



Universidade do Porto
FEUP Faculdade de
Engenharia



COMISSÃO DE COORDENAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO REGIONAL DO NORTE

Relatório de Estágio

Concentração Superficial de Ozono em Portugal: Evolução desde o Século XIX

Sofia Isabel Vieira de Sousa

Abril 2004

66(047.3)
LEQ 2003/SOUs



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação



Universidade do Porto
FEUP Faculdade de
Engenharia



COMISSÃO DE COORDENAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO REGIONAL DO NORTE

Relatório de Estágio

Concentração Superficial de Ozono em Portugal: Evolução desde o Século XIX

Sofia Isabel Vieira de Sousa

Abril 2004

66(247.3)/668 2003/2005

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	91295
CDU	628.5 (247.3)
Data	20/08/2007

Índice

Índice.....	1
Sumário	2
Agradecimentos.....	3
Introdução	4
• Enquadramento Institucional do Trabalho Desenvolvido	4
• Qualidade do Ar	5
• Ozono Troposférico e sua Evolução	9
Metodologia.....	15
Resultados e Discussão	15
• Correlações com a Humidade e a Temperatura	15
Conclusões	15
Bibliografia.....	15

Sumário

A preocupação com as concentrações de ozono troposférico tem vindo a aumentar, uma vez que, actualmente se sabe que as suas concentrações elevadas têm efeitos nocivos para a saúde humana, bem como, para o clima, vegetação e materiais.

A comparação das concentrações de ozono troposférico, na cidade do Porto, entre o século XIX, 1861-1897, e o século XX, 1995-2001, levou a resultados, já esperados, de um aumento catastrófico das mesmas, devido aos factores antropogénicos.

O estudo efectuado permite constatar que se o meio ambiente não for uma preocupação de cada indivíduo, as consequências da sua degradação podem ser irreversíveis.

Agradecimentos

Os meus agradecimentos recaem essencialmente sobre:

Dra. Maria do Rosário Norton, orientadora por parte da CCDR-N, pela oportunidade de realização deste estágio;

Dra. Conceição Alvim Ferraz e Dra. Maria do Carmo Pereira, orientadoras pela FEUP, por todo o tempo dedicado e ajuda prestada;

Dr. Fernando Martins, pela ajuda prestada no tratamento estatístico efectuado;

Dr. Manuel de Barros do Instituto de Meteorologia pela cedência dos dados de temperatura e humidade.

Agradeço ainda a todas as pessoas da CCDR-N e da FEUP que directa ou indirectamente ajudaram à realização deste estágio.

Introdução

• Enquadramento Institucional do Trabalho Desenvolvido

Em cumprimento da Lei n.º 16 - A/2002, de 31 de Maio, foram extintas as Direcções Regionais do Ambiente e Ordenamento do Território (DRAOT) e as Comissões de Coordenação Regional (CCR) e criadas as Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR).

Até à entrada em vigor dos diplomas que definem a estrutura de serviços das CCDR e os quadros de pessoal, as estruturas orgânicas mantêm-se as mesmas.

As CCDR são serviços desconcentrados do Ministério das Cidades, do Ordenamento do Território e do Ambiente, dotados de autonomia administrativa, que, no âmbito das respectivas áreas geográficas de actuação, visam assegurar a execução da política e objectivos do Ministério das Cidades, do Ordenamento do Território e do Ambiente, em coordenação com os serviços centrais do Ministério.

As CCDR têm um papel decisivo na execução da nova política do ambiente e do ordenamento do território, visando, nas respectivas áreas geográficas, assegurar a qualificação do ambiente, e adequada organização e utilização do território e a conservação da natureza, tarefas estas cujo desempenho constitui uma condição do exercício efectivo do direito fundamental ao ambiente e à qualidade de vida.

O estágio que este relatório reporta foi efectuado na CCDR-N em colaboração com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, FEUP, no âmbito do Programa de Estágios no Ensino Superior do PRODEP III – Programa Operacional de Desenvolvimento Educativo para Portugal.

• Qualidade do Ar

A qualidade do ar é objecto de um vasto trabalho a nível do Ministério das Cidades e Ordenamento do Território e Ambiente no quadro da Direcção – Geral do Ambiente, em coordenação com as CCDR.

A qualidade do ar, expressão usada normalmente para traduzir o grau de poluição no ar que respiramos, é avaliada por medição da poluição causada por substâncias químicas, lançadas directamente para a atmosfera ou resultantes de reacções químicas ocorridas entre os poluentes, e que alteram o que seria a constituição natural da atmosfera. Estas substâncias poluentes podem ter maior ou menor impacte na qualidade do ar, consoante a sua composição química, concentração na massa de ar em causa e condições meteorológicas.

Um dos instrumentos de uma política de gestão da qualidade do ar adequada à protecção da saúde humana e do ambiente é a utilização de meios técnicos com vista à obtenção de um conhecimento do nível de poluição do ar ambiente. Deste modo, através das estações de monitoriozação da qualidade do ar e dos resultados por elas fornecidos, é possível obter as concentrações de poluentes, avaliar as suas consequências e definir estratégias de redução e controlo das emissões nas zonas mais afectadas. Assim, a CCDR-N tem como principais funções a medição da concentração de poluentes atmosféricos, informação sobre qualidade do ar, verificar o cumprimento da legislação nacional e comunitária, observação da evolução da qualidade do ar e a definição de acções para a melhoria da qualidade do ar.

Os poluentes sujeitos a medições na região norte são o dióxido de enxofre (SO_2), os óxidos de azoto (NO_x), o monóxido de carbono (CO), as partículas (PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$), os compostos orgânicos voláteis, COV (benzeno, tolueno e xileno, BTX) e o ozono (O_3), sendo este último o alvo do trabalho desenvolvido.

A Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte tem vindo a melhorar qualitativa e quantitativamente. Deste modo, têm vindo a ser instaladas mais estações de medição dos

principais poluentes atmosféricos, bem como de parâmetros meteorológicos cuja medição não era ainda efectuada.

A Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte é actualmente constituída pelas Redes de Medida da Qualidade o Ar da Área Metropolitana do Porto (AMP) – ou Porto Litoral - do Vale do Sousa (VS), do Vale do Ave (VA), de Braga, da Zona Norte Interior (ZNI) e da Zona Norte Litoral (ZNL), correspondentes às quatro aglomerações e duas zonas existentes na área de jurisdição da CCDR-N.

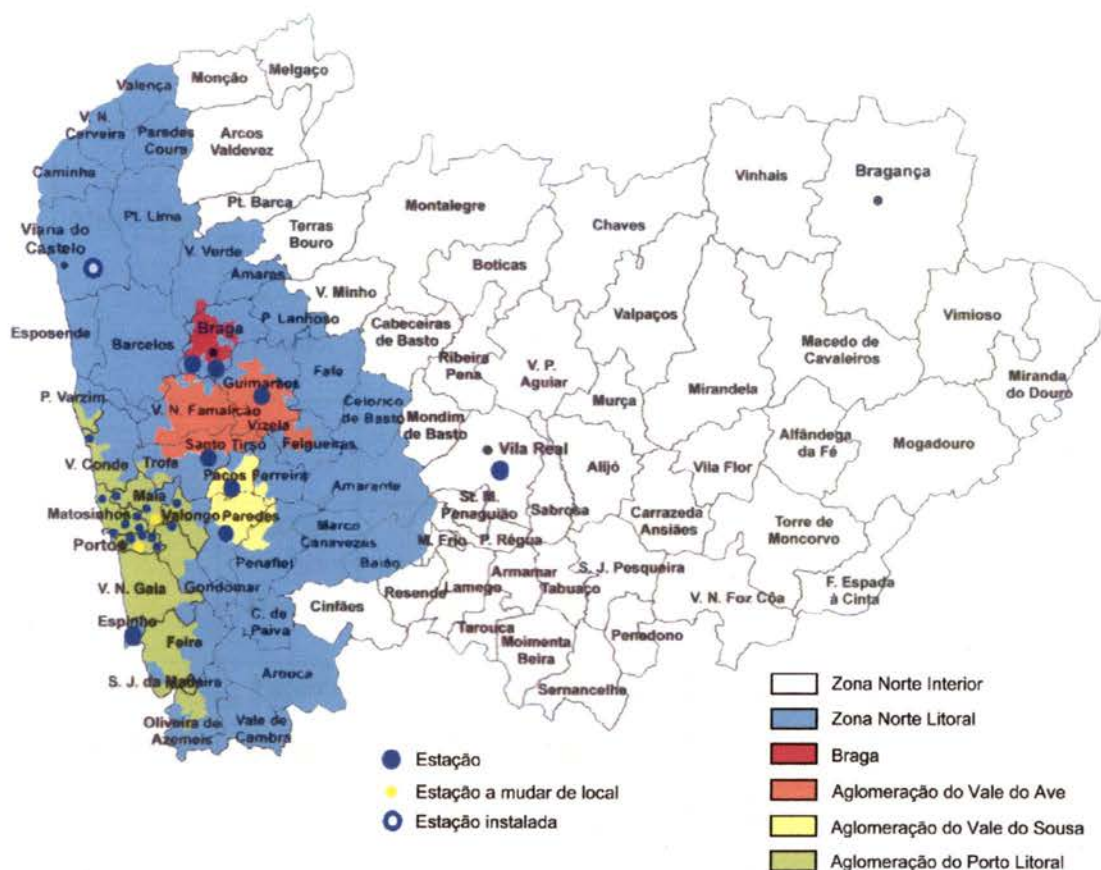


Figura 1. Área de jurisdição da CCDDR-N.

A Tabela 1 apresenta quais as estações em funcionamento da Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte, bem como a sua localização, o tipo de estação, os poluentes e os parâmetros meteorológicos medidos.

Tabela 1. Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte.

Estação	Localização	Tipo de Estação	Poluentes								Parâmetros Meteorológicos					
			BTX	CO	NO	NO ₂	SO ₂	O ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	Vel	Dir	Hr	Rad	Temp	Pp
Rua Formosa	Porto	Tráfego	Desactivada em Fevereiro de 2003													
Rua dos Bragas		Tráfego	👍	👍	👍	👍	👍									
Paranhos*		Tráfego	Desactivada em Dezembro de 2000													
Boavista		Tráfego	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍							
Antas		Tráfego	👍	👍	👍			👍	👍							
Custóias	Matosinhos	Fundo/Ind	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍		👍	👍				
Perafita		Fundo	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍							
Matosinhos		Tráfego	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍							
S ^a da Hora		Tráfego	👍	👍	👍	👍			👍							
Leça do Balio		Fundo	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍		👍	👍	👍	👍	👍	👍
V. N. Telha	Maia	Fundo	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍							
Vermoin		Tráfego	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍				
Águas Santas		Tráfego	👍	👍	👍	👍	👍									
Ermesinde	Valongo	Fundo		👍	👍	👍	👍	👍	👍							
Baguim	Gondomar	Tráfego	👍	👍	👍			👍								
Espinho	Espinho	Tráfego	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍		👍	👍	👍	👍	👍	👍
St. Tirso	St. Tirso	Fundo	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍							
Azurara	Vila do Conde	Tráfego	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍							
Circular Sul –Braga	Braga	Tráfego	👍	👍	👍	👍			👍							
Horto – Braga		Fundo	👍		👍	👍	👍	👍	👍		👍	👍	👍	👍	👍	👍

*Esta estação vai mudar de localização para cumprir os critérios do D.L. 111/2002

Tabela 1 (cont.). Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte.

Estação	Localização	Tipo de Estação	Poluentes								Parâmetros Meteorológicos					
			BTX	CO	NO	NO ₂	SO ₂	O ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	Vel	Dir	Hr	Rad	Temp	Pp
Paredes – Centro	Paredes	Tráfego	👍	👍	👍	👍				👍						
Centro de Laticíneos	Paços de Ferreira	Fundo	👍			👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍
Calendário	V.N. Famalicão	Fundo	👍			👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍
Guimarães – Centro	Guimarães	Tráfego	👍	👍	👍	👍				👍						
Sra do Minho	Viana do Castelo	Rural de fundo	👍			👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍
Lamas d’Olo	Vila Real	Rural de fundo	👍			👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍	👍

• Ozono Troposférico e sua Evolução

As concentrações de ozono são de extrema importância para a atmosfera e para o equilíbrio do ambiente.

Na estratosfera, as concentrações de ozono têm vindo a diminuir causando a depleção da camada de ozono. No entanto, não é só na estratosfera que a variação das concentrações de ozono tem efeitos nocivos. Na troposfera o aumento das concentrações deste poluente tem trazido preocupações acrescidas, uma vez que os efeitos do seu aumento são bastante prejudiciais, fazendo-se notar a diversos níveis:

- Ao nível da saúde, pois é um gás agressivo para as mucosas oculares e respiratórias;
- Ao nível da vegetação, reduzindo a actividade fotossintética das plantas e reduzindo o seu crescimento;
- Ao nível dos materiais, reduzindo a resistência dos mesmos e provocando uma deterioração prematura;
- Ao nível da composição química da atmosfera, por reagir com outros gases presentes na troposfera alterando o seu tempo de vida e a composição química da estratosfera.
- Ao nível do clima, provocando alterações acentuadas uma vez que actua como gás de estufa.

Este poluente é o principal constituinte do *smog* fotoquímico e contribui para o aquecimento global do planeta.

No Protocolo de Quioto o ozono não é considerado gás de estufa, sendo listados o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (NO_2), os hexafluorcarbonos (HFCs), os perfluorcarbonos (PFCs) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6) [1]. A ausência deste poluente no grupo referido é justificada por não ser emitido directamente apresentando difícil controlo. No entanto, existem hoje em dia muitos autores que consideram o ozono troposférico como um potencial perigo a nível do aquecimento global, uma vez que, absorve a radiação terrestre ascensional [2,3]. Afecta ainda o tempo de vida e as concentrações de outros gases de estufa como o CH_4 e os CFCs. [3].

O ozono, que naturalmente existe numa atmosfera não poluída, deve-se à transferência de ozono da estratosfera para a troposfera e a reacções fotoquímicas que envolvem precursores biogénicos. No entanto, actualmente a produção fotoquímica do ozono troposférico envolve, além da radiação solar, a presença simultânea de compostos orgânicos voláteis (COV_s) e de óxidos de azoto que resultam fundamentalmente das emissões dos veículos automóveis e de determinadas actividades industriais, verificando-se assim que a actividade humana é o principal factor determinante para o seu aumento [2].

Sendo o ozono um poluente secundário, resultante de reacções entre outros poluentes, por vezes lentas, as suas altas concentrações podem ocorrer nas zonas periféricas aos locais de emissão dos seus precursores, uma vez que, os ventos provocam o seu transporte. Assim, é possível encontrar concentrações de ozono mais elevadas em espaços rurais do que em espaços urbanos. Por outro lado, sendo o ozono um gás muito reactivo, reage com os óxidos de azoto, transformando-se. Uma vez que as concentrações destes óxidos são mais reduzidas nas zonas rurais, o ozono irá intervir num menor número de reacções e como consequência as suas concentrações serão mais elevadas nestes locais.

No que diz respeito à variação sazonal, verifica-se um aumento dos níveis de ozono na Primavera, que é favorecido pelo aumento do fluxo do ozono da estratosfera para a troposfera, e no Verão por a radiação solar ser mais intensa. O aumento dos níveis de ozono na Primavera torna-se mais evidente no século XIX pois nesta altura a quantidade de ozono troposférico devia-se essencialmente à intrusão de ar estratosférico mais possível nessa época do ano. Actualmente, é no Verão que se verificam maiores níveis de ozono, devido à sua formação fotoquímica que envolve poluentes primários antropogénicos e radiação solar mais intensa nessa época do ano.

Torna-se, assim, fundamental o conhecimento das concentrações de ozono troposférico no século XIX, uma vez que pode ser tomado como estado de referência. O seu conhecimento é, também, indispensável de modo a ser analisada a influência da revolução industrial, bem como de todas as actividades humanas do século XX.

Na era pré-industrial, considerava-se que este gás tinha características desinfectantes, controlando a propagação de epidemias. No ano de 1840, em Basel, o ozono foi reconhecido como uma nova substância. Tal ficou a dever-se ao professor de Química Christian Friedrich Schönbein (1799-1868), que ao efectuar a electrólise da água detectou o odor de um gás a que chamou ozono, do grego “ozein” (cheiro).

Após diversas pesquisas, Mariniak e Delarive pensavam que esta molécula é uma forma alotrópica do oxigénio e Mulliken e Dewar investigaram a sua estrutura molecular [4,5].

João de Brito Capello, [6], em *Instruções Meteorológicas*, definia o ozono do seguinte modo: “...é uma modificação allotropica do oxigenio, parece ser o oxigenio condensado; possui um cheiro forte e penetrante, d’onde lhe-vem o nome, cheiro que lembra o do acido sulfuroso. Tem um poder oxidante muito mais energico do que o oxigenio, destruindo os germens de fermentos que se formam na atmosphaera contribuindo para o seu saneamento...”. Este autor foi chefe de serviço e observador no Observatório do Infante D. Luiz entre 1870 e 1871.

Schönbein verificou que o ozono podia ser quantificado através de reacções que envolvem iodeto de potássio e cozimento de amido como indicador. Com base nesta descoberta, Schönbein criou um método de quantificação do ozono, que se baseava na exposição ao ar de tiras de papel impregnadas com solução de iodeto de potássio e cozimento de amido. Após reacção com o ozono, estas tiras apresentavam diferentes tonalidades de cor azul que eram posteriormente comparadas com uma escala graduada em 10 unidades. Estas unidades foram denominadas de graus ozonométricos. No entanto a este método foram reconhecidas algumas interferências, das quais se destacam o modo de exposição e as condições climáticas. Em 1856 o método foi aperfeiçoado por Bérigny que teve em especial consideração a definição exacta das condições experimentais e a qualidade do papel, passando a usar-se uma escala com maior precisão de 0 a 21.

De modo a converter os resultados obtidos pelo método de Schönbein em concentrações correspondentes às medidas pelos métodos actuais, Linvill *et al* [7] de terminaram, para vários teores de humidade relativa, a interferência da humidade na coloração do papel. Assim, Linvill *e al* construíram uma carta de conversão, na qual é possível converter graus ozonométricos em razões volumétricas expressas em ppbv, corrigidas para a humidade

relativa. Posteriormente, Anfossi *et al* [8] procederam à normalização dos graus ozonométricos com base na correlação estabelecida para as séries de Montsouris [9]. Assim, após ajustarem os graus ozonométricos para uma escala de 0 a 10 procederam à sua correcção de acordo com a variação de humidade, usando um algoritmo baseado na carta de conversão de Linvill. As razões volumétricas expressas em ppbv (RV_H) podem ser normalizadas de acordo com a expressão:

$$RV_{Href}(ppbv) = 2,9 + 0,088RV_H(ppbv) \quad (1)$$

em que RV_{ref} é a razão volumétrica corrigida para a humidade relativa correspondentes às condições médias de pressão e temperatura de Montsouris (11,7°C e 1 bar). Este método foi designado por método de Linvill/Anfossi. As curvas de conversão encontram-se na Figura 2.

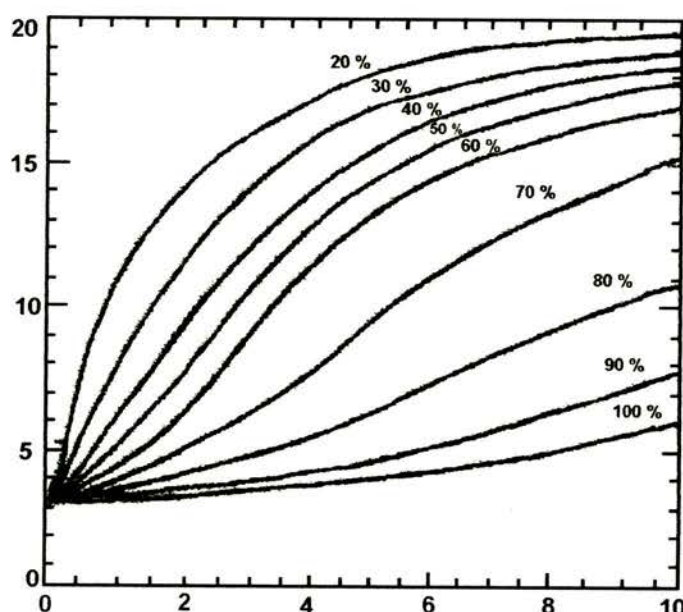


Figura 2. Carta de Linvill modificada por Anfossi *et al*.

De forma a estimar as razões volumétricas nas condições reais de pressão e temperatura, RV (ppbv), surgiu a necessidade de corrigir os valores obtidos através da carta de Linvill/Anfossi. Esta conversão pode ser efectuada conforme a seguinte expressão

$$RV(ppbv) = RV_{Href}(ppbv) \frac{P_{ref} T}{P T_{ref}} \quad (2)$$

em que P (bar) e T (K) são respectivamente, a pressão e temperatura, e P_{ref} e T_{ref} , as correspondentes condições médias de Montsouris.

De forma a comparar os valores de ozono do século XIX com a legislação

Portuguesa e da Comunidade Europeia, é conveniente exprimir os resultados em termos de concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) e não razões volumétricas (ppbv). Esta conversão pode ser feita utilizando as seguintes expressões:

$$C(\mu\text{gm}^{-3}) = RV(\text{ppbv}) \frac{P}{T} \frac{M}{R} \quad (3)$$

$$C_{H_{ref}}(\mu\text{gm}^{-3}) = RV_{H_{ref}}(\text{ppbv}) \frac{P_{ref}}{T_{ref}} \frac{M}{R} \quad (4)$$

em que M e R são, respectivamente, a massa molar e a constante dos gases.

Os erros associados às interferências ao método de Schönbein e às correlações para os resultados do método referido anteriormente encontram-se na gama de 25% a 33%. De qualquer modo, os dados de ozono na era pré-industrial são de extrema importância desde que usados com prudência, uma vez que, permitem uma comparação com os dados actuais, por servirem de referência de uma atmosfera muito menos influenciada pela actividade humana, permitindo uma avaliação dos fenómenos antropogénicos [10].

O primeiro registo das concentrações de ozono em Portugal data de 1856, efectuado no Observatório do Infante D.Luiz, em Lisboa. Juntamente com estas concentrações eram registados outros dados como a temperatura, pressão atmosférica, pluviosidade, velocidade e direcção do vento, nebulosidade e a humidade.

Podem-se observar na Tabela 2, os locais e datas em que pela primeira vez se iniciaram e terminaram as medições das concentrações de ozono em Portugal, Macau e S.Tomé.

Tabela 2. Datas e locais das primeiras medições de ozono troposférico efectuadas em Portugal, Macau e S.Tomé.

Locais das medições	Datas
Lisboa	1855-1873; 1881-1905
Porto	1860-1905
Guarda	1864-1905
Campo Maior	1864-1905
Lagos	1865-1905
Angra do Heroísmo	1865-1905
Ponta Delgada	1865-1905
Funchal	1865-1905
Cidade da Praia	1865-1905
Alcanhões	1870-1905
Évora	1870-1905
São Tomé	1874-1905
Moncorvo	1877-1905
Montalegre	1874-1905
Viscu	1879-1905
Serra da Estrela	1882-1905
Macau	1882-1905

As medições de ozono na atmosfera portuense são das que têm maior relevância, uma vez que foram efectuadas sem interrupção durante mais de quarenta anos (1860-1905). Assim, tendo em conta os cuidados com que foram feitas todas as determinações, patentes nos documentos escritos em que foram registadas, pode ser efectuada uma análise fiável da evolução da atmosfera portuense, comparando os dados actuais com os do século XIX, analisando a contribuição antropogénica.

Em 1994 reiniciou-se a medição das concentrações de ozono, sob a responsabilidade da Direcção Regional do Ambiente e Ordenamento do Território - Norte.

Metodologia

Em Portugal as determinações das concentrações de ozono entre 1850 e 1900 foram efectuadas com base no método de Schönbein. Este método consistia fundamentalmente na exposição ao ar de tiras de papel impregnadas com solução de iodeto de potássio e cozimento de amido. Após a exposição, as concentrações eram comparadas com as de 22 tiras de papel de cor diferentes graduadas de 0 (cor branca) a 21 (cor quase preta) numa gama roxo-azulada, que se encontravam num aparelho denominado *ozonometro*.

Para registar as concentrações expunha-se ao ar uma tira de papel ozonométrico durante 12 horas: das 9 horas da manhã (9 am) às 9 horas da noite (9 pm) e desta hora até às 9 horas da manhã seguinte.

O grau ozonométrico obtido entre as 9 am e as 9 pm era denominado *ozone de dia* e o obtido entre as 9 pm e as 9 am era denominado *ozone de noite*. Com estes dois valores era efectuada a média que daria o grau ozonométrico médio para cada dia, [6].

É de salientar o cuidado por parte dos observadores do século XIX com as medições efectuadas, nomeadamente, a conservação do *ozonometro*.

Ao longo do país, existia uma rede distribuída por vários observatórios que comunicavam sempre que necessário.

Actualmente, o método de análise utilizado para a determinação das quantidades de ozono é um método contínuo de absorção UV.

A estação seleccionada para a análise neste trabalho foi a estação da FEUP, uma vez que é aquela que se encontra mais próxima do observatório do século XIX situado no Porto (onde nos dias de hoje se encontra o Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar).

Na estação referida os resultados da monitorização são enviados directamente para a unidade de aquisição Local (UAL) existente em cada estação, onde são calculados e

armazenados os valores respeitantes às médias horárias. As UAL's encontram-se ligadas por rede telefónica e *modem* a um computador que constitui a Unidade de Gestão Regional (UGR), localizada nas instalações da DRAOT-N, Figura 3. No sistema de aquisição, armazenamento e tratamento de dados da UGR ficam registados os valores médios horários [11].

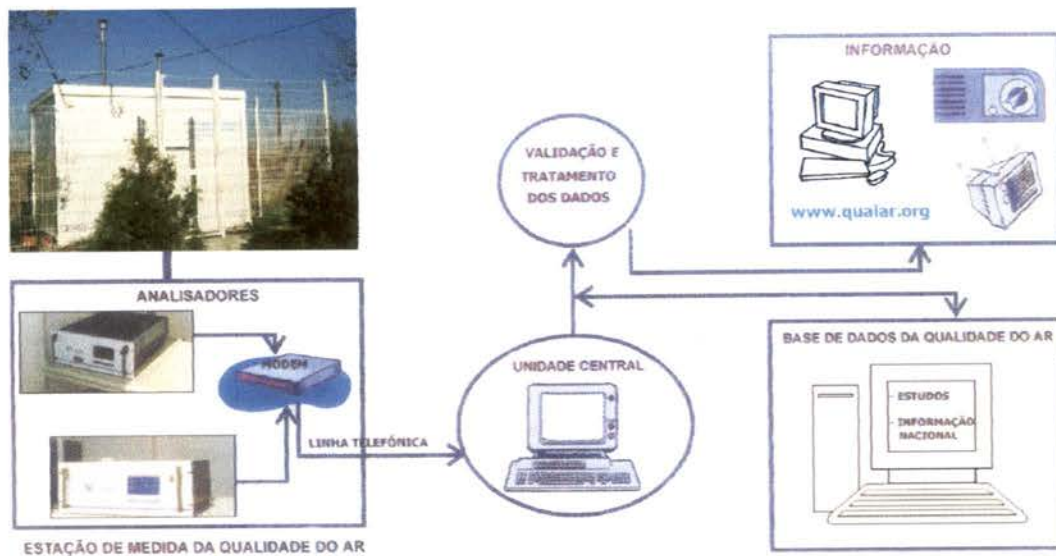


Figura 3. Estrutura da rede através do qual são obtidos os dados das concentrações de cada poluente.

Também actualmente, são tidos em conta todos os factores que possam influenciar as determinações, de modo que é efectuada, regularmente e com frequência necessária, a conservação do equipamento e respectiva calibração.

O trabalho realizado durante o estágio consistiu na digitalização e passagem para ambiente Excel dos dados das medições meteorológicas e de concentrações superficiais de ozono para Porto, Lisboa, Guarda e Campo Maior, entre os anos de 1856 a 1864 e tratamento estatístico.

A passagem para Excel foi efectuada com a ajuda de um programa de reconhecimento óptico de caracteres (OCR), o OmniPage Pro 11.

Uma vez que o trabalho de digitalização e passagem para Excel se mostrou demasiado moroso, apenas foi possível a análise dos dados relativos à cidade do Porto. Assim, neste trabalho vão ser analisadas as concentrações de ozono para dois períodos distintos:

- Século XIX: entre 1861 e 1897, uma vez que os dados até 1905 ainda não se encontram disponíveis;
- Século XX: entre 1995 e 2001.

Resultados e Discussão

Para se poder proceder à comparação com os dados actuais, os graus ozonométricos médios diários do século XIX foram convertidos através da carta de Linvill/Anfossi, utilizando-se médias diárias de humidade relativa, nas razões volumétricas (RV_{Href}) expressas em ppbv. A carta de Linvill/Anfossi foi digitalizada e criada uma rede neuronal artificial de forma a converter os graus de Schönbein em razões volumétricas ajustadas para a humidade relativa, à pressão e temperatura de referência (RV_{Href} (ppbv)). A rede neuronal utilizada foi determinada por ajuste, recorrendo ao método dos mínimos quadrados. Esta rede neuronal apresenta um baixo valor para o somatório dos quadrados dos desvios, podendo considerar-se ser adequada para expressar a correlação pretendida, [10].

Posteriormente, as razões volumétricas, RV_{Href} , expressas em ppbv foram corrigidas, pela equação (2), de modo a estimar condições reais de pressão e temperatura. Para converter estes valores para as unidades definidas na legislação Portuguesa e da Comunidade Europeia, foram usadas as equações (3) e (4), tendo-se obtido concentrações de ozono em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

De modo a analisar o comportamento sazonal das concentrações de ozono ao longo dos anos analisados, foram efectuadas as médias mensais para cada um dos anos em estudo. As várias representações gráficas relativas a este estudo são apresentadas na Figura 4.

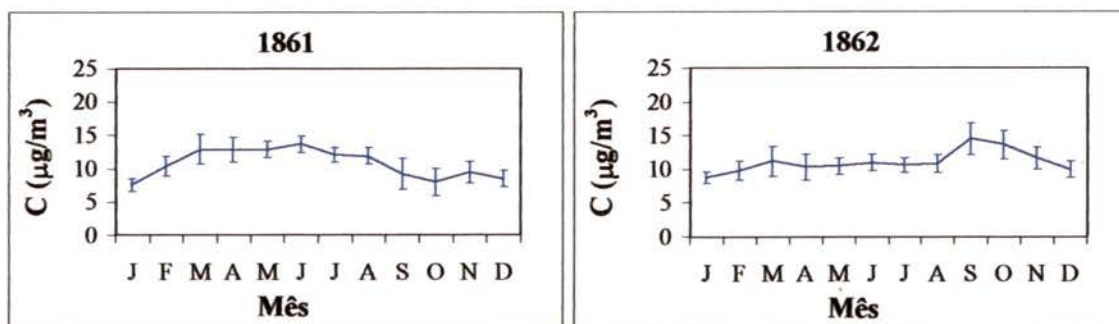


Figura 4. Concentrações médias mensais de ozono de 1861 a 1897.

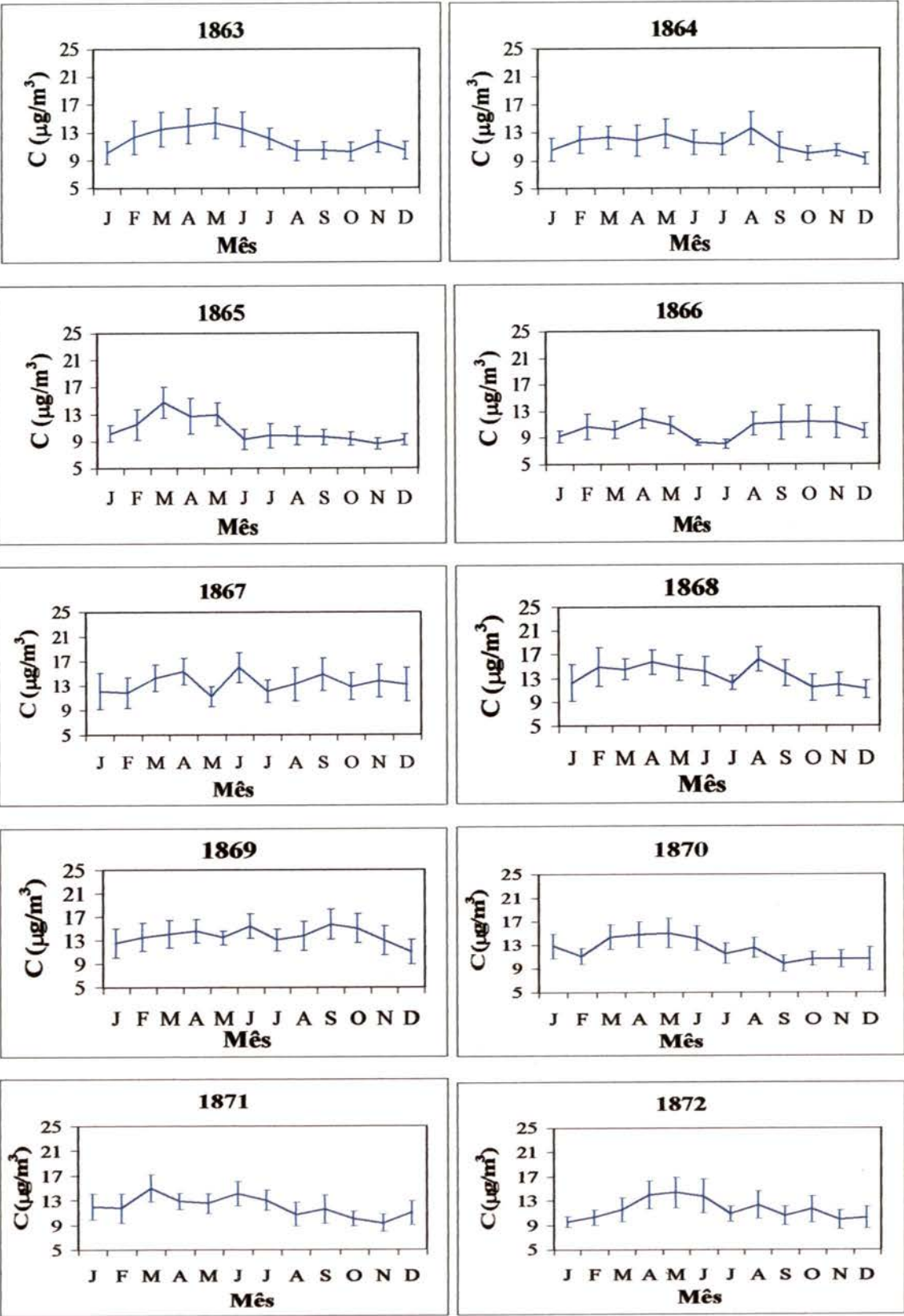


Figura 4 (cont.). Concentrações médias mensais de ozono de 1861 a 1897.

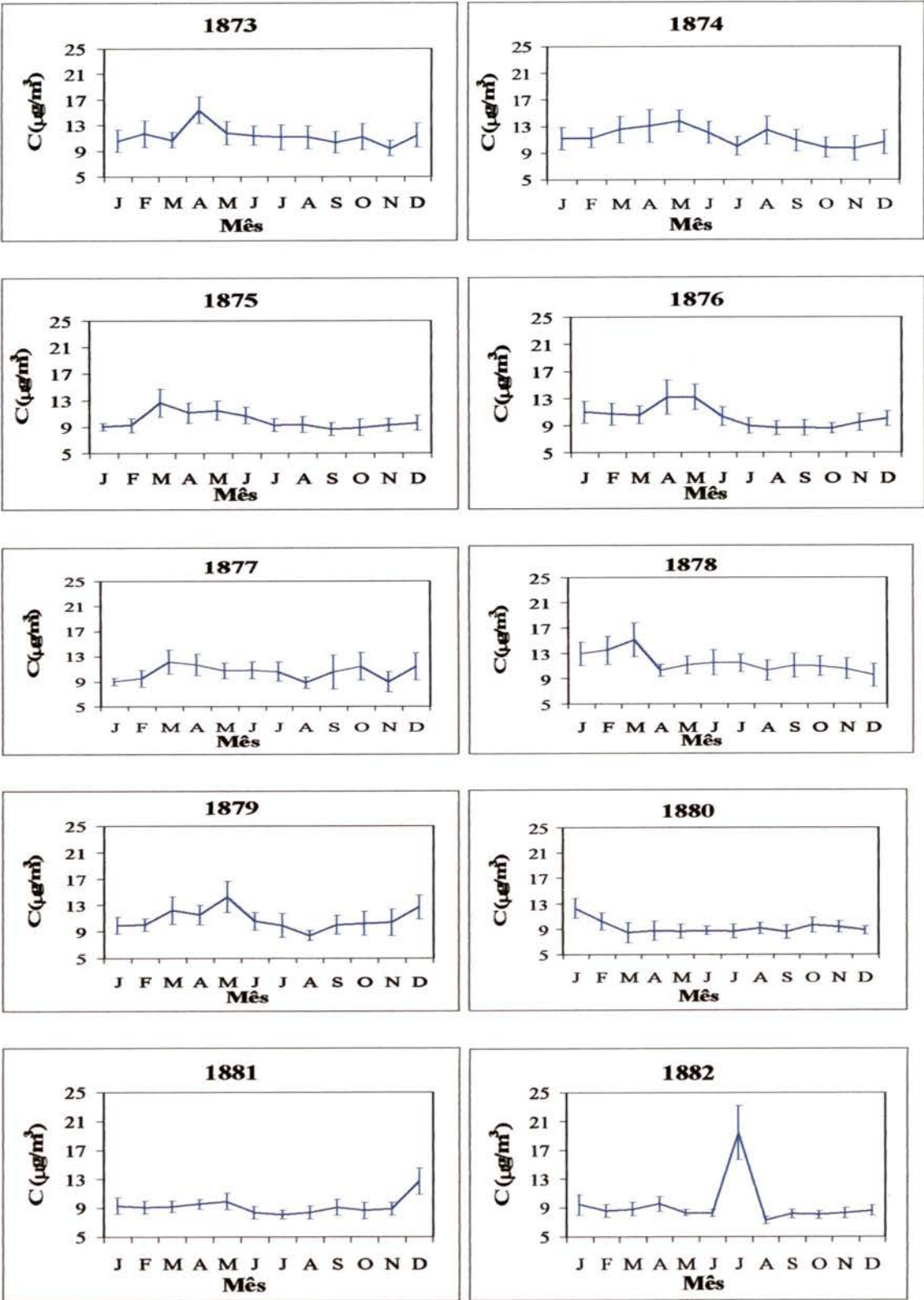


Figura 4 (cont.). Concentrações médias mensais de ozono de 1861 a 1897.

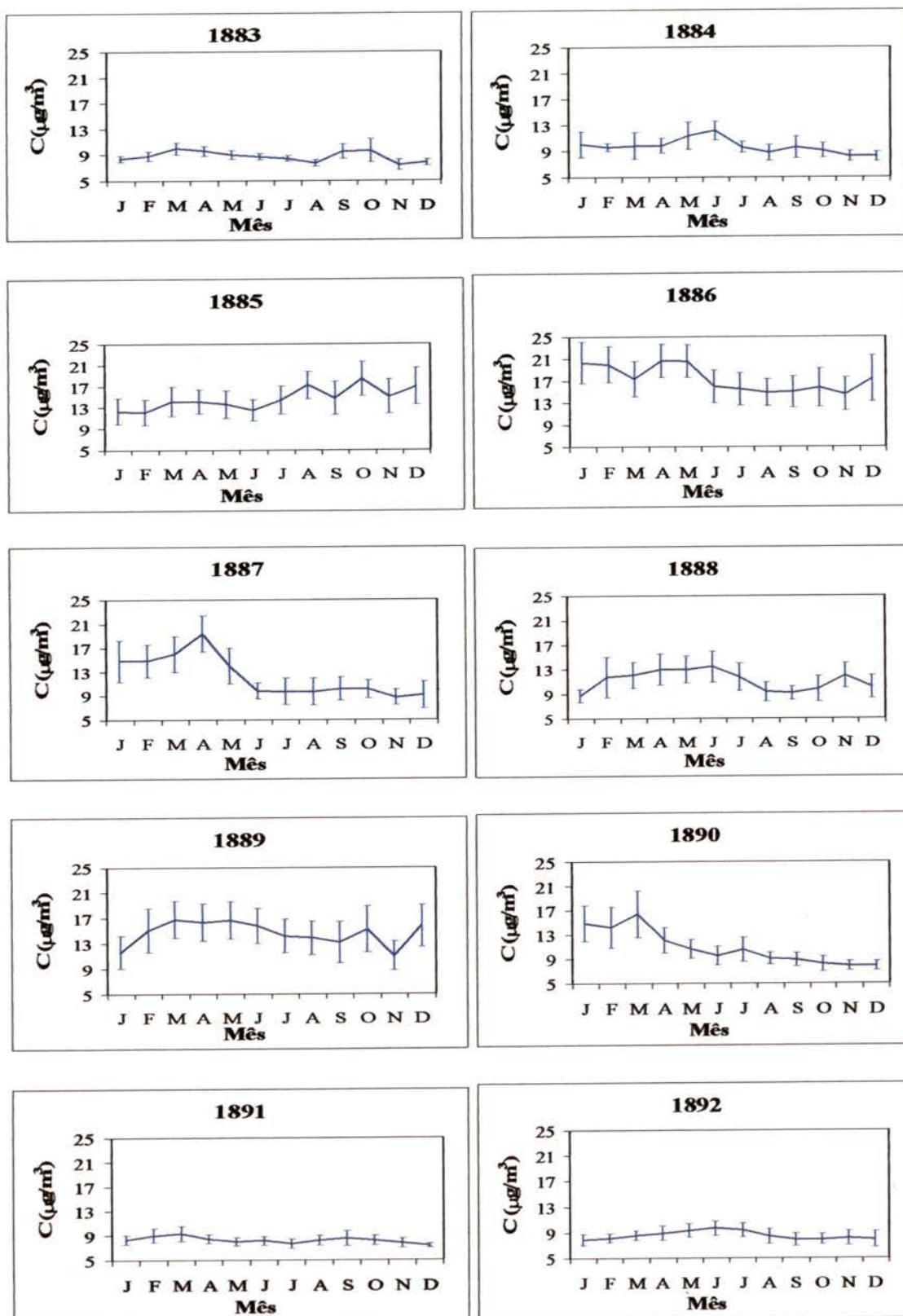


Figura 4 (cont.). Concentrações médias mensais de ozono de 1861 a 1897.

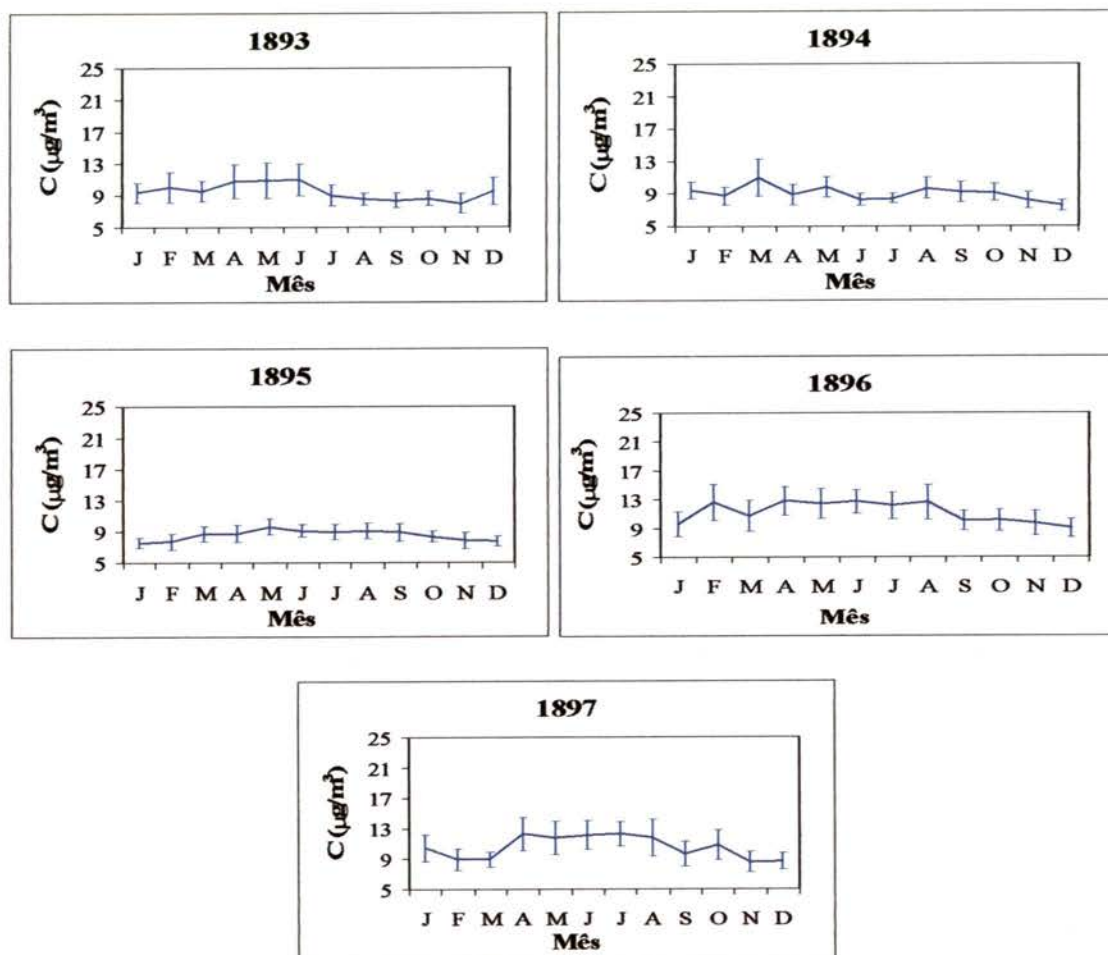


Figura 4 (cont.). Concentrações médias mensais de ozono de 1861 a 1897.

Entre 1861 e 1881 poderá considerar-se uma tendência globalmente semelhante no que diz respeito a um ligeiro aumento relativo na Primavera; no ano de 1882, verifica-se um aumento bastante atípico no mês de Julho; em 1883 e 1884 observam-se concentrações bastante baixas em comparação com os anos anteriores; de 1885 a 1889 as concentrações voltam a ter valores mais elevados, embora não se manifeste de acordo com o esperado nas diferentes épocas do ano; em 1890 o comportamento é bastante diferente, apresentando um grande aumento durante o mês de Março seguido de uma diminuição acentuada; nos restantes anos as concentrações foram de novo mais baixas com uma ordem de grandeza semelhante à de 1883 e 1884.

Tendo em conta os comportamentos verificados, e de modo a facilitar a análise, foram agrupados os comportamentos mensais em séries com comportamentos semelhantes, estando as respectivas representações gráficas na Figura 4.

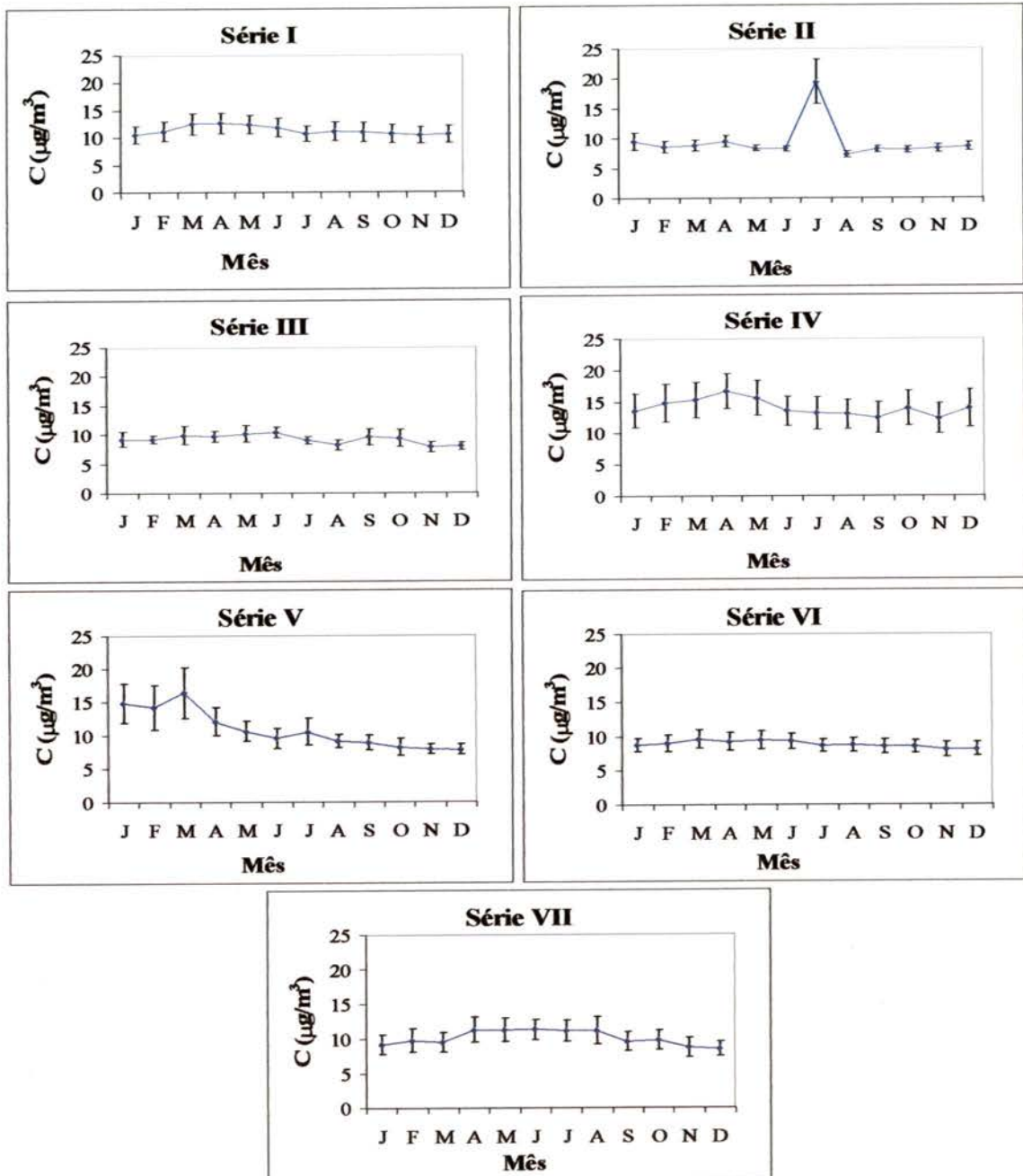


Figura 5. Concentrações médias mensais de ozono da série I à série VII.

NOTA: Série I – 1861 a 1881; Série II – 1882; Série III – 1883 a 1884; Série IV – 1885 a 1889; Série V – 1890; Série VI – 1891 a 1894; Série VII – 1895 a 1897.

Através da análise da Figura 5, pode verificar-se que a Série I apresenta um comportamento bastante semelhante ao esperado, com um ligeiro aumento na Primavera.

A Série II, como já foi referido, apresenta um “pico” bastante invulgar no mês de Julho. Admite-se que este facto pode estar relacionado com problemas no procedimento analítico.

Verifica-se ainda que a Série III apresenta, também, um ligeiro desvio relativamente ao esperado.

Na Série IV podem observar-se concentrações com níveis médios mais elevados, apresentando um ligeiro aumento, em Outubro, que não está de acordo com o comportamento estereotipado.

A Série V apresenta um comportamento com semelhanças relativamente ao esperado, apresentando valores muito elevados na Primavera.

Nas séries VI e VII, podem observar-se valores mais baixos do que os anteriores, não se verificando o habitual aumento nos meses de Primavera.

Apesar da observação destes valores invulgares decidiu proceder-se ao cálculo das médias mensais com todos os anos disponíveis e verificou-se que as irregularidades em cima mencionadas em nada afectam o comportamento geral.

Apresenta-se na Figura 6 a Série A (1861-1897), que manifesta um comportamento semelhante ao previsto.

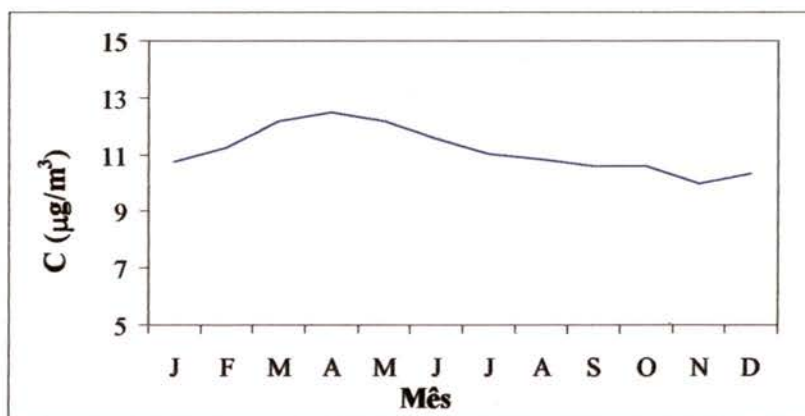


Figura 6. Concentrações médias mensais de ozono de 1861 a 1897 – Série A.

No século XIX, as concentrações de ozono apenas se deviam a reacções fotoquímicas que envolvem precursores biogénicos e à transferência de ozono da estratosfera. Na Primavera existe uma maior intrusão de ar estratosférico, daí observar-se um ligeiro aumento das concentrações de ozono nesta estação, Figura 6.

Na Figura 7 representa-se a evolução sazonal da média, mediana e percentil 98 mensais para a Série A.

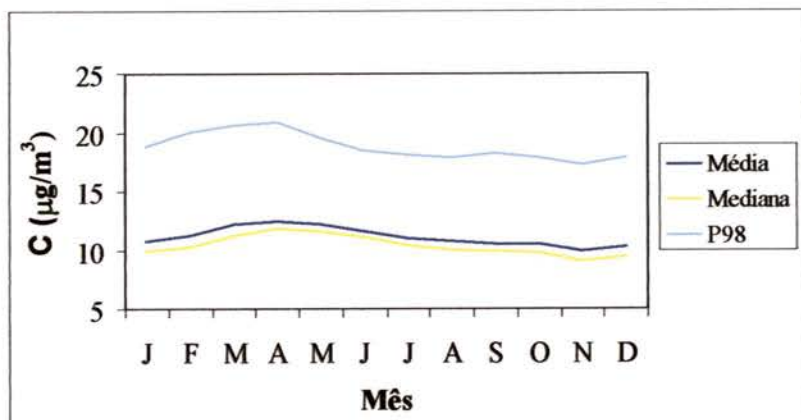


Figura 7. Média, mediana e percentil 98 mensais para a Série A.

Todos os parâmetros analisados são mais elevados para os meses de Março, Abril e Maio, como era de esperar, verificando-se o valor mais elevado no mês de Abril. Este valor é $20,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o percentil 98, $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média e $11,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a mediana.

Na Figura 8 representa-se a evolução anual da média, mediana e percentil 98 anuais para a Série A

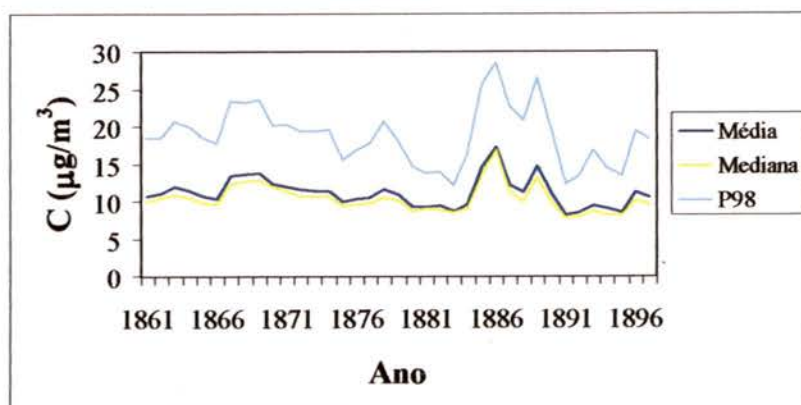


Figura 8. Média, mediana e percentil 98 anuais para a Série A.

No século XIX, as concentrações de ozono apenas se deviam a reacções fotoquímicas que envolvem precursores biogénicos e à transferência de ozono da estratosfera. Na Primavera existe uma maior intrusão de ar estratosférico, daí observar-se um ligeiro aumento das concentrações de ozono nesta estação, Figura 6.

Na Figura 7 representa-se a evolução sazonal da média, mediana e percentil 98 mensais para a Série A.

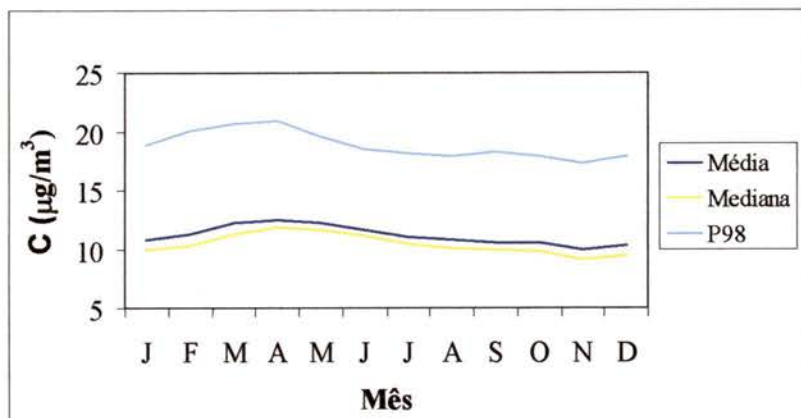


Figura 7. Média, mediana e percentil 98 mensais para a Série A.

Todos os parâmetros analisados são mais elevados para os meses de Março, Abril e Maio, como era de esperar, verificando-se o valor mais elevado no mês de Abril. Este valor é $20,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o percentil 98, $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média e $11,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a mediana.

Na Figura 8 representa-se a evolução anual da média, mediana e percentil 98 anuais para a Série A

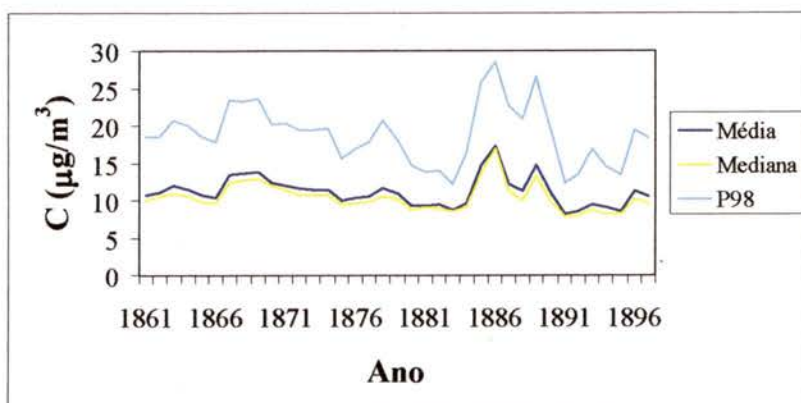


Figura 8. Média, mediana e percentil 98 anuais para a Série A.

Verifica-se que os valores mais elevados se registaram em 1886 e 1889. Para 1886, o valor do percentil 98 é $28,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo a média e a mediana iguais a $17,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Torna-se fundamental tentar perceber as razões que mais influenciaram o aumento das concentrações de ozono no século XIX. Assim, é efectuada uma análise ao crescimento industrial (Figura 9) e à ocorrência de fogos (Figura 10) no período em causa.

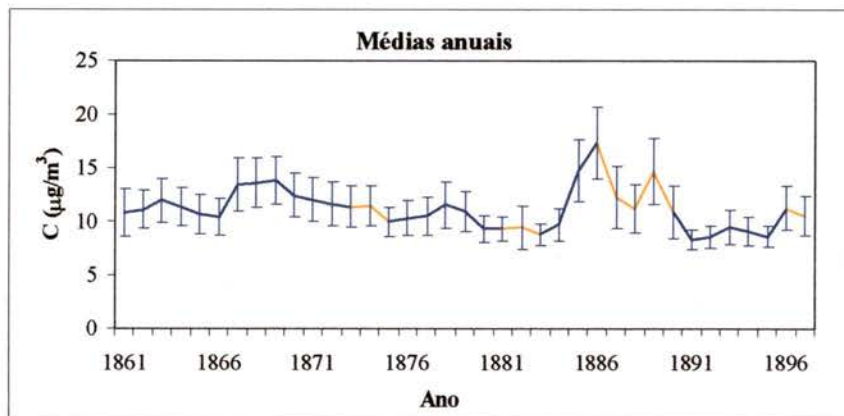


Figura 9. Concentrações médias anuais de ozono de 1861 a 1897 – Série A.

Verificou-se a partir de 1870 um aumento de actividade industrial, após um período de grande crise em meados de 1860. É possível delimitar alguns momentos de crescimento mais acentuado, assinalados na Figura 8, a cor de laranja [12]. Pode-se verificar, que os momentos de maior evolução industrial, não coincidem com ocasiões em que as concentrações de ozono sofram aumentos significativos. Esta situação pode ser explicada tendo em consideração que em Portugal este crescimento teve por base um aumento de prosperidade no sector agrícola [12]. Este tipo de desenvolvimento não está directamente associado a um aumento das concentrações de ozono, podendo, para além disso considerar-se que pode não ter sido significativo na região do Porto.

Os fogos florestais estão também associados à emissão dos precursores do ozono fotoquímico, sendo por isso efectuada uma análise para avaliar alguma relação causa efeito. Na Figura 9 é apresentada a ocorrência de fogos florestais na região do Porto, bem como a evolução das concentrações médias anuais de ozono para a Série A.

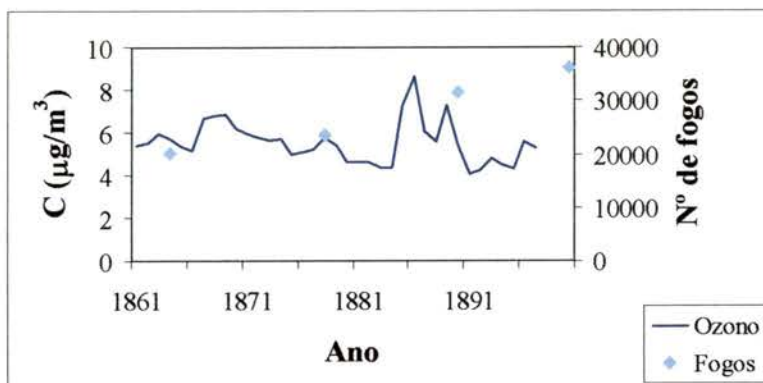


Figura 10. Evolução do número de fogos florestais e da concentração média anual, para o século XIX.

A informação disponível sobre os fogos florestais na região do Porto, não nos permite uma análise exaustiva, pois apenas são conhecidos valores para os anos de 1864, 1878, 1890 e 1900 [13]. Da análise dos anos referidos, verifica-se um aumento significativo do número de fogos florestais em 1890, que coincide com o aumento das concentrações de ozono, o que pode estar relacionado com a formação fotoquímica de ozono através dos precursores emitidos durante os fogos. No entanto, a escassa informação acerca do número de fogos na época em estudo não permite conclusões seguras.

As concentrações médias mensais de ozono dos séculos XIX e XX são alvo de comparação na Figura 11, considerando a Série A (1861 a 1897) e a Série B (1995 a 2001).

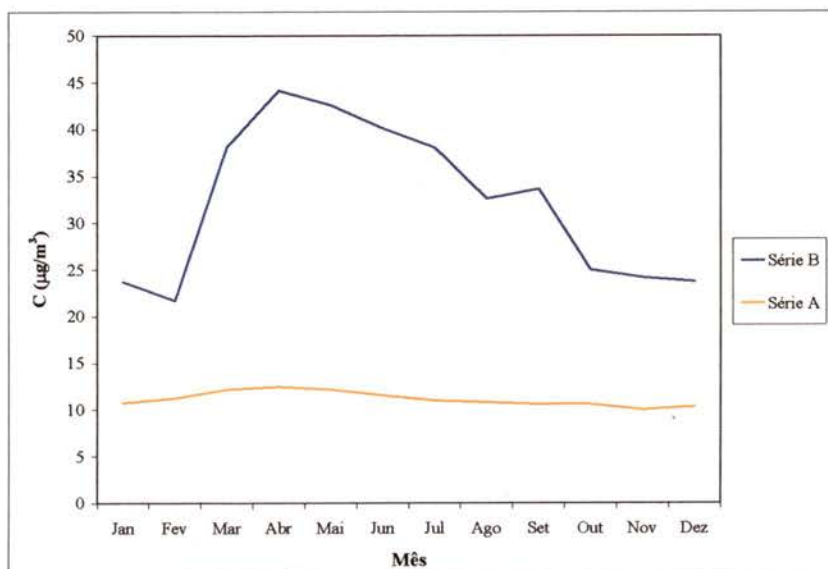


Figura 11. Comparação das concentrações médias mensais de ozono.

A diferença entre as concentrações médias mensais da Série A e da Série B, bem como os seus diferentes comportamentos, são bastante evidentes por observação da Figura 10. No século XIX, como já foi referido, observa-se um ligeiro aumento das concentrações de ozono na Primavera devido essencialmente à intrusão de ar estratosférico. Relativamente ao século XX, há um aumento bastante acentuado das concentrações de ozono nas épocas de radiação solar mais intensa, pois a formação do ozono fotoquímico é favorecida pela presença de luz. As médias mensais para o século XX oscilam consideravelmente durante o ano, o que não acontece no século XIX. Tal facto deve-se à existência de vários factores que condicionam a formação de ozono só evidentes no século XX. Os factores que mais se destacam são a radiação solar, já referida, e a concentração dos poluentes primários precursores do ozono, que por sua vez dependem de outros factores, como as emissões de fontes naturais (principalmente COV's) e fontes antropogénicas (principalmente NO_x e COV's). Pode assim concluir-se que a actividade antropogénica tem influência significativa no aumento das concentrações superficiais de ozono.

De seguida apresenta-se a evolução das concentrações anuais para as Séries A e B, Figura 12.

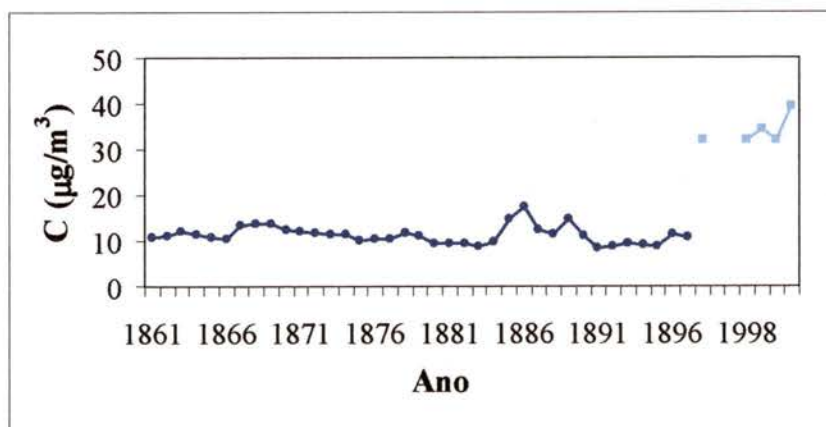


Figura 12. Médias anuais das concentrações de ozono para as Séries A e B.

Por observação da Figura 12, verifica-se que as médias anuais da Série A não são muito variáveis, confirmando-se os valores mais elevados entre 1885 e 1887. Verifica-se ainda que, os valores para o século XX são muito mais elevados do que para o século XIX, sendo o aumento de cerca de 205%, evidenciando, uma vez mais, a contribuição dos efeitos antropogénicos para a formação de ozono fotoquímico.

• Correlações com a Humidade e a Temperatura

De modo a aprofundar o estudo dos factores que influenciam as concentrações de ozono, foram ainda comparadas as concentrações médias diárias de ozono com as temperaturas médias diárias, Figuras 13 e 14, e respectivas correlações, apresentadas na Figura 15.

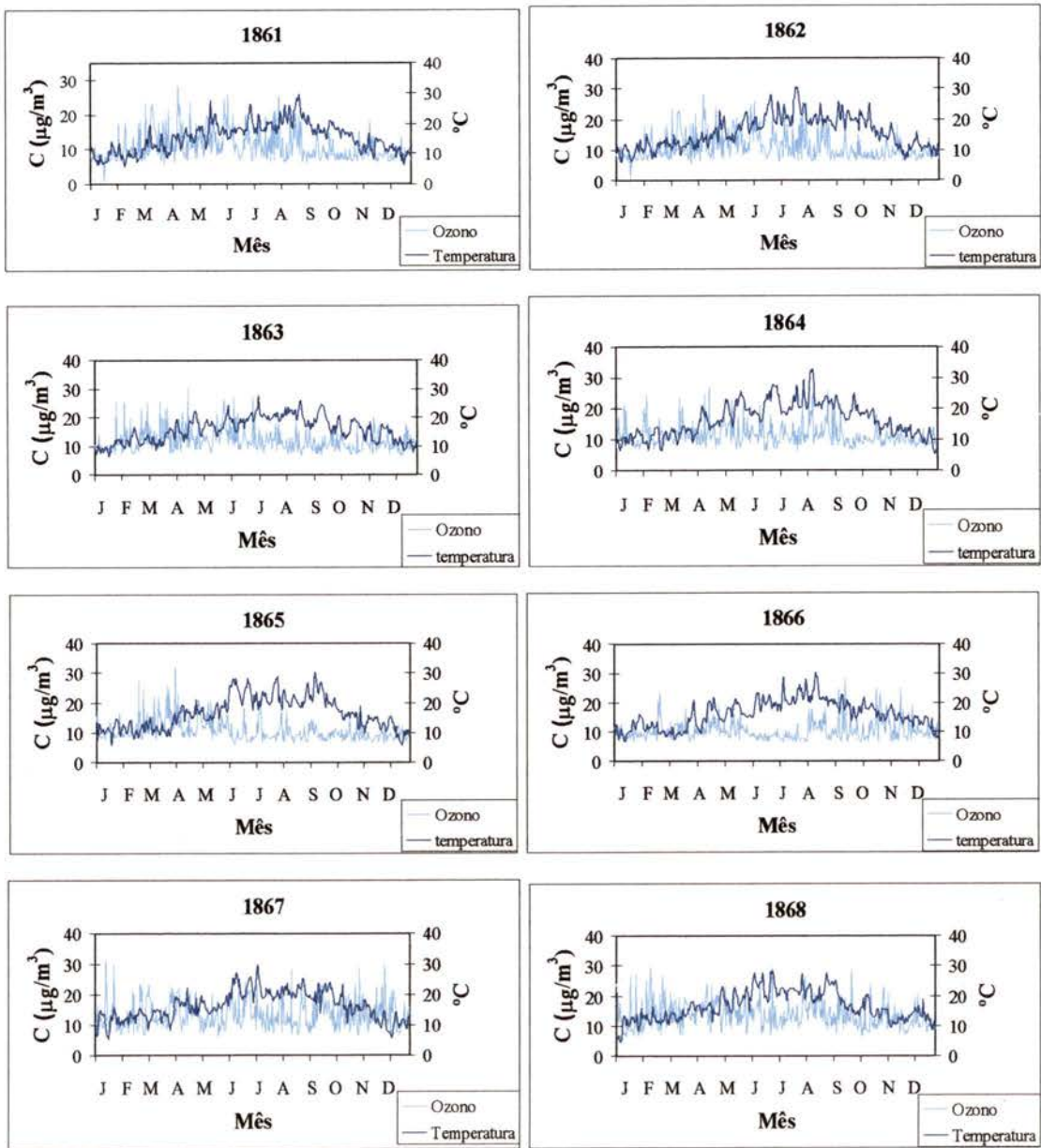


Figura 13. Concentrações médias diárias de ozono e temperaturas médias diárias, para a Série A.

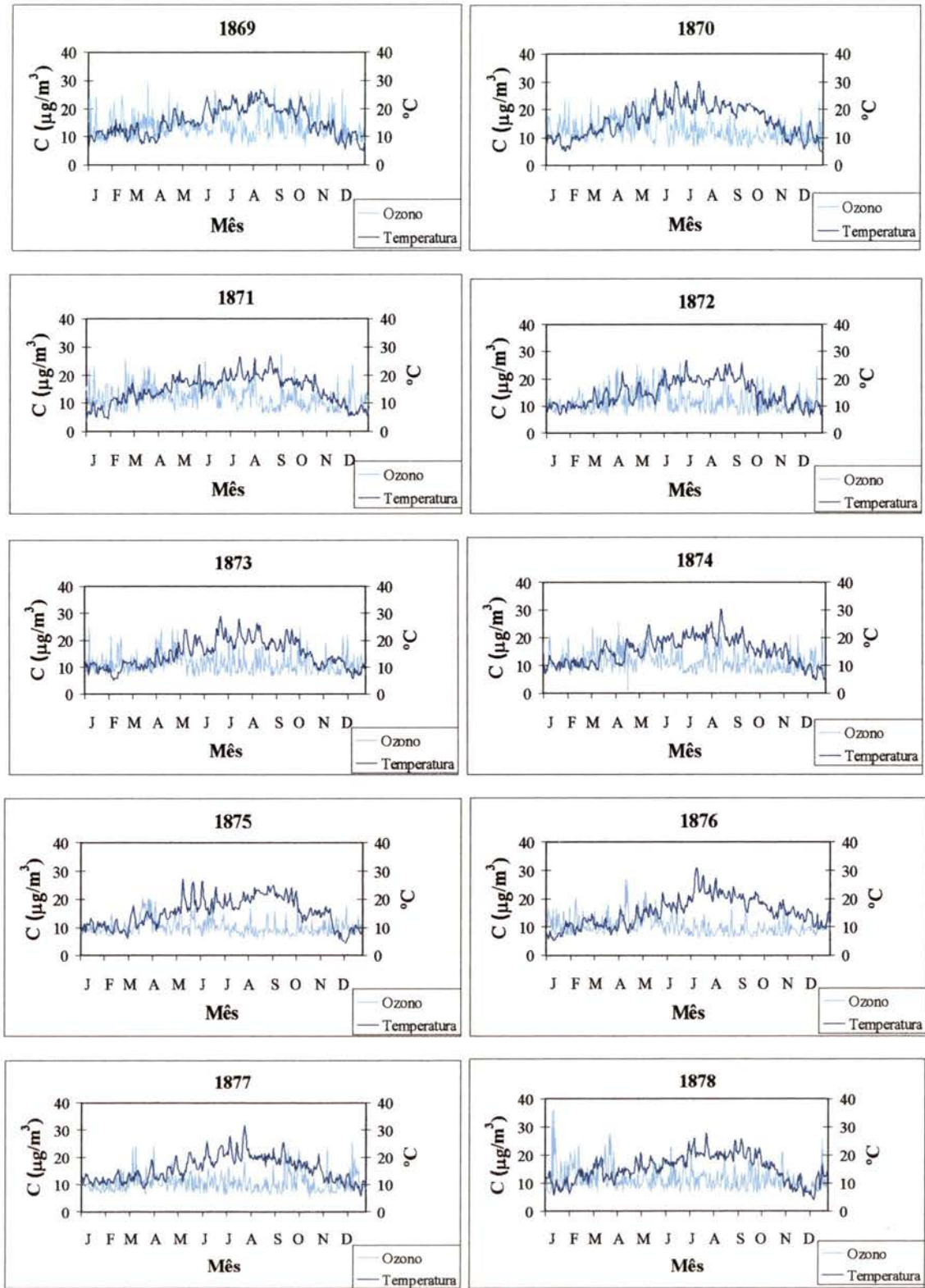


Figura 13 (cont). Concentrações médias diárias de ozono e temperaturas médias diárias, para a Série A.

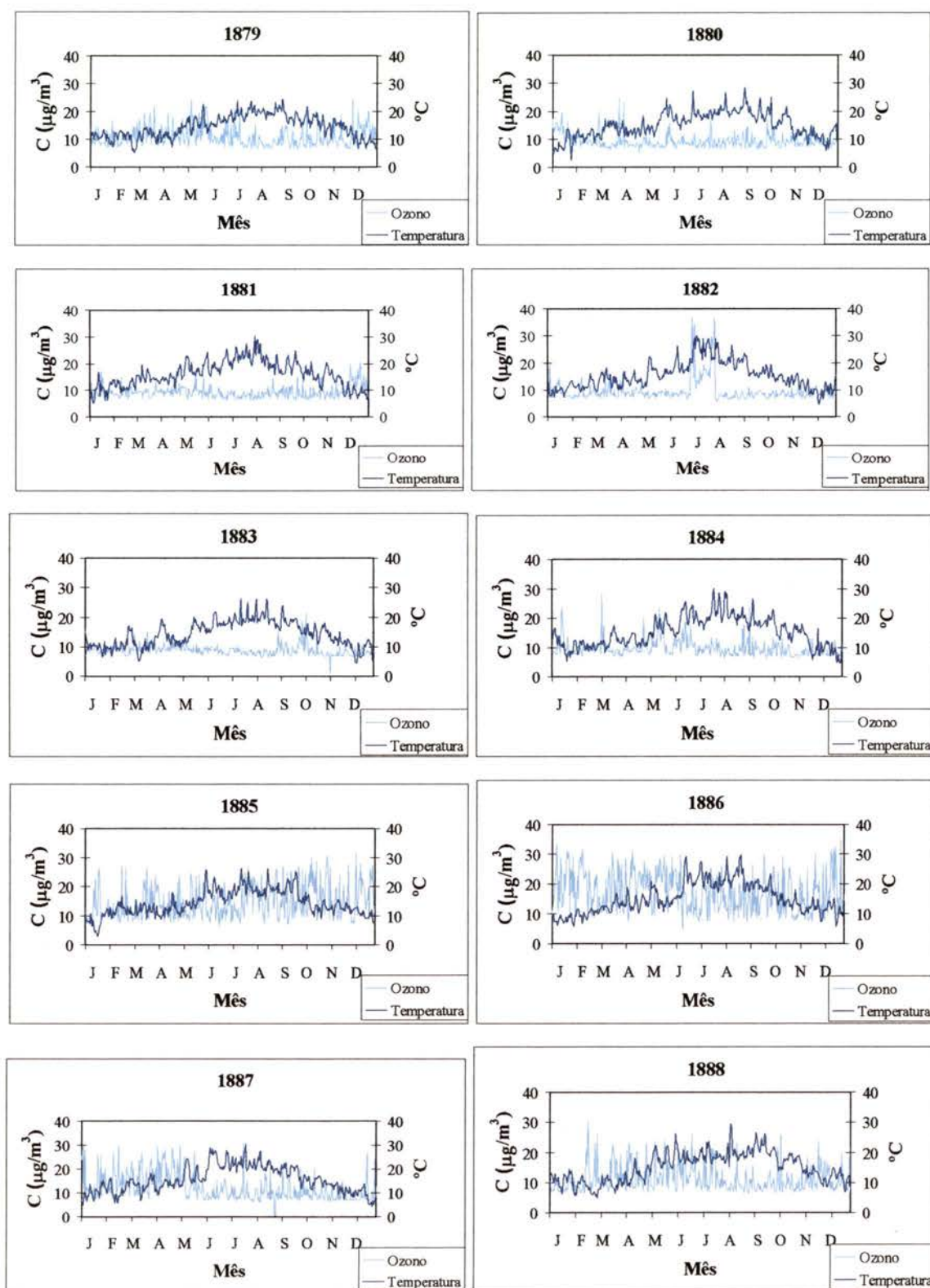


Figura 13 (cont). Concentrações médias diárias de ozono e temperaturas médias diárias, para a Série A.

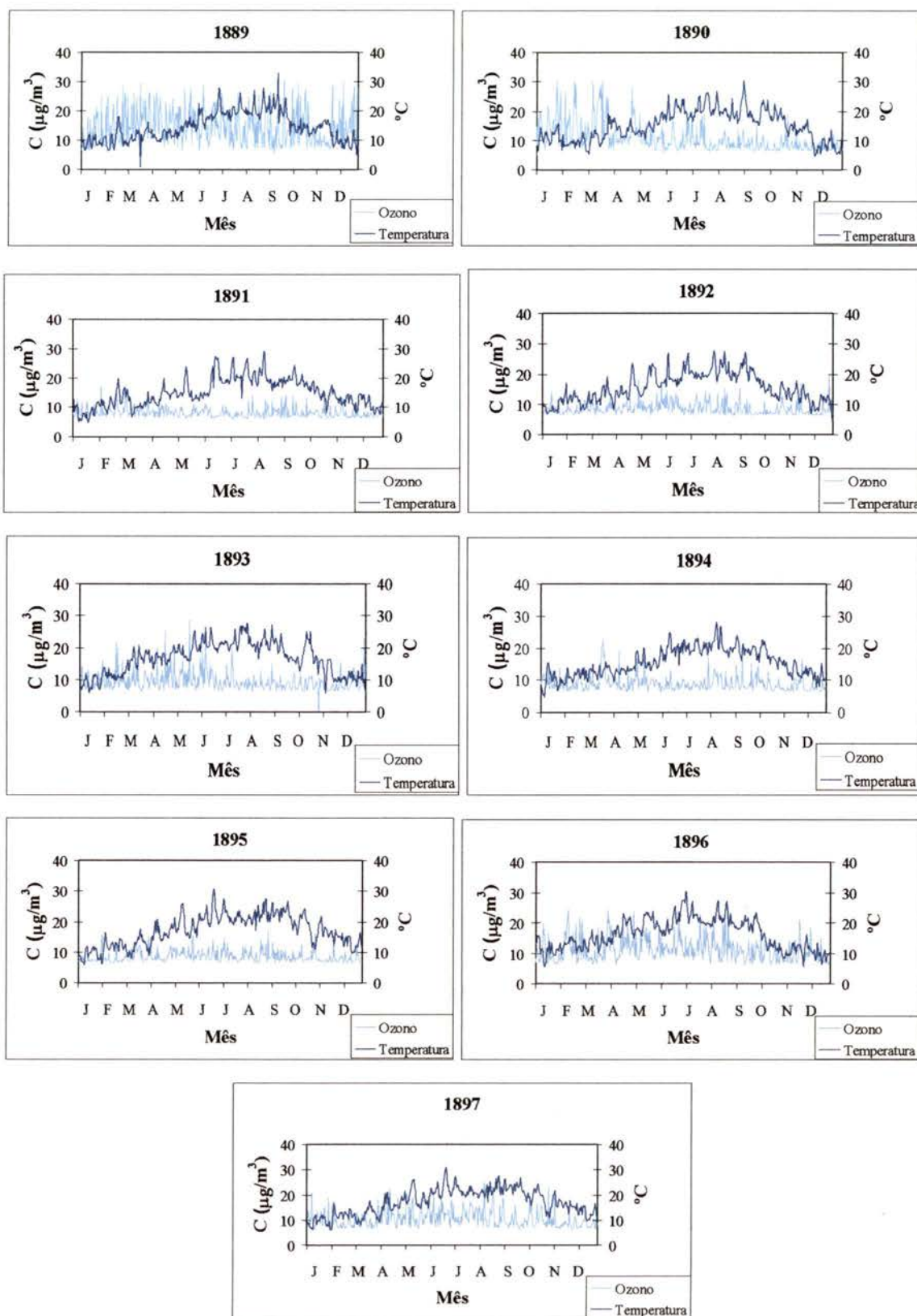


Figura 13 (cont). Concentrações médias diárias de ozono e temperaturas médias diárias, para a Série A.

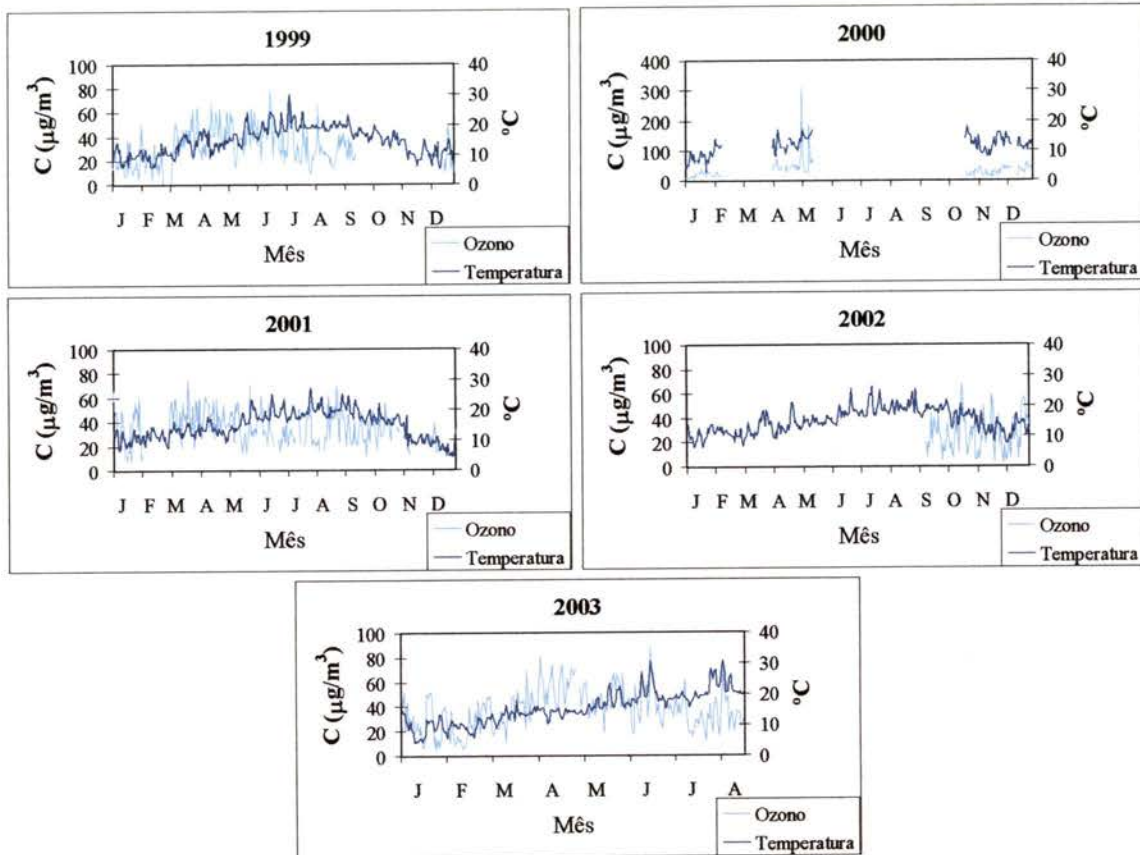


Figura 14. Concentrações médias diárias de ozono e temperaturas médias diárias, para a Série B.

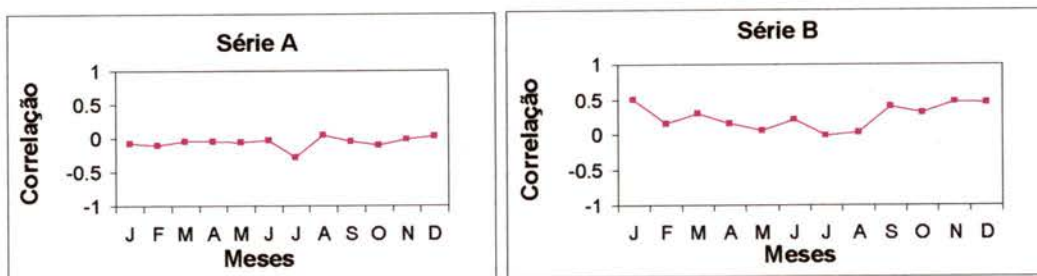


Figura 15. Correlações entre as concentrações médias diárias e as temperaturas médias diárias, para as Séries A e B.

Como se pode apurar da observação da Figura 12, as temperaturas não exerciam grande influência sobre a formação de ozono no século XIX. De facto, pode observar-se através das correlações efectuadas, que apresentam um valor global de -0,06 (Figura 14), que a concentração de ozono é praticamente invariável com a temperatura. Assim, confirma-se que praticamente todo o ozono existente se devia à intrusão da estratosfera, representando o ozono fotoquímico uma pequena fracção do total.

Na Série B, Figura 14, o mesmo não acontece como se pode observar, verificando-se também através das correlações que as concentrações tendem a aumentar com o aumento da temperatura. A correlação para a Série B apresenta um valor global 0,25 (Figura15) que apesar de não ser muito forte, confirma que a temperatura é um factor preponderante na formação de ozono do século XX (Série B). Esta situação acontece, uma vez que a radiação solar e as temperaturas elevadas favorecem a formação de ozono fotoquímico.

Efectuou-se, ainda, um estudo sobre a influência da humidade na formação de ozono. Deste modo, na Figura 16 representam-se as percentagens médias diárias de humidade, em função das concentrações médias diárias de ozono, para a Série A e na Figura 17 para a Série B. Na Figura 18 estão representadas as correlações entre as percentagens médias diárias de humidade e as concentrações médias diárias, para ambas as Séries.

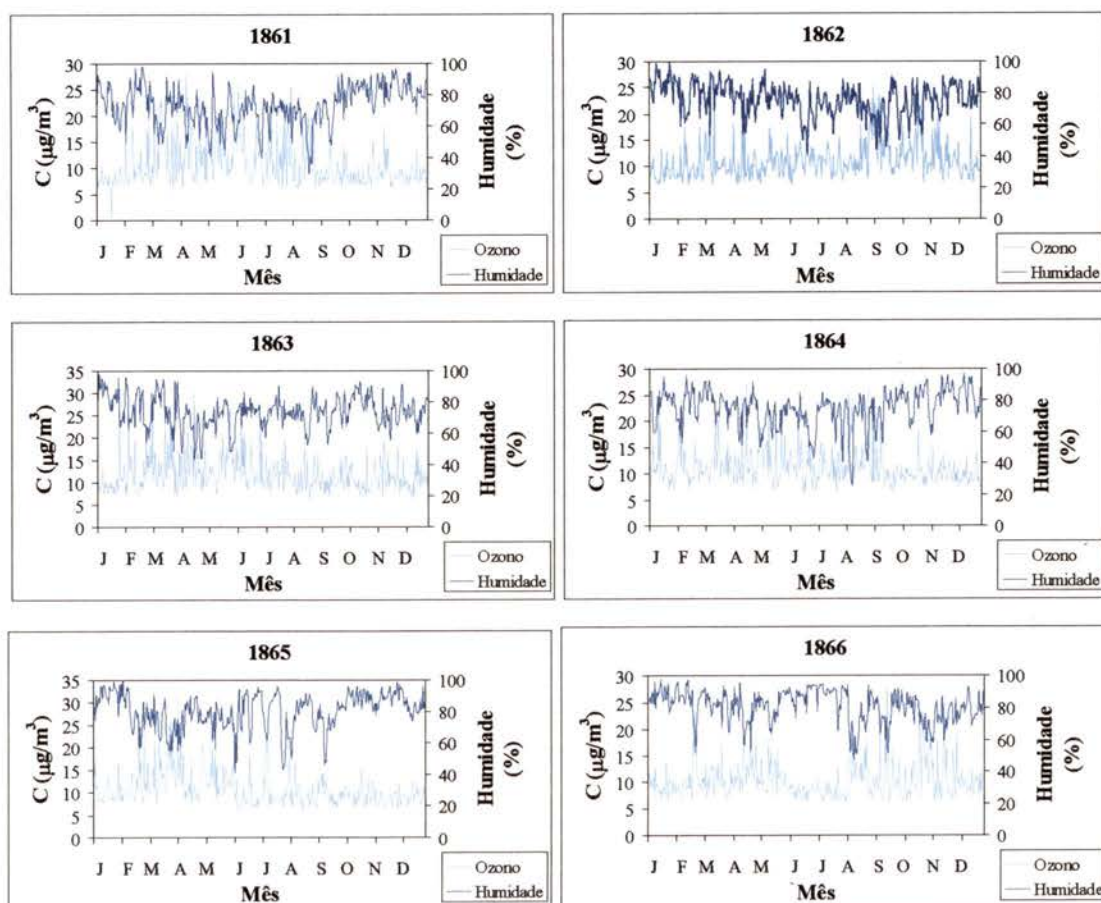


Figura 16. Percentagens médias diárias de humidade e concentrações médias diárias de ozono, para a Série A.

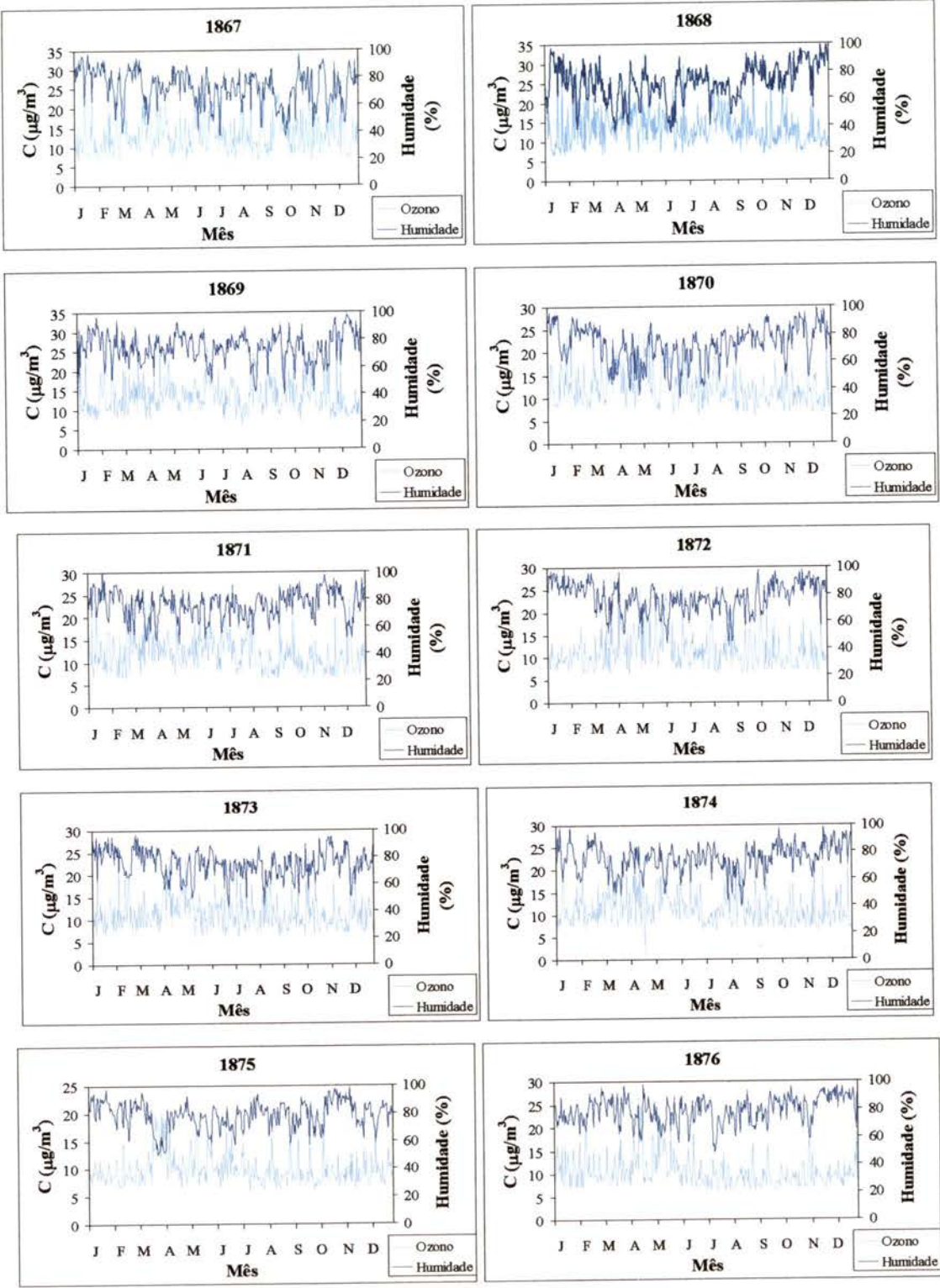


Figura 16 (cont.). Percentagens médias diárias de humidade e concentrações médias diárias de ozono, para a Série A.

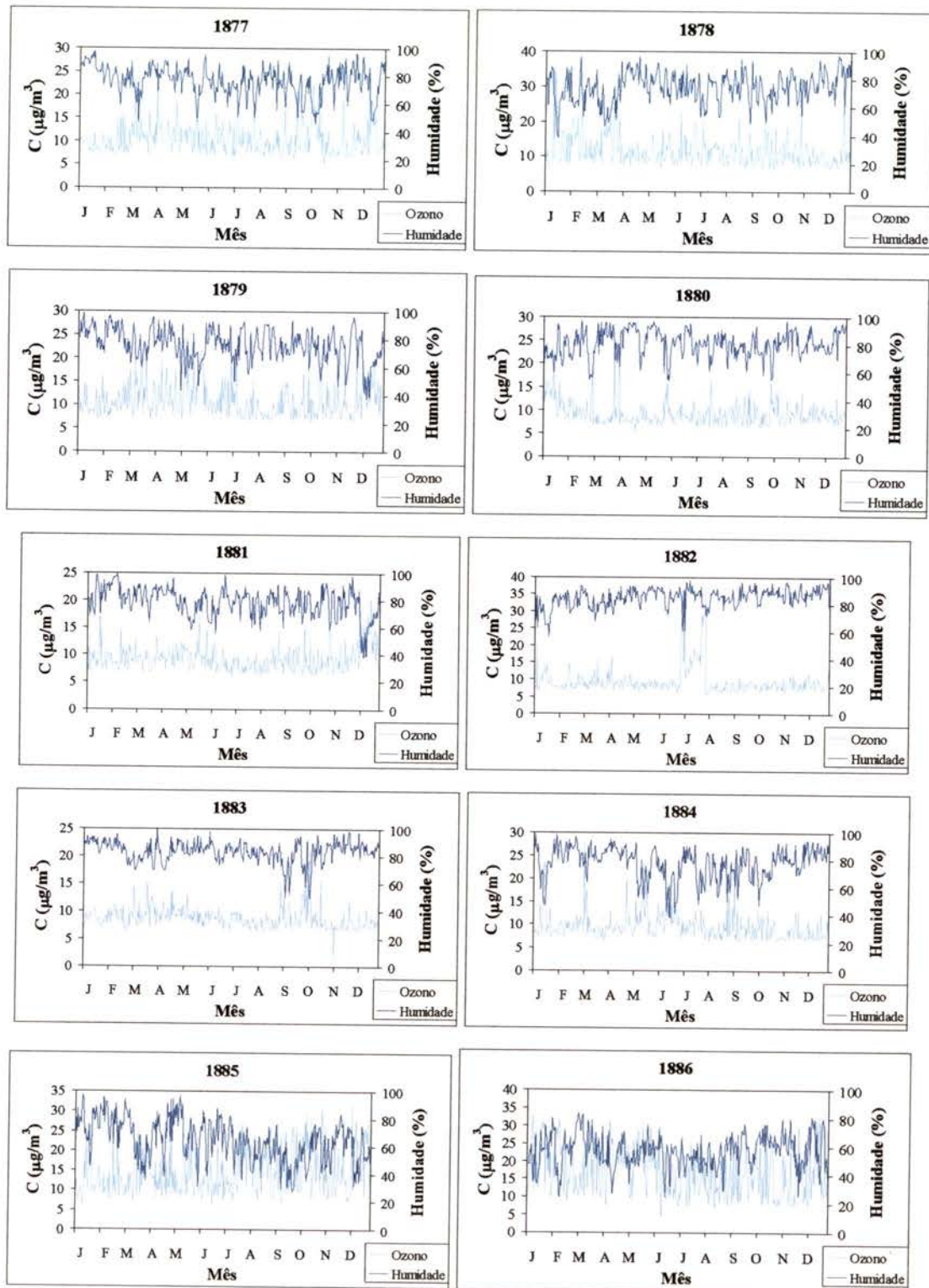


Figura 16 (cont.). Percentagens médias diárias de humidade e concentrações médias diárias de ozono, para a Série A.

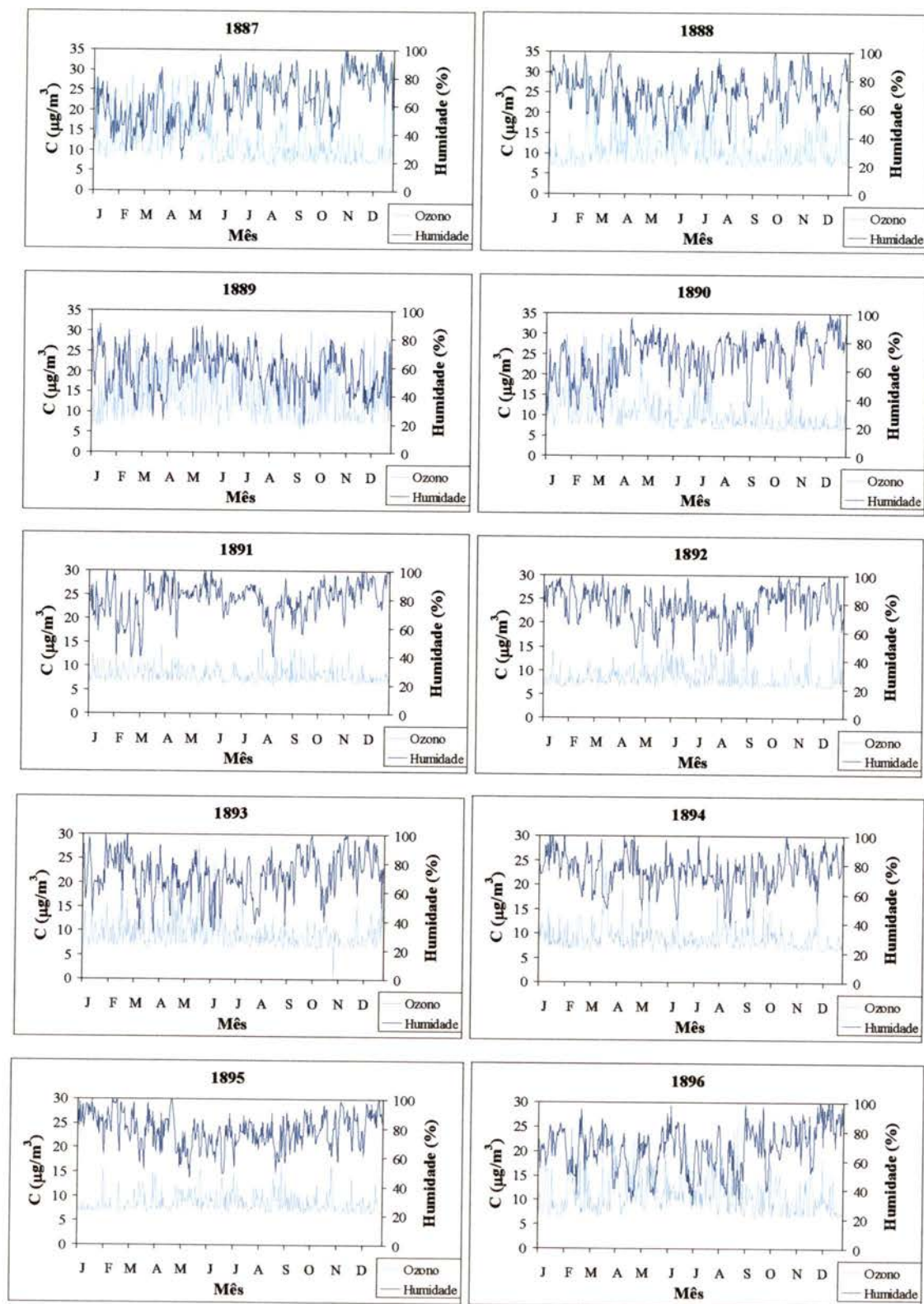


Figura 16 (cont.). Percentagens médias diárias de humidade e concentrações médias diárias de ozono, para a Série A.

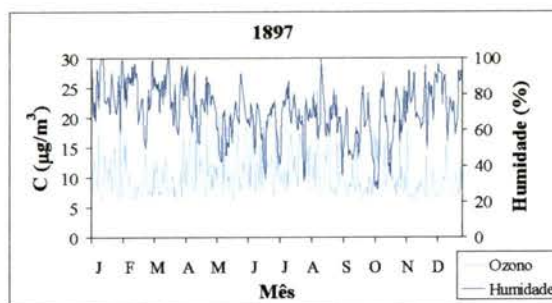


Figura 16 (cont.). Percentagens médias diárias de humidade e concentrações médias diárias de ozono, para a Série A.

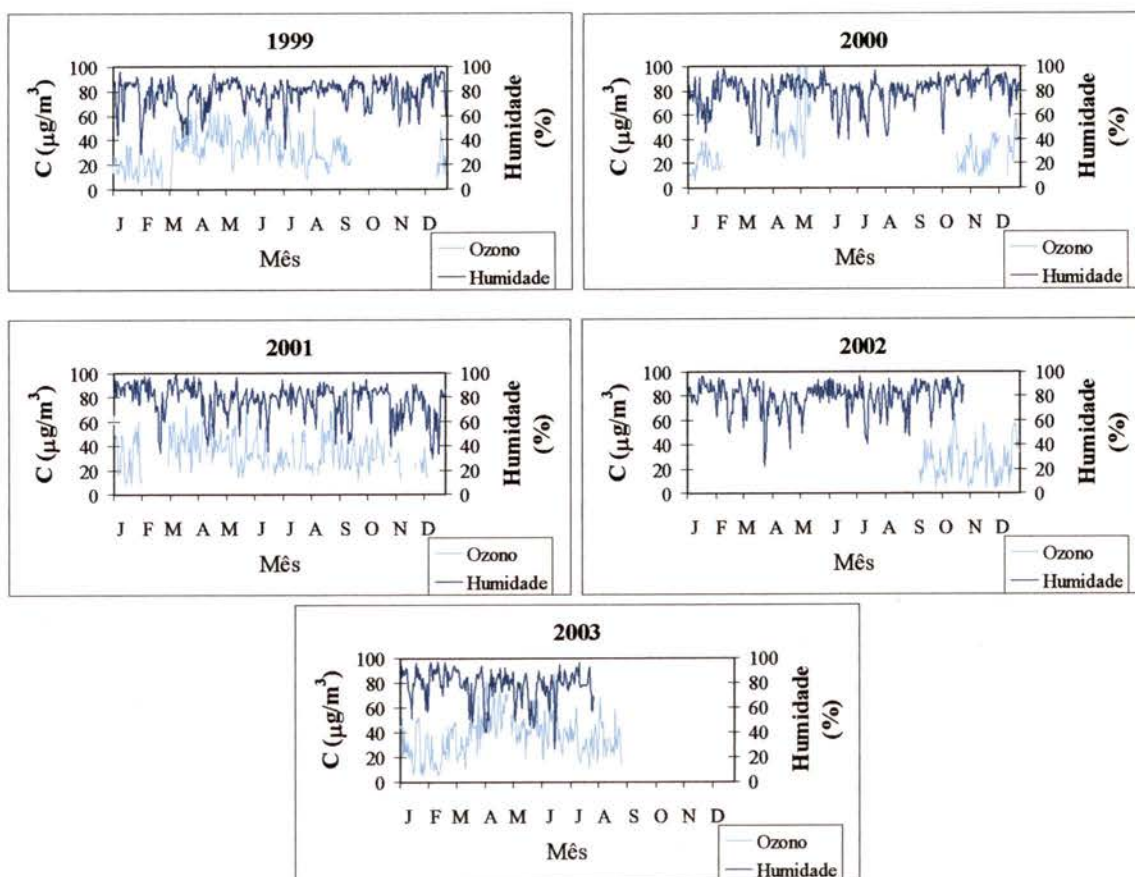


Figura 17. Concentrações médias diárias de ozono e percentagens médias diárias de humidade, para a Série B.

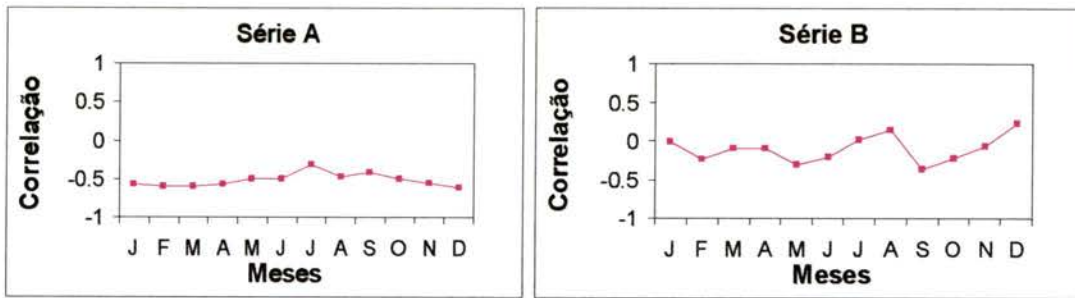


Figura 18. Correlações entre as concentrações médias diárias e as percentagens médias diárias de humidade, para as Séries A e B.

Pode verificar-se, por observação da Figura 16, que a concentração tende a diminuir com o aumento da humidade, o que se confirma através das correlações efectuadas para a Série A e do seu valor global de $-0,52$. Assim, constata-se que a humidade influencia as concentrações, provavelmente de modo indirecto, através de interferências no processo analítico, preocupação que é traduzida na carta de Linvill/Anfossi, que demonstra que a humidade afecta a conversão de graus ozonométricos para concentrações em ppbv.

Observando a Figura 17, pode-se verificar que nas condições que se verificam, as concentrações de ozono não são influenciadas pela humidade. Este facto pode ser ainda comprovado analisando as correlações efectuadas, Figura 18, Série B. A correlação global é de $-0,10$, um valor bastante baixo, podendo concluir-se que não há correlação entre a humidade e as concentrações de ozono.

Conclusões

No século XIX, as concentrações de ozono apenas deviam-se essencialmente a reacções fotoquímicas que envolvem precursores biogénicos e à transferência de ozono da estratosfera, apresentando médias mensais entre $10,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $12,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo o valor médio de $11,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Da análise efectuada ao comportamento sazonal pode concluir-se que as concentrações sofrem um ligeiro aumento na Primavera, uma vez que é nesta altura que se observa uma maior intrusão de ar estratosférico. Assim, estes valores podem considerar-se de referência, o que possibilita a comparação com as concentrações actuais.

No século XX, verifica-se um aumento acentuado das concentrações durante a Primavera e Verão, devido não só à intrusão estratosférica mas essencialmente à sua formação fotoquímica que envolve poluentes primários antropogénicos e radiação solar mais intensa nessa época do ano. Ainda para este período, observam-se concentrações médias mensais entre $31,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $39,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo o valor médio de $33,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Verifica-se, assim, na cidade do Porto, um aumento de cerca de 205%, desde 1861 até 2001, para um estudo de 36 anos do século XIX e de 5 anos do século XX.

De salientar que, no século XIX, a temperatura praticamente não influenciava as concentrações de ozono, sendo, no entanto, um factor preponderante para o aumento das mesmas no século XX, uma vez que o aumento da temperatura se traduz num aumento da formação de ozono fotoquímico.

Relativamente à influência da humidade nas concentrações de ozono, conclui-se que no século XIX as concentrações aumentam com a diminuição da humidade, provavelmente em consequência de interferências no processo analítico. Para os dados actuais verifica-se que a humidade não influencia as concentrações de ozono.

Para que não haja um agravamento do problema, deve ter-se uma preocupação cada vez maior com o ambiente, controlando as emissões antropogénicas e respeitando os valores máximos legislados para as suas emissões.

Convém ainda referir que, para além dos proveitos de carácter técnico/científico, este estágio fomentou o desenvolvimento de dois aspectos importantes de carácter pessoal:

- o aprofundar e aumentar de conhecimentos adquiridos aquando da frequência da opção de Poluição na licenciatura;

- a aplicação desses conhecimentos em áreas ainda não exploradas anteriormente no mesmo contexto;

aspectos que reforçam o resultado positivo do trabalho desenvolvido.

Bibliografia

- [1] – *Protocolo de Quioto à convenção-Quadro das Nações Unidas sobre mudança do Clima*, Anexo A.
- [2] – Arieiro M. E.; *Efeitos Radiativos e Antropogénicos na Atmosfera Terrestre*, Departamento de Física, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2002.
- [3] – *Tropospheric Ozone: The Missing GHG in the UNFCCC Equation*, Linkages Journal, Volume 3, Número 4, 28 de Outubro de 1998.
- [4] – Sunnen G. V.; *Ozone in medicine: Overview and future directions*
www.triroc.com/sunnen/topics/ozonemed.htm
- [5] – www.atse.org.au/publication/focus/focus-rae.htm
- [6] – Capello J. B.; *Instruções Meteorológicas 1870-71*, Instituto Meteorológico da Princesa D. Amélia, Imprensa Nacional, Lisboa, 1890
- [7] – Linvill D.E.; Hooker, W.J.; Olson B.; *Ozone in Michigan's Environment 1876-1880*, Mon. Weather Ver., 108, 1883-1891, 1980
- [8] – Anfossi D.; Sandroni S.; Viarengo, S.; *Tropospheric ozone in the nineteenth century: The Moncalieri series*, J. Geophys. Res., 96, 17,349-17,352, 1991.
- [9] – Levy, A.; *Dosage de l'ozone de l'air*, Bull. Mensuel Observ. De Montsouris, 5, 57-61, 1876.
- [10] – Ferraz M. C.; Barros M. A.; Mota M. F.; Arieiro M. E.; Martins F. G.; Costa T. E.; *Níveis de Ozono na Atmosfera Portuguesa, Comparação dos valores actuais com os medidos no século XIX*, Revista da Universidade Moderna do Porto, Colecção Ciências do Ambiente, volume 5, Novembro 2002.
- [11] – Ministério do Ambiente, Programa Ambiente
www.diramb.gov.pt/data/basedoc/TXT_LC_463_1_0001.htm
- [12] – Diogo M. P., *Indústria e Engenheiros no Portugal de Fins do Século XIX: o caso de uma relação difícil*
- [13] – Vasquez I. B.; *Tendências de Estruturação do Espaço Urbano do Porto na Segunda Metade do Século XIX: indústria, transformação urbana e articulação de lógicas desiguais de organização do espaço*, série de estudos nº1/93, Secção de Planeamento do Território e Ambiente, Departamento de Engenharia Civil, FEUP.





UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Ministério da Educação



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000091295