

# MONITORIZAÇÃO DA QUANTIDADE TOTAL DE OZONO EM ÉVORA- PORTUGAL DURANTE 2007-2009

Ana Filipa Domingues <sup>(1)</sup>, Daniele Bortoli <sup>(1),(3)</sup>, Ana Maria Silva <sup>(1),(2)</sup>

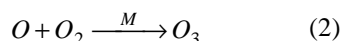
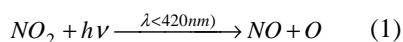
<sup>(1)</sup> Évora Geophysics Centre, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000 Évora, Portugal, [ana.filipa.domingues@gmail.com](mailto:ana.filipa.domingues@gmail.com)

<sup>(2)</sup> Department of Physics, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000 Évora, Portugal, [asilva@uevora.pt](mailto:asilva@uevora.pt)

<sup>(3)</sup> Institute of Atmospheric Sciences and Climate (ISAC-CNR), Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy, [dbortoli@uevora.pt](mailto:dbortoli@uevora.pt)

Nos anos 40, aquando da descoberta da poluição fotoquímica, os estudos da qualidade do ar apontaram o ozono e outros oxidantes fotoquímicos (p.e. peroxiacetil nitrato – PAN; peróxido de hidrogénio) como gases capazes de desencadear problemas de saúde e no ambiente. O ozono troposférico merece uma atenção particular uma vez que é o principal constituinte do smog e é um gás de efeito de estufa. Qualquer alteração no balanço das reacções químicas nas quais participa o O<sub>3</sub> pode desencadear reacções que alteram o sistema climático global.

Desde o século XIX que se tem verificado um aumento da quantidade de ozono troposférico presente na atmosfera. A causa mais provável para este incremento está associada ao aumento de emissões de NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) para a atmosfera cujo início é coincidente com o arranque da actividade industrial na época da Revolução Industrial. Nos grandes centros urbanos as emissões dos veículos motorizados e da indústria, por exemplo, emitem grandes quantidades de NO<sub>x</sub> para a atmosfera. Como consequência a taxa da formação do ozono troposférico é elevada uma vez que este deriva da fotólise do NO<sub>x</sub> que se traduz pela reacção 1 à qual se segue a reacção 2 que é catalizada por uma molécula presente na atmosfera .



Os NO<sub>x</sub>, juntamente com os compostos orgânicos voláteis (VOCs), levam não só à formação de O<sub>3</sub> como a uma grande variedade de outras espécies oxidantes. Para que a formação de O<sub>3</sub> aconteça é necessário que o quociente entre a quantidade de NO<sub>x</sub> e de VOC na atmosfera (R<sub>xo</sub>= [NO<sub>2</sub>]/[VOC]) atinja um certo valor. Na maioria das vezes o valor de R<sub>xo</sub> não é atingindo nos centros urbanos onde ocorrem as emissões destes poluentes possivelmente devido a: a) diferenças entre os tempos de vida do VOC e do NO<sub>x</sub>, logo o R<sub>xo</sub> das massas de ar varia no tempo; b) a formação de grandes quantidades de ozono não é imediata, demorando por isso algumas horas ( Platt & Stutz 2008). Como consequência as

grandes concentrações de O<sub>3</sub> troposférico podem encontrar-se nas zonas circundantes da zona emissora de poluentes.

Os efeitos potenciais do aumento global do O<sub>3</sub> são muito abrangentes. Um acréscimo da quantidade de ozono troposférico provocará, numa primeira instância um grande impacto na vida das plantas, uma vez que é altamente tóxico para estas, e também na saúde pública. Para além disto o ozono é uma fonte do radical hidroxilo (OH) que reage rapidamente com a maioria dos gases poluentes e vestigiais que podem ser encontrados na atmosfera podendo levar, por exemplo, à variação do tempo de vida de outros compostos (ex. metano). Por outro lado uma diminuição da quantidade de O<sub>3</sub> troposférico na atmosfera, à escala global ou regional, poderá ter efeitos no clima. A diminuição de O<sub>3</sub> pode resultar, por exemplo, do controlo de emissões de NO<sub>x</sub> para a atmosfera resultantes da queima dos combustíveis fósseis. A diminuição destas emissões pode levar a um reforço no efeito de estufa devido à relação química que existe entre o CH<sub>4</sub> e do O<sub>3</sub>, ambos gases de efeito de estufa.

Apesar das previsíveis consequências climáticas provocadas pelo O<sub>3</sub> troposférico este representa apenas 10% da coluna vertical de atmosfera enquanto que os restantes 90% correspondem ao O<sub>3</sub> estratosférico. Também o O<sub>3</sub> estratosférico sofre variações na sua concentração e também ele contribui para o sistema climático global. Há evidências que demonstram que a quantidade de ozono estratosférico tem vindo a sofrer diminuições ao longo do tempo. Uma diminuição da quantidade de este gás levará, consequentemente, a uma maior incidência da radiação ultravioleta na superfície do planeta.

Existem múltiplos instrumentos a partir dos quais é possível fazer a monitorização do O<sub>3</sub> na atmosfera, recorrendo a técnicas de detecção remota. Salientam-se os instrumentos a bordo de satélites, como por exemplo o GOME (Global Ozone Monitoring Experiment) e o SCHIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY) com os quais se determina a quantidade de O<sub>3</sub> troposférico e o OMI

(Ozone Monitoring Instrument) que permite fazer a monitorização da quantidade de gás presente numa coluna de atmosfera. Existem também outros instrumentos, baseados na tecnologia de detecção remota que se encontram instalados à superfície “in situ” como por exemplo os Espectrofotómetros (Brewer) que têm como objectivo monitorar a quantidade de  $O_3$  presente na atmosfera. No Centro de Geofísica de Évora – Portugal encontra-se instalado um espectrofotómetro que opera na banda espectral UV-Vis (250 nm -900nm), desenvolvido pelo CGE em colaboração com o ISAC-CNR, Bolonha – SPATRAM (Spectrometer for Atmospheric TRacers Measurements). Este instrumento, ilustrado na figura 1, permite fazer a monitorização de alguns constituintes minoritários da atmosfera como por exemplo  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $BrO$  (Bortoli, 2005, 2009; Domingues, 2007).

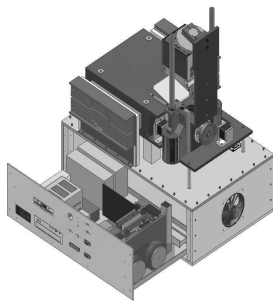


Fig. 1- Esquema representativo do SPATRAM adaptado de Bortoli, 2005.



Fig. 2- Localização do SPATRAM no Centro de Geofísica de Évora, em Évora - Portugal adaptado de [http://europa.eu/abc/maps/members/port\\_pt.htm](http://europa.eu/abc/maps/members/port_pt.htm).

Conjugando as observações da radiação solar espectral dispersa na direcção zenital com a metodologia DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) podem calcular-se as quantidades colunares e os perfis verticais de gases vestigiais presentes na atmosfera ( p.e.  $NO_2$ ,  $O_3$ ,  $BrO$ ,  $HCHO$  and  $SO_2$ ) devido à absorção da radiação solar característica de cada gás nas bandas espectrais do

UV- Vis.. A metodologia DOAS é uma técnica espectroscópica baseada na Lei de Beer-Lambert. A explicação mais detalhada da metodologia DOAS pode ser encontrada na literatura (Platt & Stutz 2008). A identificação das espécies presentes na atmosfera é feita devido à absorção da radiação pelos gases ser selectiva, isto é, os gases vestigiais presentes ao longo do caminho óptico absorvem a radiação de comprimento de onda que é único para a sua estrutura molecular. Também é possível determinar a concentração dos gases em estudo, pois esta está relacionada com a intensidade de absorção da radiação por parte desses gases.

O SPATRAM permite obter a quantidade de  $O_3$  presente numa coluna de atmosfera, isto é, determina a quantidade de gás presente tanto na troposfera como na estratosfera. No entanto este instrumento é mais sensível ao  $O_3$  estratosférico que existe em maior concentração a cerca de 20- 25 km de altitude sendo que, na sua geometria e configuração actual – direcção zenital e modo passivo - consegue detectar o aumento da concentração colunar de gases poluentes (p.e. o  $O_3$  troposférico) que podem resultar de fontes emissoras longínquas, antropogénicas ou naturais e que são trazidos pela deslocação de massas de ar desses locais até Évora. Para obter as SCD do  $O_3$  os algoritmos das DOAS devem ser aplicados à banda espectral de 320-340 nm, que é a banda espectral em que o Ozono absorve preferencialmente na zona UV-Vis

A observação da radiação dispersa é feita recorrendo a fibras ópticas instaladas no próprio instrumento. Este input conduz a radiação até ao principal componente do instrumento que é o monocromador que decompõe a radiação solar em todos os seus comprimentos de onda devido a uma rede de difracção com 1200 linhas/mm com uma dispersão típica de 2,4 nm/mm a 300nm. A rede de difracção pode mover-se uma vez que se encontra instalada por cima de um pequeno motor que permite que todo o intervalo espectral seja varrido em janelas espectrais de 60 nm cada (Bortoli, 2005).

O output da aplicação dos algoritmos da DOAS às observações da radiação solar espectral na direcção zenital é a SCD (Slant Column Density), isto é, a quantidade de gás presente numa coluna oblíqua de atmosfera traduzida em moléculas/  $cm^2$ . Uma vez que a SCD depende de vários factores, como por exemplo da geometria da medição, é normalmente convertida em VCD (Vertical Column Density) isto é na quantidade de gás presente numa coluna vertical da atmosfera. Para o caso do Ozono os valores de VCD são apresentados em Unidades Dobson (DU). A conversão de SCD em VCD pode ser feita recorrendo à equação 3, sendo por isso necessário recorrer ao Factor de Massa de Ar (AMF).

$$AMF_g(\theta, \lambda) = SCD_g(\theta, \lambda) / VCD_g(\theta, \lambda) \quad (3)$$

O AMF de cada gás, que depende do Ângulo Solar Zenital (SZZ) ( $\theta$ ) e do comprimento de onda da radiação ( $\lambda$ ) pode ser calculado através de um Modelo de Transferência Radiativa designado por Atmospheric Model for Enhancement Factor Computation (AMEFCO) (Petrioli, 2002).

### Análise e tratamento dos dados

Esta análise foi feita para o período compreendido entre 1 de Janeiro de 2007 e 12 de Setembro de 2009 e tem como objectivo fazer uma análise da variação diurna e sazonal do O<sub>3</sub> da atmosfera em termos da quantidade de gás presente numa coluna vertical de atmosfera (O<sub>3</sub> VCD) em Évora, Portugal (38.5° N, 7.9° W, 300 m asl).

Os resultados obtidos com o SPATRAM compreendem todos os ângulos solares zenitais (SZZ) entre aproximadamente 90° e 40°, aproximadamente, sendo que é para o SZZ de 87° que se minimiza o valor do erro associado às medições efectuadas com o SPATRAM e o que deve ser escolhido quando se pretende analisar a variação sazonal do ozono. A figura 3 ilustra a variação diurna da quantidade de ozono obtida a partir do SPATRAM ao longo de um dia.

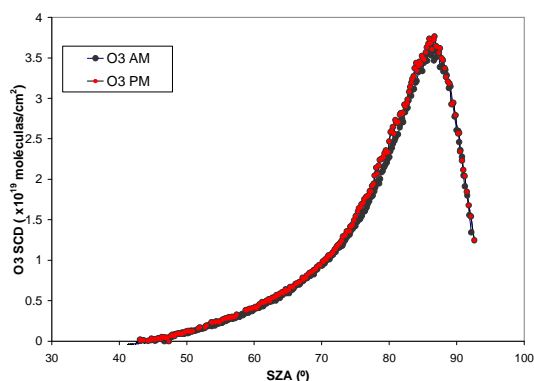


Fig.3.- Variação diurna do O<sub>3</sub> obtida com o SPATRAM, em Évora no dia 30 de Setembro de 2008.

Como se pode analisar a partir da figura 3 os valores da SCD de Ozono são bastante similares durante a manhã (AM) e durante a tarde (PM). Este facto está de acordo com a literatura (Bortoli, 2009) e também com actividade fotoquímica do O<sub>3</sub>. Para fazer o estudo da variação sazonal da quantidade de O<sub>3</sub> na atmosfera foi necessário converter todos os valores de SCD para VCD de O<sub>3</sub> utilizando a equação 1.

A figura 4 ilustra a variação sazonal do VCD do O<sub>3</sub> ao longo dos anos 2007, 2008 e 2009. Adicionalmente comparam-se os valores obtidos com o SPTRAM com os valores de quantidade total de gás recolhidos com o instrumento OMI, para o mesmo período.

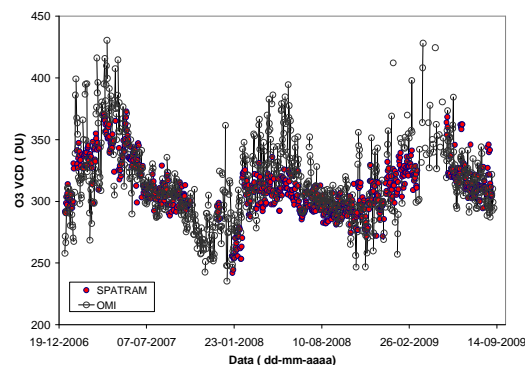


Fig.4.- Quantidade total de O<sub>3</sub>, em unidade Dobson, obtida com o instrumento SPATRAM em Évora- Portugal entre 1 de Janeiro de 2007 e 12 de Setembro de 2009 para um ângulo solar zenital de 87° e a quantidade total de ozono registada com o espectrómetro OMI.

Verificou-se uma variação sazonal do O<sub>3</sub>, de acordo com o registado na literatura, registando-se um aumento da quantidade total de ozono na época da Primavera e valores mais baixos no Outono. Os valores mais elevados foram registados em Maio de 2007 (373 ± 26) DU, Abril de 2008 (336 ± 6) DU e Maio de 2009 (353±9) DU; os valores mais baixos foram registados em Outubro de 2007 (293 ± 12) DU, Janeiro de 2008 (242 ± 18) DU e em Setembro de 2009 (304±11) DU. O desvio médio relativamente aos valores correspondentes obtidos com o OMI é de cerca de 6%.

A principal explicação para as diferenças registadas entre os resultados obtidos com o OMI e com o SPATRAM pode estar relacionada com o facto de se ter usado a média diária dos dados do OMI, resultados estes que correspondem a uma área de varrimento de cerca de 200 Km por parte do satélite Aura.

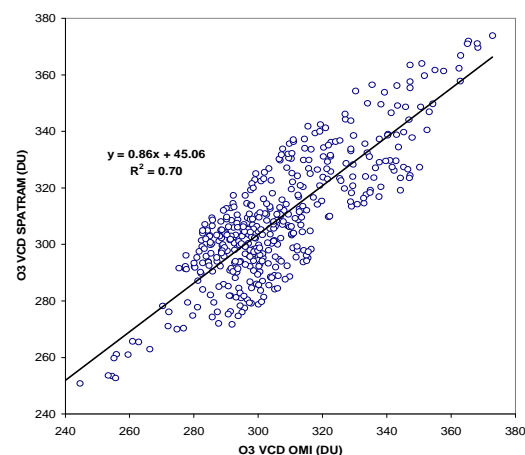


Fig. 5.- Gráfico que ilustra a correlação entre os dados obtidos com o instrumento OMI e o SPATRAM, para o período compreendido entre 1 de Janeiro de 2007 e 12 de Setembro de 2009.

A figura 5 ilustra o gráfico de dispersão dos resultados obtidos pelo OMI e SPATRAM.

Os resultados parecem indicar que os valores de ozono obtidos a partir do SPATRAM são inferiores aos correspondentes obtidos a partir do satélite, apesar de se observar uma correlação elevada entre eles como pode ser comprovado pelo coeficiente de correlação obtido ( $R^2=0,7$ ).

## Conclusão

O principal objectivo deste estudo foi a determinação da quantidade de O<sub>3</sub> em Évora nos anos de 2007, 2008 e 2009, utilizando o espectrómetro SPATRAM. Fez-se o estudo da variação diurna do gás em estudo e verificou-se que os resultados obtidos com o SPATRAM encontram-se de acordo com o esperado, ou seja a variação de O<sub>3</sub> registada no período de manhã é aproximadamente igual à do período da tarde.

Com os dados recolhidos pelo SPATRAM para o período de 2007-2009 analisou-se a variação sazonal do O<sub>3</sub>, que revela o comportamento esperado para as latitudes médias do Hemisfério Norte apresentando um máximo de O<sub>3</sub> nos meses da Primavera e valores mínimos no Outono. Para fazer a validação dos dados obtidos em Évora fez-se a comparação com os correspondentes valores obtidos a partir do instrumento OMI a bordo do satélite Aura. A comparação da quantidade total de O<sub>3</sub> obtida com os dois instrumentos revela que os dados obtidos com o SPATRAM mostram a mesma tendência sazonal dos obtidos com o OMI, mas com valores normalmente inferiores apresentando um desvio médio relativamente aos obtidos com o OMI de cerca de 6% .

## Agradecimentos

A primeira autora é financiada pela Bolsa da FCT SFRH/BD/44920/2008.

Os autores agradecem à equipa do OMI pela recolha e aprovisionamento dos dados disponibilizados.

## Bibliografia

Akimoto, H. (2003). *Global Air Quality and Pollution*. Science **302**, 1716-1719.

Bortoli, D., “SPATRAM– Spectrometer for ATmospheric TRAcers Measurements, a Prototype Equipment for the monitoring of minor compounds of the atmosphere”, PhD dissertation, University of Évora, Évora-Portugal (2005).

Bortoli, D., Silva, A.M., Costa, M.J., Domingues, A.F. & Giovanelli, G. (2009). *Monitoring of atmospheric ozone and nitrogen dioxide over the*

*south of Portugal by ground-based and satellite observations*. Opt. Express **17** (15), 12944-12959.

Domingues, A., “Caracterização do Espectrómetro SPATRAM e aplicação da metodologia DOAS para detecção de gases traçadores atmosféricos”, Master Thesis, University of Evora, Evora- Portugal (2007).

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr., J.N. 1997 .*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics*, Science **276**, 1045-1050.

Fiore, A. M., Jacob, D. J., Field, B. D.2002. *Linking ozone pollution and climate change: The case for controlling methan* .Geophys. Res. Lett. **29** (19), 25-1 – 25-4.

Petritoli A., Giovanelli, G., Kostadinov, I., Ravegnani, F., Bortoli, D., Bonasoni, P., Evangelisti, F., Bonafè, U., Calzolari, F., “Tropospheric and stratospheric NO<sub>2</sub> amount deduced by slant column measurements at Mt. Cimone Station”, Adv. Space Res., 11, 1691-1695 (2002).

Platt, U. & Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications*. Springer, 21-27.

Wilson, S.R., Solomon, Solomon , K.R., Tang, X. (2006). *Changes in tropospheric composition and air quality due to stratospheric ozone depletion and climate change*. In *The Environmental Effects Assessment Panel Report for 2006*, 165- 183.