



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**

**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**Mestrado em Ciências da Terra, da Atmosfera e do Espaço**

*Especialização em Física da Atmosfera e do Clima*

**Dissertação**

**Detecção Remota da Coluna de Ozono Recorrendo a Irradiâncias**

**Espectrais Medidas à Superfície**

Marta Filipa Banha Melgão

**Orientadora:**

Maria João Tavares da Costa

**Co-Orientadora:**

Ana Maria Guedes de Almeida e Silva

09 de Abril de 2012

"A maior parte das coisas importantes no mundo foram realizadas por pessoas que continuaram tentando quando parecia não haver esperança de modo algum."

Dale Carnegie

***Deteção Remota da Coluna de Ozono Recorrendo a Irradiâncias  
Espectrais Medidas à Superfície***

***Resumo***

O trabalho realizado tem como objetivo principal a determinação dos valores da coluna de Ozono Atmosférico sobre Évora a partir de irradiâncias espectrais medidas à superfície. O instrumento utilizado foi um radiómetro espectral (Multi-Filter Rotating Shadow Band Radiometer YES MFR-7), instalado no Observatório do Centro de Geofísica de Évora. O estudo realizado compreendeu os anos de 2005 a 2008 em determinados períodos de cada ano, não tendo sido utilizadas medições contínuas devido a falhas do instrumento.

Utilizaram-se também dados do instrumento OMI localizado a bordo do satélite AURA, com uma periodicidade diária, de modo a comparar com os valores obtidos com a metodologia apresentada aqui, utilizando observações de superfície.

A comparação realizada evidenciou a concordância na evolução anual e sazonal do conteúdo da coluna total de Ozono anualmente e sazonalmente. Os resultados obtidos revelaram uma correlação linear significativa entre ambas as séries ( $O_{3\_OMI}$  e  $O_{3\_MFR-7}$ ) e coeficiente de correlação,  $R=0.8$ .

***Remote Sensing of the Total Ozone Column Content from Spectral Irradiances Measured at the Surface***

***Abstract***

The purpose of the study is to determine the total ozone column content over Évora, from spectral irradiances measured at the surface. The instrument used was a spectral radiometer, (Multi-Filter Rotating Shadow Band Radiometer YES MFR-7), installed in the Observatory of the Évora Geophysics Centre. This study was carried out for four years, 2005 to 2008, in some distinct periods each year, due to lack of data in the rest of the time.

Satellite data from the Ozone Monitoring Instrument (OMI) onboard AURA satellite, were used too. Satellite remote sensing values are obtained once a day in order to compare with the corresponding daily mean calculated from the surface instrument.

A comparison of the evolution of the total ozone column was done per year and per season. The results of this study reveal a strong linear correlation between the two series ( $O_3_{\text{OMI}}$  e  $O_3_{\text{MFR-7}}$ ), with a correlation coefficient  $R=0.8$ .

## *Agradecimentos*

Finalmente está a terminar...parecia impossível!

Dedicarei este espaço a todos aqueles que contribuíram para a realização desta Tese, desde já um muito obrigado!

Primeiro, quero expressar os mais sinceros agradecimentos às minhas orientadoras, Professora Maria João Costa e Professora Ana Maria Silva, por todo o apoio, orientação, disponibilidade e por tudo o que me ensinaram! Ajudaram-me a evoluir não só como profissional mas também como pessoa. Agradeço ainda todos os momentos de lazer e amizade que tornaram os meus dias (mais) completos.

Um obrigado muito especial para a minha família. Apoio e amizade incondicional, associados a uma pergunta inevitável: “Então já está???”. A Eles dedico esta tese! (Por ‘eles’ entenda-se: Pai, Mãe, Olga, Avós, Tios, Primos...)

Tenho que agradecer em especial à minha Manu: Obrigado por tudo!

À Elsa Justo: porque desde Sempre tiveste aquele poder que me acalma e me leva a bom porto! Obrigado!

Agradeço ao Miguel Bravo a amizade, confiança e o apoio! Obrigado pela ajuda na formatação inicial.

Ao José Gomes pela sua amizade (e paciência) infinita! Obrigado!

À Ana Domingues um muito obrigado especial por todos os artigos fulcrais para esta tese e também todo o incentivo e lição de vida! Estarei eternamente grata.

Vanda Salgueiro, obrigado pela tua presença e amizade, pelo caos que permite o crescimento como pessoa.

Flávio Couto, obrigado por todas as lições de como viver em ciência! Relembro o trabalho fora de horas e as conversas também elas sem hora nem local. Obrigado por todo o incentivo e amizade.

Ricardo Torres agradeço a amizade, a paciência e as horas de programação, indispensáveis para o meu desenvolvimento na arte de programar.

Dina Santos, obrigado pelas ‘gargalhadas’ e bons momentos, pelas dicas necessárias em IDL e também na fase final desta tese!

Agradeço ao Miguel Potes e ao Professor Rui Salgado pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas de IDL.

Formalmente agradeço ao Dr. Sérgio Pereira o acompanhamento do MFR-7 e a recolha dos dados.

Este trabalho foi financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projeto FCOMP-01-0124-FEDER-007122 (PTDC / CTE-ATM / 65307 / 2006).

**Índice Geral**

<i>Resumo</i> .....	<i>i</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>ii</i>
<i>Agradecimentos</i> .....	<i>iii</i>
<i>Índice Geral</i> .....	<i>v</i>
<i>Índice de Figuras</i> .....	<i>vii</i>
<i>Índice de Tabelas</i> .....	<i>xi</i>
<i>Lista de Principais Acrónimos</i> .....	<i>xii</i>
<i>Lista de Principais Símbolos</i> .....	<i>xiii</i>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 <i>Motivação do Estudo</i> .....	<i>1</i>
1.2 <i>Objetivos</i> .....	<i>1</i>
1.3 <i>Estrutura da Tese</i> .....	<i>1</i>
<b>2. Estado da Arte</b> .....	<b>3</b>
2.1 <i>Introdução</i> .....	<i>3</i>
<b>3. Atmosfera Terrestre</b> .....	<b>6</b>
3.1 <i>Composição da Atmosfera</i> .....	<i>6</i>
3.1.2 <i>Tempo de residência dos componentes da Atmosfera</i> .....	<i>9</i>
3.2 <i>O Ozono</i> .....	<i>12</i>
3.2.1 <i>Absorção molecular pelo Ozono</i> .....	<i>13</i>

3.2.2 O Ozono Estratosférico .....	15
3.2.3 O Ozono Troposférico.....	16
3.2.4 A Distribuição do Ozono.....	17
3.2.5 O 'Buraco' do Ozono .....	18
3.3. Radiação / Equilíbrio Radiativo do Planeta / Natureza da Radiação .....	20
<b>4. Dados utilizados e metodologia .....</b>	<b>25</b>
4.1 Apresentação dos dados.....	25
4.1.1 Instrumento de Superfície: Radiómetro espectral Shadowband.....	25
4.1.2 Instrumento a bordo do satélite Aura: OMI.....	29
4.1.2.1 Instrumento OMI.....	29
4.2 O método de Langley e selecção.....	30
4.3 Método para determinar o conteúdo colunar de ozono .....	33
<b>5. Apresentação e Discussão dos Resultados .....</b>	<b>38</b>
5.1 Resultados Anuais.....	40
5.2 Resultados Sazonais.....	48
<b>6. Considerações finais .....</b>	<b>54</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>56</b>



***Índice de Figuras***

Figura 1 – Esquema representativo do sistema climático global [31].....	6
Figura 2 – Esquema representativo da Estrutura da Atmosfera Terrestre [22]. .....	8
Figura 3 – Representação gráfica de medições do conteúdo total de ozono realizadas em Halley, usando instrumentos à superfície (pontos a rosa) e a bordo de satélite (TOMS (pontos a verde) e OMI (pontos a azul)). [23] .....	19
Figura 4 – Representação esquemática do espectro eletromagnético. [24].....	20
Figura 5 – Representação esquemática de um espectro contínuo, de emissão e de absorção [25]. .....	21
Figura 6 - Radiómetro espectral YES MFR-7. [26] .....	26
Figura 7 - Transmissividade em função do comprimento de onda (Lowtran7) [14].....	27
Figura 8 - Dados de Contagem (mV) em função do tempo (dados não calibrados). Canal espectral utilizado: 413.8nm. ....	27
Figura 9 - Dados de Irradiância ( $W \cdot m^{-2} \cdot (nm^{-1})$ ) em função do tempo (dados calibrados). Canal espectral utilizado: 413.8nm .....	28
Figura 10 - Dados de Irradiância ( $W \cdot m^{-2} \cdot (nm^{-1})$ ) em função do tempo (dados calibrados). Canal espectral utilizado: 413.8nm .....	28
Figura 11-Método de Langley para $\lambda=612nm$ (Período da manhã).Exemplo 26/10/2005.....	31
Figura 12 – Representação gráfica da análise de Langley realizada para o dia 13/04/2006 (período da manhã). .....	32
Figura 13 – Representação gráfica da análise de Langley realizada pelo instrumento MFR-7 para o dia 13/04/2006 (período da manhã).....	32
Figura 14 - Fatores de massa de ar de Ozono calculados com recurso a um modelo de transferência radiativa (Libradtran) [3].....	35
Figura 15 – Representação gráfica da determinação do conteúdo total de ozono (UD), para valores de ozono ótimo, nulo e de 400 UD [1]. .....	37

Figura 16- Representação gráfica do conteúdo total de Ozono (UD) calculado através do instrumento MFR-7 para o dia 6/7/2008. ....	38
Figura 17 – Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2005 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de O <sub>3</sub> uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de O <sub>3</sub> ). ....	41
Figura 18 – Gráfico representativo da correlação entre os valores de O <sub>3</sub> do MFR-7 (médias diárias) e os valores de O <sub>3</sub> medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2005. ....	41
Figura 19 - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2006 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de O <sub>3</sub> uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de O <sub>3</sub> ). ....	42
Figura 20 – Gráfico representativo da correlação entre os valores de O <sub>3</sub> do MFR-7 (médias diárias) e os valores de O <sub>3</sub> medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2006. ....	42
Figura 21 - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2007 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de O <sub>3</sub> uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de O <sub>3</sub> ). ....	43
Figura 22 – Gráfico representativo da correlação entre os valores de O <sub>3</sub> do MFR-7 (médias diárias) e os valores de O <sub>3</sub> medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2007. ....	44
Figura 23 - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2008 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de O <sub>3</sub> uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de O <sub>3</sub> ). ....	45

Figura 24 – Gráfico representativo da correlação entre os valores de O <sub>3</sub> do MFR-7 (médias diárias) e os valores de O <sub>3</sub> medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2008.....	45
Figura 25 - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD), no período completo. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de O <sub>3</sub> uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de O <sub>3</sub> ).....	46
Figura 26 – Representação gráfica da correlação entre o O <sub>3</sub> (OMI) e o O <sub>3</sub> (MFR-7) no período completo.....	47
Figura 27 – Gráfico representativo do histograma da distribuição do erro relativo à determinação do conteúdo de O <sub>3</sub> .....	47
Figura 28 – Representação gráfica do valor de Ozono diário (UD). Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI uma vez por dia. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7 (média diária). .....	48
Figura 29 - Gráfico de correlação entre o ozono calculado através do MFR-7 e o ozono medido pelo OMI (UD). Estação do Verão.....	49
Figura 30 - Valor de Ozono diário (UD) no período de Primavera considerado. Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7.....	50
Figura 31 – Gráfico de correlação entre o O <sub>3</sub> calculado através do MFR-7 e o O <sub>3</sub> medido pelo OMI em UD. Estação da Primavera.....	50
Figura 32 - Valor de Ozono diário (UD) no período de Outono considerado. Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7.....	51
Figura 33 - Gráfico de correlação entre o O <sub>3</sub> calculado através do MFR-7 e o O <sub>3</sub> medido pelo OMI em UD. Estação do Outono.....	51
Figura 34 - Valor de Ozono diário (UD) no período de Inverno considerado. Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7.....	52

Figura 35 - Gráfico de correlação entre o O<sub>3</sub> calculado através do MFR-7 e o O<sub>3</sub> medido pelo OMI em UD. Estação do Inverno..... 52

***Índice de Tabelas***

Tabela 1 - Composição da Atmosfera [16] .....	8
Tabela 2 - Valores de coeficientes de absorção $a_{(\lambda)}$ por $\lambda$ para o O <sub>3</sub> e para o NO <sub>2</sub> .....	35
Tabela 3 – Coeficientes de Correlação Críticos utilizados no teste de correlação linear r [7]....	39
Tabela 4 - Resumo dos dados utilizados e resultados obtidos no período considerado. ....	53
Tabela 5 - Resumo dos dados utilizados e resultados sazonais obtidos. ....	53

***Lista de Principais Acrónimos***

AMF – Air mass factor (Fator de massa de ar)

m – Massa de ar

UD – Unidade Dobson

OMI – Ozone Monitoring Instrument (Instrumento de monitorização do ozono)

MFR-7 - Multi-Filter Rotating Shadow Band Radiometer YES MFR-7 (Radiómetro Espetral)

VCD – Vertical column density (Densidade de coluna vertical)

SCD – Slant Column Density (Densidade da coluna oblíqua)

SZA – Solar Zenital Angle (Angulo Solar Zenital)

O<sub>3</sub>\_MFR-7 – Valor de O<sub>3</sub> obtido através do MFR-7

O<sub>3</sub>\_OMI – Valor de ozono registado pelo OMI

CFC – Clorofluorcarbonetos

IR – InfraRed (Radiação Infravermelha)

HN – Hemisfério Norte

HS – Hemisfério Sul

UV – Radiação Ultravioleta

CGE – Centro de Geofísica de Évora

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernamental para as alterações Climáticas)

***Lista de Principais Símbolos***

$dI_{\lambda}$  – Atenuação da radiação solar ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )

$I_{\lambda}$  – Intensidade da radiação incidente ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )

$I_{0\lambda}$  – Intensidade da radiação no topo da atmosfera ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )

$\alpha$  – Constante de Stefan-Boltzmann ( $5.67\times 10^{-8} \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ )

$\tau(z, \lambda) / \tau_{\lambda}$  – Espessura ótica da atmosfera

$\tau_{\text{O}_3}(z, \lambda)$  – Espessura ótica do ozono

$\tau_{\text{aerosol}}(z, \lambda)$  – Espessura ótica dos aerossóis

$\lambda$  – Comprimento de onda (nm)

$c$  – Velocidade da luz no vácuo ( $2.99\times 10^8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$dz$  – Espessura geométrica de uma camada de atmosfera (m)

$\rho$  – Densidade do meio ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$k_{\lambda a}$  - Coeficiente de Absorção ( $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ )

$k_{\lambda s}$  – Coeficiente de dispersão ( $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ )

$k_{\lambda}$  – Coeficiente de extinção ( $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ )

UA – Unidade Astronómica (1 UA =  $1.5\times 10^{11}$  m)

$el$  – elevação ( $^{\circ}$ )

$\tau_{\text{rayleigh}}$  – Espessura ótica de Rayleigh

$p_0$  – Pressão atmosférica à superfície (hPa)

$\tau_{\lambda\text{NO}_2}$  – Espessura ótica do dióxido de azoto ( $\text{cm}^{-1}$ )

$a_{(\lambda)\text{NO}_2}$  – Coeficiente de absorção do dióxido de azoto ( $\text{cm}^{-1}$ )

$a_{(\lambda)O_3}$  - Coeficiente de absorção do ozono ( $\text{cm}^{-1}$ )



## ***1. Introdução***

### ***1.1 Motivação do Estudo***

O conhecimento da Atmosfera terrestre bem como dos seus constituintes é objeto de inúmeros estudos, não só à escala global como localmente. O ozono é um constituinte minoritário da Atmosfera terrestre, contudo o seu papel é de extrema importância na existência da vida neste planeta e como tal a monitorização da sua concentração no tempo e no espaço é indispensável. Nesta linha de investigação, monitorização da concentração de ozono na coluna atmosférica, insere-se o estudo que se irá descrever nesta tese de mestrado.

### ***1.2 Objetivos***

Os objetivos deste trabalho são a determinação da quantidade colunar de ozono atmosférico sobre a região de Évora, a partir das irradiâncias espectrais medidas à superfície pelo instrumento Multi-Filter Rotating Shadow Band Radiometer YES MFR-7 e a sua comparação com valores provenientes do instrumento OMI, instalado a bordo do satélite AURA.

O trabalho a desenvolver pode ser descrito através de algumas tarefas, nomeadamente, pesquisa bibliográfica sobre o tema e familiarização com o instrumento MFR-7 e as medidas a utilizar, determinação do conteúdo de ozono atmosférico e validação dos resultados obtidos através da comparação com valores provenientes do instrumento a bordo do satélite.

### ***1.3 Estrutura da Tese***

A presente tese divide-se em seis Capítulos, incluindo a Introdução. No Capítulo 2 é feita uma breve introdução ao estado da arte, onde se enquadra este trabalho e se refere a sua importância. No Capítulo 3 encontra-se a descrição da composição da atmosfera, distribuição do perfil vertical de temperatura e descrição resumida de algumas características dos seus constituintes bem como o seu papel no balanço radiativo terrestre. No Capítulo 4 pode encontrar-se a descrição da metodologia utilizada, os instrumentos e quais as suas técnicas de medição bem como o tipo de dados utilizados. No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos ao longo

deste trabalho, comparação entre medições e cálculo de correlação linear entre as diferentes medições. Por fim, no Capítulo 6 encontram-se as considerações finais obtidas ao longo deste estudo.

## ***2. Estado da Arte***

### ***2.1 Introdução***

Neste Capítulo, através da referência a estudos considerados relevantes, será apresentada a revisão bibliográfica realizada para fundamentar esta dissertação.

A massa da Atmosfera Terrestre deve-se quase na totalidade a três espécies químicas, nomeadamente Azoto ( $N_2$ ), Oxigénio ( $O_2$ ) e Árgon (Ar), contudo uma ínfima parcela é devida a componentes denominados minoritários, isto é, componentes que ocupam menos de 1% da massa total da Atmosfera. Neste grupo insere-se o Ozono ( $O_3$ ), Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ), Metano ( $CH_4$ ), Clorofluorcarbonetos (CFC's), Vapor de Água ( $H_2O$ ), partículas em suspensão (Aerossóis). Apesar da pequena percentagem que ocupam na totalidade da massa da Atmosfera revelaram-se de enorme importância para o Sistema Climático. Apesar do Ozono não representar mais que 0.0012% da composição total da atmosfera terrestre [4], desempenha um papel determinante no clima quer à escala regional quer à escala espacial global, atuando como um gás de efeito de estufa [3].

Assim, com o intuito de conhecer qual o verdadeiro impacto destes constituintes no clima, têm-se realizado estudos exploratórios quer a uma escala global quer a uma escala regional. O estudo apresentado está focado na determinação da quantidade colunar atmosférica de Ozono sobre Évora, tem carácter regional e nele são utilizados dados de radiação espectral obtidos pelo instrumento MFR-7 localizado à superfície e dados da coluna de Ozono medidos pelo instrumento OMI localizado a bordo do satélite Aura.

Christian Friedrich Schönbein em 1839 anunciou a descoberta de um gás a que mais tarde denominou Ozono. Ainda no século XIX, foi descoberto que o Ozono é um dos principais gases responsáveis pela absorção da radiação ultravioleta (UV). A partir do século XX, realiza-se a primeira medição da coluna de Ozono. Dobson realiza a sua medição da coluna de Ozono e em simultâneo Chapman desenvolve a Teoria da Química do Ozono (Reações de Chapman). É também determinado o primeiro perfil do conteúdo total de ozono na coluna atmosférica. Atualmente, utiliza-se a Unidade Dobson (UD) para quantificar o conteúdo total de Ozono, sendo que 1UD corresponde à espessura de uma camada pura de Ozono, isto é, se o

conteúdo total de ozono estivesse às condições normais de temperatura e pressão ( $0^{\circ}\text{C}$  e  $1013\text{hPa}$ );  $1\text{UD} = 10^{-3} \text{ cm-atm}$ . As Reações de Chapman visaram clarificar quer o mecanismo de formação, quer o mecanismo de destruição de Ozono na Estratosfera. Chapman propôs que o Ozono era produzido através da fotólise do oxigénio molecular ( $\text{O}_2$ ) com comprimentos de onda abaixo dos  $242 \text{ nm}$ , enquanto a sua destruição só foi compreendida mais tarde, sendo aceite atualmente, que o Homem, através das emissões antropogénicas contribui para a destruição da camada de ozono.

A partir dos anos setenta a investigação científica realizada sobre este gás, ganha novo rumo, ou seja, é direcionada para o impacto que a Humanidade tem na concentração de Ozono presente na Atmosfera. Em 1985, foi descoberto o "Buraco" de Ozono através de uma série de dados obtidos sobre a região Antártica, fato que desencadeou políticas de proteção do Clima Terrestre pela proteção da camada de Ozono. Refira-se que, o Protocolo de Montreal e a Convenção de Viena desempenharam um papel fulcral no alertar, a nível global, para a necessidade da preservação da camada de Ozono.

Atualmente, a monitorização do Ozono é escrita pela combinação de modelos numéricos e medições efetuadas na atmosfera, utilizando para tal inúmeros instrumentos de medição. A investigação dos processos de formação e destruição de Ozono Estratosférico, a sua influência nas alterações climáticas e eventual aquecimento global, bem como muitas outras questões que se encontram sem resposta, tornam este campo de estudo, atual e necessário para um conhecimento mais criterioso da atmosfera. De acordo com os últimos resultados desde a década de 90 que se regista uma tendência de recuperação do ozono estratosférico [30], tendência esta, provavelmente devida às medidas adotadas para reduzir a emissão de gases para a atmosfera que provocam a depleção do ozono. Os resultados dos modelos não são consistentes, indicando que a recuperação observada só deverá ocorrer a partir de 2015.

Há décadas que são realizados estudos acerca da qualidade do ar na Troposfera, o Ozono e outros oxidantes fotoquímicos, como o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), foram indicados como gases responsáveis pela origem de problemas na saúde e no ambiente [29]. Desde o século XIX que a quantidade de Ozono na Troposfera tem

aumentado, sendo a causa mais provável associada ao aumento das emissões do  $\text{NO}_x$  cujo início é coincidente com o início da Revolução Industrial. Tal fato é de extrema importância pois o Ozono é considerado um gás de Efeito de Estufa e qualquer alteração nas reações químicas das quais faz parte pode desencadear alterações no Sistema Climático Global.

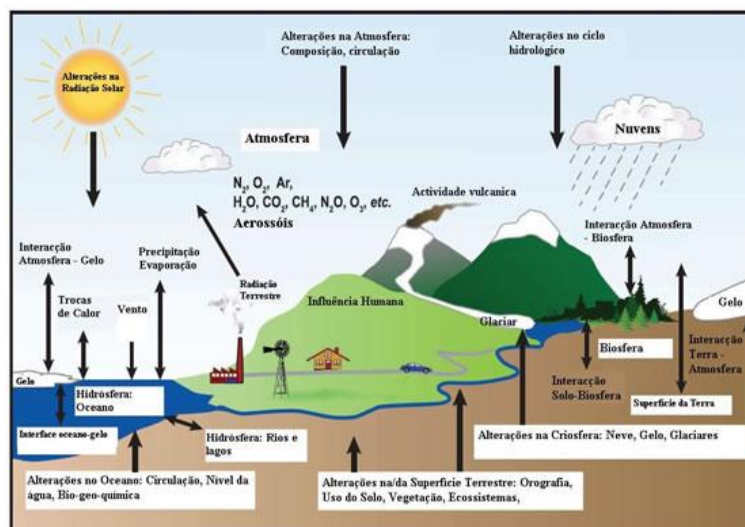
A pesquisa em redor deste tema, as diversas metodologias e instrumentação utilizada têm-se desenvolvido por todo o mundo. Uma ferramenta crucial usada na análise da Atmosfera é o satélite, tendo um importante papel no conhecimento da camada de ozono através de medições precisas da coluna total de ozono efetuadas pelos instrumentos a bordo do mesmo. Num dos estudos [20] onde foram usados 10 anos de dados de TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer), pretendia responder-se às questões: Quais as características da distribuição de ozono nas décadas posteriores à descoberta do buraco na camada de Ozono? Qual o efeito que a redução de ozono num determinado local, terá nas características da Atmosfera Global?

O estudo atual pretende compreender a distribuição da quantidade colunar de ozono e a sua evolução. No decorrer da presente tese será apresentado como a mesma foi elaborada e que método foi usado para a obtenção das quantidades colunares de ozono e sua posterior validação.

### 3. Atmosfera Terrestre

#### 3.1 Composição da Atmosfera

A Atmosfera terrestre é um dos elementos do Sistema Climático Global (figura 1). Por definição, o Sistema Climático é um sistema fechado e não isolado que compreende um conjunto de subsistemas além da Atmosfera, tais como a Biosfera, Litosfera, Criosfera e Hidrosfera, com propriedades físicas individuais e que interagem entre si. A atmosfera pode ser considerada como uma mistura de ar seco e vapor de água, constituindo o que se designa por ar húmido (ar seco mais vapor de água). A atmosfera é um subsistema aberto, que troca matéria com outros subsistemas; não isolado pois troca energia sob várias formas com outros subsistemas e que troca momento angular com outros subsistemas e, como tal, está longe de se encontrar em equilíbrio, sendo o subsistema que apresenta evolução mais rápida e significativa em poucos dias. Esta fina camada gasosa está em contacto direto com os restantes subsistemas o que impede a sua descrição como um todo, devido à sua complexidade.



**Figura 1** – Esquema representativo do sistema climático global [31]

A estrutura térmica vertical da atmosfera pode dividir-se em quatro camadas: Troposfera (0-12km), Estratosfera (12-50km), Mesosfera (50-80km) e Termosfera (acima dos 80km), separadas por zonas de gradiente térmico quase nulo. Do ponto de vista da distribuição dos constituintes gasosos e dos processos físicos (convecção/difusão molecular) que predominam na sua distribuição é habitual

considerar a atmosfera dividida em duas regiões: Homosfera (Troposfera, Estratosfera e Mesosfera) onde predomina a convecção e a mistura, e a Heterosfera (Termosfera), onde predomina a difusão. A zona que divide a Homosfera e a Heterosfera denomina-se por Turbopausa.

A Homosfera compreende os primeiros 80 km acima da superfície, é composta maioritariamente por uma mistura de gases, aproximadamente constante de azoto ( $N_2$ ), oxigénio ( $O_2$ ) e árgon (Ar) e por componentes minoritários como o vapor de água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), ozono ( $O_3$ ), metano ( $CH_4$ ), poeiras, CFC's (clorofluorcarbonetos) e aerossol atmosférico, etc. Na tabela 1, apresenta-se a massa que cada um dos constituintes ocupa na atmosfera. Os constituintes minoritários cuja concentração é extremamente variável de ponto para ponto e no tempo, tem um papel fundamental na absorção e emissão da radiação embora ocupem menos de 0.01 da massa da atmosfera ( $5.14 \times 10^8$  kg).

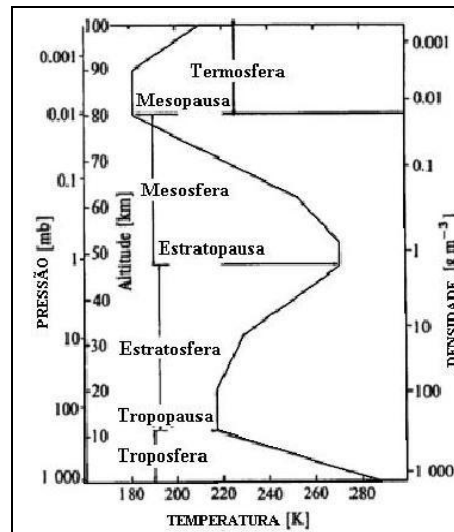
A Heterosfera ou alta atmosfera é a designação para a camada acima dos 100 km, onde o componente predominante é o oxigénio atómico, tal facto deve-se á elevada interação da radiação solar com os gases, produzindo-se oxigénio atómico por fotodissociação de  $O_2$ . Considerando que o oxigénio atómico é o menos denso de todos os gases, a sua concentração relativa irá aumentar com a altitude.

O processo de mistura na Homosfera tem por base a existência de turbulência (mistura vertical) alimentada pelo aquecimento à superfície, fomentado pelo equilíbrio entre a taxa de remoção e a taxa de produção, bem como dos elevados tempos de residência, que torna a camada bem misturada e por isso a concentração dos componentes maioritários ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar) é independente da altura. Na Heterosfera os gases distribuem-se por difusão, ou seja a concentração dos gases mais densos é maior nas camadas inferiores da atmosfera o que implica que a altitude é determinante neste processo.

**Tabela 1** - Composição da Atmosfera [16]

Componente	Massa total (g)
Atmosfera Total	$5.136 \times 10^{21}$
Azoto (N <sub>2</sub> )	$3.87 \times 10^{21}$
Oxigénio (O <sub>2</sub> )	$1.185 \times 10^{21}$
Argon (Ar)	$6.59 \times 10^{19}$
Vapor de água (H <sub>2</sub> O)	$1.7 \times 10^{19}$
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	$2.76 \times 10^{18}$
Ozono (O <sub>3</sub> )	$3.3 \times 10^{15}$
Metano (CH <sub>4</sub> )	$4.9 \times 10^{15}$
Clorofluorcarbonetos (CFC-12)	$1.0 \times 10^{13}$

Na figura 2 pode observar-se a estrutura térmica vertical da Atmosfera. No eixo horizontal está representada a temperatura (T), e nos eixos verticais a pressão (P) e a densidade ( $\rho$ ) nos primeiros 100km de Atmosfera.

**Figura 2** – Esquema representativo da Estrutura da Atmosfera Terrestre [22].

A camada diretamente em contacto com a superfície é a Troposfera, nela a temperatura decresce quase linearmente, cerca de  $6.5 (^{\circ}\text{km}^{-1})$  (global mean tropospheric rate), provocada pelo balanço entre o arrefecimento radiativo e a convecção de calor à superfície, contribuindo esta variação para uma menor



estabilidade estática, o que nos remete para a existência de uma circulação geral de larga escala com movimentos rotacionais nas latitudes médias e turbulência principalmente na camada limite planetária e cerca das correntes de jacto. A Estratosfera é a camada imediatamente a seguir, sendo uma camada caracterizada pela sua estabilidade estática, estende-se sensivelmente até aos 50km onde a temperatura é comparável à temperatura da superfície terrestre. A distribuição de temperatura observada deve-se à existência da camada de ozono entre os 20km e os 50km, verificando-se um aumento lento de temperatura até aos 20km e a partir daí um aumento rápido, devido à absorção da radiação UV pela camada de ozono. Na Mesosfera observa-se como na Troposfera uma diminuição da temperatura quase linearmente, enquanto na camada seguinte, Termosfera, a temperatura volta a aumentar devido ao aquecimento provocado pela absorção da radiação UV, que dissocia as moléculas de  $O_2$  e de  $N_2$  e ioniza os gases nela presente. Existe então a necessidade de introduzir alguns constituintes da atmosfera e suas características, como é o caso do  $CO_2$ ,  $H_2O$ , CFC's,  $N_2$  e  $O_3$ .

Os gases mencionados são conhecidos como gases de efeito de estufa, isto é, as suas características proporcionam que ao interagirem com a radiação, influenciem o balanço radiativo terrestre, provocando o Efeito de Estufa. O Efeito de Estufa pode caracterizar-se como a diferença entre a temperatura efetiva do planeta e a temperatura observada à superfície [5].

### ***3.1.2 Tempo de residência dos componentes da Atmosfera***

Cada componente da atmosfera tem um tempo de vida definido, uma vez introduzido na atmosfera por diversas fontes, está sujeito a transporte, alterações químicas e mesmo a ser removido. Assim, tempo de residência pode definir-se como a duração média do ciclo de vida de cada componente, desde que é introduzido na atmosfera até à sua remoção. Há ainda que se considerar outra variável, tempo de mistura da atmosfera, ou seja, o tempo que demora até a concentração de determinado componente atmosférico se tornar homogénea. Há que realçar que de acordo com a camada de atmosfera considerada, assim é o tempo de mistura até a concentração de determinado componente se homogeneizar. Por exemplo, na Troposfera o tempo de mistura vertical é de cerca de 1 semana e o

tempo de mistura horizontal é de cerca de 1 ano, enquanto na Estratosfera o tempo de mistura vertical é de cerca de 50 anos.

Possivelmente todos os elementos do sistema climático estão implicados no ciclo de vida de cada componente, devido às reações químicas a que estão sujeitos. Qualquer reação química pode ser traduzida pela transformação química que ocorre quando duas ou mais substâncias se combinam originando novas substâncias. No caso da atmosfera, duas ou mais moléculas reagem de modo a formar novos compostos. Estas reações podem ocorrer sob transferência de energia cinética (translação, vibração e rotação) e a sua importância está relacionada com a velocidade a que ocorre.

De seguida descrevem-se brevemente alguns gases constituintes da atmosfera terrestre e cujos tempos de residência na atmosfera e as reações em que são intervenientes os tornam extremamente importantes no balanço radiativo do planeta.

#### 1) Dióxido de Carbono

O  $\text{CO}_2$  é um gás onde cada molécula é constituída por dois átomos de oxigénio e um de carbono. A molécula possui geometria linear e é de carácter apolar, o que por definição indica que o seu momento dipolar é nulo. Contudo, a molécula possui três modos diferentes de vibração e apenas num deles os átomos de oxigénio se movimentam em relação ao átomo de carbono simetricamente, originando desta forma um momento dipolar nulo e indicando que o seu momento dipolar se define como não permanente. Assim, neste movimento de vibração particular diz-se que a absorção da radiação IV é inativa. Em outros movimentos relativos há uma variação do momento dipolar, produzindo-se bandas de absorção que permitem uma absorção ativa da radiação. Estes movimentos de vibração são extremamente importantes pois deles advém o papel do  $\text{CO}_2$  como gás de efeito de estufa. A molécula de  $\text{CO}_2$  é transparente para a radiação solar de pequeno comprimento de onda mas absorve a radiação IV emitida pela superfície terrestre. Através deste processo impede que alguma da radiação terrestre seja perdida para o espaço e por consequência mantém a temperatura à superfície ou produz um aumento da mesma na baixa atmosfera, dependendo da sua concentração.

## 2) Vapor de água

A molécula de água é triatómica, tal como o  $\text{CO}_2$ , possui dois átomos de hidrogénio e um de oxigénio. A sua estrutura é triangular e a combinação do movimento de rotação e do movimento de vibração origina um espectro de absorção extremamente complexo, responsável pelo seu papel ativo na absorção/emissão da radiação solar.

## 3) Clorofluorcarbonetos

Os CFC's são um grupo de compostos químicos conhecidos como os clorofluorcarbonetos. Os tipos mais comuns são os CFC-11, CFC-12 e CFC-113, respetivamente  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  e  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ . O uso destes compostos tinha como finalidade a produção de aerossóis sob forma de spray (CFC-11), funcionavam como agente de refrigeração (CFC-12) e além disso, eram utilizados como solvente na limpeza de circuitos eletrónicos (CFC-113). Atualmente estes compostos constituem uma ameaça real à camada de ozono. Embora existam alguns compostos não reativos acumulados na Troposfera desde a sua produção, a circulação atmosférica transporta-os para a Estratosfera, onde a altitudes superiores a 25km são destruídos por radiação UV. Os produtos desta reação são o ClO e o  $\text{O}_2$ . Nesta reação os átomos de Cl atuam como catalisadores e por isso podem ser responsáveis pela destruição de milhares de moléculas de ozono. O processo de destruição do  $\text{O}_3$  pelos átomos de Cl tem algumas etapas que fazem parte de uma reação em cadeia, nomeadamente, após a radiação UV atingir uma molécula de CFC é libertado um átomo de Cl, este átomo colide com uma molécula de  $\text{O}_3$  e o resultado é uma molécula de ClO e outra de  $\text{O}_2$ , por sua vez a molécula de oxigénio ao colidir com a de ClO, produz  $\text{O}_2$  e liberta uma molécula de Cl que desta forma irá de novo destruir outra molécula de  $\text{O}_3$ . Este último processo descrito será explicado posteriormente.

## 4) Azoto

Os compostos de azoto ou compostos azotados são usualmente referidos como  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ ) e  $\text{NO}_y$  (restantes óxidos de azoto). A ação de bactérias presentes no solo é o principal processo natural responsável pela produção de monóxido de azoto

que é posteriormente libertado para a atmosfera. Na atmosfera a combinação da molécula de oxigénio e de monóxido de azoto produz o dióxido de azoto  $\text{NO}_2$ .

O papel destes compostos na saúde pública e na ‘saúde atmosférica’ é bastante corrosivo. Sendo que a participação do  $\text{NO}_2$ , quer na saúde pública quer na poluição da atmosfera é muito mais ativa que a do  $\text{NO}$ . A nível atmosférico as concentrações destes ao amanhecer ou no final do dia em regiões urbanas é responsável do smog fotoquímico, tendo também papel ativo na formação de compostos como o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), precursor de chuva ácida [9].

### **3.2 O Ozono**

A atmosfera terrestre tem comportamento diferente no que toca à radiação IV e à radiação UV, resultante da emissão e absorção seletiva pelos gases que a constituem. O ozono desempenha um papel importante na biosfera, no balanço da energia da atmosfera, absorvendo de forma seletiva, quer a radiação térmica quer a UV [9]. É importante realçar que contribui para o aquecimento da alta atmosfera e por consequência, para a produção da energia responsável pela circulação da alta Estratosfera e Mesosfera. Este gás pode ser encontrado na Troposfera e na Estratosfera.

A contribuição de fontes de absorção molecular, como o ozono, é altamente variável diária e sazonalmente [1]. Estudos indicam a existência de um ciclo anual e sazonal de ozono, aquando de medições feitas na Troposfera; a variação do ozono na Troposfera deve-se a diversos fatores, nomeadamente geográficos e meteorológicos.

À superfície o ozono é considerado uma ameaça para a vida humana, pois embora em reduzida concentração é um gás tóxico. Possui concentração variável que diminui à medida que nos aproximamos da superfície terrestre, contudo pode ter valores superiores aos esperados devido à ação humana.

O  $\text{O}_3$  é um gás produzido por processos naturais na atmosfera Terrestre. O seu papel no clima bem como na saúde Humana depende do local (altitude em relação à superfície) e concentração. À medida que a compreensão em relação à função de outros constituintes gasosos da atmosfera aumenta, também se torna claro o papel do  $\text{O}_3$ . Assim, reconheceu-se que o ozono produzido naturalmente e que se encontra

na Estratosfera, pode ser destruído por emissões antropogénicas, as mesmas que provocavam o seu aumento na Troposfera. O aumento do  $O_3$  observado na Troposfera provoca problemas respiratórios na população, pois à superfície e em grandes concentrações funciona como um poluente.

A maioria do ozono atmosférico natural encontra-se na Estratosfera, cerca de 90% enquanto o restante se encontra na Troposfera, cerca de 10% [32]. Na Troposfera o ozono é um constituinte menor, considerado gás minoritário, e deixando para o vapor de água e para o dióxido de carbono o papel principal na absorção da radiação, enquanto na Estratosfera os três merecem papel de destaque.

De entre os 90% existentes na Estratosfera, a uma determinada altitude, existe um pico na concentração de ozono, conhecido como a camada de ozono que se localiza sensivelmente entre os 25 e os 30km. A função desta camada é a absorção da radiação solar UV, prejudicial para os seres vivos, impedindo que esta atinja a superfície terrestre. A radiação UV-B (290-320nm) diz-se biologicamente ativa, isto é, interage com os organismos vivos (unicelulares e multicelulares). Se ocorrer a redução da concentração de  $O_3$  na Estratosfera, haverá um aumento deste tipo de radiação UV à superfície, e como tal, pode levar ao aumento de doenças de pele a indivíduos suscetíveis.

Medições por deteção remota através de satélite e realizadas por instrumentos localizados à superfície têm possibilitado a monitorização da concentração de ozono, bem como a variação da mesma. A quantidade total de ozono, quantificada em UD, é obtida a partir de técnicas de inversão aplicadas à radiação medida pelo instrumento. O intervalo médio do valor da coluna vertical de  $O_3$  global localiza-se entre os 290 e 310 UD.

### ***3.2.1 Absorção molecular pelo Ozono***

O ozono,  $O_3$  é uma molécula constituída por três átomos de oxigénio cujo ângulo entre as moléculas é de  $127^\circ$  o que lhe confere uma rotação assimétrica, e um momento dipolar permanente. Como consequência esta molécula possui uma banda de rotação e um momento dipolar variável que levam à formação de três bandas de vibração – transições eletrónicas. O espectro de emissão de uma molécula é normalmente mais complexo que o de um átomo pois o número de graus de

liberdade é superior nas moléculas. As moléculas diatómicas não possuem espectro de vibração ou de rotação devido a não possuírem momento dipolar elétrico graças à sua geometria simétrica, como é o caso do  $O_2$  e do  $N_2$ , moléculas em maior número na atmosfera; contrariamente às moléculas triatómicas de  $O_3$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$ , conhecidas como os gases mais reativos na atmosfera, e todas possuem bandas de vibração e rotação. As bandas de absorção da radiação pela molécula de ozono mais importantes são: as bandas de Hartley (vibração-transição eletrónica) e as bandas de Huggins e Chappuis.

As bandas de Hartley encontram-se entre os 200 e os 300nm e estão centradas em 253.3nm, a sua função é a de bloquear a radiação solar UV nesta região do espectro. No final desta banda localizam-se as bandas de Huggins, entre os 310 e 370nm, o seu papel também é a absorção da radiação solar UV, contudo mais fraca dado a sua seção eficaz ser muito pequena [13]. A absorção do ozono aumenta com o decréscimo do comprimento de onda [3]. As bandas de Chappuis localizam-se na região (380 nm a 750 nm) sendo a mais importante localizada perto dos 600 nm. Apesar de nestes comprimentos de onda a absorção ser fraca é mesmo assim mais importante que a que ocorre na gama espectral do UV, pois é responsável pelo aquecimento na média e baixa atmosfera, devido ao pico de absorção da radiação solar situado nos comprimentos de onda que estas bandas compreendem.

O ozono possui uma banda de absorção localizada nos 9.6  $\mu m$ , ou seja no interior da janela de "transparência" da atmosfera à radiação terrestre designada por janela espectral entre 8 a 12  $\mu m$ , o que provoca um aprisionamento da radiação emitida pela superfície terrestre na Troposfera e produz um arrefecimento da Estratosfera.

O ozono contribui assim para o efeito de estufa e desempenha um papel importante no clima desde a escala regional até à escala global [18].

Este facto e ainda a circunstância da maior parte da concentração de  $O_3$  estar presente na Estratosfera, são fatores que levam a que o ozono interfira no balanço radiativo da atmosfera.

### 3.2.2 O Ozono Estratosférico

Durante o período do dia em condições de céu limpo o balanço radiativo é controlado pela radiação solar que fica no sistema climático (absorvida pela atmosfera e superfície do globo) enquanto durante a noite o balanço radiativo é controlado pela radiação de longo comprimento de onda emitida pela superfície e pelos gases de efeito de estufa. Os constituintes gasosos da atmosfera, nomeadamente, vapor de água, dióxido de carbono e ozono, que são os principais gases de efeito de estufa naturais têm um papel importante no balanço radiativo da atmosfera. A sua distribuição vertical modula os fluxos radiativos, em particular os de grande comprimento de onda, quer através do valor das suas emissividades (dependentes da temperatura) quer da temperatura a que estejam na atmosfera. Em consequência os fluxos radiativos, em particular os de grande comprimento de onda, variam em altitude.

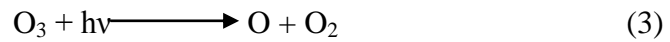
Na Estratosfera o  $O_3$  tem um papel duplo, isto é, além de provocar um elevado aquecimento devido à absorção da radiação solar UV, também absorve a radiação IV térmica, na banda de absorção de  $9.6\mu\text{m}$ .

Estudos [37] indicam que há um arrefecimento radiativo na Troposfera em quase todas as latitudes e que ao nível da Estratosfera há arrefecimento nas latitudes médias e altas e um aquecimento radiativo nas latitudes baixas.

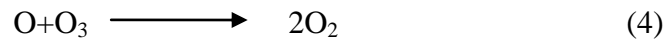
A formação de ozono na Estratosfera deve-se a processos de fotodissociação, isto é, átomos de oxigénio molecular são atingidos por radiação UV (1) e por sua vez ocorre recombinação (2) dos produtos da reação (1) e produção de Ozono desde que haja presença de uma outra molécula M, molécula de ar que interage de forma a permitir a conservação de momento. A formação do ozono ocorre a uma altitude de 25 a 35 km, justificação para a sua elevada presença na Estratosfera média.



A destruição do Ozono, que ocorre acima dos 35 km, processa-se quer por fotodissociação



quer por colisão com os átomos de oxigénio

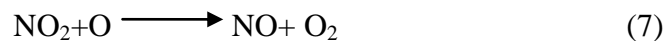
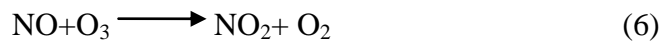


em que os átomos de oxigénio, gerados pelas reações (1) e (3), podem sofrer colisões de 3 corpos acima dos 60 km



Estas 5 reações ocorrem simultaneamente e a taxa de formação do ozono é em princípio igual à taxa da sua destruição.

Para além da colisão e fotodissociação acima descrita podem ocorrer as reações de destruição catalítica do Ozono, acima dos 55 km, que se processa através de moléculas em estado instável, ou seja, com número ímpar de e<sup>-</sup>, como é o caso dos radicais de azoto, hidrogénio, brómio e cloro [4]



A reações (6) e (7) são responsáveis por um dos processos de destruição do ozono, a reação (6) provoca a destruição de O<sub>3</sub> e a reação (7) produz de novo NO para que a reação (6), de destruição do O<sub>3</sub> ocorra de novo.

### ***3.2.3 O Ozono Troposférico***

Os locais na Estratosfera onde o ozono se encontra em menor concentração correspondem a locais de aumento na Troposfera (WMO,1986,1990). A medição da coluna de ozono Troposférico pode ser feita por diferença entre a coluna total e o perfil Estratosférico [32], sendo que o valor médio é de 30 UD, com variação acentuada de hemisfério para hemisfério e de estação para estação [6].

O O<sub>3</sub> Troposférico tem um papel importante uma vez que participa na formação do smog fotoquímico e, pela sua interação com outros constituintes, na produção de chuva ácida. Contrariamente ao ozono Estratosférico, o seu papel no balanço



radiativo pode ser desprezado, pois devido à sua concentração reduzida, é o vapor de água o responsável pelo arrefecimento da Troposfera.

Estudos [35] indicam a existência de um transporte de ozono da Estratosfera para a Troposfera e também uma produção mais eficiente de  $O_3$  na alta Troposfera, existindo evidências de que as concentrações são mais elevadas no hemisfério Norte, HN, do que no hemisfério Sul, HS. Globalmente, a fonte de ozono Troposférico resulta do transporte de massas de ar ricas em ozono desde a Estratosfera para a Troposfera. A fonte predominante de  $O_3$  no HN é responsável pela sua concentração mais elevada resulta das reações químicas catalisadas por emissões de  $NO_x$ ; no HS a fonte predominante será a queima de biomassa. Em regiões urbanas e perto de fontes de NO pode ocorrer a completa anulação da concentração de ozono no período da noite [6]. Há indicações ainda, de que há medida que nos afastamos de regiões urbanas para regiões rurais e mesmo remotas, ocorre um decréscimo do máximo diário de concentração de ozono.

### ***3.2.4 A Distribuição do Ozono***

A maior parte da produção do ozono ocorre na Estratosfera em latitudes tropicais, onde a molécula de  $O_2$  interage com a radiação solar dando origem a átomos de oxigénio, os quais por sua vez se irão recombinar com moléculas de  $O_2$  e dar origem a moléculas de  $O_3$ . Apesar deste fato, o que se verifica é que a maior concentração de  $O_3$  é medida em latitudes mais elevadas. O transporte de massas de ar tem um papel determinante na distribuição global do ozono, redistribuindo-o relativamente à latitude [17]. Nas latitudes elevadas o ozono descreve um ciclo anual, sendo mais elevado entre o final do Inverno e o início da Primavera.

Esta circulação de grande escala na Estratosfera foi inicialmente considerada por Brewer como uma explicação para a falta de água na Estratosfera. Mais tarde foi sugerido por Dobson que a circulação de grande escala na Estratosfera poderia explicar a elevada concentração de ozono nas regiões polares da baixa Estratosfera, longe da fonte de produção do ozono – região tropical da média Troposfera. Esta circulação pode ainda explicar a distribuição latitudinal de constituintes como o metano,  $CH_4$ .

A Circulação mencionada é denominada de Brewer-Dobson. É um modelo de circulação atmosférica de larga escala onde é desenvolvida uma explicação para a elevada presença de ozono fora da sua região de produção, Estratosfera tropical. A circulação de Brewer-Dobson caracteriza-se pelo transporte de ar da Troposfera para a Estratosfera, a sua entrada é feita nos trópicos e desloca-se depois em direcção aos polos. Observa-se também movimento descendente na Estratosfera, sendo que o ar presente nas latitudes médias é transportado de novo para a Troposfera, enquanto o ar presente nos polos retorna para a Estratosfera polar onde se acumula.

### 3.2.5 O 'Buraco' do Ozono

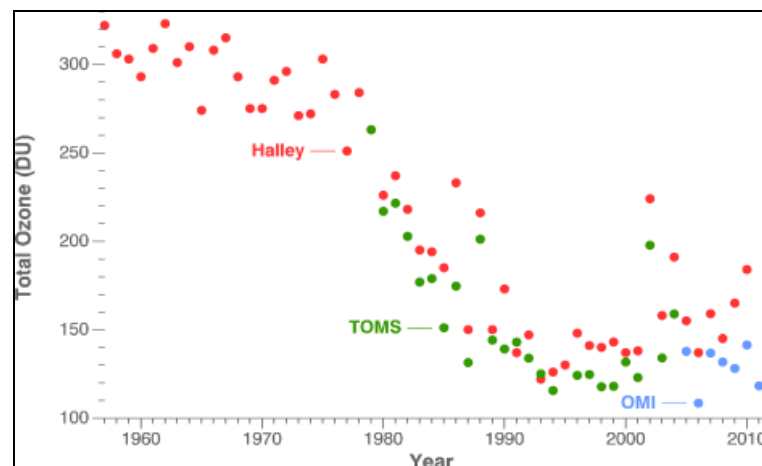
No HS, foi descoberta uma redução acentuada da concentração de ozono. Observações indicam que esta redução ocorre na Estratosfera e apenas durante a estação da Primavera [33]. Observações do conteúdo total de ozono até ao ano de 2010 sobre a Antártida estão representadas na figura 3, onde se observa um decréscimo acentuado da concentração de ozono até ao ano de 2000, seguida de uma ligeira recuperação dos seus valores.

Foi sugerido por diversos estudos que a atividade humana, relacionada com (i) a emissão de CFC's para a atmosfera, (ii) a geração de compostos de NO<sub>x</sub> originados pela combustão, (iii) a emissão de N<sub>2</sub>O para a atmosfera como resultado do uso de fertilizantes constituídos por compostos azotados, estariam directamente implicadas na redução da concentração de ozono. A importância dos CFC's reside no facto de serem quase inertes na baixa atmosfera, o que proporciona a sua chegada à Estratosfera, onde com a radiação solar UV, são decompostos em átomos de cloro, Cl. Os átomos de Cl encontrando moléculas de O<sub>3</sub> vão interagir e consequentemente destruí-las (equação 8 e 9).



A situação observada na Antártida revela a existência de um mecanismo extremamente eficiente na depleção do ozono. Contudo este mecanismo não explica por si só a razão do buraco do ozono se localizar sobre a Antártida, a sua intensidade, altitude e sazonalidade. A justificação poderá estar relacionada com a associação das reacções descritas nas equações 8 e 9, às baixas temperaturas que

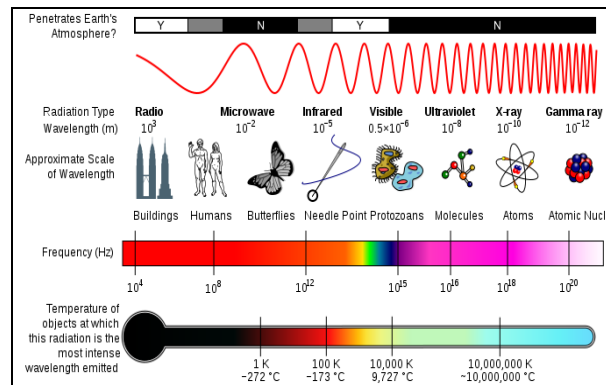
ocorrem no período do Inverno [33] no vórtice circumpolar. A destruição do ozono poderá ocorrer por fases, isto é, devido à forte circulação zonal, o ar Estratosférico é retido no interior do vórtice, que por sua vez possibilita a ocorrência da química relacionada com as espécies de cloro e bromo. Por outro lado há que considerar as nuvens Estratosféricas polares (que ocorrem para temperaturas inferiores a 193K), associadas a reações químicas heterogêneas, o que origina reações cujo produto são compostos de cloro que por sua vez irão agir como catalisadores para os outros processos de destruição de ozono. O facto do buraco de ozono ocorrer na Primavera está relacionado com a necessidade de ter que haver radiação solar para se desenvolverem as reações químicas, o que apenas acontece na Primavera Antártica, após um longo período de Inverno onde o Sol esteve ausente. O buraco do ozono no Ártico não é tão acentuado pois o vórtice polar não é tão definido e nem as temperaturas são tão baixas como na Antártida.



**Figura 3** – Representação gráfica de medições do conteúdo total de ozono realizadas em Halley, usando instrumentos à superfície (pontos a rosa) e a bordo de satélite (TOMS (pontos a verde) e OMI (pontos a azul)). [23]

### 3.3. Radiação / Equilíbrio Radiativo do Planeta / Natureza da Radiação

A fonte de energia radiante para os planetas é o Sol, a sua radiação pode ser descrita por intermédio de um espectro eletromagnético que faz corresponder o comprimento de onda ou a frequência da radiação a um tipo de radiação, figura 4.



**Figura 4** – Representação esquemática do espectro eletromagnético. [24]

De acordo com a figura 4, e por ordem crescente de comprimento de onda considera-se a radiação gama, X, UV, visível, IV, micro-ondas e rádio. A radiação eletromagnética é função da direção e tem a propriedade do transporte da energia, podendo associar-se a esta, a densidade de fluxo radiante por ângulo sólido a que se denomina radiância, densidade de fluxo radiante por unidade de ângulo sólido.

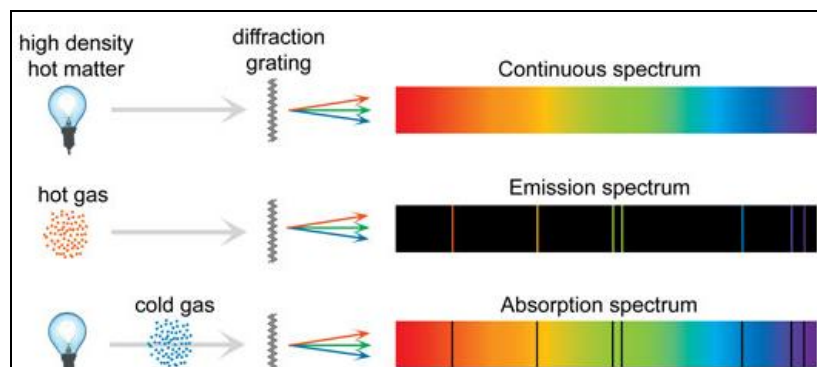
A fonte de Energia da Terra é essencialmente o Sol. A energia propaga-se sob a forma de ondas, consistindo numa perturbação ondulatória caracterizada por um comprimento de onda que se propaga no vácuo e em meios materiais. No vácuo a sua velocidade define-se como  $c$ , velocidade da luz ( $2.99 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Considerando um meio diferente do vácuo a velocidade de propagação depende do seu índice de refração.

De acordo com a teoria de Pierre Prévost todo o corpo com temperatura acima dos 0 K está constantemente a trocar energia radiante com o exterior, irradiando uma quantidade de energia em diversos comprimentos de onda, que não depende do que o rodeia, mas apenas da temperatura absoluta do corpo. No planeta Terra ocorre uma situação similar, da radiação solar emitida pelo Sol, parte é absorvida pela atmosfera e pela superfície do globo, a outra parte é dispersa pelos vários gases

presentes na atmosfera, aerossóis e nuvens ou refletida pela superfície do globo. Ao ser absorvida pelos constituintes atmosféricos e pela superfície do globo, estes passarão a estar a temperaturas acima de 0K, ou seja, passarão a irradiar energia radiante nos diferentes comprimentos de onda, função da sua temperatura absoluta.

A lei de Planck está associada e quantifica a transferência de energia radiante, sendo aplicada tanto a átomos ou moléculas isoladas, bem como a corpos macroscópicos, como é o caso de gases, líquidos ou sólidos, sob diferentes condições. Para átomos isolados e se a energia radiante incidente for de muita elevada frequência (muito energética) pode produzir-se a fotoionização – transformação de átomo neutro num ião eletricamente carregado, por perda de um eletrão – enquanto em moléculas há que se considerar energias associadas à vibração e rotação da própria molécula podendo ocorrer a fotodissociação quando a molécula recebe a energia suficiente para quebrar ligações entre os seus átomos constituintes. O espectro resultante de qualquer de um destes processos denomina-se espectro de riscas de absorção/emissão, ou descontínuo.

Considerando o caso de um corpo constituído por várias moléculas (macroscópico), como é o caso de gases, líquidos ou sólidos, o espectro observado poderá passar a um espectro contínuo devido à interação entre moléculas que provoca um alargar progressivo das riscas de emissão/absorção.



**Figura 5** – Representação esquemática de um espectro contínuo, de emissão e de absorção [25].

No caso em que a transferência de radiação é realizada na Atmosfera Terrestre, para além dos processos de absorção e emissão há que considerar-se o processo de dispersão de radiação. Cada um destes processos é de extrema importância para o

balanço energético, contribuindo para o estudo das interações entre a radiação e a matéria.

O processo de dispersão da radiação na atmosfera não envolve trocas de energia, baseia-se na alteração da direção de propagação do feixe de luz (fotão). A importância da dispersão reside na relação entre o comprimento de onda da radiação incidente e o diâmetro dos constituintes atmosféricos que sofrem a incidência da radiação. Existem três regimes de dispersão:

(i) Regime de Mie

A dispersão ocorre independentemente do comprimento de onda da radiação incidente, comparável ao diâmetro das partículas. Observa-se este tipo de regime quando se considera a dispersão da luz visível por gotículas de nuvens, o que leva à cor observada nas nuvens.

(ii) Regime de Rayleigh

Neste regime é muito favorecido a dispersão pelos pequenos comprimentos de onda da radiação, ocorrendo quando o comprimento de onda é muito maior que o diâmetro das partículas. Este processo explica a cor azul do céu, dispersão da luz visível pelas moléculas de ar.

(iii) Regime de ótica geométrica

Este regime traduz os fenómenos óticos, como o arco-íris. A sua propagação ocorre se o comprimento de onda da radiação for muito menor que o diâmetro das partículas, satisfazendo assim as leis da ótica geométrica, o que favorece a reflexão e refração nas interfaces ar – água.

A energia radiante emitida/absorvida por um corpo negro num dado comprimento de onda e segundo uma dada direção pode ser calculada a partir da lei de Planck. Para o caso de considerarmos a absorção/emissão de radiação de todos os comprimentos de onda e para todas as direções a lei de Stefan-Boltzmann permite o cálculo do fluxo de energia radiante absorvida/emitida pelo corpo se for conhecida a sua temperatura. No caso de não se tratar de um corpo negro, esta Lei pode ser

aplicada mas é necessário conhecer uma outra propriedade do corpo, a sua emissividade/absortividade, que é também função da temperatura do corpo.

Quando um feixe de radiação atravessa um meio não totalmente opaco (semitransparente) em que a radiação vai sendo absorvida à medida que penetra no meio, a intensidade do feixe (energia que atravessa por segundo a unidade de área numa dada direção de propagação) pode ser determinada através da lei de Beer-Bouguer-Lambert. Esta lei expressa variação da intensidade de radiação  $I_\lambda$ , devida à absorção da radiação, num determinado comprimento de onda,  $\lambda$ . Considere-se uma camada de atmosfera de espessura geométrica  $dz$ , densidade do meio  $\rho$  e coeficiente de absorção  $k_{\lambda a}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}$ ), atravessada por um feixe de radiação paralelo cuja direção de propagação depende o ângulo zenital,  $\theta$ . A intensidade de radiação depois de atravessar a camada de espessura  $dz$  na direção de propagação é  $(I_\lambda + dI_\lambda)$ .

Uma parte da energia deste feixe será absorvida,  $dI_\lambda$ , a massa da camada por unidade de área será  $\rho \cdot dz$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$ ), o feixe faz um ângulo de valor  $\theta$  com a perpendicular à camada e então tem-se que a massa de absorvente máxima é dada por  $\rho \cdot ds = \rho \cdot dz \cdot (\cos \theta)^{-1}$  e a variação relativa da intensidade devido à absorção,  $(dI_\lambda \cdot (I_\lambda)^{-1})$  vem dada por:

$$dI_\lambda \cdot (I_\lambda)^{-1} = -k_{\lambda a} \cdot \rho \cdot \sec \theta \cdot dz \quad (10)$$

cujo integral estendido para toda a atmosfera vem dado por:

$$\int_0^{\text{TOA}} [dI_\lambda \cdot (I_\lambda)^{-1}] = \int_0^z [-k_{\lambda a} \cdot \rho \cdot \sec \theta] dz \quad (11)$$

Ao integrar-se a equação anterior (11), obtém-se o seguinte

$$I_\lambda (I_{0\lambda})^{-1} = \exp \left( - \int_0^z k_{\lambda a} \cdot \rho \cdot \sec \theta \cdot dz \right) \quad (12)$$

A equação 12 é conhecida como a Lei de Beer-Bouguer-Lambert. Para o caso de se considerar que o meio atravessado pelo feixe é também dispersor a equação anterior toma usualmente a forma da equação 13 revelando-se uma lei de extinção da radiação solar, isto é um decréscimo exponencial da radiação com a distância percorrida em que o coeficiente de extinção  $k_\lambda$ , vem substituir o anterior coeficiente de absorção  $k_{\lambda a}$ ,  $k_\lambda = k_{\lambda a} + k_{\lambda s}$ , onde  $k_{\lambda s}$  é o coeficiente de dispersão e  $k_\lambda$  é definido como coeficiente de extinção.

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot \exp(-\int_0^z [k_{\lambda} \cdot \rho \cdot \sec \theta] \cdot dz) \quad (13)$$

Pode definir-se espessura ótica da atmosfera  $\tau(z, \lambda) = \int_0^z [k_{\lambda} \rho] \cdot dz$  e massa de ar,  $m$ , ou seja o caminho percorrido por um feixe de luz ao atravessar a atmosfera:

$$m = 1 \cdot [\cos(\theta)]^{-1} = \sec(\theta) \quad (14)$$

Rearranjando a equação 13 em função da espessura ótica  $\tau(z, \lambda)$  e da massa de ar,  $m$ , a Lei de Beer-Bouguer-Lambert vem:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot \exp(-\tau(z, \lambda) \cdot m) \quad (15)$$

A espessura ótica da atmosfera  $\tau(z, \lambda)$  é a soma das espessuras óticas de todos os constituintes atmosféricos que contribuem para a extinção/atenuação da radiação  $I_{\lambda}$ , ou seja, das moléculas do ar, de cada uma das espécies químicas tais como o  $O_3$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , etc, dos aerossóis, entre outros:

$$\tau(z, \lambda) = \tau_{mol}(z, \lambda) + \tau_{O_3}(z, \lambda) + \tau_{N_2O}(z, \lambda) + \tau_{H_2O}(z, \lambda) + \tau_{aerossol}(z, \lambda) \quad (16)$$



## ***4. Dados utilizados e metodologia***

### ***4.1 Apresentação dos dados***

No estudo apresentado são usados dados de deteção remota tanto de superfície como de satélite. Os dados de superfície são medidos com um instrumento localizado à superfície, Radiómetro espectral YES MFR-7 Shadowband, e os dados de satélite, obtidos pelo instrumento OMI, que se encontra a bordo do satélite AURA, no período de Janeiro de 2005 a Dezembro de 2008.

#### ***4.1.1 Instrumento de Superfície: Radiómetro espectral Shadowband***

O radiómetro espectral Shadowband, do inglês “Rotating Shadowband Radiometer”, é um instrumento que fornece a componente global e difusa da irradiância solar (em determinados comprimentos de onda e numa banda espectral larga) que atinge a superfície. É possível realizar esta medição com apenas um detetor devido ao microprocessador que controla todo o instrumento, isto é, alternadamente este, através da manipulação da ‘banda de sombra’, expõe o difusor do aparelho permitindo ao sistema obter as duas componentes (global e difusa). Efetivamente o que acontece são quatro medições, a primeira medição é feita com a banda alinhada com o nadir, obtendo a irradiância global, a segunda é feita com o detetor totalmente coberto pela banda e permite obter a irradiância difusa, as duas medições adicionais são feitas com a banda à distância  $9^\circ$  para um dos lados do Sol, e é necessária para corrigir pela quantidade de céu que esteve bloqueado durante a medição da irradiância difusa. A componente direta horizontal da irradiância solar é obtida pela diferença entre a componente global de irradiância solar e a componente difusa corrigida. A componente da irradiância solar direta no plano normal ao sol é obtida através da divisão da componente direta horizontal pelo co-seno do ângulo solar zenital, também medido durante cada uma das medições.

O instrumento MFR-7 possui um canal de banda larga (300 – 1100nm) que oferece uma boa estimativa da irradiância solar global e seis canais centrados em 413.8, 496, 612.3, 672.1, 868.3 e 937nm, com 10nm de largura, num total de sete canais. Este instrumento pode ser usado em estudos atmosféricos de diversas naturezas, nomeadamente obter a quantidade colunar de aerossóis de diversos tipos, a quantidade colunar do vapor de água,  $H_2O$ , determinar a quantidade colunar do ozono,  $O_3$ .

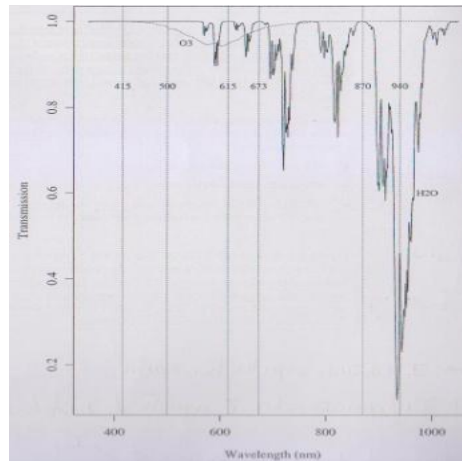
O instrumento utilizado neste estudo foi o MFR-7 (figura 6), instalado no Observatório de Física da Atmosfera do Centro de Geofísica de Évora.

O Software do instrumento, Yesdas, através da função de análise de Langley, executa ainda o método de Langley (ver secção 4.2) para obter a irradiância solar direta no topo da atmosfera  $I_{0\lambda}$ , da qual é obtida a constante de calibração e a espessura ótica total da atmosfera  $\tau(z, \lambda)$ .



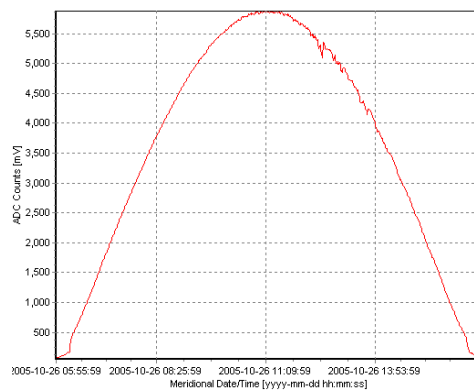
**Figura 6** - Radiómetro espectral YES MFR-7. [26]

No trabalho desenvolvido utilizam-se as medições do MFR-7 em algumas regiões espectrais (413.8, 496, 612.3, 672.1, 868.3). Até à data estas medidas foram apenas utilizadas para a determinação da espessura ótica espectral dos aerossóis, no entanto oferecem a possibilidade de determinar a quantidade colunar de outros constituintes atmosféricos, tais como o vapor de água e o ozono, através da utilização dos canais espectrais adequados e pela correção dos efeitos da dispersão de Rayleigh e da absorção do dióxido de azoto como se pode ver da equação 16. Na figura 7 apresenta-se um gráfico de Transmissividade em função do comprimento de onda, cujos cálculos são obtidos através do código Lowtran7 [14], onde é possível identificar as janelas de absorção de várias espécies químicas. Neste caso o importante é identificar a janela de absorção do ozono, que de acordo com a figura 7, se localiza entre os 500nm e os 673nm. As bandas de absorção indicadas anteriormente e usadas para medir os valores de irradiância possuem valores ligeiramente diferentes dos representados no gráfico da figura 7, tal é justificado pelo facto de que cada instrumento é caracterizado individualmente, estando a largura do intervalo e o valor central indicados no ficheiro de calibração de cada instrumento.

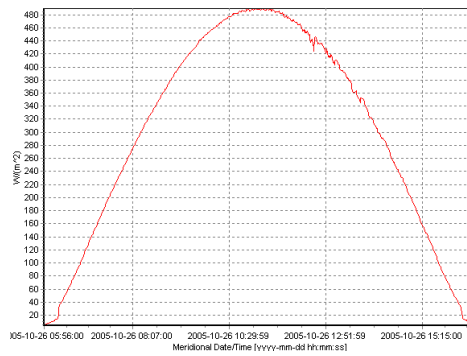


**Figura 7** - Transmissividade em função do comprimento de onda (Lowtran7) [14]

O Yesdas regista a radiação em unidades de tensão (1 unidade = 1mV), posteriormente converte em unidade de irradiância ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  para o canal de banda larga e ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(\text{nm}^{-1})$ ) para os restantes canais espectrais) através da calibração existente e executa representações gráficas de ambas as variáveis em função do tempo, figura 8 e figura 9, respetivamente.

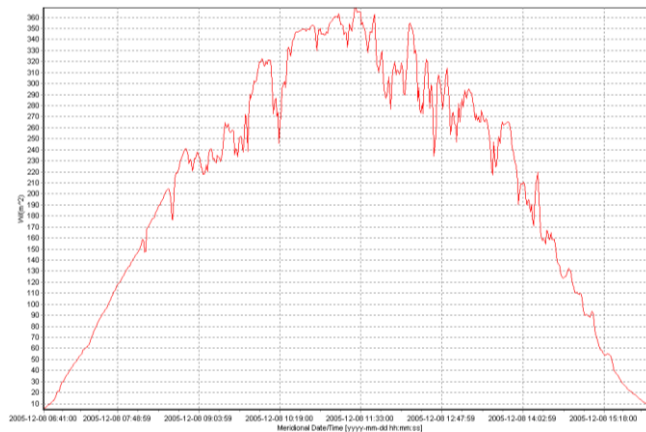


**Figura 8** - Dados de Contagem (mV) em função do tempo (dados não calibrados). Canal espectral utilizado: 413.8nm.



**Figura 9** - Dados de Irradiância ( $W \cdot m^{-2} \cdot (nm^{-1})$ ) em função do tempo (dados calibrados). Canal espectral utilizado: 413.8nm

Através da figura 8 e 9 é possível escolher os dias de céu limpo necessários para realizar este estudo. No caso de um céu nublado, situações excluídas, a irregularidade do céu devida aos processos de dispersão múltipla que ocorrem nas gotículas das nuvens, irão produzir um gráfico distinto, apresentando pontos com maior espaçamento (figura 10).



**Figura 10** - Dados de Irradiância ( $W \cdot m^{-2} \cdot (nm^{-1})$ ) em função do tempo (dados calibrados). Canal espectral utilizado: 413.8nm

### ***4.1.2 Instrumento a bordo do satélite Aura: OMI***

O método de detecção remota da atmosfera implica que o instrumento usado para medição estará localizado a uma certa distância do que se pretende estudar, ou seja, baseia-se em instrumentação que recebe e interpreta os resultados da interação entre as ondas eletromagnéticas e a matéria, neste caso a atmosfera.

A monitorização da atmosfera terrestre por satélite permite a obtenção de informação global acerca de inúmeros parâmetros físicos, sendo aplicada na investigação de alterações climáticas, modelação e monitorização da poluição. Uma área onde é extremamente útil a análise global do ozono atmosférico [34].

Neste estudo foram utilizados dados obtidos pelo satélite Aura. Este satélite é parte integrante do sistema de observação de longa duração da NASA, do inglês “NASA’s long-term Earth Observing System (EOS)”. Foi posto em órbita em Julho de 2004, possui uma vida média de cinco anos e completa 14 órbitas por dia. A bordo do satélite Aura encontram-se quatro instrumentos: “Microwave Limb Sounder”, “High Resolution Dynamics Limb Sounder”, “Tropospheric Emission spectrometer” e “Ozone Monitoring Instrument”, OMI. O instrumento de monitorização de ozono, OMI, foi desenvolvido com base em dois outros instrumentos, “European Global Ozone Monitoring Experiment (GOME)” a bordo do satélite ERS-2, uma experiência da ESA, e o “Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography (SCIAMACHY)” a bordo do satélite ENVISAT, sendo que, existe ainda outro instrumento semelhante ao OMI, o TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) que fornece medições extremamente precisas da coluna de ozono. De certo modo o TOMS também infundiu este projeto dado que uma das funções do OMI é prosseguir com as medições realizadas inicialmente pelo TOMS da coluna total de  $O_3$  e de outros parâmetros relacionados com os processos químicos que ocorrem no sistema climático e por sua vez do próprio  $O_3$ .

#### ***4.1.2.1 Instrumento OMI***

O instrumento OMI, Instrumento de Monitorização do Ozono, é uma contribuição da Agência Holandesa para programas Aeroespaciais, do inglês “Netherlands's Agency for Aerospace Programs”, em colaboração com o “Finnish Meteorological Institute”.

Como mencionado anteriormente o OMI substitui as medições feitas pelo TOMS, efetuando medições de um maior número de espécies químicas e possuindo uma melhor resolução espacial que o GOME, nomeadamente  $13 \times 25 \text{ km}$  do OMI em vez de  $40 \times 320 \text{ km}$  do GOME. O OMI deteta a irradiância solar dispersa e absorvida pelos constituintes da atmosfera terrestre, medindo nas bandas espectrais do visível (350-500nm) e do UV (270-314 nm, 306-380nm) [27]. O instrumento OMI para além de permitir obter a coluna total do ozono atmosférico permite obter as colunas totais de vários gases como o  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , BrO, OCIO e de aerossóis (poeiras na baixa atmosfera, fumo, etc). Estas medições são importantes não só porque estes gases desempenham papéis importantes na química da atmosfera, mas também em termos de saúde pública na medida em que poderão indicar de que modo a camada de ozono está a recuperar e também, por exemplo em termos de segurança aérea, quando existem níveis de cinzas vulcânicas muito elevados na atmosfera devido a uma erupção vulcânica.

Neste estudo, foram usados dados de ozono atmosférico no período de 2005 a 2008. A periodicidade dos dados é de uma medição por dia, isto é, em cada dia existe uma medição do valor total da coluna de ozono em UD sobre a região de Évora, que posteriormente foi comparada com o  $\text{O}_3$  obtido através da metodologia aplicada neste trabalho.

#### ***4.2 O método de Langley e selecção***

O método de Langley tem por base a lei de Beer-Bouguer-Lambert, equação 12, e pode ser aplicado à superfície do Globo, sob condições atmosféricas restritas: condições atmosféricas estáveis, baixa concentração de aerossóis e ausência de nuvens como garantia de poder obter espessuras óticas constantes. Nestas condições é possível obter a irradiância solar espectral no topo da atmosfera ( $I_{0\lambda}$ ), e usá-la como constante de calibração, ou seja, o valor que o instrumento registaria no caso de estar localizado no topo da atmosfera.

$$\ln(I_\lambda) = \ln(I_{0\lambda}) - (\tau_\lambda \cdot m) = \ln(S_\lambda(a \cdot (R)^{-1})^2) - (\tau_\lambda \cdot m) \quad (17)$$

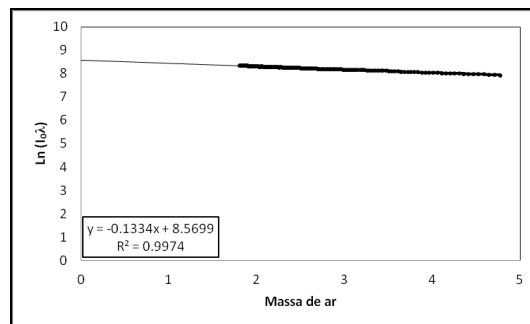
Na equação 17,  $I_\lambda$  representa a irradiância solar direta espectral à superfície;  $I_{0\lambda}$  a irradiância solar espectral no topo da atmosfera quando a distância ao Sol é  $R$  e  $S_\lambda$  a irradiância solar no topo da atmosfera para a distância média Terra - Sol,  $a$ , ou seja a constante solar espectral. Esta distância média Terra-Sol vale uma unidade astronómica,

1 UA, enquanto R, varia para cada dia e toma valores superiores/inferiores a uma unidade astronómica consoante a estação do ano;  $\tau_\lambda$  representa a espessura ótica espectral atmosférica e m representa a massa de ar na direção zenital.

A espessura ótica espectral pode ser obtida graficamente pelo método de Langley, que tem por base a equação 15, representando-se para um dia, obedecendo a condições atmosféricas determinadas, a radiação solar direta espectral à superfície em função da massa de ar e calculando o declive da melhor reta de ajuste entre a irradiância solar direta e a massa de ar. A determinação do valor da massa de ar atmosférica foi efetuada com recurso à equação 18 [15], onde  $el$  representa a elevação.

$$m = [\text{sen}(el) + 0.50572(0.67995 + el)^{-1.6364}]^{-1} \quad (18)$$

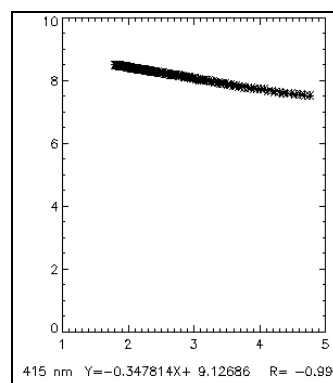
No cálculo da massa de ar, apenas foram usados valores no intervalo de 1.8 a 4.8 massas de ar, de modo a evitar efeitos de dispersão que afetassem o valor. Assim, na figura 11 está representado o gráfico de  $\ln(I_\lambda)$  em função de m, de onde resulta uma reta linear com declive  $-\tau_\lambda$  (espessura ótica total) e ordenada na origem  $\ln(I_{0\lambda})$  (logaritmo da irradiância espectral medida no TOA).



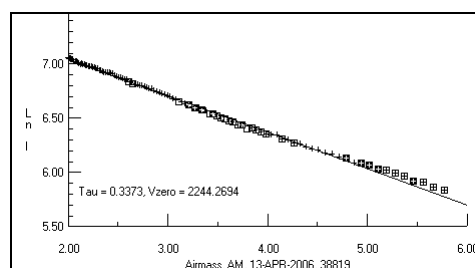
**Figura 11**-Método de Langley para  $\lambda=612\text{nm}$  (Período da manhã).Exemplo 26/10/2005.

O método de Langley quando realizado compreende dois períodos, o período da manhã e o período da tarde. Assim, para um dia e considerando que se verificam as condições necessárias para a sua execução, teremos um valor de espessura ótica total espectral e um valor de irradiância espectral no topo da atmosfera para o período da manhã e outro para o período da tarde. Pode ainda dar-se o caso de ocorrerem apenas de manhã ou apenas de tarde tais condições e como tal apenas teremos um valor de cada; no caso das condições mencionadas para a manhã ou para a tarde não se verificarem, então o dia será desprezado da análise de Langley.

Apesar do instrumento MFR-7 realizar a análise de Langley, foi realizada uma análise de Langley independente do instrumento, pois a análise de Langley realizada pelo instrumento pode excluir dias que possuam nuvens em algum período do dia. Na análise que realizámos basta excluirmos os pontos que correspondem ao período de nuvens e continuar a utilizar o dia para o estudo em causa. Na figura 13 representa-se a análise de Langley realizada pelo instrumento MFR-7 para o período da manhã ( $\ln(I_{0\lambda}) = 7.71$ ) e na figura 12 apresenta-se para o mesmo dia e período da manhã o resultado da análise de Langley que realizámos ( $\ln(I_{0\lambda}) = 9.12$ ). Além de todas as outras condições que garantem a execução da análise de Langley, de modo a garantir confiabilidade, apenas foram aceites os dias com coeficiente de correlação, R, acima de 0.9. Há ainda a indicar que em condições atmosféricas estáveis e ausência de nuvens, os dias escolhidos para realização da análise de Langley possuíam uma curva semelhante à curva do gráfico representado nas figuras 8 e 9. Assim, foram escolhidos todos os dias onde a curva apresentava estas características e foi realizada a análise de Langley.



**Figura 12** – Representação gráfica da análise de Langley realizada para o dia 13/04/2006 (período da manhã).



**Figura 13** – Representação gráfica da análise de Langley realizada pelo instrumento MFR-7 para o dia 13/04/2006 (período da manhã).



### ***4.3 Método para determinar o conteúdo colunar de ozono***

No presente estudo foi aplicado um método para inferir a espessura ótica dos aerossóis e o conteúdo colunar de ozono a partir de irradiâncias medidas à superfície, para um período de estudo que compreende os anos de 2005, 2006, 2007 e 2008. O instrumento MFR-7 descrito na (secção 4.1.1) faculta os valores de irradiância espectral em 6 canais espectrais (413, 497, 612, 672, 868, 937nm). Através destes valores de irradiância espectral é possível determinar a espessura ótica espectral dos aerossóis, e ainda a determinação da quantidade colunar de outros constituintes atmosféricos, tais como do ozono.

Na determinação da espessura ótica total recorreu-se à lei de Beer-Bouguer-Lambert (equação 15). A equação 19 resulta da lei de Beer-Bouguer-Lambert à qual se aplicaram logaritmos e é igual à que foi usada para realização do método de Langley (secção 4.2).

$$\ln(I_\lambda) = \ln(I_{0\lambda}) - (\tau_\lambda \cdot m) \quad (19)$$

Na equação 19,  $I_\lambda$  representa a irradiância direta espectral,  $I_{0\lambda}$  a irradiância espectral medida no topo da atmosfera (TOA),  $\tau_\lambda$  a espessura ótica total espectral,  $m$  representa a massa de ar atmosférica.

Após a obtenção do valor de espessura ótica espectral total  $\tau_\lambda$ , assumindo que é constante durante a observação em causa, há que calcular a espessura ótica espectral dos aerossóis,  $\tau_{\lambda\text{aerossol}}$ .

Na equação 20 considera-se que  $\tau_\lambda$  é o contributo de  $\tau_{\lambda\text{rayleigh}}$ ,  $\tau_{\lambda\text{aerossol}}$ ,  $\tau_{\lambda\text{O}_3}$  e  $\tau_{\lambda\text{NO}_2}$  ou seja as espessuras óticas espectrais de Rayleigh, dos aerossóis, do ozono e do dióxido de azoto, respetivamente. De seguida são explicados como foram obtidos os valores de cada uma das espessuras óticas indicadas.

$$\tau_\lambda = \tau_{\lambda\text{rayleigh}} + \tau_{\lambda\text{aerossol}} + \tau_{\lambda\text{O}_3} + \tau_{\lambda\text{NO}_2} \quad (20)$$

A espessura ótica de Rayleigh é calculada a partir da equação 21, é função do comprimento de onda,  $\lambda$  e da pressão atmosférica,  $p_0$ . A pressão atmosférica é medida em milibares (mb) e devido à sua reduzida variabilidade à superfície, é utilizado um valor para cada dia [2].

$$\tau_{\lambda\text{rayleigh}} = (0.008569 / ((\lambda/1000)^4)) \cdot (1 + (0.0113 / ((\lambda/1000)^2))) + (0.00013 / ((\lambda/1000)^4)) \cdot (p_0 / 1013.) \quad (21)$$

No cálculo da espessura ótica do dióxido de azoto (equação 22) foi utilizado o conteúdo de  $\text{NO}_2$ ,  $\eta_{\text{NO}_2}$  e os respetivos coeficientes de absorção  $a_{(\lambda)\text{NO}_2}$  para cada comprimento de onda (tabela 2). O coeficiente de absorção pode medir-se por centímetro de gás ( $\text{cm}^{-1}$ ) e o conteúdo do gás é habitualmente medido em atm-cm que pode ser imediatamente convertido em  $2.687 \times 10^{19}$  moléculas por  $\text{cm}^2$  na coluna vertical [1].

$$\tau_{\lambda\text{NO}_2} = \eta_{\text{NO}_2} \cdot a_{(\lambda)\text{NO}_2} \quad (22)$$

No cálculo da espessura ótica do ozono recorre-se ao coeficiente de absorção do ozono,  $a_{(\lambda)\text{O}_3}$ , ao seu conteúdo total  $\eta_{\text{O}_3}$  e ainda ao fator de massa de ar do ozono, AMF de ozono.

$$\tau_{\lambda\text{O}_3} = \eta_{\text{O}_3} \cdot a_{(\lambda)\text{O}_3} \cdot \text{AMF} \quad (23)$$

O valor do fator de massa de ar do ozono (AMF) é introduzido de forma a obter a coluna vertical de ozono, V (VCD). A coluna vertical de  $\text{O}_3$  ou de outro gás constituinte da atmosfera pode ser calculada a partir da integração da concentração desse gás em toda a extensão de atmosfera (equação 24), podendo ainda recorrer-se a limites de atmosfera variados para medir porções de atmosfera,  $z_1, z_2$  nomeadamente ozono Troposférico / Estratosférico (equação 25).

$$V = \int_0^{\infty} C(z) dz \quad (24)$$

$$V(z_1, z_2) = \int_{z_1}^{z_2} C(z) dz \quad (25)$$

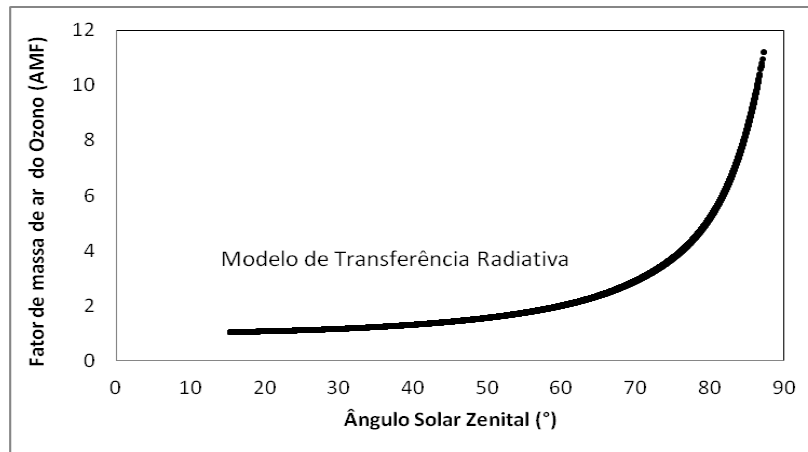
A coluna oblíqua de  $\text{O}_3$  (equação 26) pode ser obtida através da integração da concentração do gás em questão sobre o percurso que a luz percorre na atmosfera, logo não necessita ser vertical. Esta coluna depende do ângulo solar zenital, isto é, o comprimento do caminho percorrido pela luz que é usado na lei de Beer-Bouguer-Lambert é corrigido e alterado de acordo com o ângulo solar zenital (SZA), a absorção pelos gases da luz solar varia portanto de acordo com o período do dia.

$$S = \int_0^{\infty} C(s) ds \quad (26)$$

O AMF do ozono é um fator de proporcionalidade entre a coluna de densidade observada ou oblíqua, S (SCD) e a coluna vertical [8], como tal é calculado através da equação 27.

$$AMF = \frac{S}{V} \quad (27)$$

Os valores de AMF de ozono utilizados neste estudo foram obtidos através de um modelo de transferência radiativa (MTR), Libradtran [3], possuindo um valor para cada medição. Na figura 14 está representada a sua variação com o ângulo solar zenital.



**Figura 14** - Fatores de massa de ar de Ozono calculados com recurso a um modelo de transferência radiativa (Libradtran) [3].

**Tabela 2** - Valores de coeficientes de absorção  $a_{(\lambda)}$  por  $\lambda$  para o  $O_3$  e para o  $NO_2$ .

$\lambda$ (nm)	$a_{(\lambda)NO_2}$ ( $cm^{-1}$ )	$a_{(\lambda)O_3}$ ( $cm^{-1}$ )
413.8	$1.70 \times 10^{-2}$	$7.12 \times 10^{-7}$
496.0	$1.60 \times 10^{-3}$	$2.50 \times 10^{-5}$
612.3	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-4}$
672.1	$1.61 \times 10^{-4}$	$4.40 \times 10^{-5}$
868.3	$1.34 \times 10^{-5}$	$3.60 \times 10^{-6}$

Os valores de  $p_0$  e  $\eta_{O_3}$ , conteúdo total de ozono, funcionam como fatores de escala para cada dia, sendo que os valores de pressão são relativamente constantes de dia para dia e que os valores  $\eta_{O_3}$  são muito variáveis diária e sazonalmente [1]. Assim, é necessário indicar que os valores de  $p_0$  (mb) foram registados por um Nefelómetro [28] existente no Observatório de Física da Atmosfera do Centro de Geofísica de Évora (CGE) para cada dia e que os valores de  $\eta_{O_3}$  serão variados iterativamente entre as 200 UD e as 500 UD.

O valor de espessura ótica dos aerossóis será calculado através da equação 28, onde o conteúdo de ozono  $\eta_{O_3}$  variará iterativamente entre as 200 UD e as 500 UD.

$$\tau_{\lambda\text{aerossol}} = \tau_{\lambda} - \tau_{\lambda\text{rayleigh}} - \tau_{\lambda O_3} - \tau_{\lambda NO_2} \quad (28)$$

Assim para cada valor que  $\eta_{O_3}$  adquira existirá um valor de espessura ótica de ozono e consequentemente de espessura ótica dos aerossóis.

Os dados utilizados encontravam-se numa escala horária, ou seja, para cada conteúdo de ozono entre o intervalo indicado iremos ter um valor de espessura ótica dos aerossóis.

Na figura 15 está representado um gráfico de  $\log(\tau_a)$  em função de  $\log(\lambda)$ . Para cada medição obtém-se uma curva de onde resultam os valores de espessura ótica para cada conteúdo de ozono, num determinado comprimento de onda.

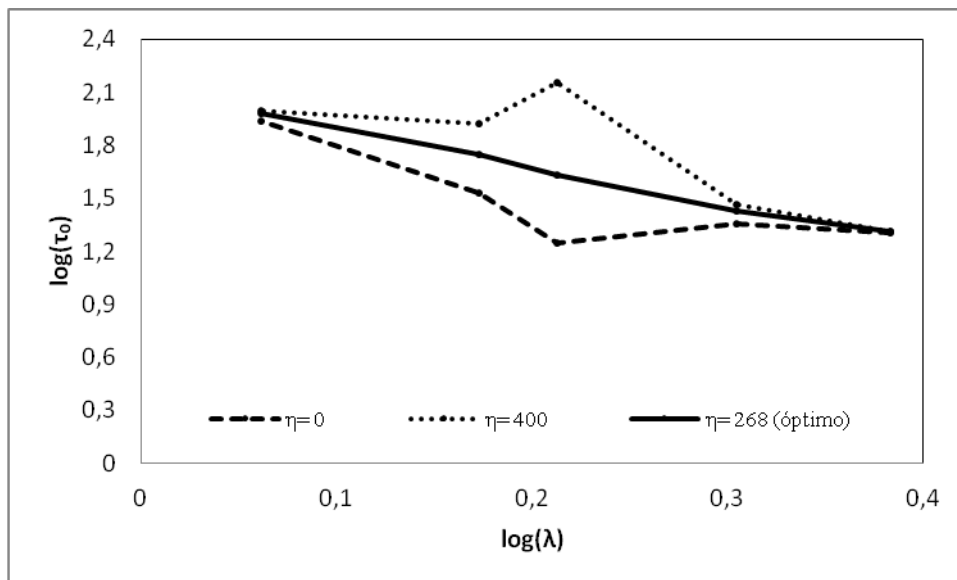
As curvas representadas na figura 15 são aproximadas por um polinómio de 2º grau (equação 29), onde  $a_0$ ,  $a_1$  e  $a_2$  são os coeficientes do polinómio. A aproximação é feita através de um polinómio de 2º grau devido à dependência diária da espessura ótica espectral com a distribuição de dimensões dos aerossóis [1]. No caso do raio das partículas ser infinito a aproximação poderia, no limite, ser linear. Assim, considerando que o raio das partículas não é infinito é introduzida alguma curvatura e como tal à distribuição linear é necessário adicionar um termo quadrático, aproximando a curva a um polinómio de 2º grau.

$$\log(\tau_a) = a_0 + a_1 \log(\lambda) + a_2 [\log(\lambda)]^2 \quad (29)$$

Depois de compreendido que tipo de curva a ajustar aos dados, era necessário utilizar um critério para escolher qual o valor ótimo de conteúdo de ozono para cada medição. A maximização da probabilidade de que as observações da variável  $y$  possuem a forma da variável  $y(x)$  é equivalente a minimizar a grandeza estatística  $X^2$  (equação 30). Analogamente, maximizando a probabilidade de que as observações da variável  $\log(\tau_a)$  possuem a forma da variável  $\log(\lambda)$  é equivalente a minimizar a grandeza estatística  $X^2$ , onde  $\sigma^2$  representa o desvio padrão.

$$X^2 = \sum [(\sigma^2)^{-1}] \cdot (y - y(x))^2 \quad (30)$$

Assim, para cada medição existe uma curva ótima, onde o conteúdo de ozono corresponde à curva onde  $X^2$  é mínimo. Desta forma, é obtido o conteúdo colunar de ozono para cada medição.

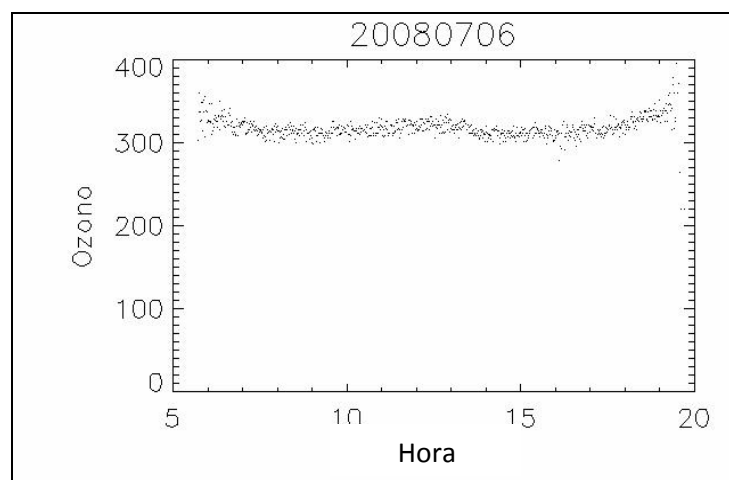


**Figura 15** – Representação gráfica da determinação do conteúdo total de ozono (UD), para valores de ozono ótimo, nulo e de 400 UD [1].

## 5. Apresentação e Discussão dos Resultados

O período de dados utilizado neste estudo compreendeu os anos de 2005 a 2008. Contudo, devido a falhas no instrumento MFR-7 a recolha de dados não se realizou de forma continuada durante todo o período dos quatro anos. O ano de 2005 possui dados de Outubro, Novembro e Dezembro, num total de 45 dias, o ano de 2006 possui dados desde Janeiro a Setembro no total de 199 dias, o ano de 2007 compreende os meses de Agosto a Dezembro, 116 dias e o ano de 2008 contém os meses de Janeiro a Julho, num total de 167 dias. Os resultados aqui expostos dizem respeito aos dias que foram escolhidos de acordo com a metodologia descrita. A sua seleção foi feita, como indicado na secção 4.2, com recurso a determinadas condições, nomeadamente condições atmosféricas estáveis, baixa concentração de aerossóis e ausência de nuvens como garantia de obter espessuras óticas constantes. As medições efetuadas descrevem a variação do  $O_3$  calculado para a cidade de Évora no período considerado. A localização do instrumento que realiza a medição é importante dado que os perfis de  $O_3$  variam espacial e temporalmente, com a latitude, altitude e condições atmosféricas [3].

Com o intuito de compreender a evolução diária da coluna de ozono construíram-se gráficos do conteúdo total de ozono. Na figura 16 apresenta-se o exemplo de um desses gráficos. Verifica-se que ao longo de um dia o conteúdo de  $O_3$  é aproximadamente constante nas condições descritas na secção da metodologia.



**Figura 16-** Representação gráfica do conteúdo total de Ozono (UD) calculado através do instrumento MFR-7 para o dia 6/7/2008.

De seguida apresentam-se os resultados do conteúdo total de Ozono na cidade de Évora obtidos através do MFR-7 e a consequente comparação dos mesmos com os valores medidos pelo instrumento OMI. Apresentam-se ainda os resultados obtidos com base no teste de correlação linear,  $r$ , com o objetivo de compreender se existia suficiente evidência estatística para provar que a correlação linear entre a amostra de dados obtidos pelo instrumento OMI e a amostra de dados de Ozono obtida pelo instrumento MFR-7 é significativa. O teste referido foi realizado para um nível de significância de 0.05,  $\alpha=0.05$ , e os valores críticos estão representados na tabela 3. Considerando o número de dados da amostra,  $n$ , se o coeficiente de correlação for superior ao valor do coeficiente de correlação crítico para este teste então existe uma correlação linear significativa entre as variáveis, caso contrário diz-se que não existe evidência suficiente para concluir a correlação linear entre as variáveis.

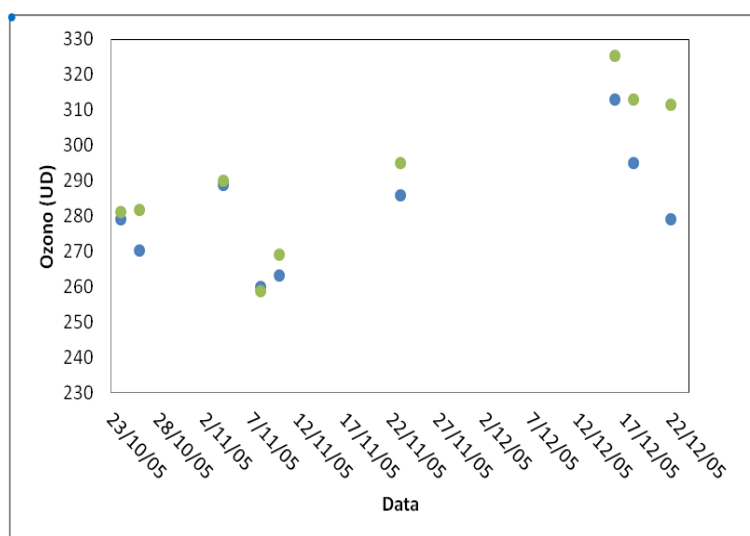
TABLE A-5		Critical Values of the Pearson Correlation Coefficient $r$	
$n$	$\alpha = .05$	$\alpha = .01$	
4	.950	.999	
5	.878	.959	
6	.811	.917	
7	.754	.875	
8	.707	.834	
9	.666	.798	
10	.632	.765	
11	.602	.735	
12	.576	.708	
13	.553	.684	
14	.532	.661	
15	.514	.641	
16	.497	.623	
17	.482	.606	
18	.468	.590	
19	.456	.575	
20	.444	.561	
25	.396	.505	
30	.361	.463	
35	.335	.430	
40	.312	.402	
45	.294	.378	
50	.279	.361	
60	.254	.330	
70	.236	.305	
80	.220	.286	
90	.207	.269	
100	.196	.256	

NOTE: To test  $H_0: \rho = 0$  against  $H_1: \rho \neq 0$ , reject  $H_0$  if the absolute value of  $r$  is greater than the critical value in the table.

**Tabela 3** – Coeficientes de Correlação Críticos utilizados no teste de correlação linear  $r$  [7].

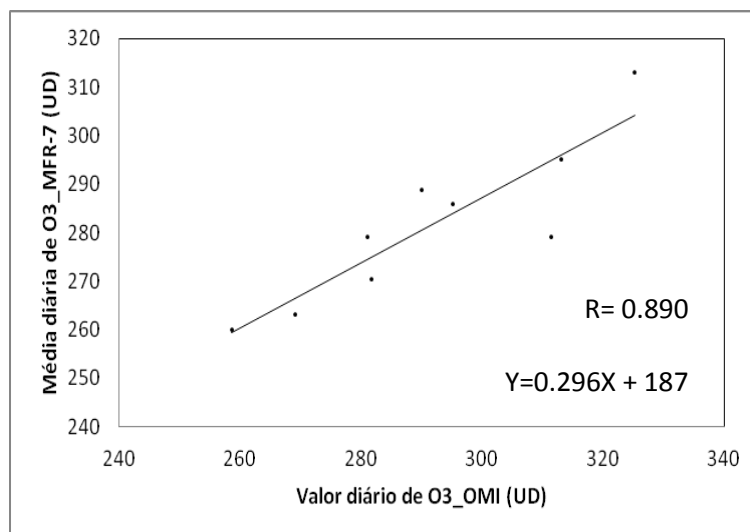
### 5.1 Resultados Anuais

No ano de 2005 apenas se obtiveram resultados de três meses desde o fim de Outubro a Dezembro, representados na figura 17. No mesmo gráfico está também representada a série temporal observada relativamente aos dados de satélite. Verificou-se que a tendência é para os valores de satélite serem superiores aos valores obtidos através do instrumento MFR-7, localizado à superfície. A distribuição dos valores de O<sub>3</sub> mostra um máximo no mês de Dezembro e um mínimo no mês de Novembro. Embora os valores de satélite digam respeito a valores de ozono medidos uma vez por dia e os valores de MFR-7 aqui apresentados digam respeito à média diária de ozono verifica-se que o máximo ocorre para o mesmo dia para ambos os instrumentos e que o mínimo também ocorre para o mesmo dia e para ambos os instrumentos. Salienta-se que o valor do máximo e do mínimo absoluto correspondem a dados de satélite e que a diferença entre os valores mínimos é inferior à diferença entre os valores máximos de cada instrumento. Verifica-se ainda, que apenas para o valor mínimo se tem que o valor de satélite é inferior ao valor médio diário dado pelo MFR-7, fato que poderá estar relacionado com a existência de valores de ozono superiores durante o dia e que poderão contribuir para um valor médio diário (obtido através do MFR-7) superior ao valor medido pelo satélite. A figura 18 representa a correlação entre os dados da figura 17. Apesar do número reduzido de observações,  $n$ , verifica-se elevada correlação entre os dados para o ano de 2005,  $R=0.89$ . Tendo por base o teste estatístico  $r$  pode dizer-se que existe uma correlação linear significativa entre as duas variáveis.



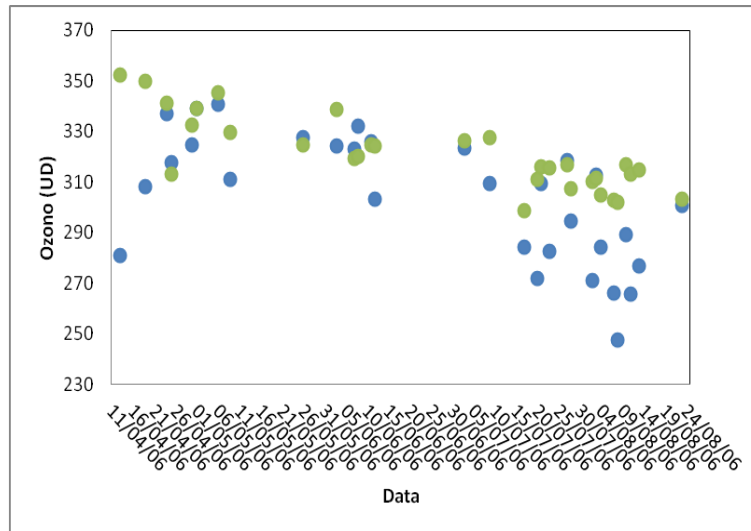


**Figura 17** – Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2005 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de O<sub>3</sub> uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de O<sub>3</sub>).

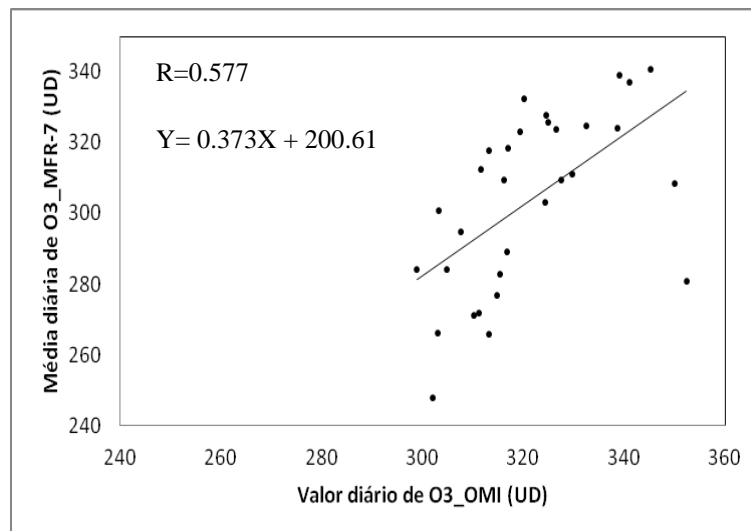


**Figura 18** – Gráfico representativo da correlação entre os valores de O<sub>3</sub> do MFR-7 (médias diárias) e os valores de O<sub>3</sub> medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2005.

A figura 19 compreende o período considerado para o ano de 2006, referente aos meses de Abril a Agosto. Tal como na figura 17, os dados representados a verde (dados de satélite) são geralmente superiores aos dados representados a azul (dados de superfície). Verifica-se para poucas observações a superioridade dos dados de superfície em relação aos de satélite. Há que indicar que o máximo e o mínimo referente a cada um dos instrumentos não ocorre para o mesmo dia, isto é, o valor máximo medido para o satélite ocorre em Abril enquanto o máximo valor de ozono calculado através do MFR-7 se verifica no mês de Maio; a situação para o valor mínimo é semelhante, ou seja o valor mínimo medido pelo OMI ocorre em Julho enquanto o valor mínimo calculado com o MFR-7 ocorre em Agosto. Há que referir que em termos de estação do ano o máximo e mínimo, respetivamente, são registados primeiro pelo OMI e depois pelo MFR-7. Na figura 20 realizou-se a correlação entre o ozono obtido através de ambos os instrumentos, tendo-se verificado um coeficiente de correlação moderado. De acordo com o teste *r* pode dizer que a correlação linear entre as duas variáveis é significativa.



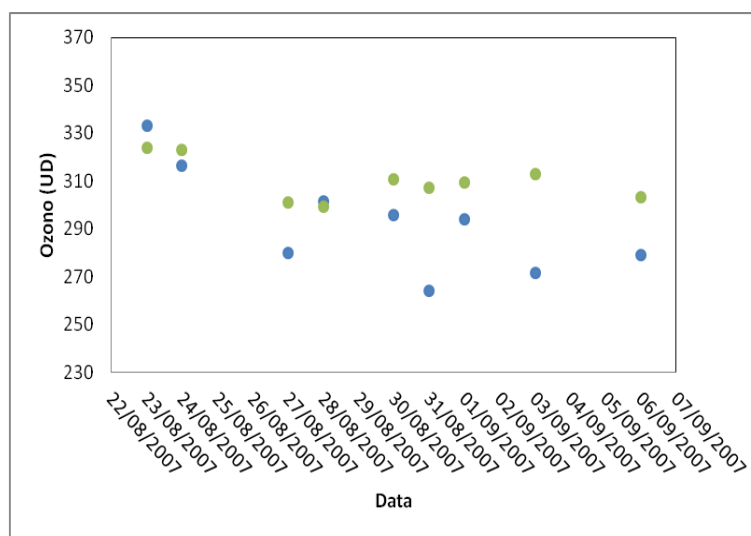
**Figura 19** - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2006 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de  $O_3$  uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de  $O_3$ ).



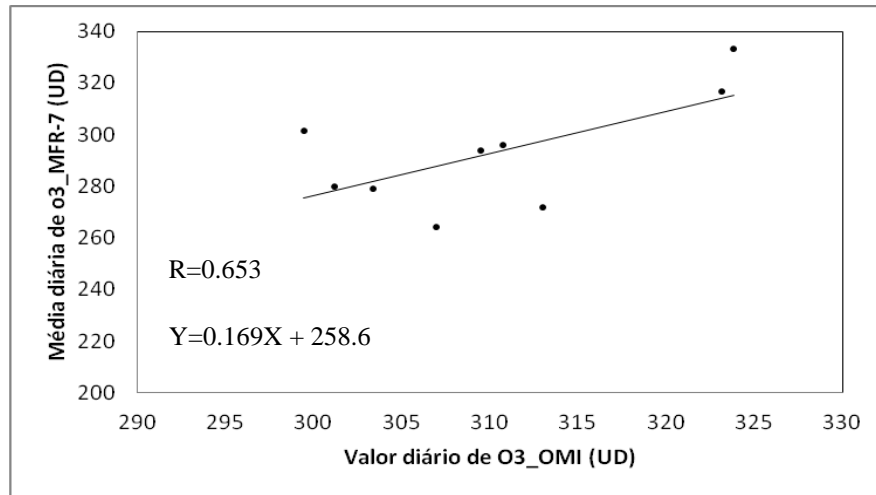
**Figura 20** – Gráfico representativo da correlação entre os valores de  $O_3$  do MFR-7 (médias diárias) e os valores de  $O_3$  medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2006.

A figura 21 diz respeito ao ano de 2007, onde de novo os dados a azul possuem quase sempre um valor inferior aos dados a verde, observando-se novamente que os dados de satélite possuem valor superior. No entanto esta diferença é visivelmente mais

acentuada a partir do final de Agosto. Apenas para duas observações o valor de satélite é inferior ao valor do MFR-7. O máximo absoluto corresponde ao instrumento MFR-7. Relativamente ao mínimo absoluto é também obtido através do MFR-7 e não coincide com o dia onde o OMI mede o seu valor mínimo de ozono. Realizou-se a correlação entre o conjunto de dados referidos (figura 22). Esta revelou-se um pouco superior à obtida para o período de 2006 contudo ainda abaixo da observada para o curto período de observações do ano de 2005,  $R=0.65$ . Testando o conjunto de dados utilizando o teste estatístico  $r$ , verifica-se que não há evidência estatística suficiente para concluir que existe correlação linear.

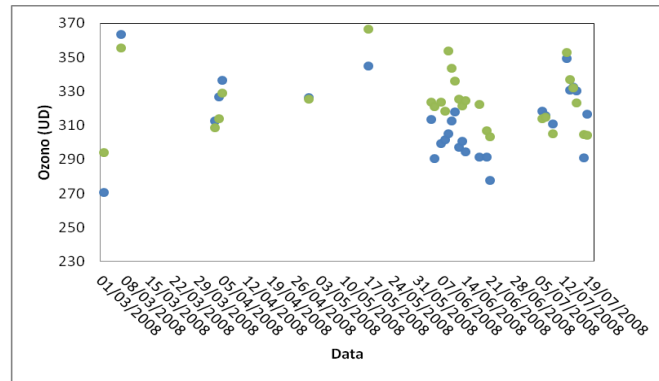


**Figura 21** - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2007 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de  $O_3$  uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de  $O_3$ ).

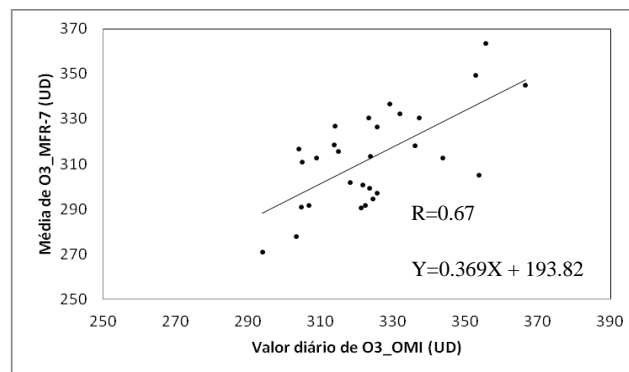


**Figura 22** – Gráfico representativo da correlação entre os valores de O<sub>3</sub> do MFR-7 (médias diárias) e os valores de O<sub>3</sub> medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2007.

O período de 2008, figura 23, é sensivelmente diferente quando comparado com os restantes. Os valores de Ozono medido pelo instrumento OMI (pontos a verde) evidenciam alguma superioridade em relação aos calculados a partir do instrumento MFR-7 nos meses de Maio e Junho, final de Primavera. A restante distribuição de valores de Ozono encontra-se sobreposta, ocorrendo casos em que o OMI é sensivelmente superior e outros casos em que é o MFR-7. O máximo absoluto ocorre para um valor de satélite e o mínimo absoluto ocorre para um valor de MFR-7. Neste caso apesar do máximo de ambos os instrumentos não ocorrer para o mesmo dia, o mínimo verifica-se para o mesmo dia. O coeficiente de correlação (figura 24) para este conjunto de dados é sensivelmente superior ao coeficiente de correlação do conjunto de dados referentes ao ano de 2007 contudo o número de observações é distinto e para este caso verificou-se a existência de correlação linear significativa entre ambas as séries de dados.



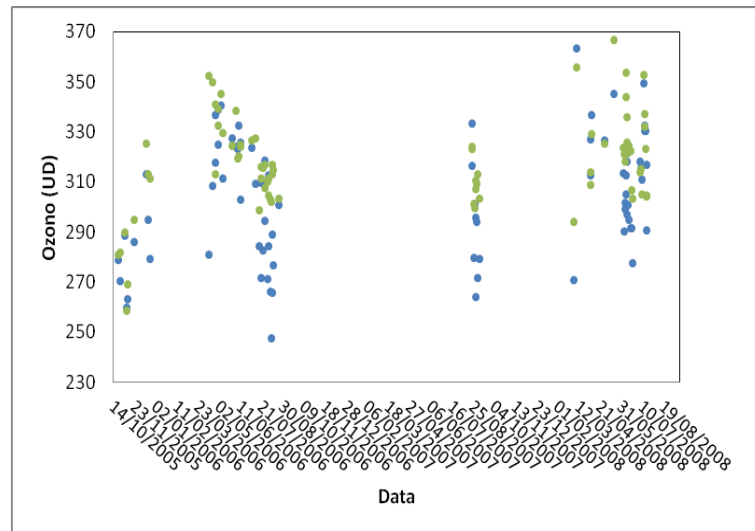
**Figura 23** - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD) no período de 2008 considerado. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de  $O_3$  uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de  $O_3$ ).



**Figura 24** – Gráfico representativo da correlação entre os valores de  $O_3$  do MFR-7 (médias diárias) e os valores de  $O_3$  medidos pelo OMI (valores medidos uma vez por dia) para o ano de 2008.

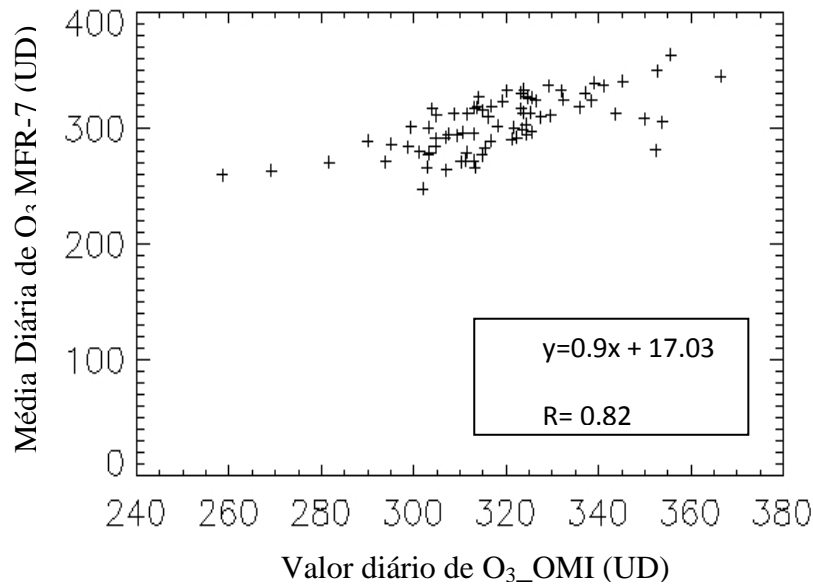
Considerando todo o período (figura 25) pode concluir-se que normalmente os valores de satélite são superiores aos restantes, havendo algumas exceções, a mais visível no ano de 2008. Verifica-se que o valor máximo de Ozono é dado pelo MFR-7 apenas para o ano de 2007. Nos restantes o máximo absoluto, valor mais alto da distribuição é dado pelo OMI. O mínimo absoluto, com exceção do ano de 2005 é sempre dado pelo MFR-7. A tendência de ambos os instrumentos possuírem máximo no mesmo dia verifica-se para os anos de 2005 e 2007 e também se verifica que relativamente aos anos de 2005 e 2008 ambos os instrumentos possuem o seu valor mínimo de ozono no mesmo dia. Mais, o máximo absoluto e o mínimo absoluto ocorrem para valores medidos pelo

instrumento OMI no ano de 2005 e para o ano de 2007 o máximo e o mínimo absoluto é obtido para valores calculados através do MFR-7. No ano de 2007 o coeficiente de correlação é dos mais baixos, sendo que o menor se verificou no ano de 2006. Relativamente à existência de correlação linear significativa, apenas para o ano de 2007 tal não se verificou.



**Figura 25** - Gráfico representativo do valor de Ozono (UD), no período completo. Pontos a verde: Valor de Ozono medido pelo OMI (o instrumento OMI mede o conteúdo colunar de  $O_3$  uma vez por dia). Pontos a azul: Valor de Ozono medido pelo MFR-7 (os pontos a azul representam médias diárias do conteúdo colunar de  $O_3$ ).

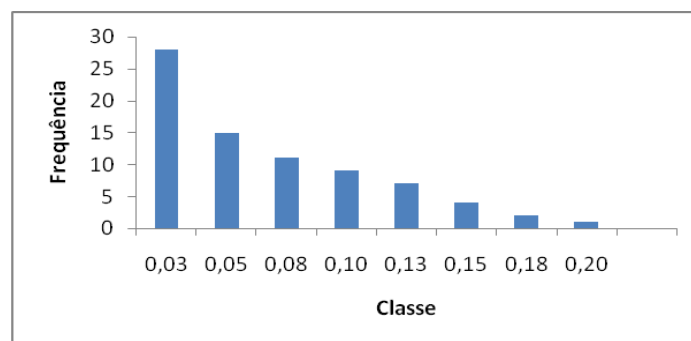
O gráfico da figura 26 representa a correlação realizada entre a série de  $O_3$  medido pelo instrumento OMI (eixo das abcissas) com a série de  $O_3$  determinado pelo MFR-7 (eixo das ordenadas). Na correlação utilizaram-se 78 pontos ( $n=78$ ) e obteve-se para o valor do coeficiente de correlação, aproximadamente 0.7. Através do teste estatístico  $r$  (explicado anteriormente), foi possível, para  $\alpha=0.05$ , concluir-se que existe uma significativa correlação entre as variáveis, no período considerado.



**Figura 26** – Representação gráfica da correlação entre o O<sub>3</sub> (OMI) e o O<sub>3</sub> (MFR-7) no período completo.

De modo a compreender o grau de erro das medições, para além da correlação representada na figura 26 foi feito um gráfico de barras da distribuição de dados com base no erro relativo, ER (equação 31). Na figura 27 está representado o erro relativo calculado entre a série a verde e a série representada a azul. Verificou-se que a maioria dos valores se encontra entre a classe 3% e a classe dos 5%.para a maioria dos valores, sendo que a frequência de erros superiores a 8% é bastante reduzida.

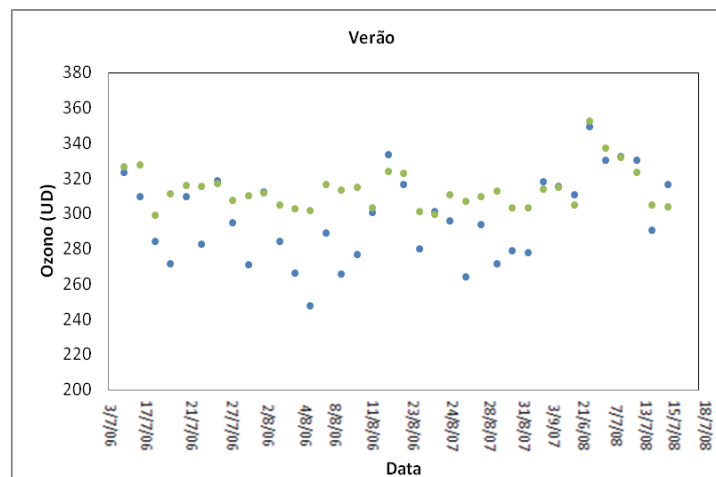
$$ER = (\text{Valor}_{\text{Satélite}} - \text{Valor}_{\text{MFR-7}}) \cdot (\text{Valor}_{\text{Satélite}})^{-1} \quad (31)$$



**Figura 27** – Gráfico representativo do histograma da distribuição do erro relativo à determinação do conteúdo de O<sub>3</sub>.

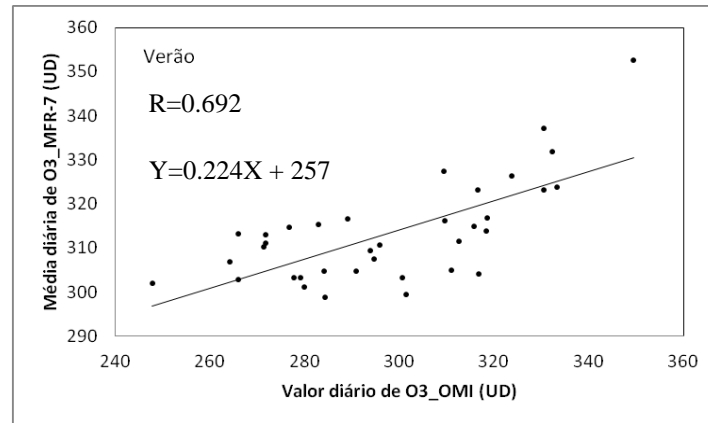
## 5.2 Resultados Sazonais

O período do Verão compreende os meses de Junho, Julho e Agosto. No gráfico da figura 28 está representado para o período referido o valor de ozono médio diário em UD (eixo das ordenadas). Verifica-se para o período do Verão que o máximo absoluto diz respeito ao valor dado pelo instrumento OMI e que o mínimo absoluto diz respeito ao valor de ozono dado pelo instrumento MFR-7. O valor máximo de ozono dado pelo instrumento MFR-7 e dado pelo instrumento OMI ocorre para o mesmo dia, enquanto o valor mínimo de ozono ocorre em dias diferentes para cada um dos instrumentos. Relativamente ao coeficiente de correlação entre ambas as séries (figura 29) verifica-se para uma significância de 0.05, a existência de uma correlação linear significativa entre ambas as variáveis.



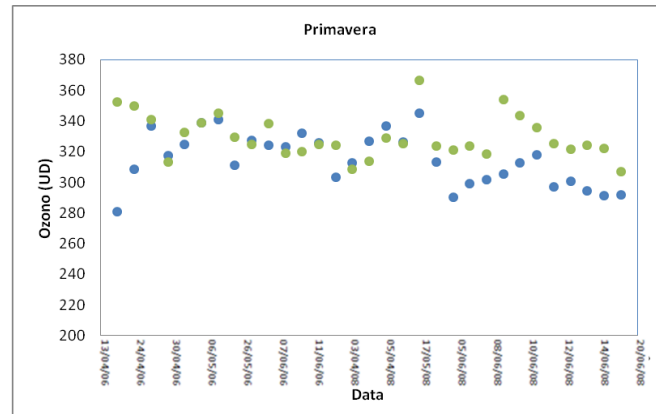
**Figura 28** – Representação gráfica do valor de Ozono diário (UD). Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI uma vez por dia. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7 (média diária).



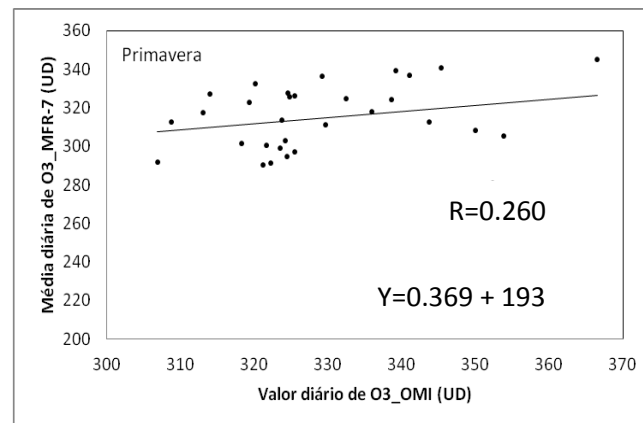


**Figura 29** - Gráfico de correlação entre o ozono calculado através do MFR-7 e o ozono medido pelo OMI (UD). Estação do Verão.

No gráfico da figura 30 está representado o período da Primavera que compreende os meses de Março, Abril e Maio. Neste período há a salientar que os valores de satélite (pontos a verde) se encontram mais próximos dos valores representados a azul, ocorrendo períodos em que adquirem o mesmo valor e até inferior. No período da Primavera o máximo absoluto corresponde ao valor medido pelo satélite enquanto o mínimo absoluto corresponde ao valor medido pelo MFR-7. Neste período o valor máximo observado para ambos os instrumentos ocorrem para o mesmo dia. O coeficiente de correlação para este conjunto de dados é reduzido e como tal fomos testar quanto à significância da correlação linear. O teste estatístico  $r$  revelou que para um nível de significância de 0.05 e para o tamanho da amostra não há suficiente evidência estatística para se concluir a existência de correlação linear significativa entre as variáveis neste período.



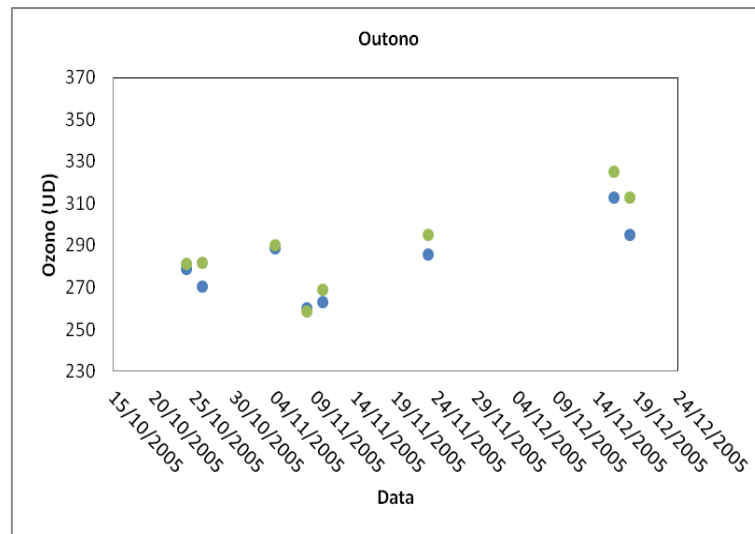
**Figura 30** - Valor de Ozono diário (UD) no período de Primavera considerado. Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7.



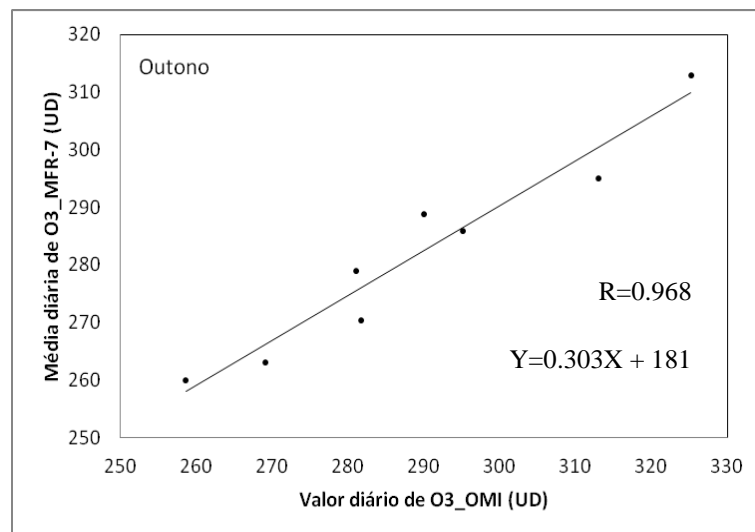
**Figura 31** – Gráfico de correlação entre o  $O_3$  calculado através do MFR-7 e o  $O_3$  medido pelo OMI em UD. Estação da Primavera.

Para o período do Outono (Setembro, Outubro e Novembro) (figura 32) e do Inverno (Dezembro, Janeiro e Fevereiro) (figura 34), o número de dias de observação é reduzido, contudo a observação indica que se mantém uma superioridade dos valores de satélite em relação aos valores medidos pelo instrumento localizado à superfície. No período do Outono verifica-se que quer o máximo quer o mínimo absoluto foram obtidos pelo instrumento OMI e também que os mínimos e máximos de cada instrumento se verificam para um mesmo dia, respetivamente. No período do Inverno verifica-se que o máximo absoluto corresponde ao valor de satélite e que o mínimo absoluto corresponde ao instrumento MFR-7, havendo correspondência entre ambos os máximos e mínimos no mesmo dia. O teste quanto à significância da correlação linear para um nível de significância de 0.05 revelou que para ambas as estações existe

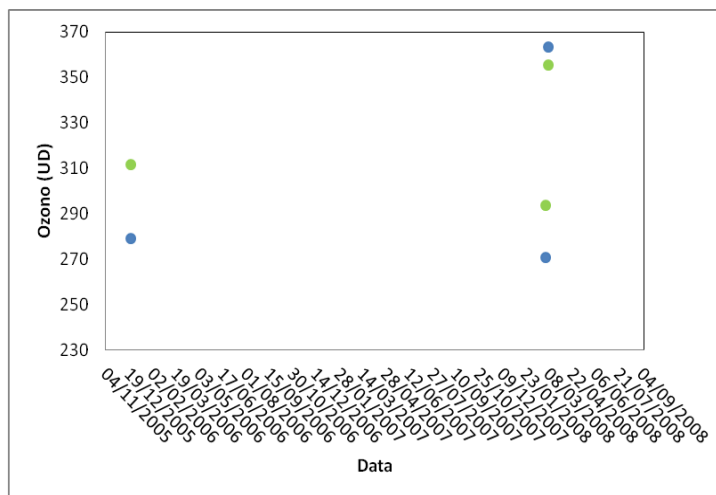
suficiente evidência estatística para concluir uma significativa correlação linear entre as variáveis (figuras 33 e 35).



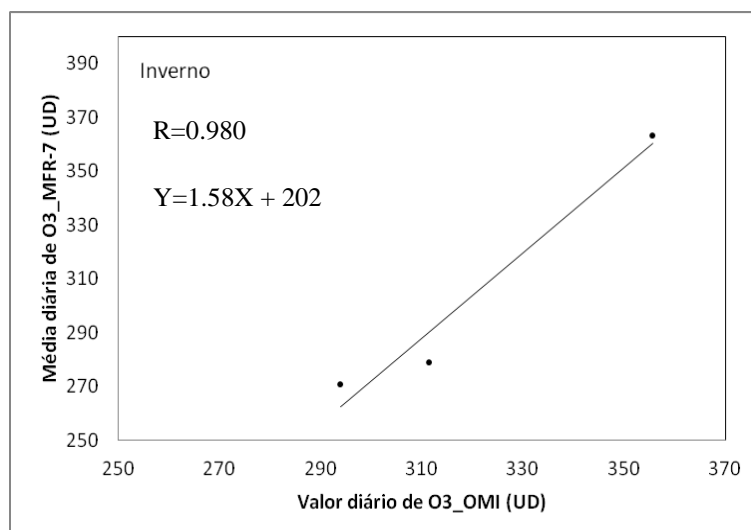
**Figura 32** - Valor de Ozono diário (UD) no período de Outono considerado. Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7.



**Figura 33** - Gráfico de correlação entre o O<sub>3</sub> calculado através do MFR-7 e o O<sub>3</sub> medido pelo OMI em UD. Estação do Outono.



**Figura 34** - Valor de Ozono diário (UD) no período de Inverno considerado. Pontos a verde representam: Ozono medido pelo OMI. Pontos a azul: Ozono calculado através do MFR-7.



**Figura 35** - Gráfico de correlação entre o O<sub>3</sub> calculado através do MFR-7 e o O<sub>3</sub> medido pelo OMI em UD. Estação do Inverno.

Nas tabelas 4 e 5 apresenta-se um resumo dos dados utilizados e dos resultados obtidos. Através da análise das tabelas verificou-se que o máximo absoluto foi de 366 UD, registado pelo instrumento OMI na estação da Primavera. O mínimo absoluto foi de 247 UD obtido na estação do Inverno e calculado através do MFR-7. Relativamente ao mínimo valor de O<sub>3</sub> registado pelo instrumento OMI foi de 258 UD na estação do Outono, ainda assim superior ao mínimo obtido pelo MFR-7. O valor diário mais elevado foi de 324 UD registada pelo OMI no ano de 2008. Realizou-se ainda uma

comparação sazonal, tabela 5, onde se observa que a estação do ano com uma média superior é mais uma vez a Primavera, contrariamente ao verificado para a estação do Outono/Inverno onde se verificaram os menores valores.

Os resultados acima descritos são concordantes com o esperado para o Hemisfério Norte e para a latitude a que o instrumento de medição se encontra. Na comparação entre os valores de Ozono medidos pelo instrumento OMI e os valores obtidos pelo instrumento MFR-7 verifica-se que os primeiros são na maioria das observações, superiores aos segundos. Relativamente à variação da quantidade colunar de ozono, pensa-se que esta se deverá ao seu carácter sazonal, explicado por influências dinâmicas, possivelmente associadas ao transporte meridional de ozono das baixas para as altas latitudes, Circulação de Brewer-Dobson.

**Tabela 4** - Resumo dos dados utilizados e resultados obtidos no período considerado.

	2005		2006		2007		2008	
	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI
Número de pontos	9		31		9		29	
Desvio Padrão	15.57	20.54	24.55	14.22	20.84	8.28	21.13	17.26
Valor máximo	313	325	340	352	333	324	363	367
Valor mínimo	260	259	248	299	264	299	271	294
Valor médio	282	293	303	321	293	310	313	324

**Tabela 5** - Resumo dos dados utilizados e resultados sazonais obtidos.

	Primavera		Verão		Outono		Inverno	
	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI	O <sub>3</sub> _MFR-7	O <sub>3</sub> _OMI
Número de pontos	31		36		8		3	
Desvio padrão	16.79	13.75	23.85	11.42	16.49	20.49	41.81	25.94
Valor máximo	345	367	349	353	313	325	363	356
Valor mínimo	281	307	248	299	260	259	271	294
Valor médio	315	330	298	313	282	291	304	320

## ***6. Considerações finais***

Este estudo tinha como objetivo a determinação do conteúdo colunar de ozono a partir de irradiâncias espectrais medidas à superfície, pelo radiómetro espectral MFR-7 e consequente comparação com medidas de satélite, instrumento OMI, no período de 2005 a 2008 em Évora.

Relativamente aos resultados obtidos na determinação da quantidade colunar de ozono através do instrumento localizado à superfície, MFR-7, e os obtidos pelo satélite, instrumento OMI, pode concluir-se que para 73% dos dias considerados (57 de 78 dias) os valores de satélite são superiores aos valores calculados através das irradiâncias medidas à superfície pelo MFR-7. Determinou-se a distribuição do erro relativo entre os valores de ozono dados pelo satélite e os valores de ozono obtidos através do MFR-7 e calculou-se o coeficiente de correlação entre as séries. Obteve-se uma correlação moderada/alta entre a série referente aos dados de satélite e aos dados de superfície,  $R \sim 0.8$ . Verificou-se que a percentagem de erro se encontra dentro da classe dos 3% e dos 8%, para a maioria dos valores, sendo que a frequência de erros superiores a 8% é bastante reduzida.

Realizou-se uma análise sazonal e uma análise anual de modo a compreender a variação do conteúdo colunar de ozono numa escala temporal anual e sazonal. Em conclusão verificou-se que em ambas as análises (anual e sazonal) o valor mais elevado se registou no período da Primavera e o valor menor se registou na estação do Verão. Mais, pode dizer-se que os valores de satélite são em quase todo o período, superiores aos calculados com recurso ao instrumento localizado à superfície.

Concluiu-se que em média os valores mais elevados de ozono se obtiveram no ano de 2008 e os mais baixos no ano de 2005.

A amostra foi testada quanto à significância da sua correlação linear através do teste estatístico  $r$ . O teste foi realizado para o período completo, por ano e por estação. Concluiu-se que para uma significância de 0.05 para as amostras referentes ao ano de 2007 e à estação da Primavera não existe suficiente evidência estatística para dizer que há uma correlação linear significativa. Para as restantes amostras concluiu-se que existia suficiente evidência estatística para dizer que a correlação linear entre as variáveis é significativa.

Concluiu-se que os resultados obtidos são concordantes com o esperado para a localização onde foram efetuadas as medições.

***Referências Bibliográficas***

- [1] King, M. D. e Byrne, D. M., 1976: A Method for Inferring total ozone content from spectral variation of total optical depth obtained from a radiometer, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 13, 2242-2250.
- [2] Alexandrov, M. D., Lacis, A. A., Carlson, B. E., Cairns, B., 2002: Remote Sensing of Atmospheric Aerosols and Trace Gases by Means of Multifilter Rotating Shadowband Radiometer. Part I: Retrieval Algorithm, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59, 524-543.
- [3] Antón, M., López, M., Costa, M. J., Serrano, A., Bortoli, D., Bañón, M., Vilaplana, J. M., Silva, A. M., 2009: Influence of the ozone profile above Madrid (Spain) on Brewer estimation of ozone air mass factor, *Ann. Geophys.*, 27, 3179-3183.
- [4] Lenoble, J., 1993: *Atmospheric Radiative Transfer*. A. Deepak Publishing, USA.
- [5] Miranda. P. M. A., 2001: *Meteorologia e Ambiente*. Lisboa: Universidade Aberta.
- [6] Seinfeld, J., Pandis, S., 1998: *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [7] Triola, M. F., 2001: *Elementary Statistics*. Addison Wesley.
- [8] Platt, U., Stutz, J., 2008: *Differential Optical Absorption Spectroscopy*, Springer.
- [9] Moran, J. M., Morgan, M. D., Pauley, P. M., 1997: *Meteorology The Atmosphere and the science of Weather*, Prentice Hall.
- [10] Dieminger, W., Hartmann, G. K., Leitinger, R., 1996: *The Upper Atmosphere Data Analysis and Interpretation*, Springer.
- [11] Kidder, S. Q., Haar, T. H. V., 1995: *An Introduction to Satellite Meteorology*, Academic Press.
- [12] Peixoto, J. P., Oort, A. H., 1991: *Physics of Climate*, Springer.
- [13] Kyle, T. G., 1991: *Atmospheric Transmission Emission & Scattering*, Pergamon Press.



[14] Manuais de instruções do radiómetro espectral Shadowband

a) MFR-7 “Rotating Radiometer”, Instalation and user guide version 2.0.

b) Yesdas Instalation and user guide version 2.2

c) Yesdas manager Data acquisition software, installation and user guide version 2.5

[15] Kasten, F., Young, A. T., 1989: “Revised optical air mass tables and approximation formula”

[16] Hartmann, D. L., 1994: Global Physical Climatology, Academic Press.

[17] Manual de IDL version 5.1, 1998: Building IDL Applications, Vision Software.

[18] Antón, M., Bortoli, D., Costa, M. J., Kulkarni, P. S., Domingues, A. F., Barriopedro, D., Serrano, A., Silva, A. M., 2011: Temporal and Spatial variabilities of total ozone column over Portugal, Remote Sensing of Environment, 115, 855-863.

[19] Muller, R., 2009: A brief history of stratospheric ozone research, Meteorologische Zeitschrift, 18, 003-024.

[20] Bojkov, R. D., Fioletov, V. E., 1995: Estimating the global ozone characteristics during the last 30 years, Journal of Geophysical Research, 100, 16,537-15,551.

[21] Wilson, S. R., Solomon, K. R., Tang, X., 2006: Chapter 6. Changes in the tropospheric composition and air quality due to stratospheric ozone depletion and climate change, The environmental Effects Assessment Panel Report, 165-183.

[22] [http://www.geocities.ws/atmosfera\\_ionosfera/AthmospherePhisics\\_PY5AAL\\_Angeloleithold.jpg](http://www.geocities.ws/atmosfera_ionosfera/AthmospherePhisics_PY5AAL_Angeloleithold.jpg)

[23] [http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/history\\_SH.html](http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/history_SH.html)

[24] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_eletromagn%C3%A9tico](http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagn%C3%A9tico)

[25] <http://www.scienceinschool.org/print/300>

[26] [http://www.cge.uevora.pt/index.php?option=com\\_content&task=view&id=93&Itemid=102&lang=pt](http://www.cge.uevora.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=93&Itemid=102&lang=pt)

[27] Levelt, P. F., Dobber, M. R., Malkki, A., Visser, H., Vries, J., Stammes, P., Lundell, J., Saari, H., 2006: The Ozone Monitoring Instrument, *Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44, 1093-1101.

[28] Wagner, F., Bortoli, D., Pereira, S., Costa, M. J., Silva, A. M., Weinzierl, B., Esselborn, M., Petzold, A., Rasp, K., Heinhold, B., Tegen, I., 2009: Properties of dust aerosol particles transported to Portugal from the Sahara desert, *International Meteorological Institute of Stockholm*, 61B, 297-306.

[29] Domingues, A. F., Bortoli, D., Antón, M., Silva, A. M., 2009: Ozone, nitrogen dioxide and BrO total columns over Évora-Portugal during 2007-2008, *Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere XIV*, edited by Richard H. Picard, Klaus Schäfer, Adolfo Comeron, Evgueni I. Kassianov, Christopher J. Mertens, *Proceedings of SPIE Vol. 7475 (SPIE, Bellingham, WA 2009) 74751L*

[30] Instituto de Meteorologia, 2011

[31] IPCC, 2007

[32] Fishman, J., Balok, A. E., Vukovich, F. M., 2002: Observing tropospheric trace gases from space: recent advances and future capabilities, *Advances in Space Research*, Volume 29, Issue 11, 1625-1630

[33] Farman, J. C., 1985: Ozone photochemistry in the Antarctic stratosphere in Summer, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 111, 470, 1013 – 1025.

[34] Antón, M., Cancillo, M. L., Serrano, A., García, J. A., Acero, F. J., 2008: Analysis of a low ozone episode over Extremadura (Spain) in January 2006 and its influence on UV radiation, *Advances in Science and Research*, 2, 17-20.

[35] Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parish, D. D., Williams, E. J., Fahey, D. W., Hubler, G., Murphy, P. C., 1987: Ozone Production in the Rural Tropospheric and the Implications for the Regional and Global Ozone Distributions, *Journal of Geophysical Research*, 92, 4, 4191- 4207.

[36] Newell, R. E., 1963: Transfer through the tropopause and within the stratosphere, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 89, 167-204.

[37] Dopplick, Thomas G., 1979: Radiative Heating of the global atmosphere, *Corrigendum: Journal of Atmospheric Sciences*, 36, 1812-1817.