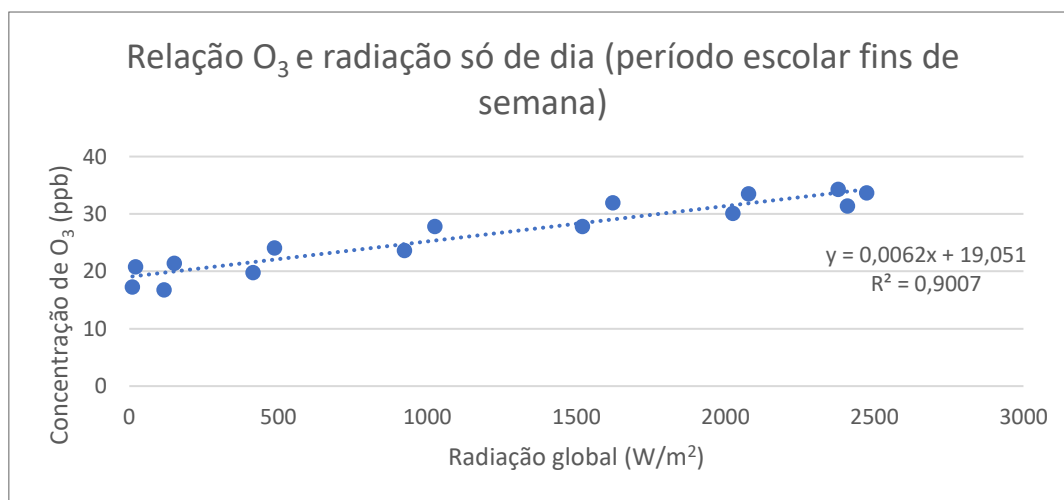


Gráfico 3. 21 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da radiação global em período escolar aos fins de semana.

Relativamente à relação entre a radiação e O_3 , verifica-se mais uma vez alta correlação entre os dados, independentemente da altura do ano considerada, comprovando a validade das **Equações 1.3** e **1.4**. Os **Gráficos 3.20** a **3.21** demonstram-no particularmente bem, sendo que a melhor relação (entre ozono e radiação global) se dá nos fins de semana durante o período escolar, com um valor de $R^2 = 0,9$.

Mais uma vez são remetidos para anexo gráficos relativos às restantes alturas do ano analisadas.

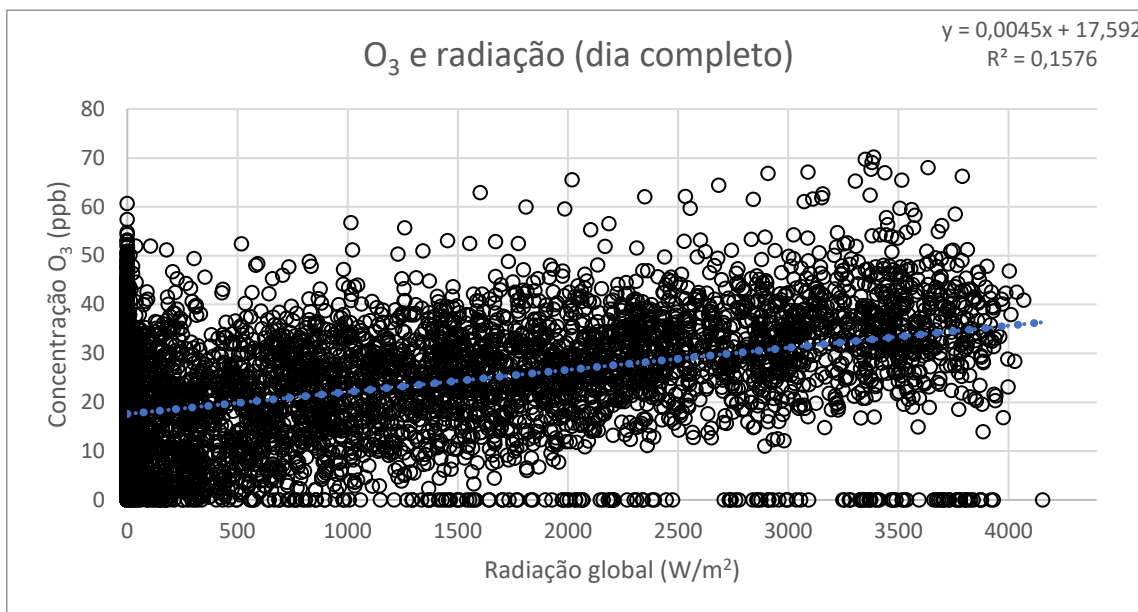


Gráfico 3.22 - - Concentração de ozono em função da radiação global para todas as horas de 2017.

Pela **Equação 1.3** sabe-se que a fotólise do NO_2 origina NO e oxigénio atómico (O). Consequentemente forma-se O_3 pela reação entre O e oxigénio molecular (O_2), como se expôs na **Equação 1.4**.

No **Gráfico 3.3** nota-se que a relação entre valores instantâneos (não horários) de concentração de O_3 e radiação global não é tão linear como quando se relacionam valores médios ao longo do dia. Tal acontece porque as reações químicas de formação de ozono acima mencionadas não ocorrem de forma imediata.

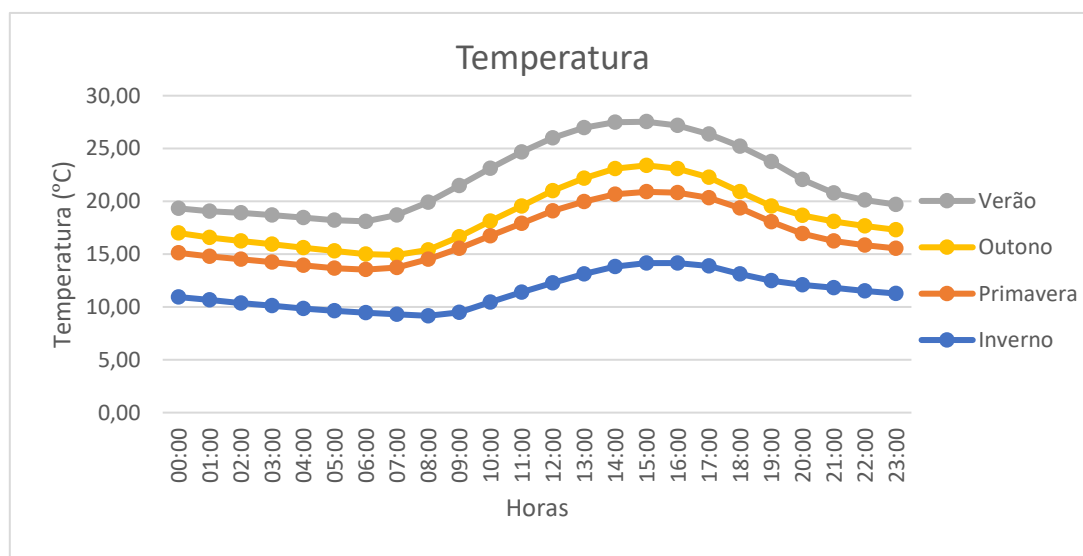


Gráfico 3.23 - Temperatura média horária para as 4 estações do ano

Similarmente ao que se fez para a radiação global, comparou-se valores de temperatura com valores de emissões de ozono. Sendo expectável que haja relação entre os dados, apenas foram comparados valores para as 4 estações do ano. O **Gráfico 3.23** mostra os valores médios horários de temperatura para as 4 estações de 2017.

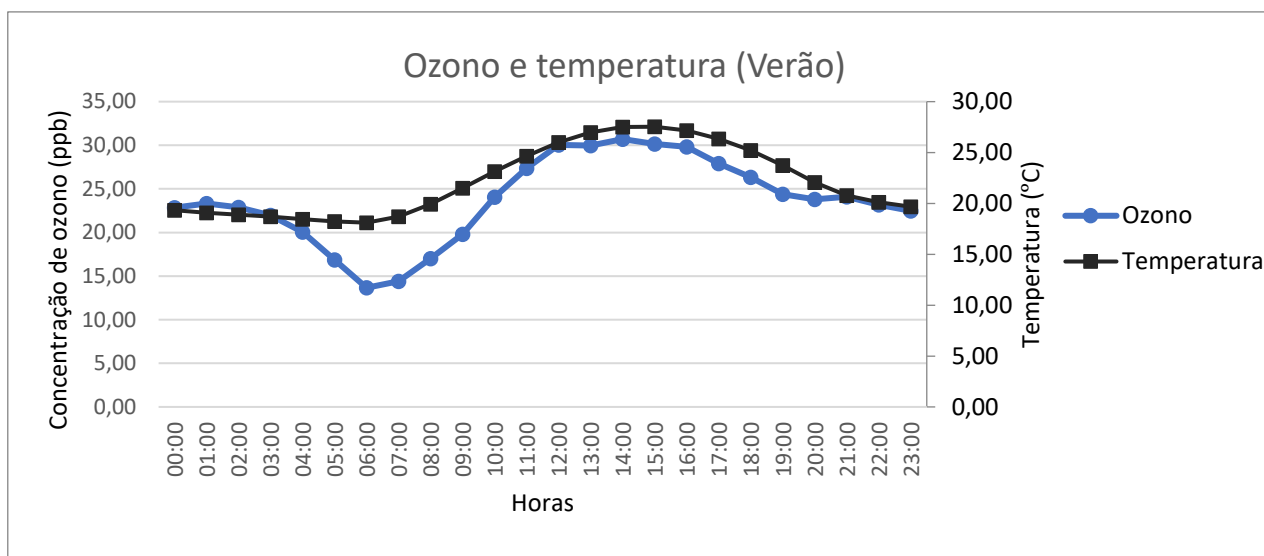


Gráfico 3. 24 - Variação média horária da temperatura e da concentração de ozônio nos meses de Verão.

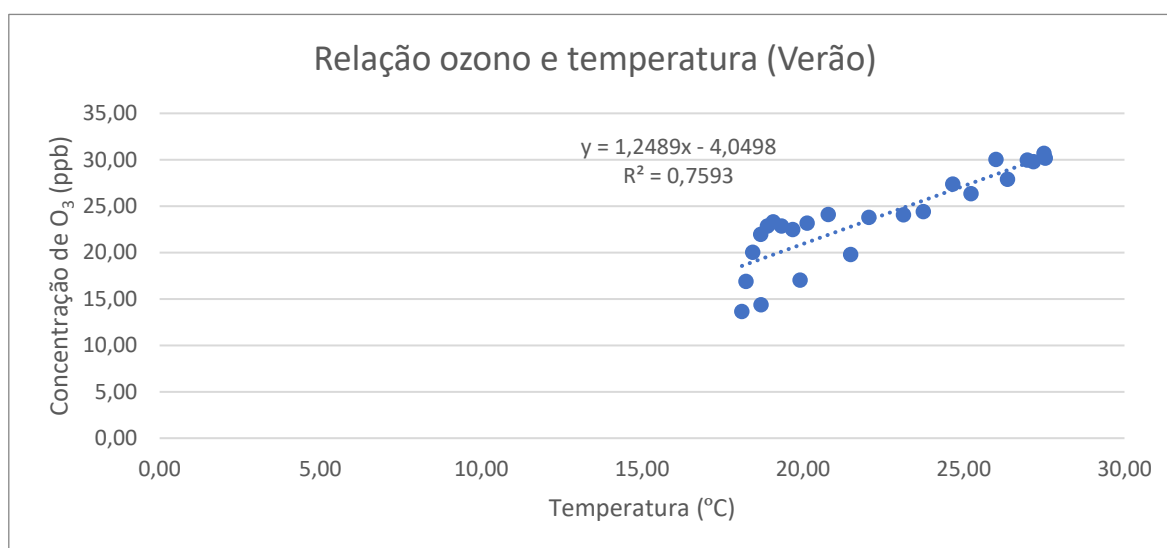


Gráfico 3. 25 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da temperatura para os meses de Verão.

Tal como acontece com a radiação, há uma relação entre a temperatura e a concentração de ozônio, neste caso com maior prevalência nos meses de Verão, como se demonstra nos gráficos 3.24 e 3.25.

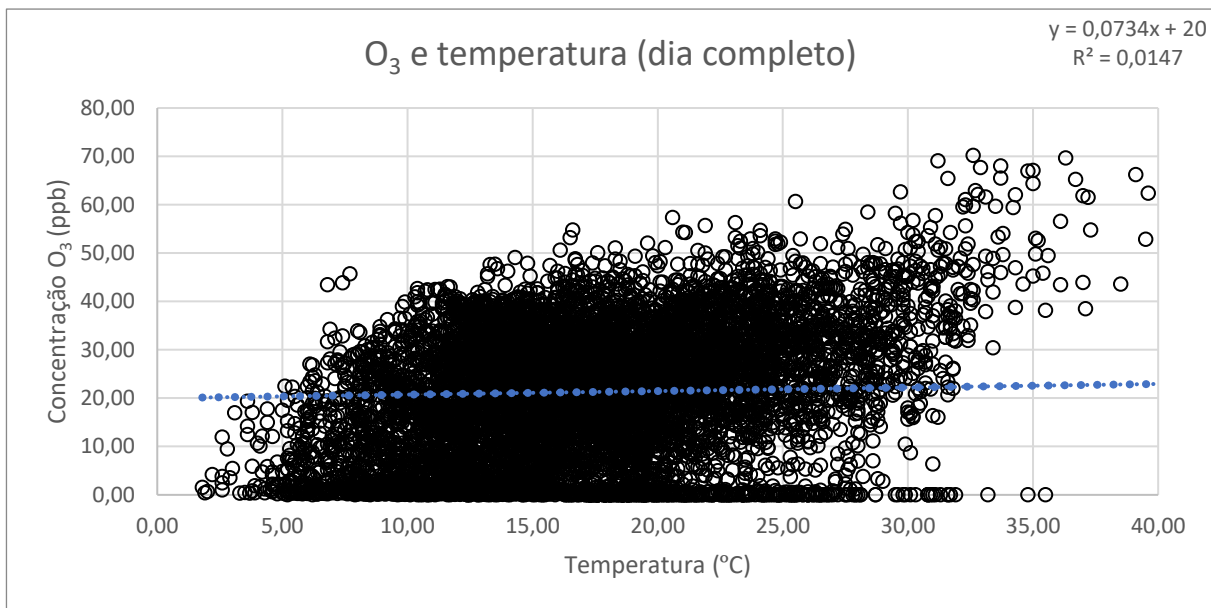


Gráfico 3.26 - Concentração de ozônio em função da temperatura para todas as horas de 2017.

No **Gráfico 3.26** nota-se que a relação entre valores instantâneos (não horários) de concentração de O_3 e de temperatura não é tão linear como quando se relacionam valores médios ao longo do dia. Como se verificou com a radiação global, a não linearidade justifica-se pelo facto das reações químicas de formação de ozono, as **Equações 1.2 a 1.4**, não ocorrerem de forma imediata.

É expectável que, em termos médios horários, haja uma relação linear entre a temperatura e a radiação global, sendo que a radiação é fundamental na formação de O e O_3 , sendo essa hipótese remetida para anexo.

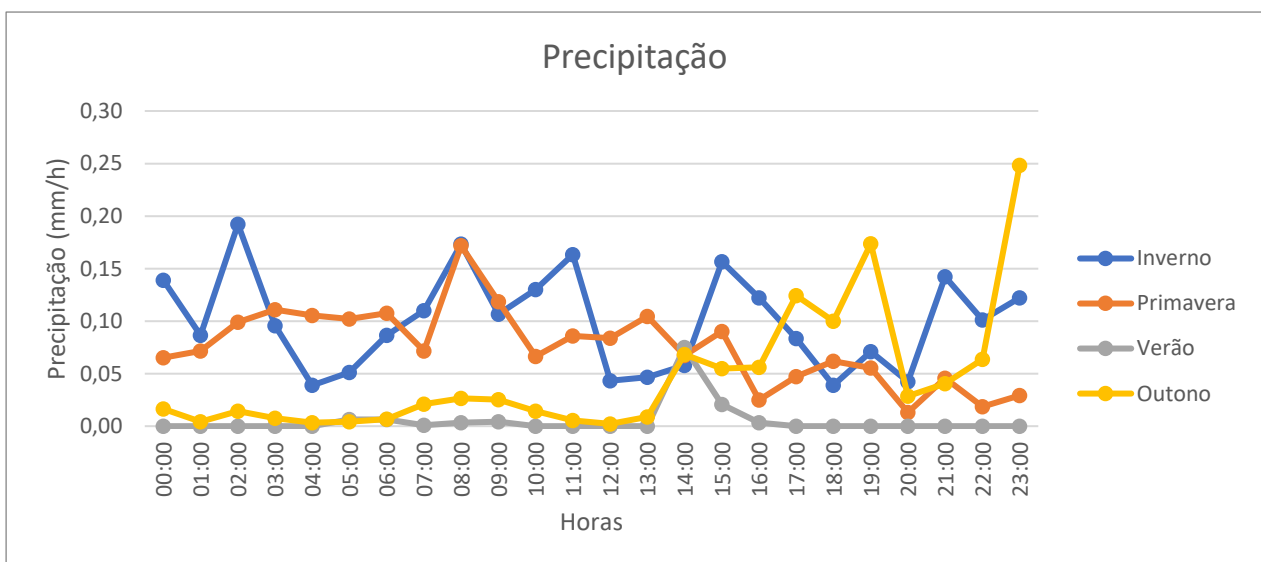


Gráfico 3.27 - Precipitação média horária para as 4 estações do ano.

Também se relacionou precipitação com emissões de ozônio, sendo apenas apresentados gráficos com a variação média horária da variável climática para 4 estações do ano, bem como a relação entre as emissões do poluente e a precipitação para uma das estações do ano, encontrando-se as restantes em anexo. O **Gráfico 3.27** mostra a variação média de precipitação para todos os meses de 2017.

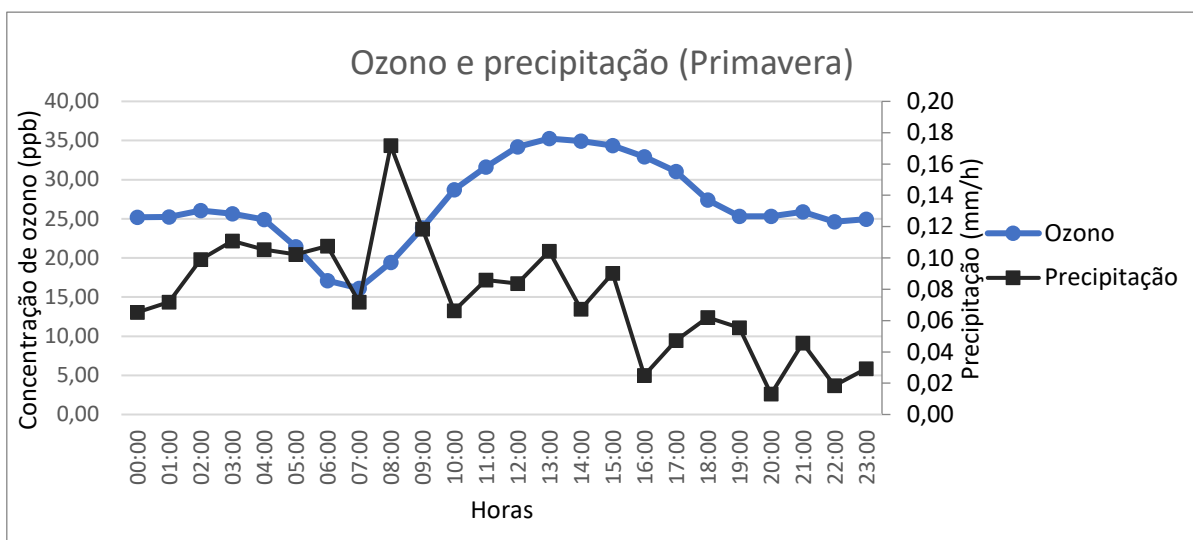


Gráfico 3. 28 - Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Primavera.

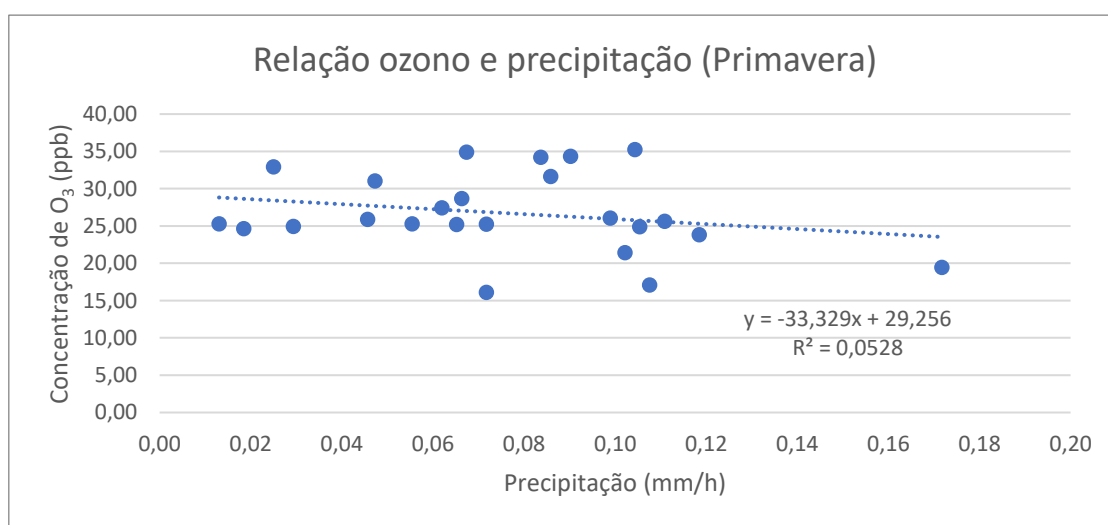


Gráfico 3. 29 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da precipitação para os meses de Primavera.

Contrariamente às outras variáveis climáticas, a precipitação não se aparenta relacionar com a concentração de ozono. Tal observa-se nos **Gráficos 3.28 e 3.29**, que mostram a correspondência entre os valores médios horários de precipitação e de concentração de O₃ para os meses de Primavera. A melhor correlação verifica-se precisamente nos meses de Primavera, com um R² de 0,0528, portanto sem qualquer correlação.

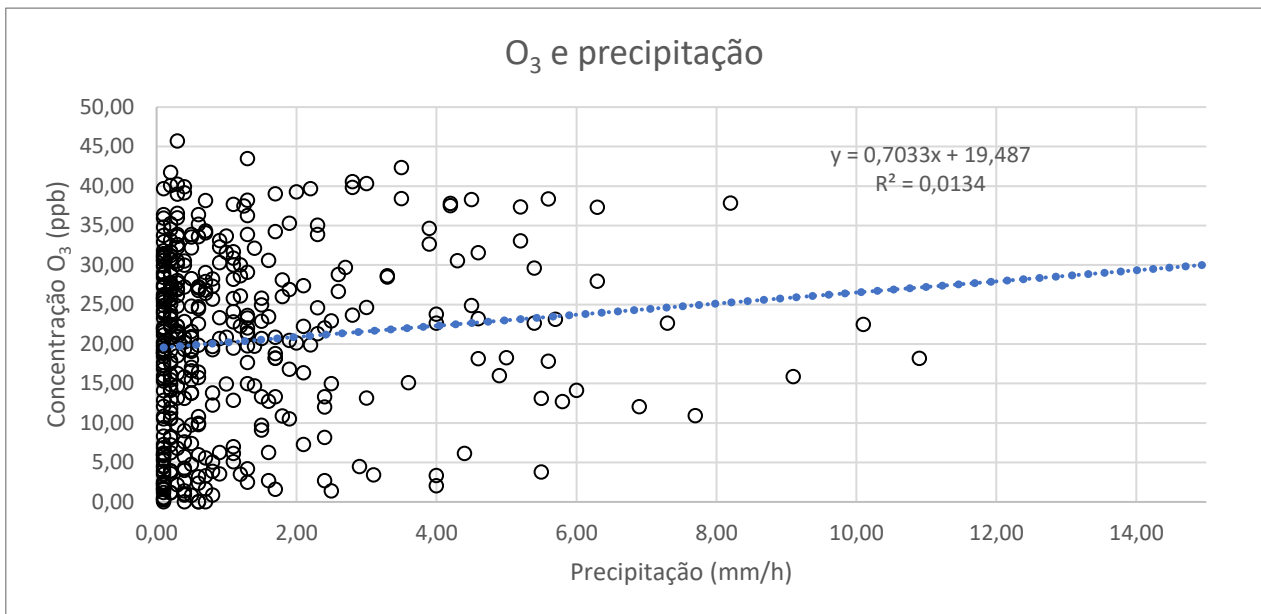


Gráfico 3. 30 - - Concentração de ozono em função da precipitação para todas as horas com chuva em 2017.

Verifica-se uma relação pouco linear no **Gráfico 3.30**, com um $R^2 = 0,0134$. Este gráfico mostra a relação entre a concentração de O_3 e a precipitação, apenas para horas em que houve precipitação no ano de 2017, tendo menos valores que os gráficos equivalentes para as outras variáveis climáticas.

Destaca-se que, para dados instantâneos (não médios), a relação entre concentração de ozono e precipitação não é menos linear que a relação para valores horários, ao contrário do que se passa com as relações ozono/radiação e ozono/temperatura. Tal não implica, no entanto, uma relação entre os dados.

Os dados referidos nas **Tabelas 3.1** e **3.2** aludem à estação de Entrecampos, de onde foram retirados os dados para este trabalho. Os limites legislados referem-se à Diretiva Europeia de 2004 e 2008, tendo ficado explanados na **Tabela 1.1**.

Tabela 3.1 - Dados estatísticos dos limites legais para o NO₂ na estação de Entrecampos em 2017, retirado de <https://qualar.apambiente.pt/dashboard/observado/tabela/estacoes/hoje> [23]

Limiar de Alerta

(Decreto-lei n.º 102/2010)

Designação	Valor (µg/m ³)	N.º de Excedências
Limiar de Alerta (medido em três horas consecutivas)	400	0

Protecção da Saúde Humana: Base Horária

(Decreto-lei n.º 102/2010)

Designação	Valor (µg/m ³)	Excedências Permitidas (horas)	N.º Excedências (horas)
VL	200	18	4

Legenda:

VL - Valor limite: 200 µg/m³.

Protecção da Saúde Humana: Base Anual

(Decreto-lei n.º 102/2010)

Designação	Valor (µg/m ³)	Valor Obtido (µg/m ³)
VL	40	40,9

Legenda:

VL - Valor limite: 40 µg/m³.

Em 2017 (ano ao qual se referem os dados retirados nesta dissertação), segundo o *site* da rede QualAr, os limites definidos para o dióxido de azoto foram ultrapassados 4 vezes, no que se refere ao limite horário (200 µg/m³), sendo que está determinado, segundo a norma em vigor, que se pode ultrapassar esse valor 18 vezes por ano. O limite (médio horário) anual de 40 µg/m³ foi também ultrapassado tenuemente. O limiar de alerta (400 µg/m³) nunca foi atingido no ano retratado [23].

Tabela 3.2 - Dados estatísticos dos limites legais para o O₃ na estação de Entrecampos em 2017, retirado de <https://qualar.apambiente.pt/dashboard/observado/tabela/estacoes/hoje> [23]

Protecção da Saúde Humana: Base Horária

Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro (Directiva 2008/50/CE)

Designação:	Valor (µg/m ³)	N.º Excedências
Limiar de Alerta à população	240	0
Limiar de informação à população	180	0

Protecção da Saúde Humana: Base Octo-Horária

Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro (Directiva 2008/50/CE)

Designação:	Valor (µg/m ³)	Nº de Excedências Permitidas	N.º Excedências
Valor-Alvo	120	25 (b)	1 (c)

Relativamente às emissões de ozono em 2017, o limite diário (feito através de médias octo-horárias) legislado de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foi ultrapassado apenas uma vez, podendo ser, segundo a norma em vigor, ultrapassado 25 vezes (horas) num ano. Os limiares de alerta ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e de informação ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ao público não foram ultrapassados em 2017 [23].

4 – Conclusões e sugestões futuras

Da análise de dados reais efetuada chegou-se às seguintes conclusões:

- Há uma relação de proporcionalidade direta entre as emissões de O₃ e radiação e temperatura (quando a radiação e a temperatura aumentam as emissões de ozono também).
- A precipitação não afeta as concentrações de ozono.
- Relativamente às emissões dos precursores de ozono [NO₂ (dióxido de azoto) e NO (monóxido de azoto)] observa-se uma relação inversa com o O₃, sendo que quando as emissões dos precursores diminuem as emissões de ozono sobem e vice-versa. As emissões de NO₂ e NO são mais pequenas em Agosto, enquanto que as de O₃ são superiores na mesma altura.
- As emissões de ozono variam de forma idêntica ao longo do dia, independentemente da altura do ano, sendo que a concentração (de O₃) é maior durante as horas de luz (com um pico típico entre as 13 e as 14 horas de cada dia, desfasado em cerca de uma hora do pico de radiação) ao contrário do que se passa durante a noite. Para tal contribuem os efeitos da radiação global e da temperatura.
- As emissões de O₃ são superiores nos fins de semana, em comparação com as emissões durante a semana, para diversos períodos do ano. Isso ocorre devido ao chamado *weekend effect*, que se deve à proporcionalidade inversa entre as emissões de ozono e as dos seus precursores NO e NO₂.
- A concentração de ozono é maior em período de férias escolares relativamente ao período de aulas, tal como acontece no “*weekend effect*”. Tal deve-se à diminuição do tráfego automóvel, assinalada pela diminuição das emissões de NO e conseqüente aumento da reação de destruição de ozono. O tráfego é menos intenso no período referido, tal como acontece aos fins-de-semana, em que se verifica uma diminuição dos NO_x e um aumento do O₃.
- Conclui-se que a cidade de Lisboa, mais concretamente junto à estação de Entrecampos, que é de Ambiente *Urbano* e Influência *Tráfego*, tem, comparativamente à bibliografia, e para as mesmas alturas do ano, menores emissões de ozono que a maior parte das cidades mencionadas, excetuando o caso de Gotemburgo. Os dados tratados nesta tese revelam valores relativamente baixos para o poluente em questão, sendo que os valores limite estipulados pelas normas europeias apenas foram ultrapassados uma vez.

Como propostas para uma possível continuação deste trabalho, sugere-se:

- Aumentar a amplitude dos dados, visto ter sido usado como exemplo do estudo apenas o ano de 2017. Desta forma poderá haver alguma comparação inter-anual:
 - a. Correlacionar os dados também com variáveis de natureza tecnológica como a evolução do tratamento de gases de escape no tráfego rodoviário
 - b. Correlacionar os dados com o aumento da eletrificação do tráfego rodoviário
 - c. Comparar valores de acordo com fatores de natureza económica/social como a redução dos preços dos títulos de transporte e a proliferação de veículos partilhados
 - d. Equiparar valores devido a influências de natureza pandémica como a recente Covid-19
- Recorrer a uma estação da qual se extraíam os dois tipos de dados tratados nesta dissertação (dados climáticos e concentrações de poluentes), ou selecionar um local em que ambos os dados estejam disponíveis.

- Se possível também poderiam ser confrontadas emissões de outros tipos de poluentes com as emissões de ozono, como por exemplo os Compostos Orgânicos Voláteis.

5 - Referências

- [1] Brunekreef, B e Holgate, S. (2002). Air pollution and health. *Lancet*. 360:1233-1242
- [2] 2018 Revision of world urbanization prospects. Disponível em: <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/2018-revision-of-world-urbanization-prospects.html> [último acesso em Novembro 2019]
- [3] European Environment Agency (2018, 16 May). Air quality in Europe – 2018 report. *Publications Office of the European Union*, 12/2018
- [4] Environment Protection Agency. (2014). *Global Greenhouse Gas Emissions Data*. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> [último acesso em Janeiro 2020]
- [5] Diretiva 96/62/CE de 27 de Setembro de 1996. Jornal Oficial das Comunidades Europeias Nº L 296/55-63. Bruxelas. Conselho da União Europeia.
- [6] Diretiva 99/30/CE de 22 de Abril de 1999. Jornal Oficial das Comunidades Europeias Nº L 163/41-60. Luxemburgo. Conselho da União Europeia.
- [7] Diretiva 2000/69/CE de 16 de Novembro de 2000. Jornal Oficial das Comunidades Europeias Nº L 31 3/12-21. Bruxelas. Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia.
- [8] Diretiva 2002/3/CE de 12 de Fevereiro de 2002. Jornal Oficial das Comunidades Europeias Nº L 67 /14-30. Bruxelas. Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia.
- [9] Diretiva 2004/107/CE de 15 de Dezembro de 2004. Jornal Oficial das Comunidades Europeias Nº L 23/3-16. Estrasburgo. Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia.
- [10] European Environment Agency. (2016). *Sources of Air Pollution*. Disponível em <https://www.eea.europa.eu/publications/2599XXX/page010.html#top> [último acesso Novembro 2019]
- [11] World Health Organization. (2019). *Ambient Air Pollution: Pollutants*. Disponível em <https://www.who.int/airpollution/ambient/pollutants/en/> [último acesso Novembro 2019].
- [12] Environment Protection Agency (2018). *Ground-level Ozone Pollution*. Disponível em <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/ground-level-ozone-basics#formation> [último acesso em Novembro de 2019]
- [13] Han et al. (2011), Analysis of the Relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 128–139.
- [14] Nishanth, T et al. (2012), Analysis of Ground Level O₃ and NO_x Measured at Kannur, India. *Journal of Earth Science & Climate Change*, 3:1-13
- [15] Roberts–Semple, D.; Song, F.; Gao, Y. (2012) Seasonal characteristics of ambient nitrogen oxides and ground-level ozone in metropolitan northeastern New Jersey. *Atmospheric Pollution Research*, 3:247-257
- [16] Agência Portuguesa do Ambiente (2020). *QualAr*. Disponível em: <https://qualar.apambiente.pt/> [último acesso em Fevereiro 2020]
- [17] Agência Portuguesa do Ambiente (2020). *Base de Dados Online sobre Qualidade do Ar*. Disponível em <https://qualar1.apambiente.pt/qualar/index.php?page=4&subpage=3&estacao=3072> [último acesso em Fevereiro 2020]
- [18] Aqicn.org (2015). *Ozone AQI: Using concentrations in milligrams or ppb*. Disponível em <https://aqicn.org/faq/2015-09-06/ozone-aqi-using-concentrations-in-milligrams-or-ppb/pt/> [último acesso em Novembro 2019]
- [19] Despacho n.º 8294-A/2016 de 24 de junho de 2016. Diário da República, 2ª série – Nº 120. 19774-(2). Lisboa. Gabinetes da Secretária de Estado Adjunta e da Educação e do Secretário de Estado da Educação. Disponível em <https://www.dge.mec.pt/noticias/calendario-escolar-20162017>

- [20] Despacho n.º 5458-A/2017 de 22 de junho de 2017. Diário da República, 2ª série – N.º 119. 12714-(2). Lisboa. Gabinetes da Secretária de Estado Adjunta e da Educação e do Secretário de Estado da Educação. Disponível em <https://www.dgeste.mec.pt/index.php/calendario-escolar-20172018-2/>
- [21] Seguel, RJ; Morales S., RGE e Leiva G., MA. (2011). Ozone weekend effect in Santiago, Chile. *Environmental Pollution*. 162: 72-79.
- [22] Grundström, M e Pleijel, H. (2014). Limited effect of urban tree vegetation on NO₂ and O₃ concentrations near a traffic route. *Environmental Pollution*. 189:73-76.
- [23] Agência Portuguesa do Ambiente. (2020). *Qualidade do ar observado em tabela e por estações*. Disponível em <https://qualar.apambiente.pt/dashboard/observado/tabela/estacoes/hoje> [último acesso em Fevereiro 2020]

Anexos

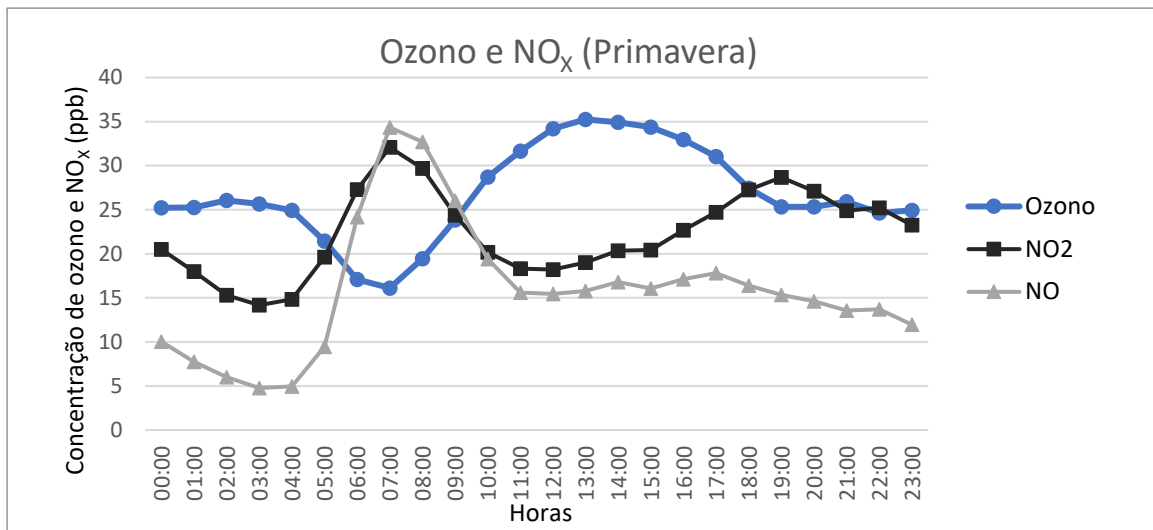


Gráfico A. 1 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Primavera.

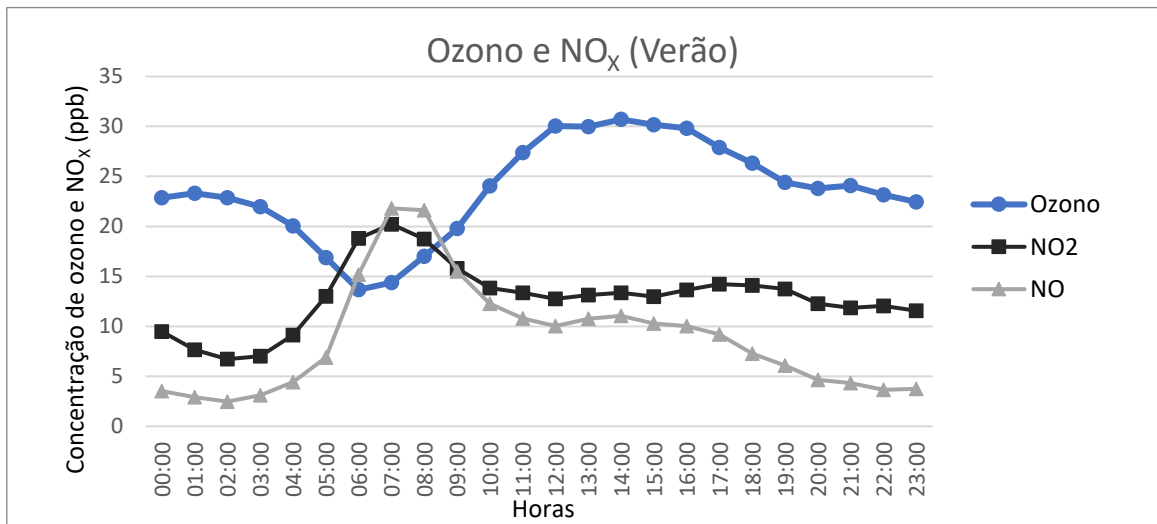


Gráfico A. 2 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Verão.

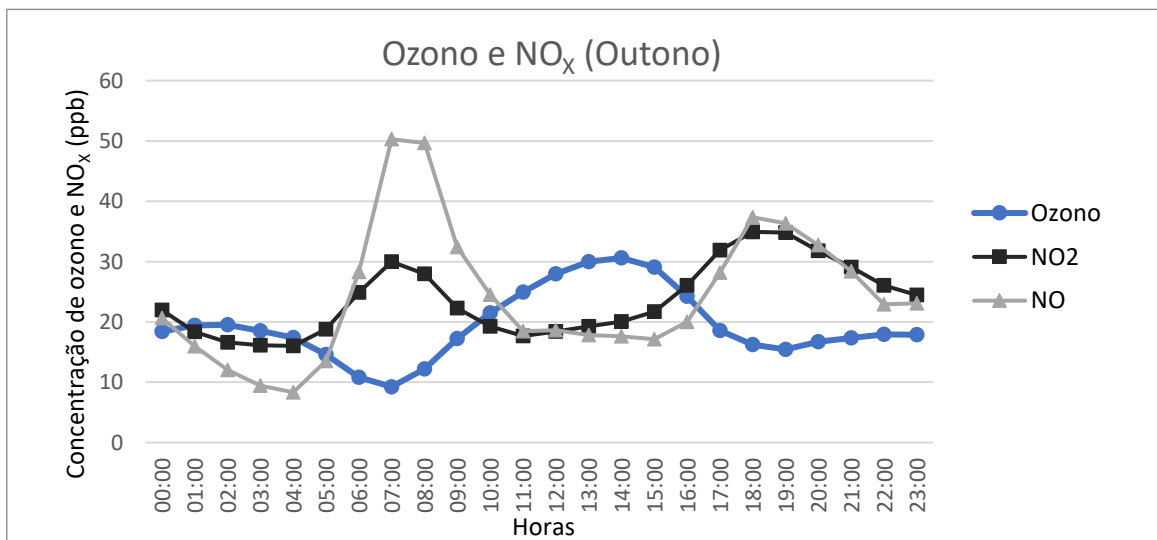


Gráfico A. 3 - Variação média horária da concentração de óxidos de azoto e de ozono nos meses de Outono.

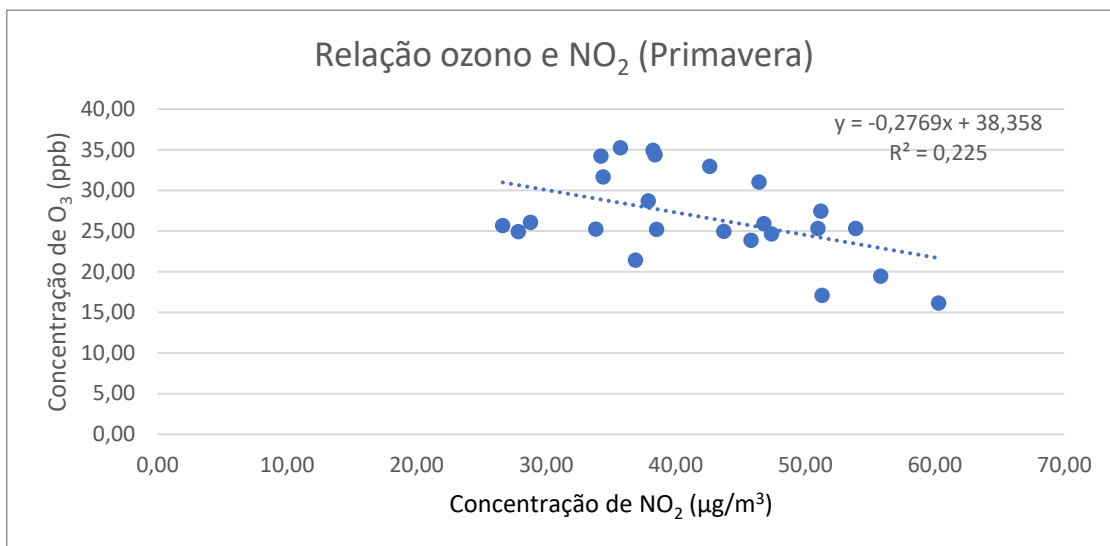


Gráfico A. 4 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO₂ para os meses de Primavera.

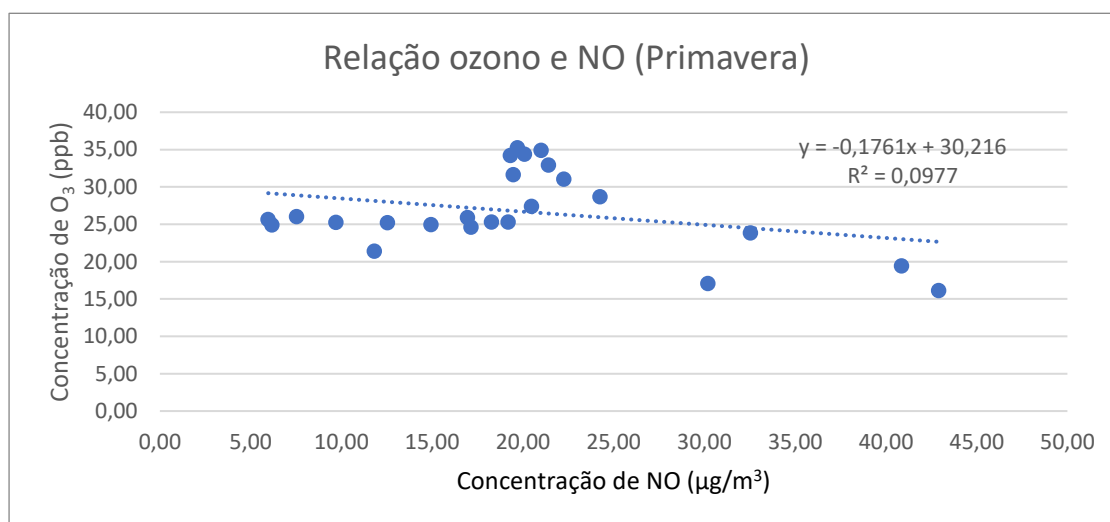


Gráfico A. 5 - - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO para os meses de Primavera.

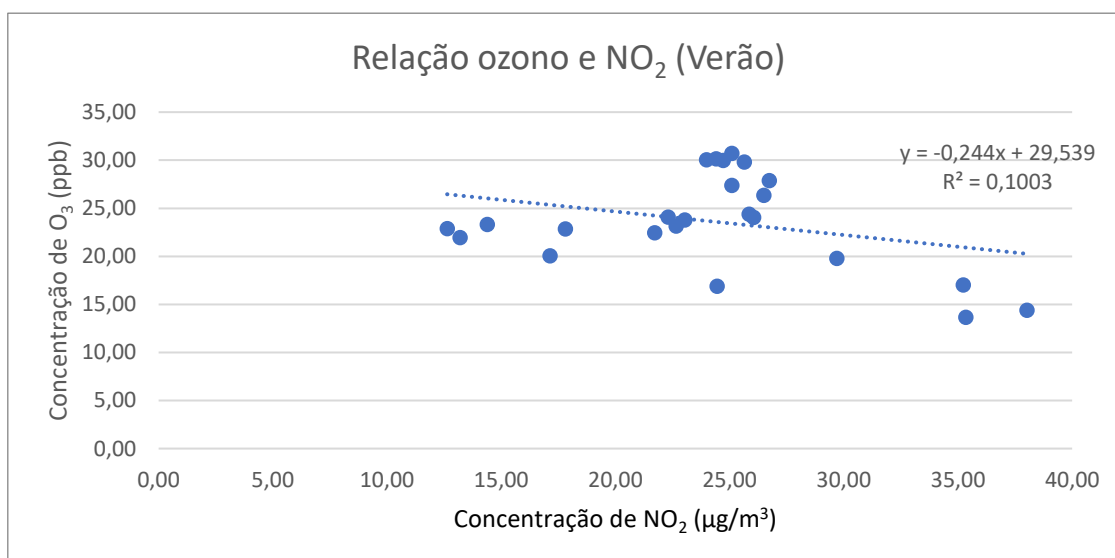


Gráfico A. 6 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO₂ para os meses de Verão

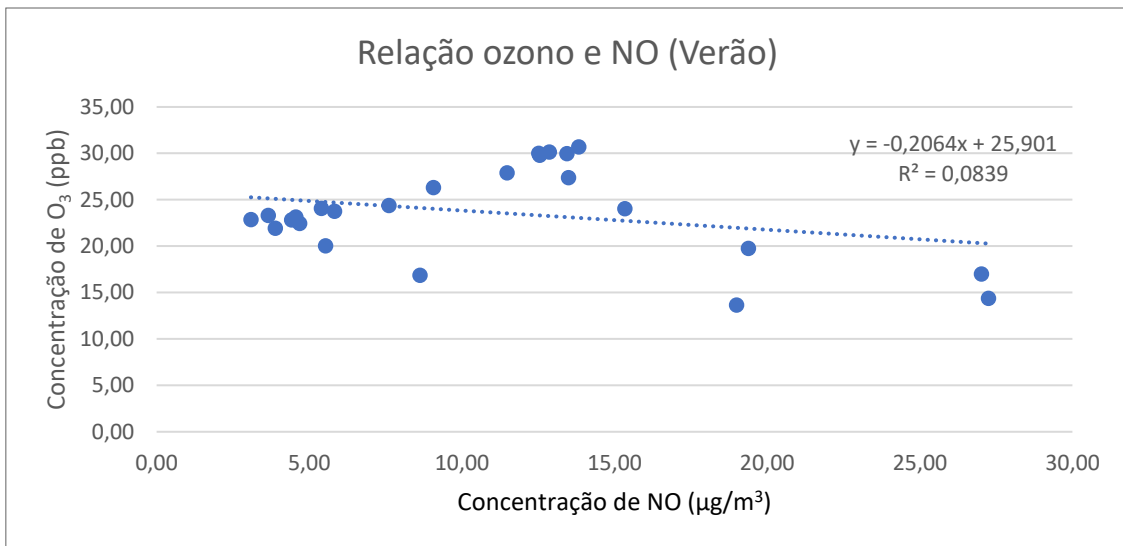


Gráfico A. 7 - - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da concentração de NO para os meses de Verão.

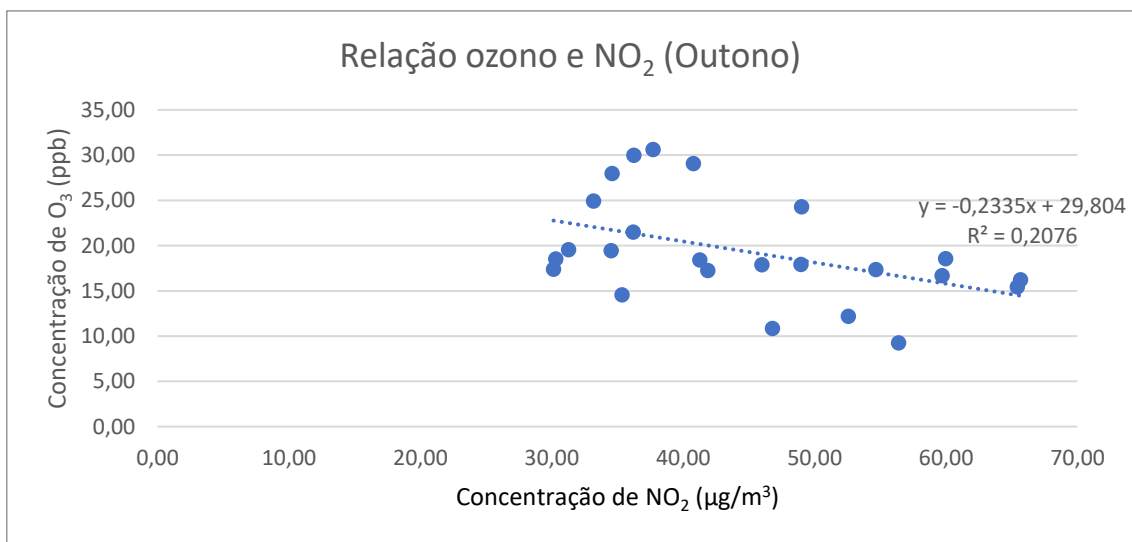


Gráfico A. 8 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da concentração de NO_2 para os meses de Outono.

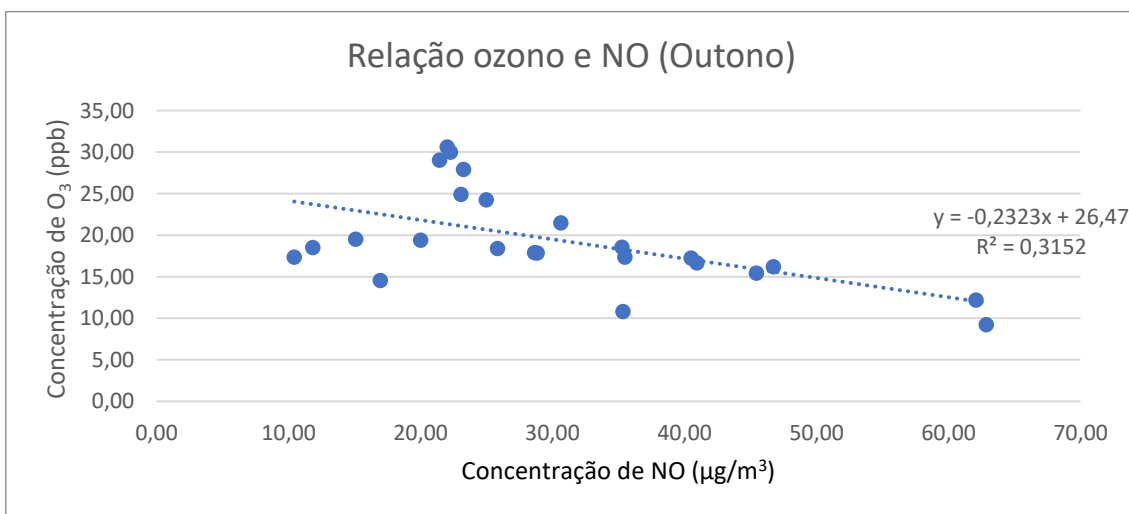


Gráfico A. 9 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da concentração de NO para os meses de Outono.

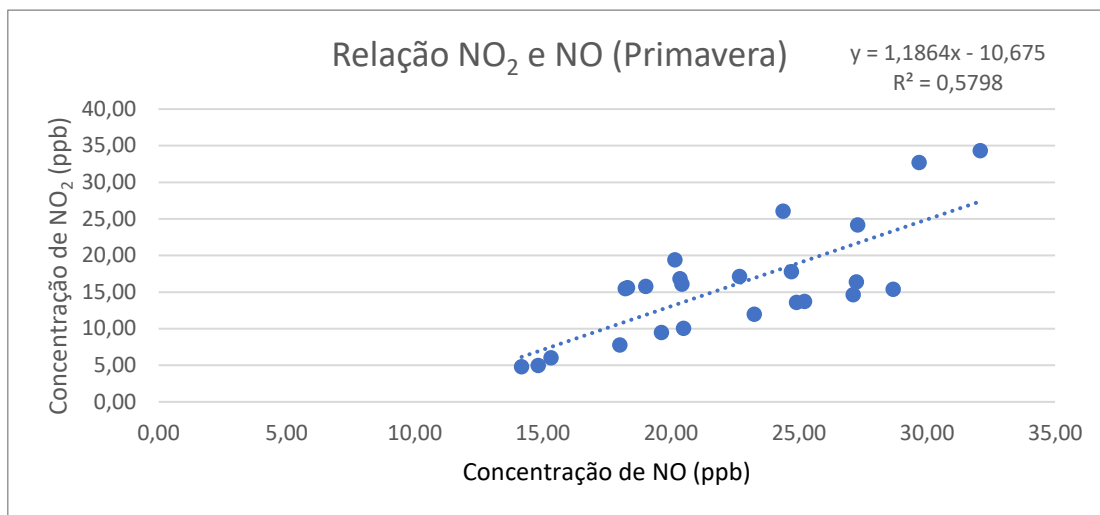


Gráfico A. 10 - Valores médios horários da concentração de NO₂ em função da concentração de NO para os meses de Primavera..

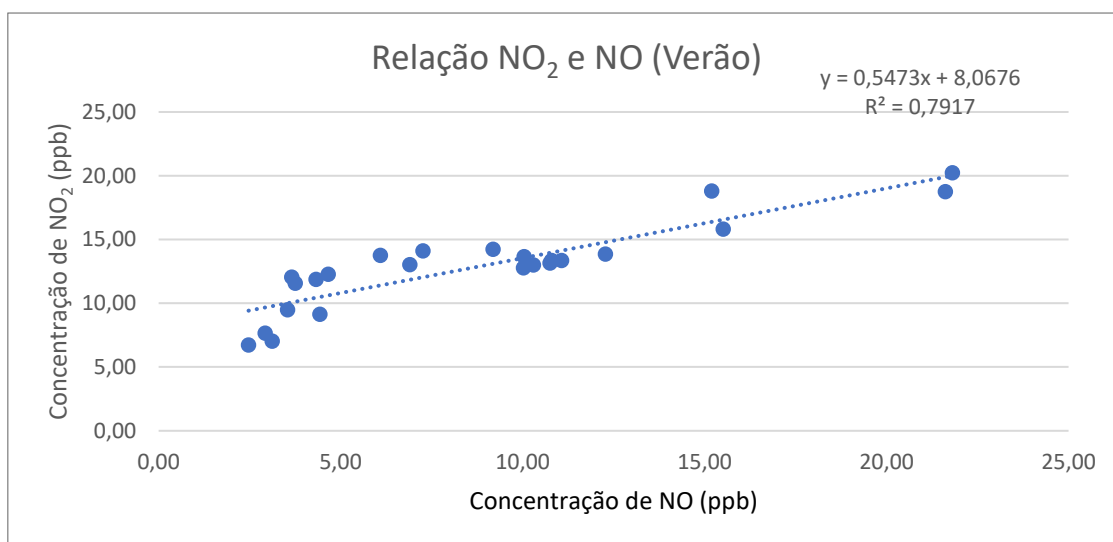


Gráfico A. 11 - Valores médios horários da concentração de NO₂ em função da concentração de NO para os meses de Verão.

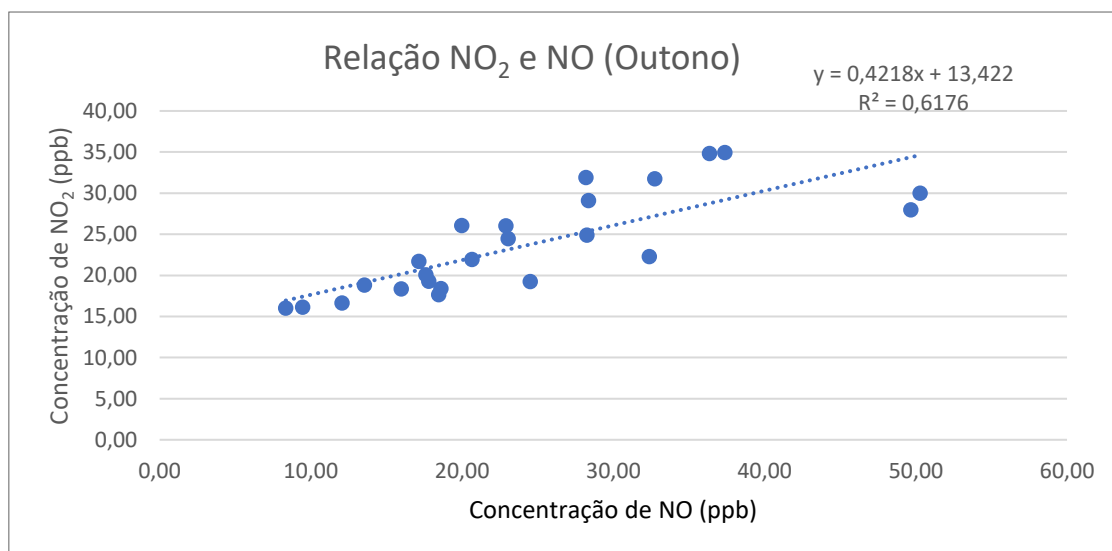


Gráfico A. 12 - Valores médios horários da concentração de NO₂ em função da concentração de NO para os meses de Outono.

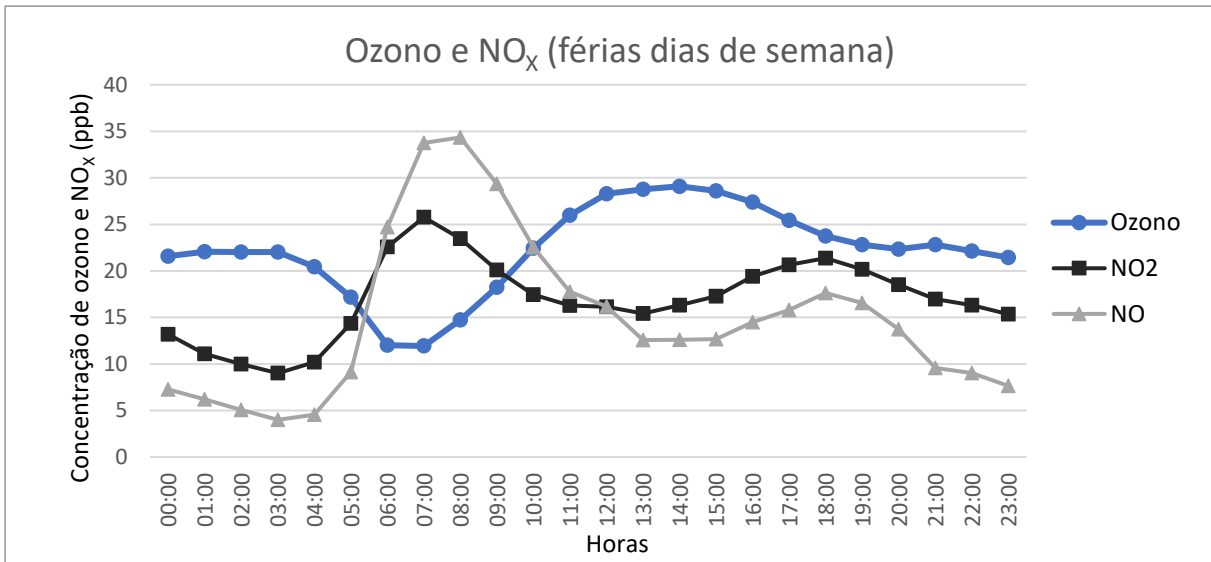


Gráfico A. 13 - Variação média horária da concentração de O₃ e de NO_x em período de férias escolares durante a semana.

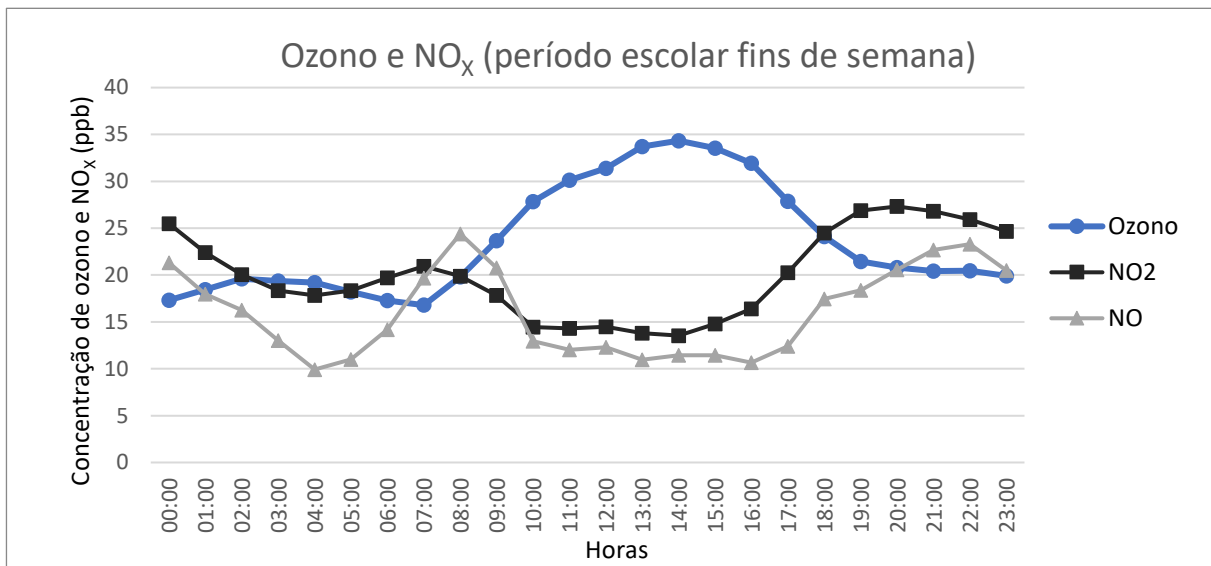


Gráfico A. 14 - Variação média horária da concentração de O₃ e de NO_x em período escolar ao fim de semana.

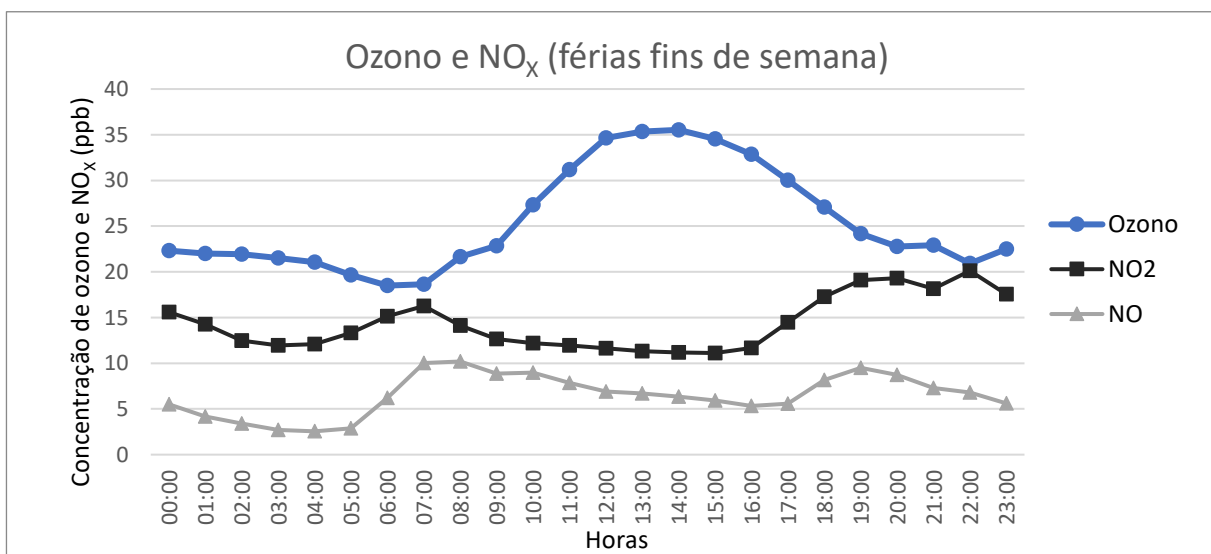


Gráfico A. 15 - Variação média horária da concentração de O₃ e de NO_x em período de férias escolares aos fins de semana.

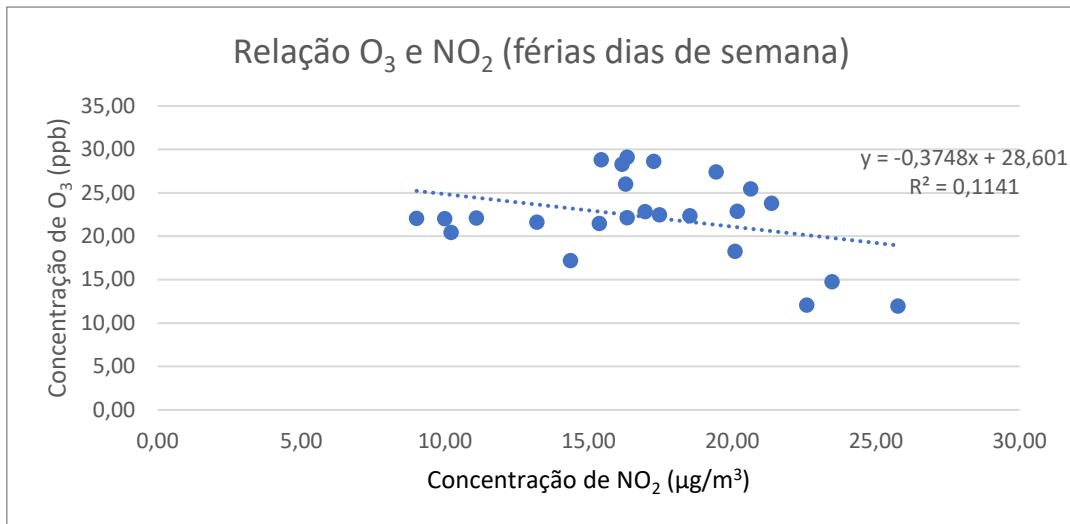


Gráfico A. 16 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO₂ em período de férias escolares durante a semana.

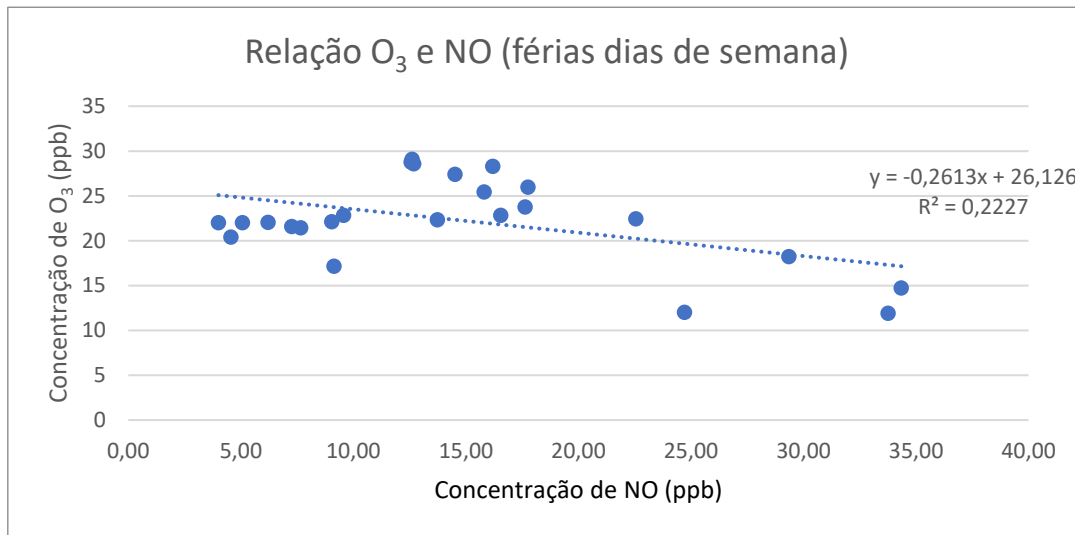


Gráfico A. 18 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO em período de férias escolares durante a semana.

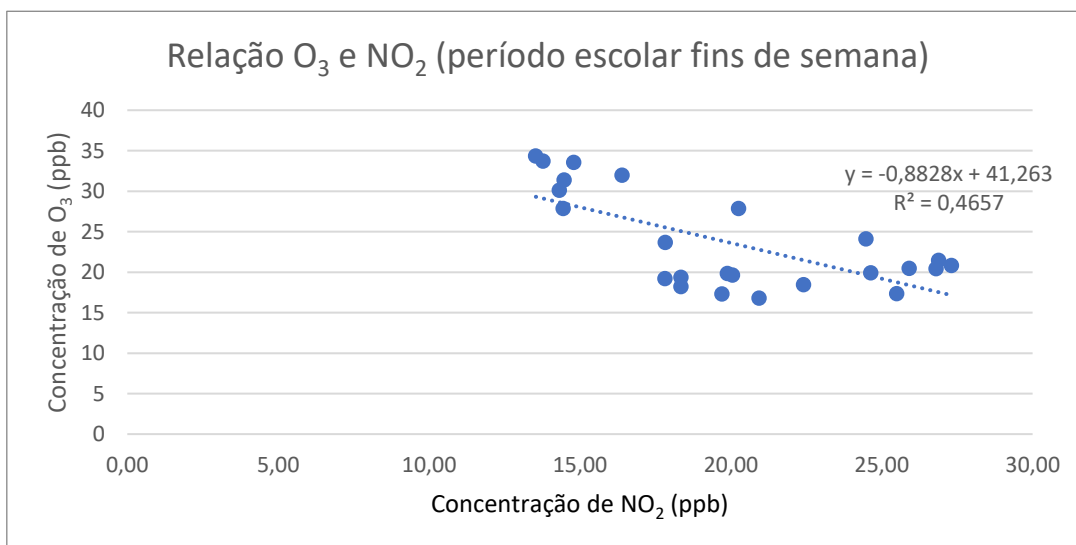


Gráfico A. 17 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da concentração de NO₂ em período escolar aos fins de semana.

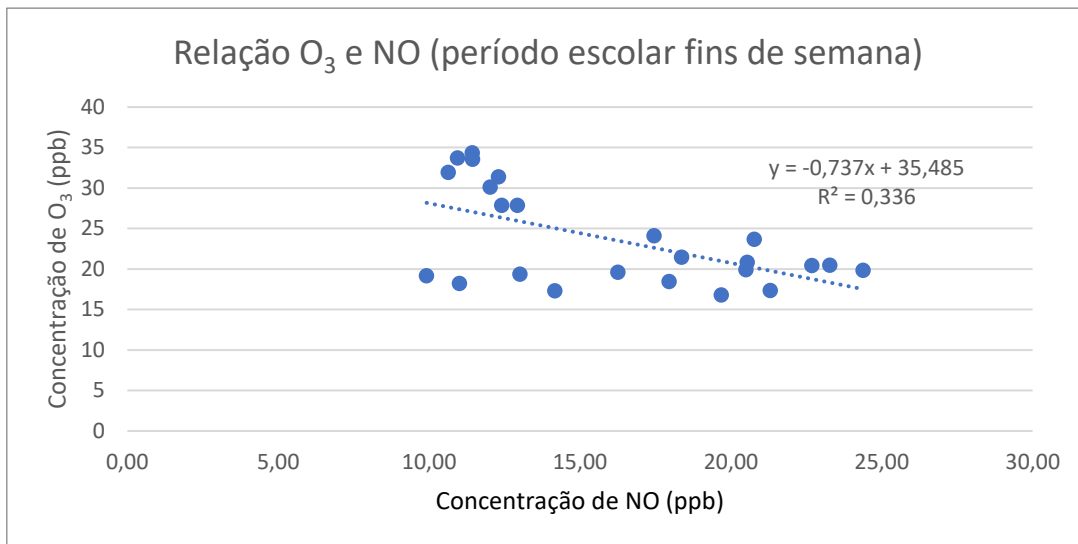


Gráfico A. 19 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da concentração de NO em período escolar aos fins de semana.

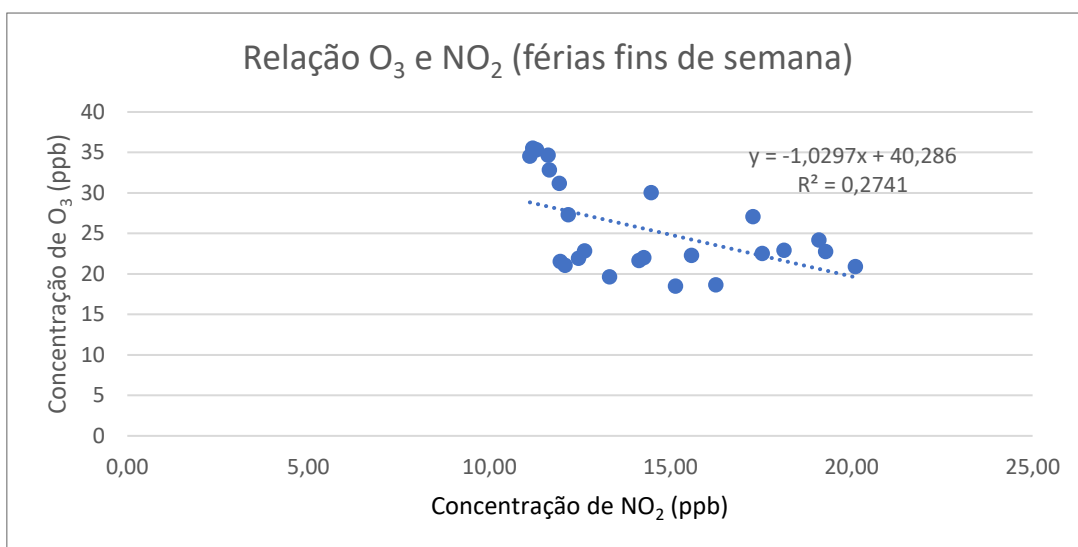


Gráfico A. 21 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da concentração de NO_2 em período de férias escolares aos fins de semana.

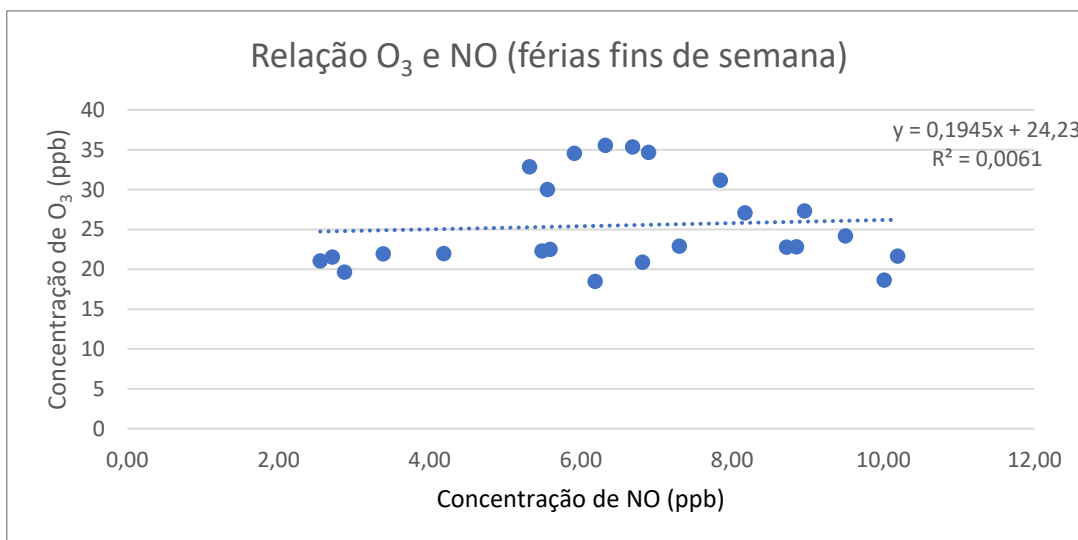


Gráfico A. 20 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da concentração de NO em período de férias escolares aos fins de semana.

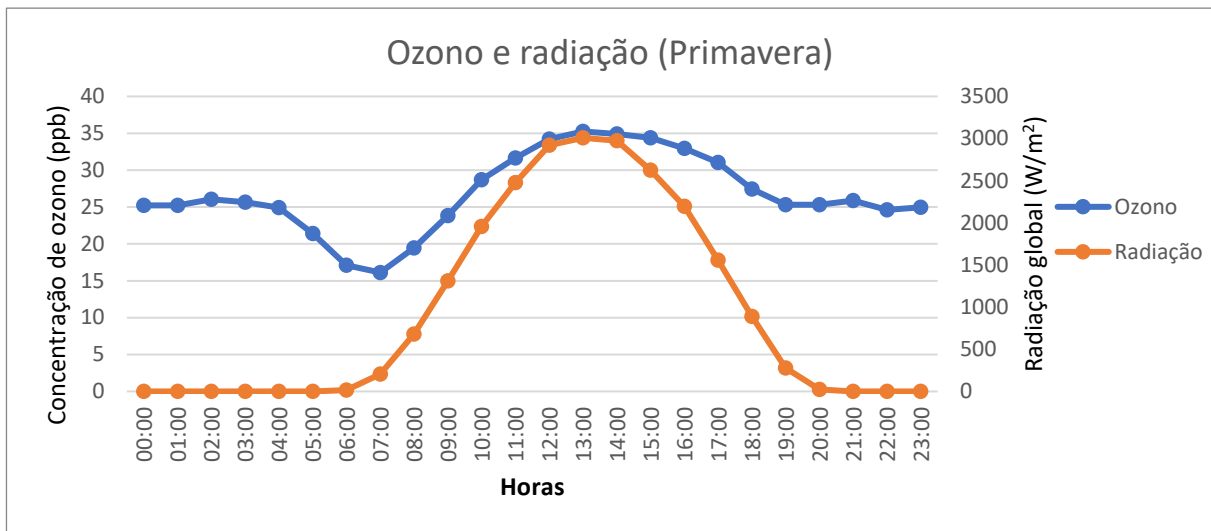


Gráfico A. 22 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Primavera..

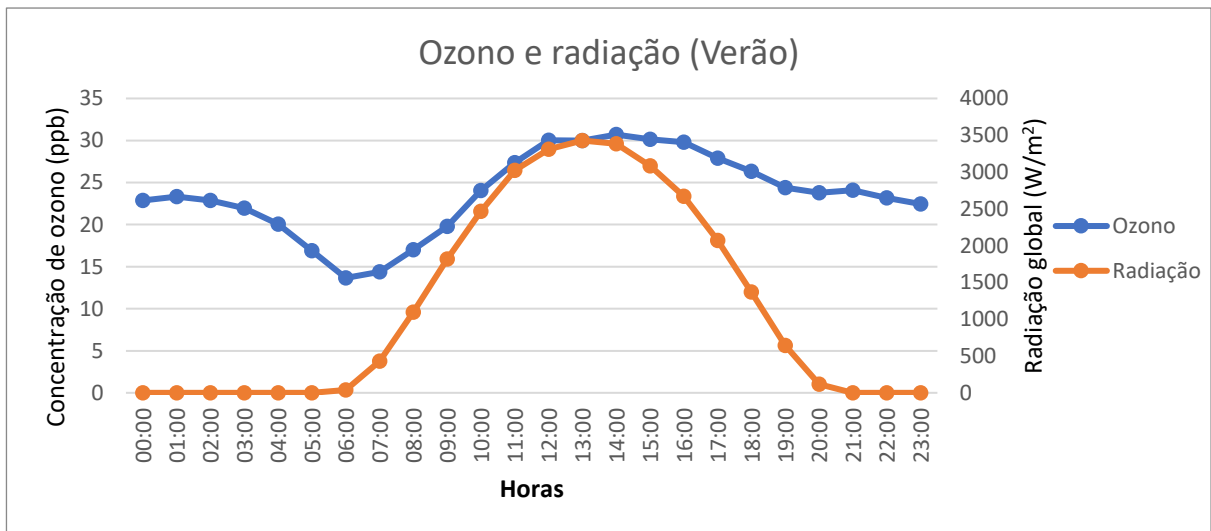


Gráfico A. 24 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Verão.

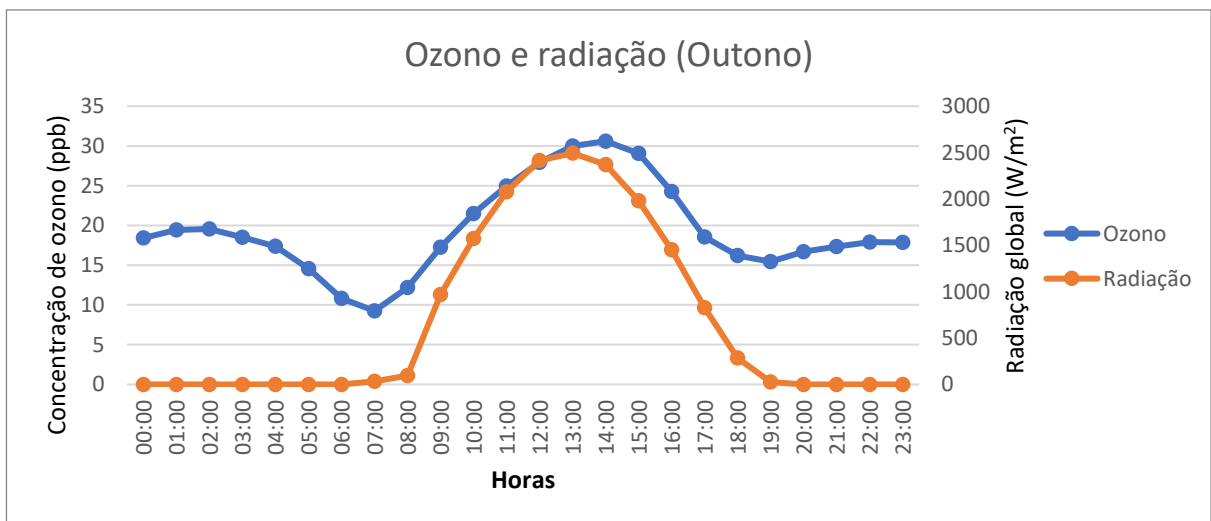


Gráfico A. 23 - Variação média horária da radiação global e da concentração de ozono nos meses de Outono.

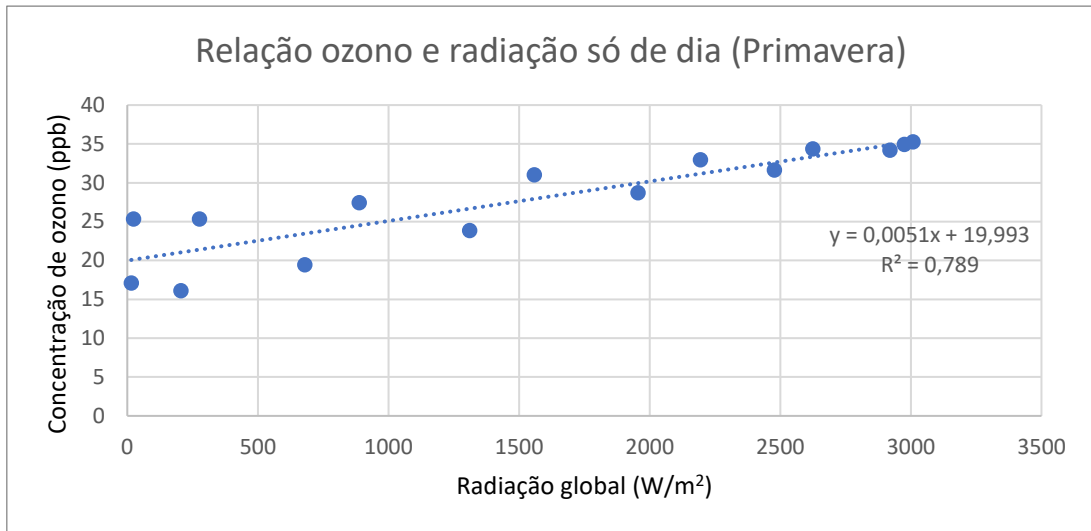


Gráfico A. 25 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da radiação global para a Primavera (apenas durante o dia).

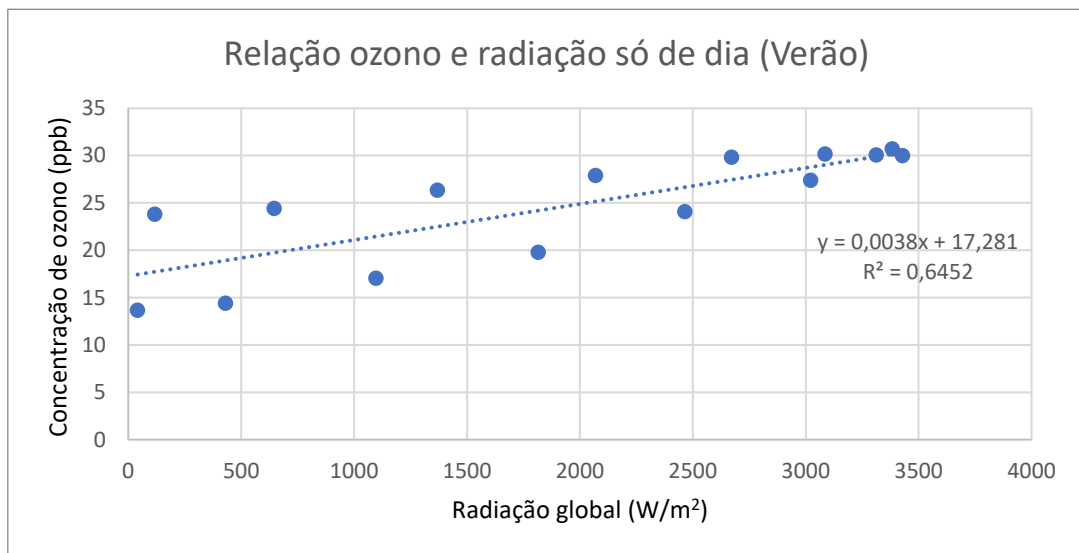


Gráfico A. 26 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da radiação global para o Verão (apenas durante o dia).

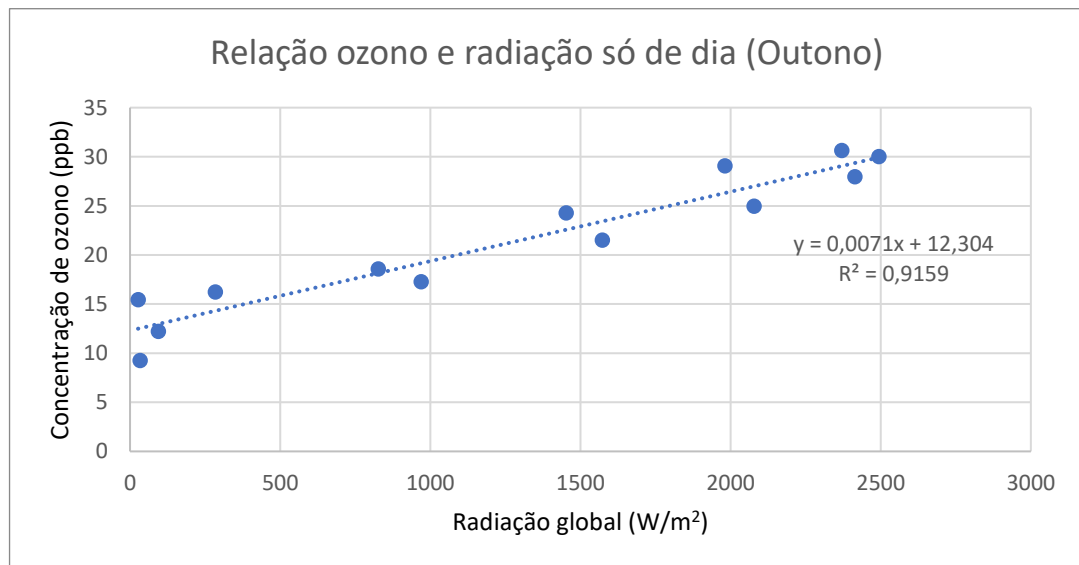


Gráfico A. 27 - Valores médios horários da concentração de O_3 em função da radiação global para o Outono (apenas durante o dia).

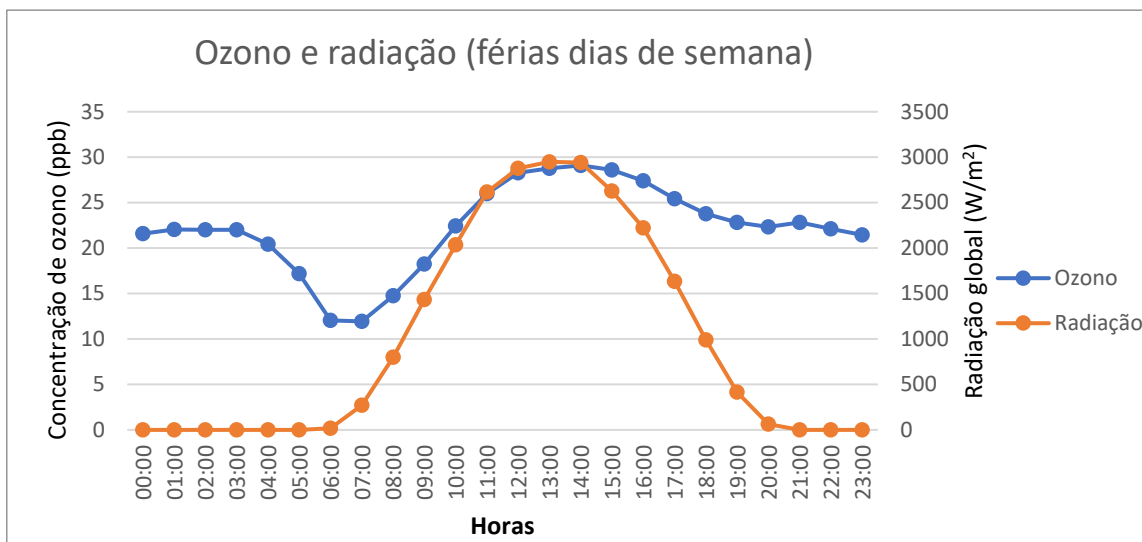


Gráfico A.28 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O_3 em período de férias escolares durante a semana

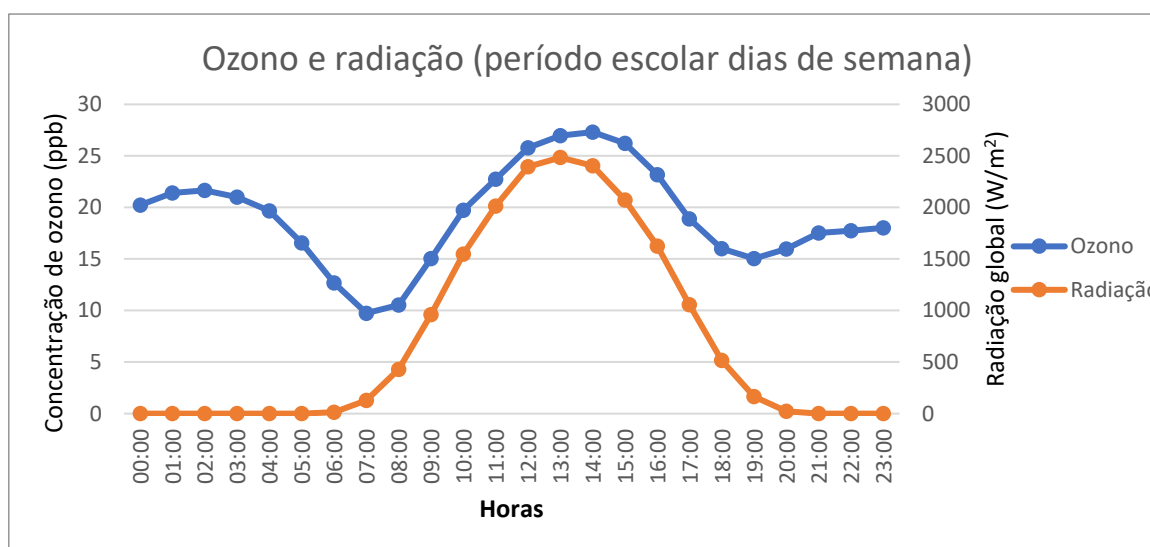


Gráfico A.29 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O_3 em período escolar durante a semana

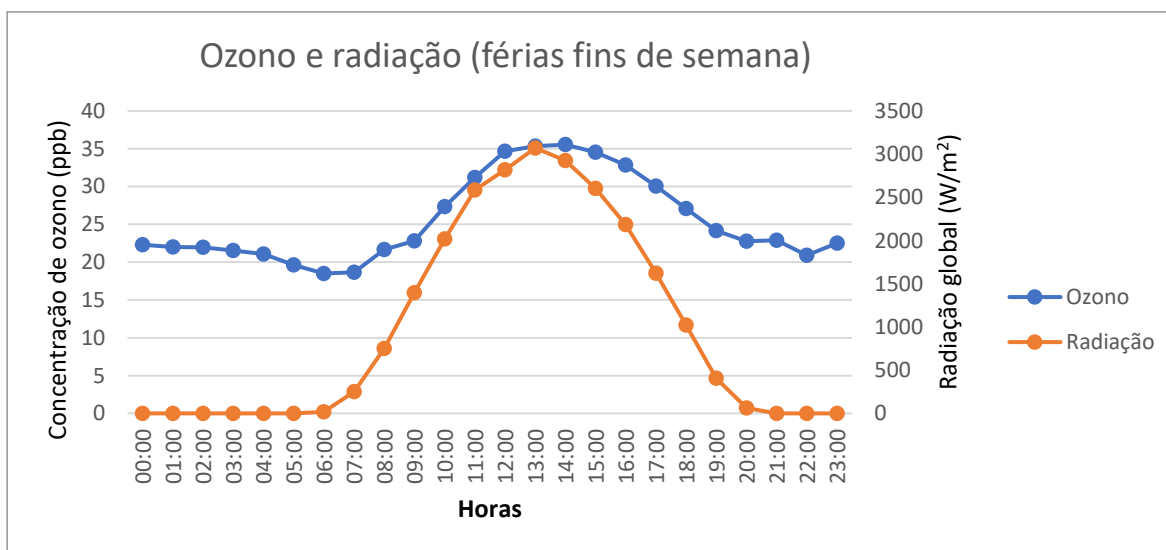


Gráfico A.30 - Variação média horária da radiação global e da concentração de O_3 em período de férias escolares ao fim de semana

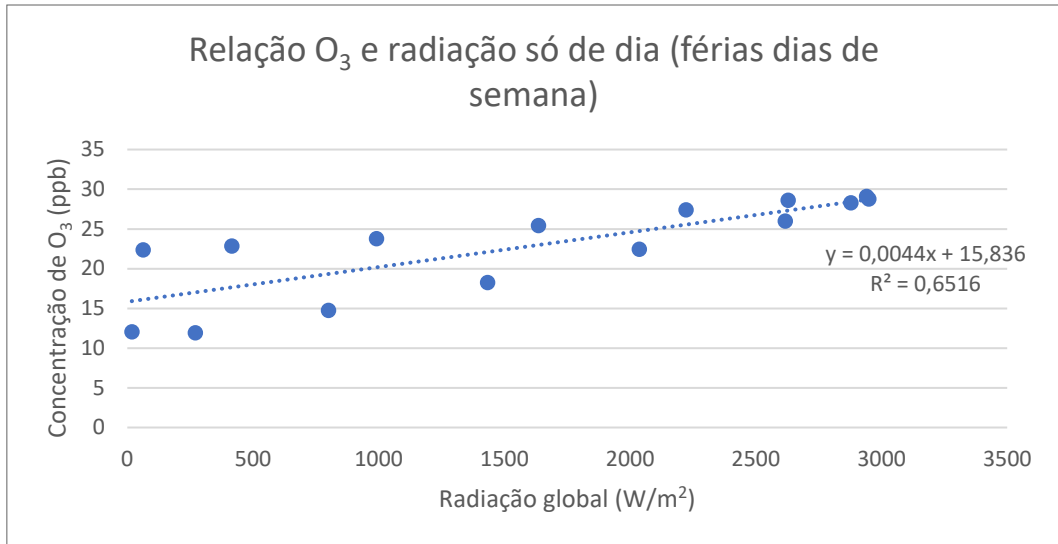


Gráfico A.31 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da radiação global em período de férias escolares durante a semana

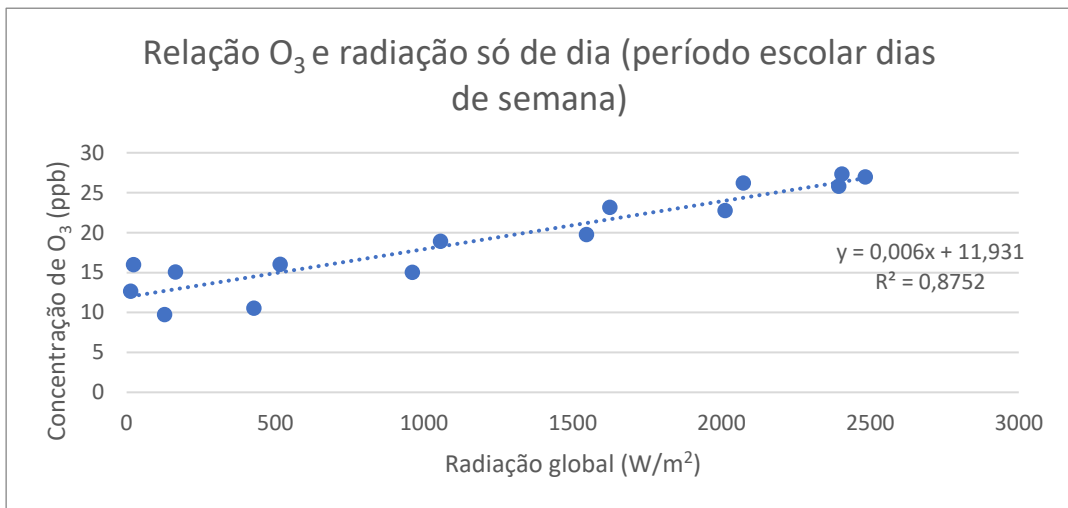


Gráfico A.32 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da radiação global em período escolar durante a semana

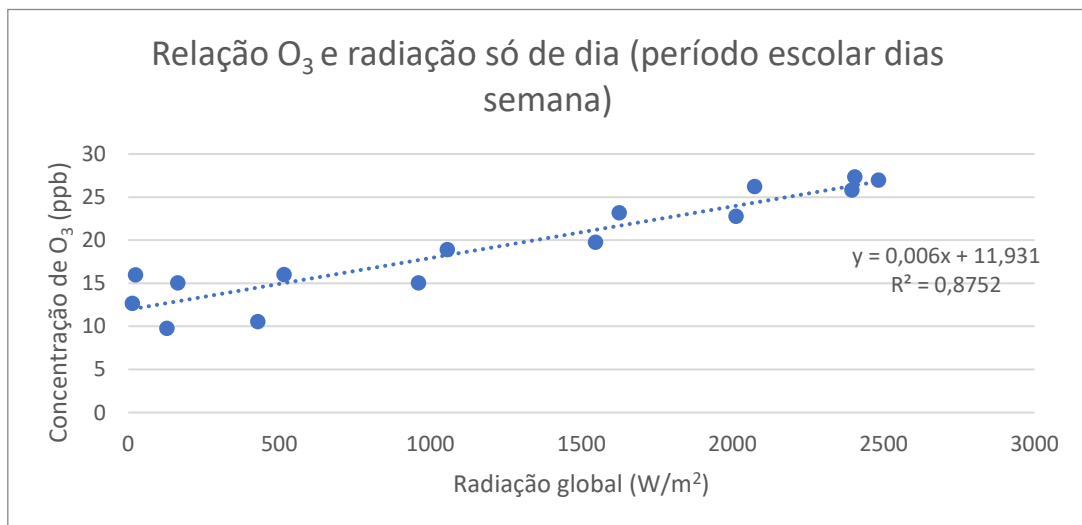


Gráfico A.33 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da radiação global em período escolar durante a semana

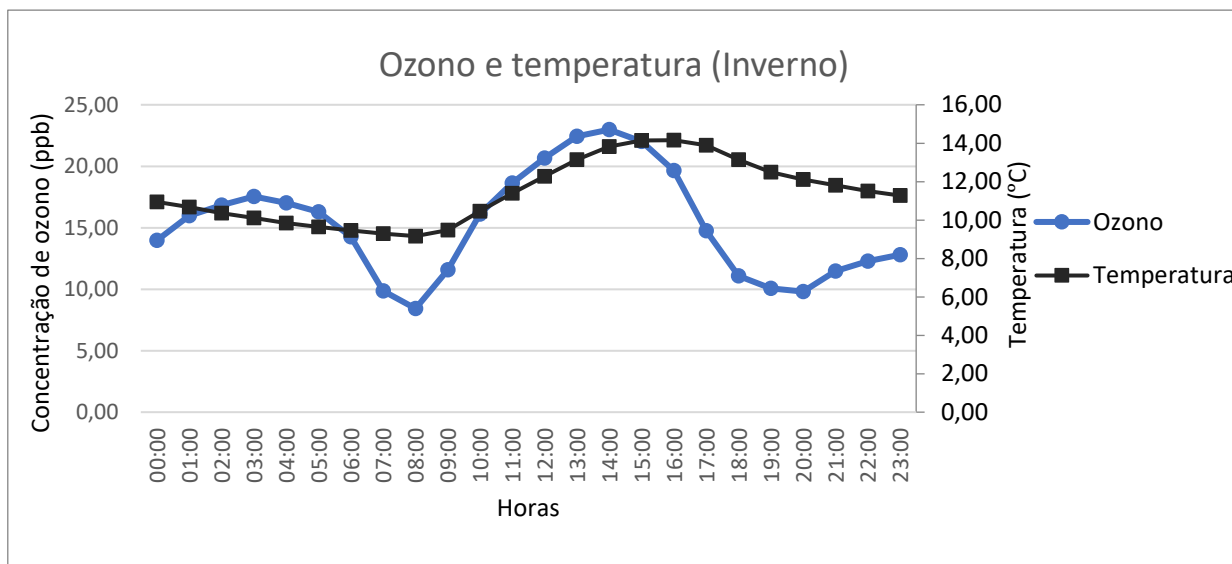


Gráfico A.34 – Variação média horária da temperatura e da concentração de ozono nos meses de Inverno

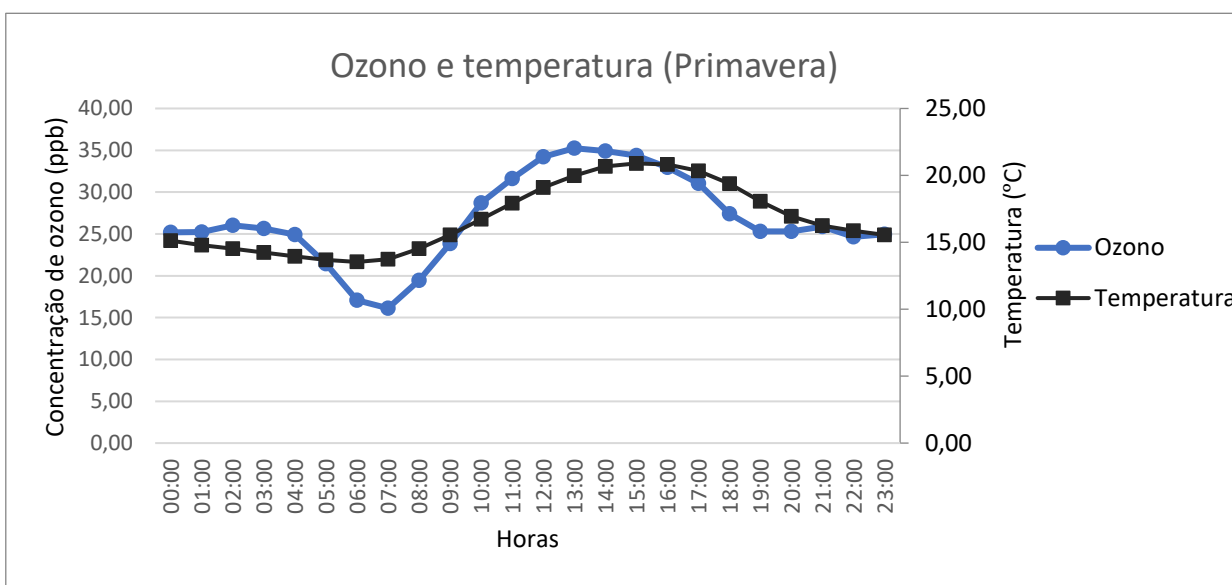


Gráfico A.35 – Variação média horária da temperatura e da concentração de ozono nos meses de Primavera

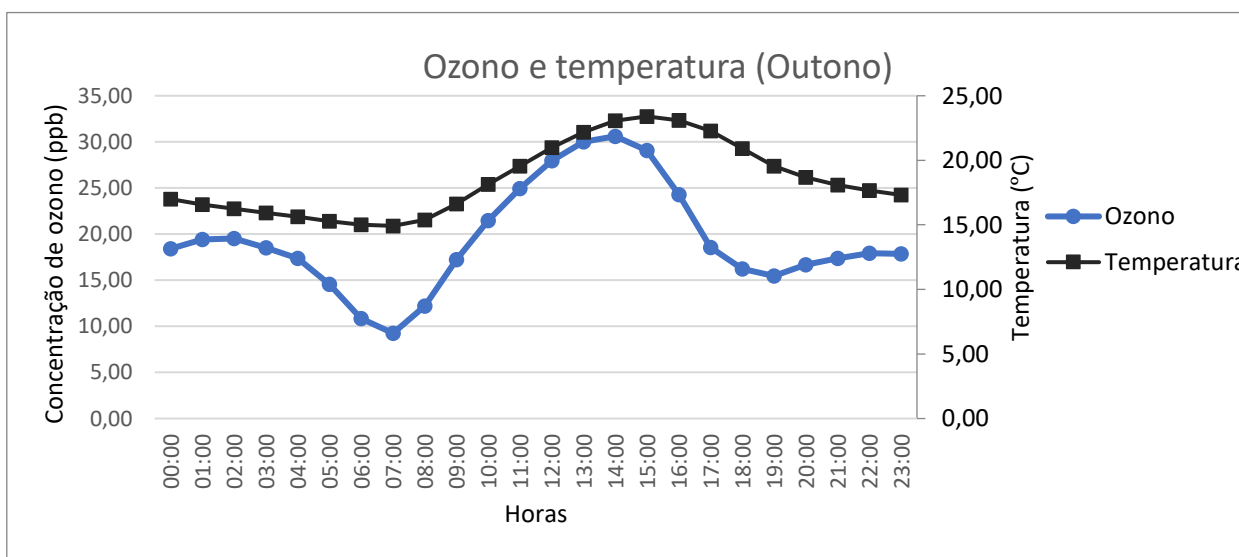


Gráfico A.36 – Variação média horária da temperatura e da concentração de ozono nos meses de Outono

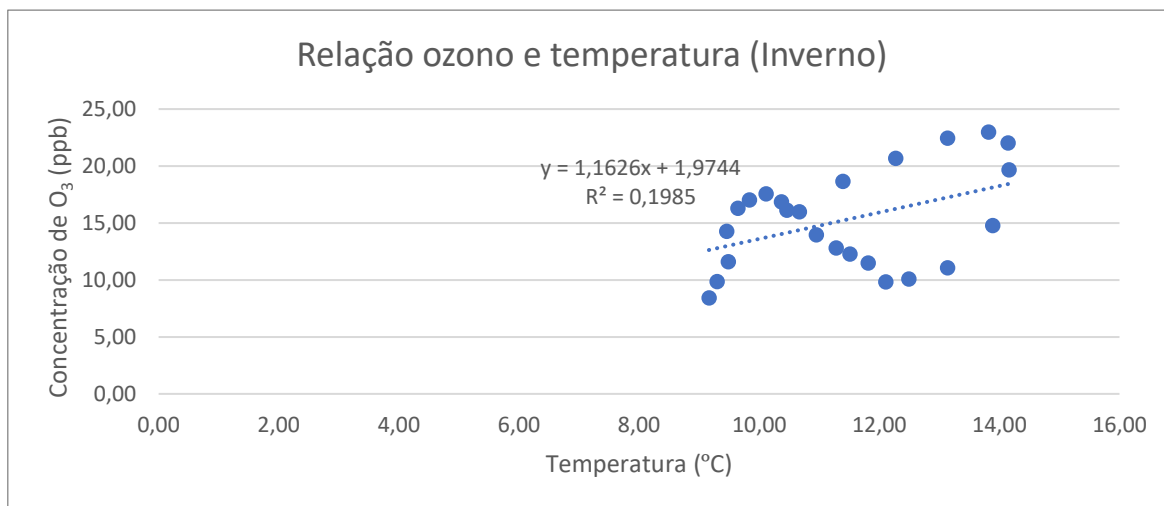


Gráfico A.37 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da temperatura para os meses de Inverno

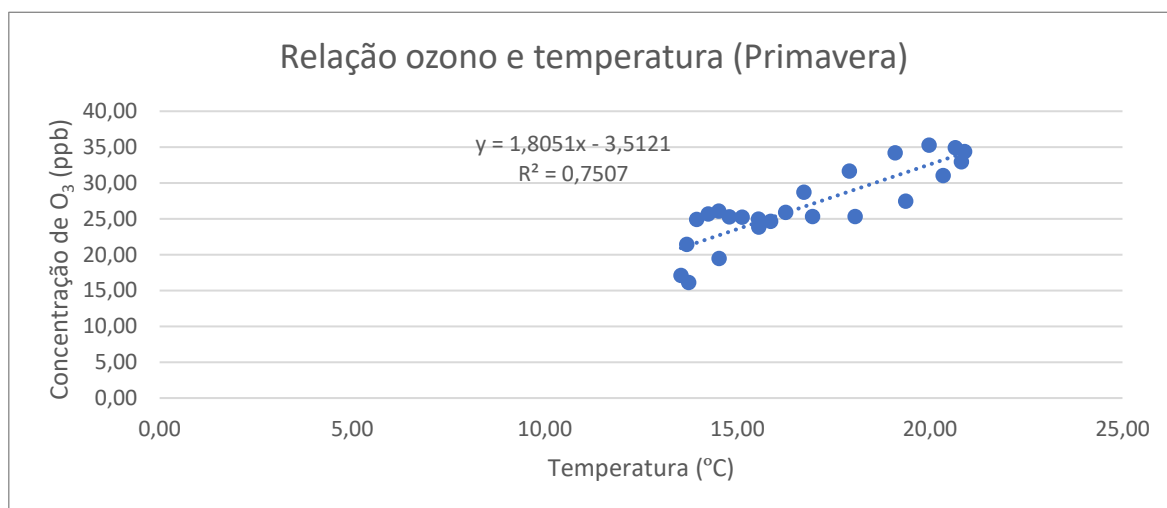


Gráfico A.38 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da temperatura para os meses de Primavera

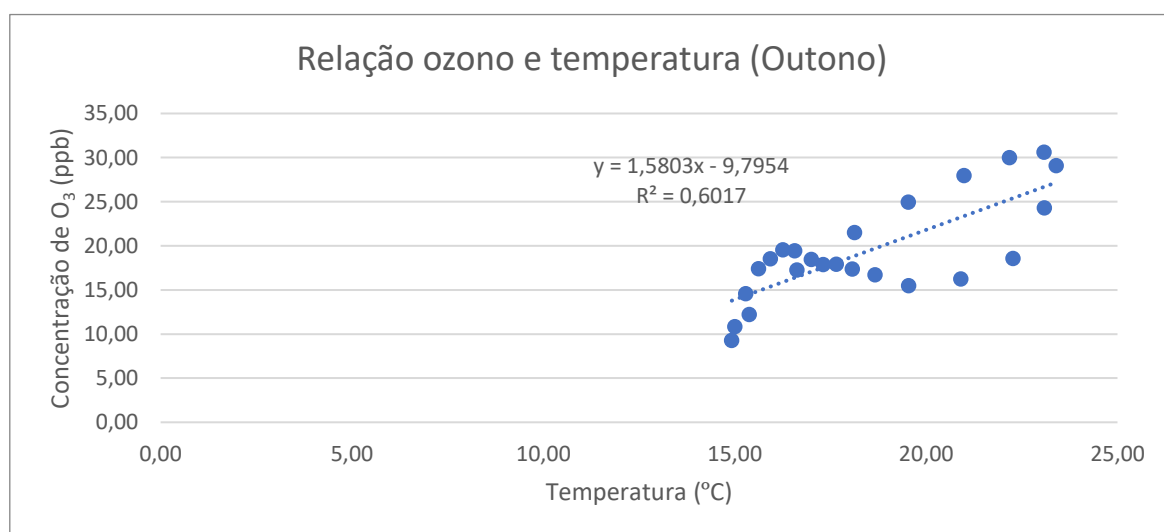


Gráfico A.39 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da temperatura para os meses de Outono

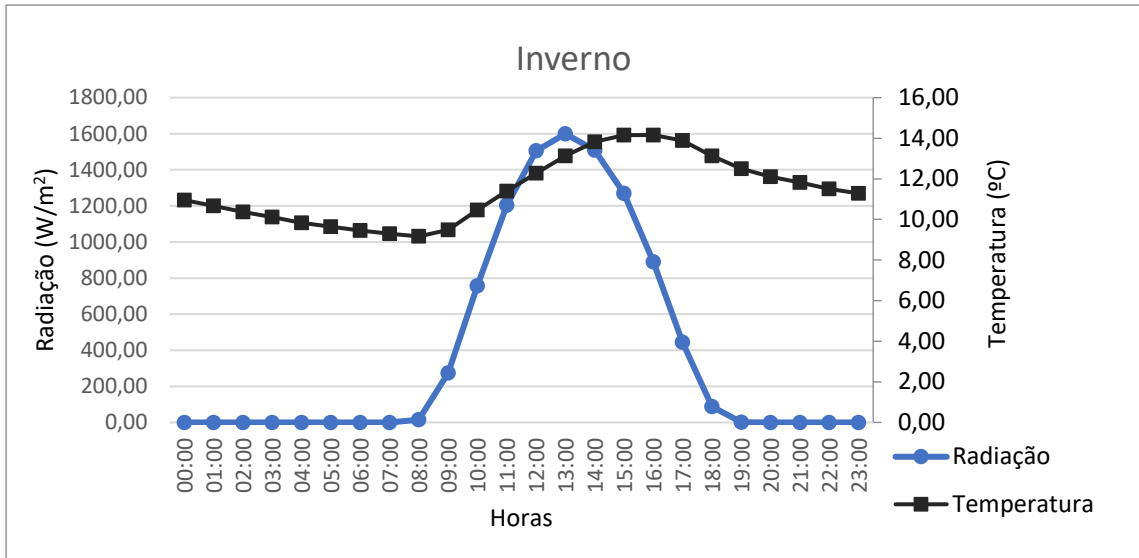


Gráfico A.40 – Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Inverno

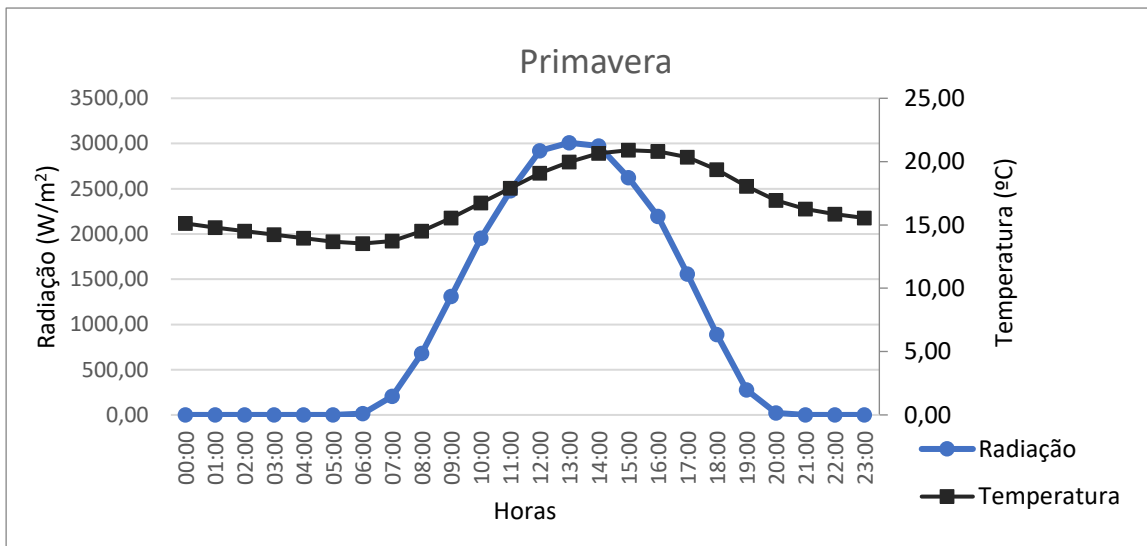


Gráfico A.41 - Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Primavera

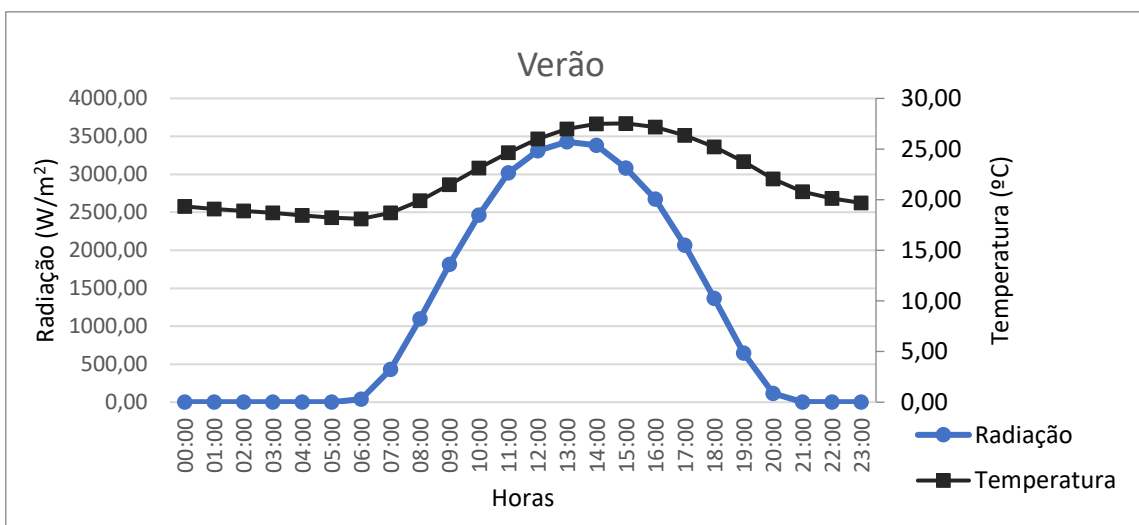


Gráfico A.42 - Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Verão

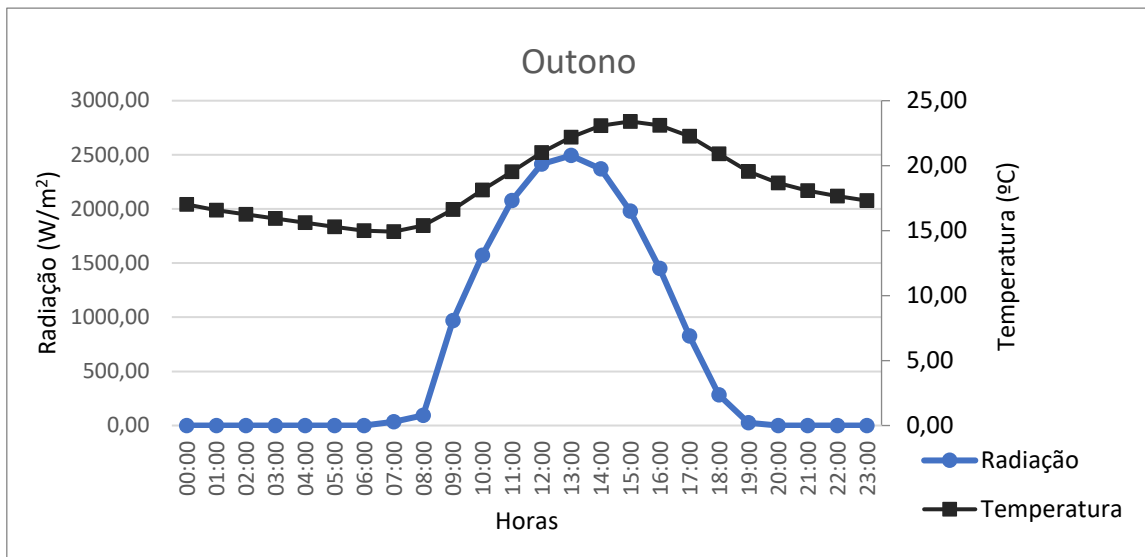


Gráfico A.43 - Variação média horária da temperatura e da radiação global nos meses de Outono

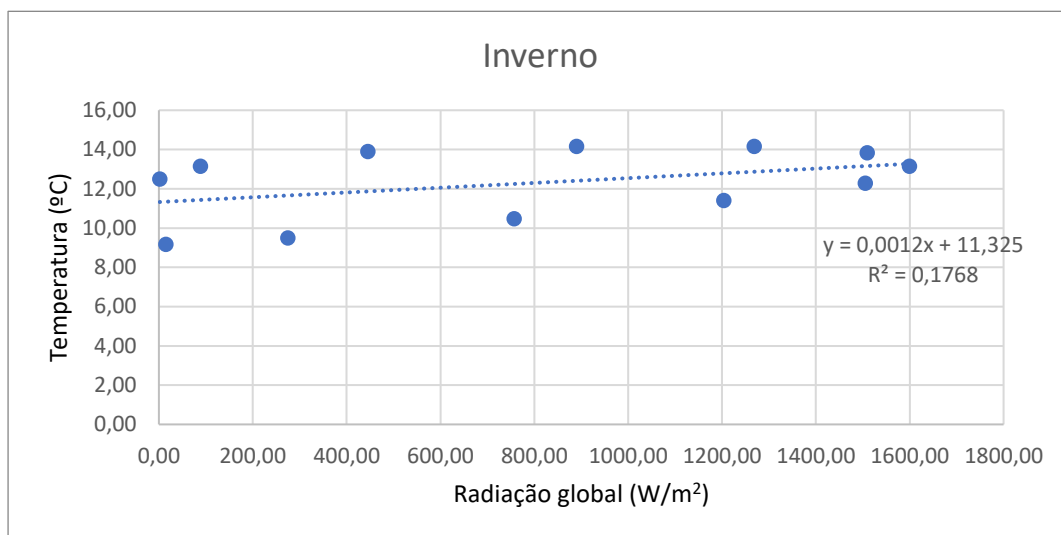


Gráfico A.44 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Inverno

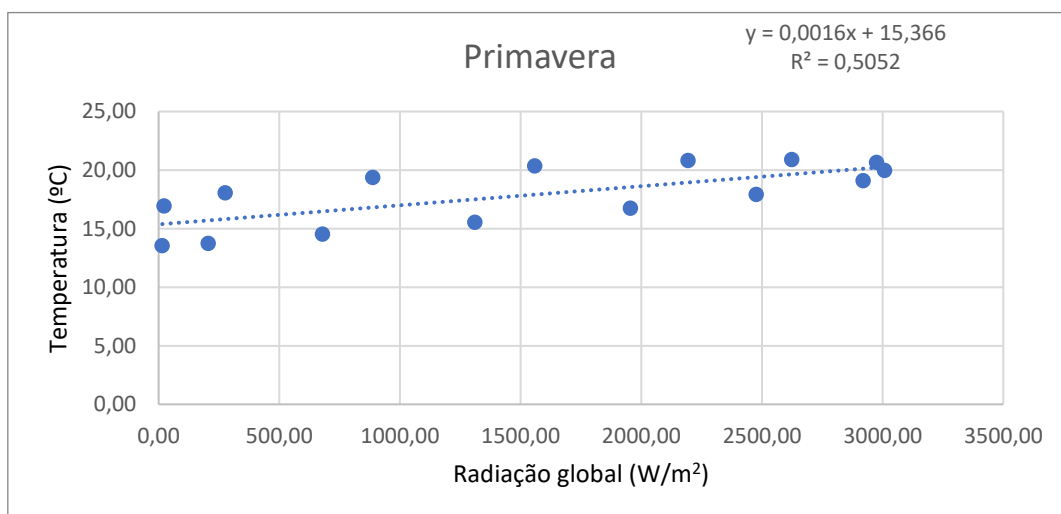


Gráfico A.45 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Primavera

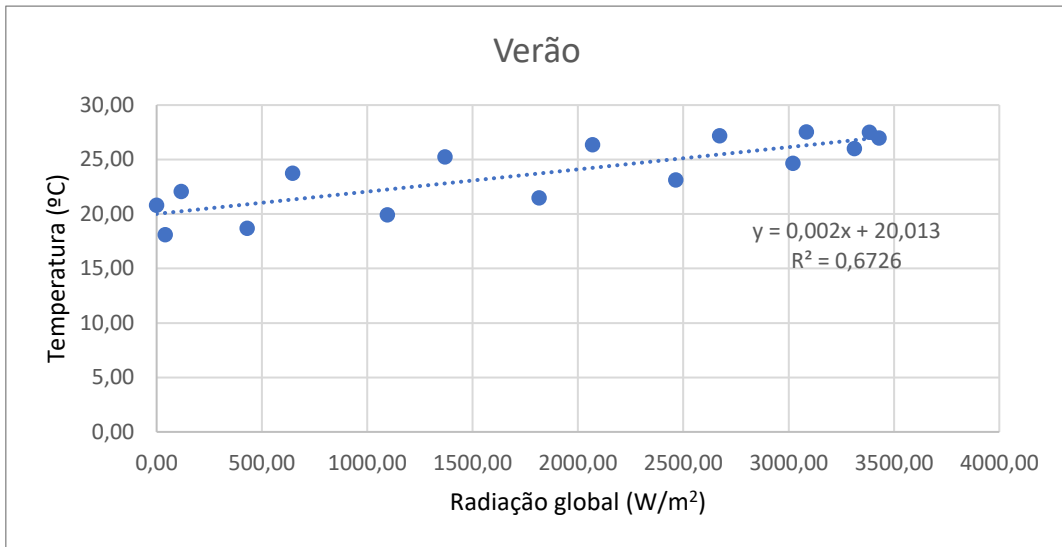


Gráfico A.46 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Verão

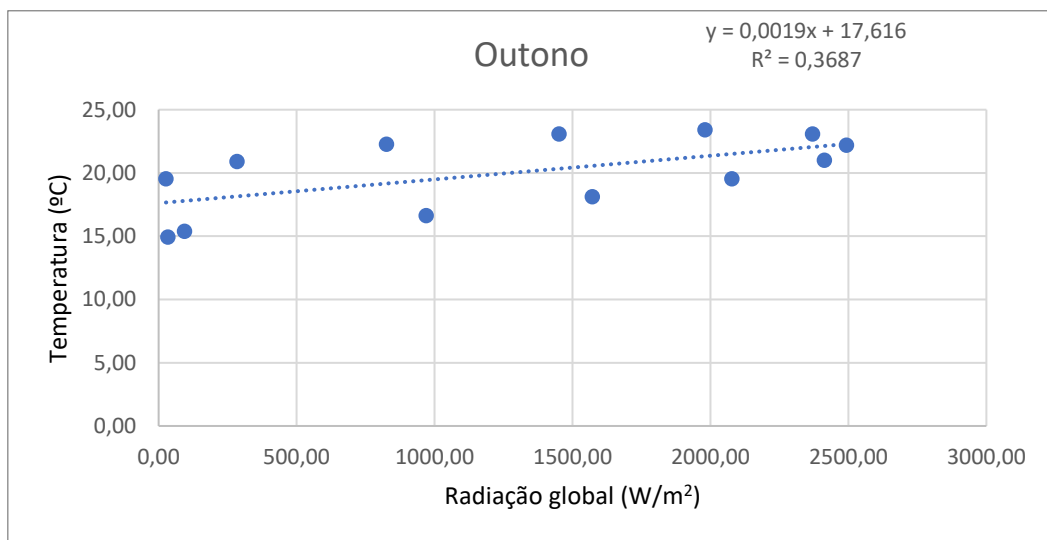


Gráfico A.47 - Valores médios horários da temperatura em função da radiação para os meses de Outono

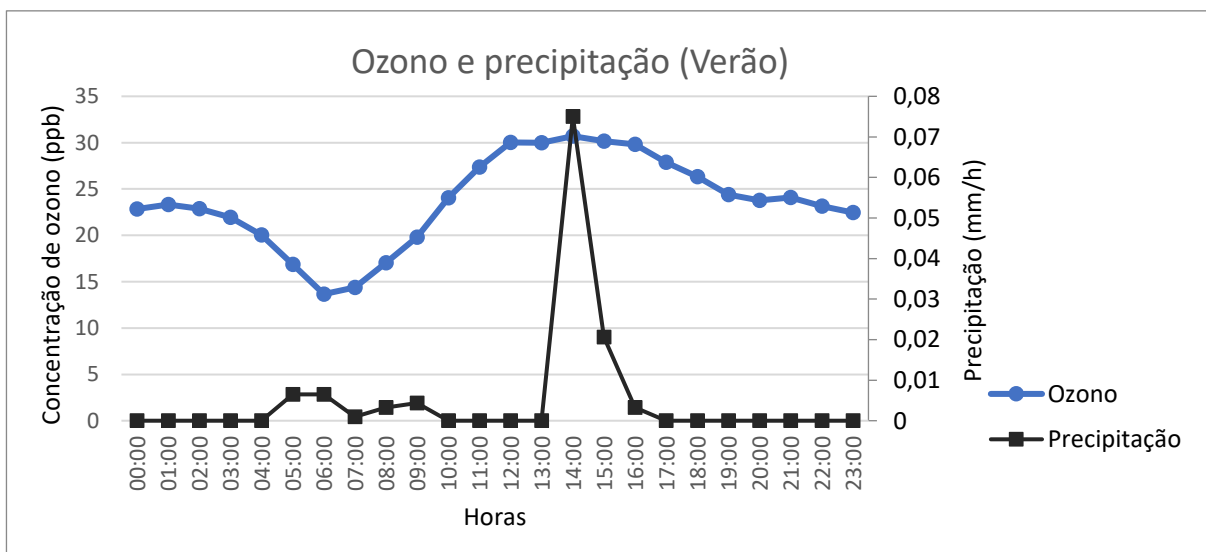


Gráfico A.48 - Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Inverno

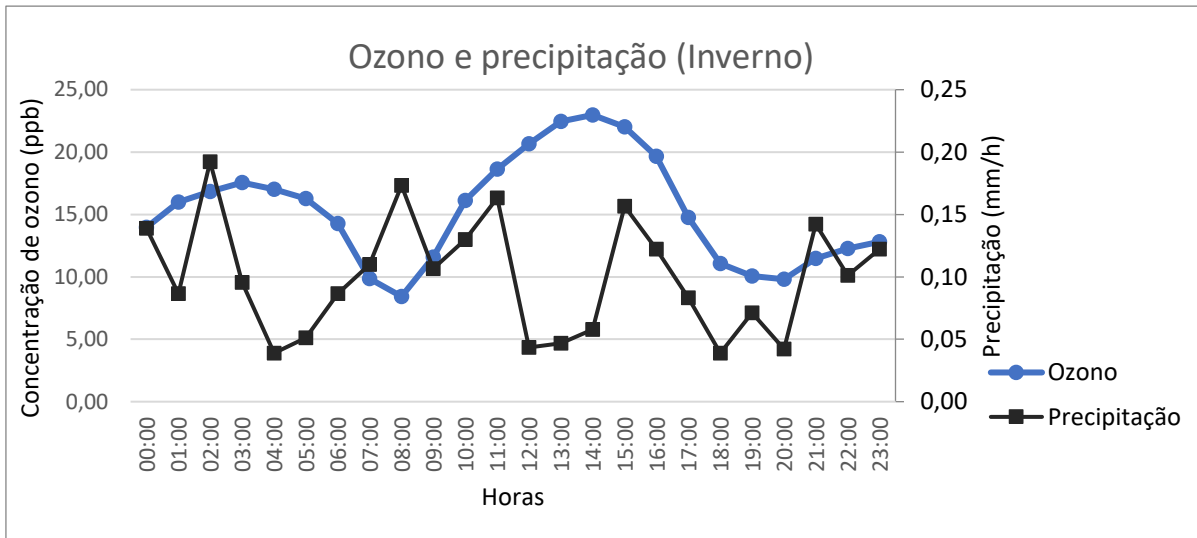


Gráfico A.49 - Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Verão

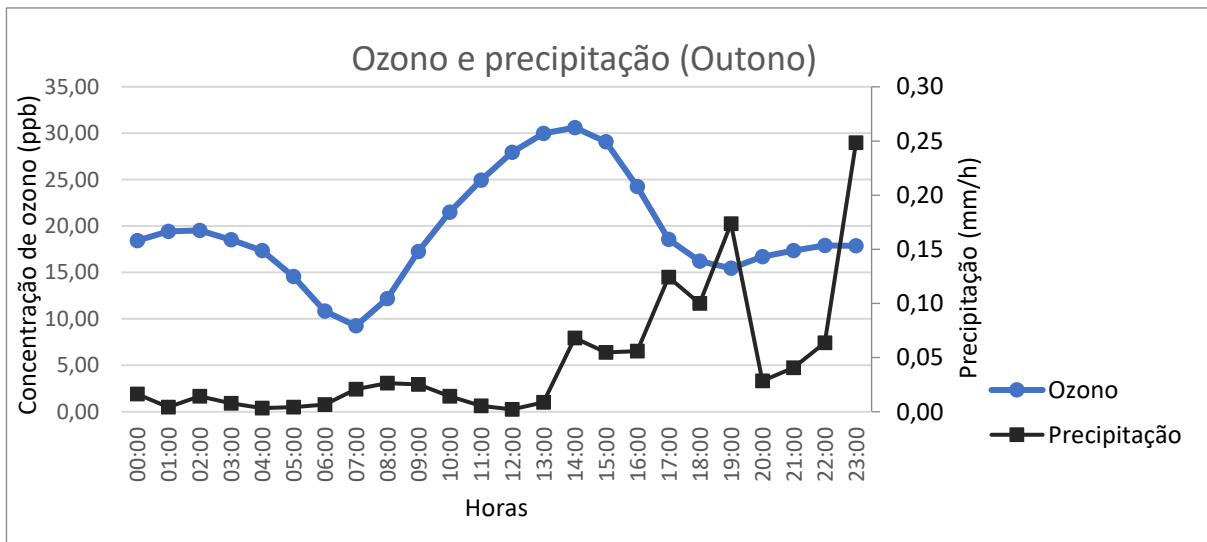


Gráfico A.50 - Variação média horária da precipitação e da concentração de ozono nos meses de Outono

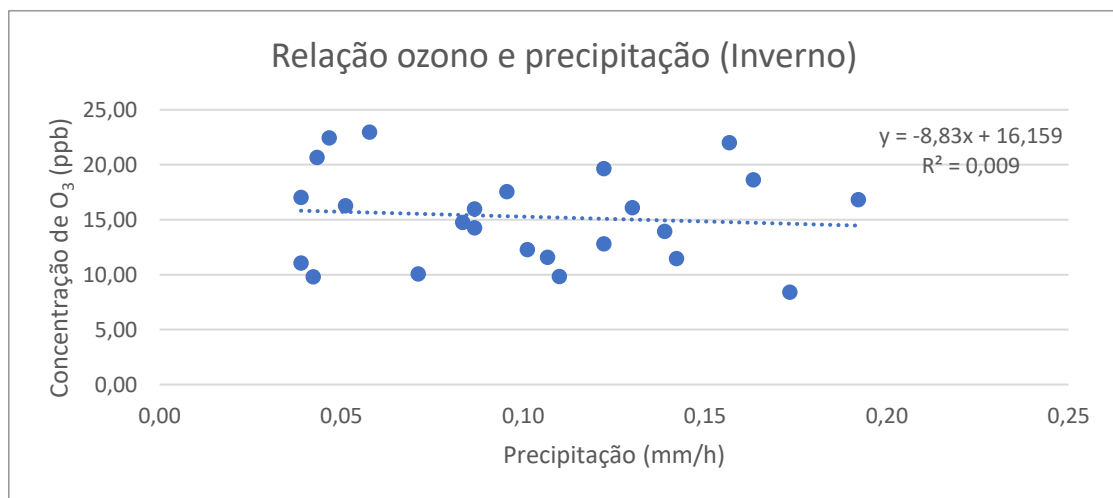


Gráfico A.51 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da precipitação para os meses de Inverno

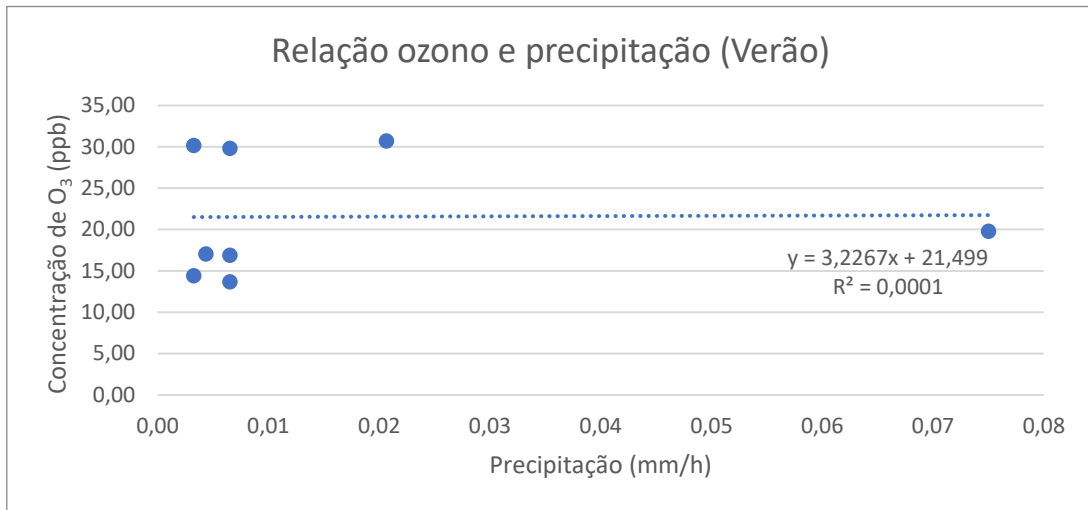


Gráfico A.52 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da precipitação para os meses de Verão

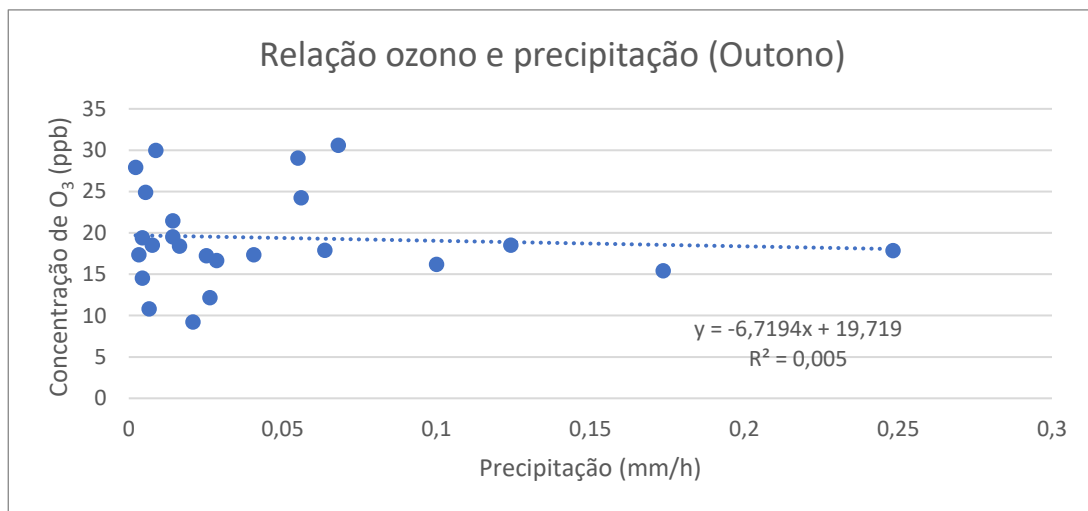


Gráfico A.53 - Valores médios horários da concentração de O₃ em função da precipitação para os meses de Outono