
Anexos

A. Postulados de Reynolds

B. Cálculo de Fluxos de NO e NO₂

C. Determinação do Parâmetro H15

D. Parâmetros do Modelo de Wesely
para o SO₂ e o O₃

E. Cálculo do Défice de Pressão de
Vapor

A. Postulados de Reynolds

Numa série temporal de observações discretas, a_i , onde i varia com o tempo entre 0 e N e as observações são registadas a intervalos de tempo ΔT , a média é dada por:

$$\bar{a} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N a_i$$

Uma das propriedades mais úteis da decomposição de Reynolds prende-se com o facto de a média das flutuações registadas ao longo do tempo ser nula:

$$\overline{a'} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N a'_i = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (a_i - \bar{a}) = \bar{a} - \bar{a} = 0$$

Com base nas duas equações anteriores é possível derivar uma série de regras matemáticas conhecidas por postulados de Reynolds. Estes postulados estão sumariados no quadro A.1.

Quadro A.1

Regras aritméticas para médias e para a decomposição de Reynolds

<i>Regras de aritmética para médias</i>		<i>Regras de aritmética para a Decomposição de Reynolds</i>	
$\bar{c} = c$	As constantes mantêm o seu valor	$\overline{a'} = 0$	A média das flutuações é nula
$\overline{(c \cdot A)} = c \cdot \bar{A}$		$\overline{(a)} = \overline{(\bar{a} + a')} = \bar{a}$	Média de uma quantidade instantânea
$\overline{(\bar{A})} = \bar{A}$	A média comporta-se como uma constante	$\overline{(b \cdot a')} = \bar{b} \cdot \overline{a'} = 0$	Valores médios são tratados como constantes
$\overline{(A \cdot B)} = \bar{A} \cdot \bar{B}$		$\overline{(a \cdot b)} = \overline{(\bar{a} + a') \cdot (\bar{b} + b')} = \bar{a} \cdot \bar{b} + \overline{a' b'}$	O termo de covariância é frequentemente elevado em séries temporais de turbulência
$\overline{(A \cdot B)} \neq \bar{A} \cdot \bar{B}$	Particularmente importante para o tratamento dos escoamentos e transferência turbulenta		
$\overline{(A + B)} = \bar{A} + \bar{B}$			
$\overline{\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)} = \frac{\partial \bar{A}}{\partial x}$	Esta regra não é trivial mas é de grande utilidade	$\overline{a^2} = \bar{a}^2 + \overline{a'^2}$	A variância de a , corresponde ao segundo momento da estatística

Legenda: A e B são variáveis e c é uma constante.

B. Cálculo dos Fluxos de NO e NO₂

A determinação dos fluxos de NO e NO₂, a partir do gradiente de concentração destas espécies a dois níveis, envolveu a aplicação de várias metodologias de cálculo, assentes em três aproximações distintas de fecho da equação de conservação de um constituinte na baixa atmosfera: a teoria clássica do gradiente, também denominada teoria K para espécies químicas conservativas; a teoria K, com inclusão do termo de reacção química; e o método modificado do gradiente, que diverge da anterior por envolver um fecho de 2ª ordem da equação de conservação. Estas foram descritas no capítulo 4 e encontram-se sumariadas no quadro que se segue.

Quadro B.1

Metodologias usadas no cálculo dos fluxos de NO, NO₂ e O₃, pela técnica do gradiente de concentração

Metodologia	Divergência do Fluxo*	Parametização do Fluxo	Cálculo do Fluxo	Referências
Teoria K Espécies Conservativas	$\frac{\partial \overline{w'c'_i}}{\partial z} = 0$	$\overline{w'c'_i} = \frac{k u_* z}{\Phi_H} \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial z}$	$F_i = - \frac{k u_* (C_{i,z2} - C_{i,z1})}{\left[\ln\left(\frac{z_2}{z_1}\right) - \Psi_H\left(\frac{z_2}{L}\right) + \Psi_H\left(\frac{z_1}{L}\right) \right]}$	<i>Erisman e Draaijers (1995)</i>
Teoria K Espécies Reactivas	$\frac{\partial \overline{w'c'_i}}{\partial z} = \overline{Q}_i$	$\overline{w'c'_i} = \frac{k u_* z}{\Phi_H} \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial z}$	Factor de Correção (CF) Resolução de Equações Diferenciais	<i>Duyzer (1995)</i> <i>Kramm et al. (1991) entre outros</i>
Método Modificado do Gradiente (Baseado num fecho de 2ª ordem)	$\frac{\partial \overline{w'c'_i}}{\partial z} = \overline{Q}_i$	$\overline{w'c'_i} = \frac{k u_* z}{\Phi_{C,i}} \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial z}$	Resolução de Equações Diferenciais	<i>Galmarini et al. (1997b)</i>

* São assumidas condições estacionárias

Lengenda:

$i = \text{NO, NO}_2 \text{ e O}_3$

$$Q_i: Q_{NO} = J_{NO_2} [NO_2] - k_3 ([NO][O_3] + O_3' NO') = Q_{O_3} = -Q_{NO_2}$$

$$J_{NO_2} (s^{-1}) = 1.3 \times 10^{-4} + 8.9 \times 10^{-6} \cdot RG$$

Bahe et al. (1980)

$$k_2 (ppb^{-1} s^{-1}) = 17 T^{-1} \text{EXP}(-1450/T)$$

Gao e Wesely (1994)

RG: Radiação global

T: Temperatura em Kelvin.

A teoria K conservativa e o factor de correcção são métodos simples e de fácil aplicação, mas os outros procedimentos, que envolvem a resolução do sistema de equações diferenciais, são complexos, morosos e difíceis de implementar. O sistema de equações define um problema de valores de fronteira dupla, cujos métodos de resolução numérica são bastante complexos. A resolução do sistema foi conseguida com uma adaptação do código *COLNEW* (Ascher et al., 1981) e através de um procedimento iterativo, similar ao aplicado por Padro et al. (1998) como se ilustra no quadro que se segue.

Quadro B.2.

Metodologias e condições fronteira usadas na resolução do sistema de equações diferenciais, subjacentes ao processo de cálculo dos fluxos de NO, NO₂ e O₃, pela técnica do gradiente de concentração

Condições fronteira			Método de resolução do sistema de equações diferenciais	Designação da metodologia de cálculo dos fluxos
Condições inferiores		Condições Superiores		
$\delta = Z_0 + d$ (0.2 m)	Z_1 (0.7m)	Z_2 (5 m)		
NO * NO ₂	NO * NO ₂	FO ₃ * O ₃ * NO * NO ₂	Método de Colocação (Código de Fortran: Colnew - Uri Ascher)	MFC99
Estimadas a partir de um processo iterativo	Valores Experimentais	Valores Experimentais		
FNO * FNO ₂ * FO ₃		O ₃ * NO * NO ₂	Procedimento Numérico Iterativo (PNI) (Padro et al., 1998)	MFM99
Estimadas de acordo com: Padro et al. (1998)		Valores Experimentais		

COLNEW é um código escrito em Fortran desenvolvido para resolver problemas de valor fronteira através da aplicação do método de colocação. Este código é uma modificação do pacote COLSYS de Ascher et al. (1981). É uma versão que incorpora uma nova base de representação das curvas de substituição β -splines, e apresenta alguns melhoramentos ao nível dos processos de resolução de equações algébricas lineares e não lineares (Disponível em <http://www.netlib.org>).

O sistema de equações diferenciais foi inicialmente integrado entre o nível z_1 e z_2 , usando as concentrações das três espécies e o fluxo de correlação turbulenta de ozono como condições fronteira superior e as concentrações de NO e NO₂ medidas no nível z_1 como condições fronteira

inferior. Numa segunda fase, mantiveram-se as condições fronteira, mas o intervalo de integração foi alargado, através do estabelecimento do nível inferior para a altura $\delta = z_0 + d$. Neste caso, as condições fronteira do limite superior foram os mesmos valores experimentais usados anteriormente, enquanto os valores de NO e NO₂ da fronteira inferior foram obtidos por um processo iterativo, cuja convergência se atingia quando as concentrações de NO e NO₂ estimadas para o nível z_1 fossem idênticas aos valores medidos experimentalmente no mesmo nível.

O *Procedimento Numérico Iterativo (PNI)* consiste numa metodologia muito similar à descrita em Padro et al. (1998), com a qual os fluxos de NO, NO₂ e O₃ são inferidos a partir das observações experimentais e de condições da fronteira inferior, definidas para o limite $\delta = z_0 + d$ e obtidas a partir de esquemas de parametrização adequados, considerando que a divergência do fluxo é nula na camada quasi-laminar. A figura A.1 mostra esquematicamente os vários passos desta metodologia. Na integração das equações lineares empregamos o *método de Euler* no domínio compreendido entre $\delta = z_0 + d$ e z_2 , sendo este dividido em 25 camadas linearmente espaçadas.

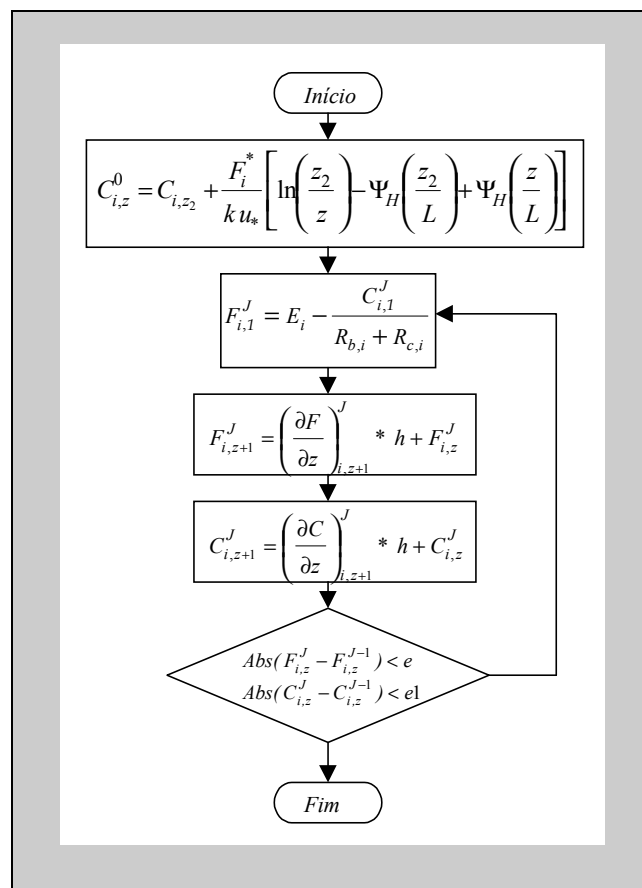


Figura B.1 Fluxograma do algoritmo usado na avaliação dos fluxos do esquema reactivo definido pela tríade NO-NO₂-O₃.

C. Determinação do Parâmetro H15

O tipo de informação aqui tratada é afectada por largos “outliers” que afectam consideravelmente a média teórica aritmética. Em geral, os outliers não constituem um problema se os dados forem analisados cuidadosamente. Não obstante, neste caso em particular devido à natureza do trabalho e ao volume elevado de informação, a estatística robusta funciona como um filtro. Uma diferença elevada entre os vários parâmetros, média, mediana, A15 e H15 deve alertar-nos, no entanto, para uma análise cuidadosa dos dados.

A distribuição de erros reais apresentam caudas mais pesadas do que a distribuição normal, i.e., desvios maiores em cada direcção são mais prováveis que numa distribuição normal. Uma das bases da estatística robusta é usar procedimentos adequados a este tipo de distribuição.

Consideramos que neste caso o H15 é o parâmetro que melhor representa a média das observações.

Program rob1

```

C
C Programa retirado de "Robust statistics C -How not to reject outliers" Analyst, vol. 14
C (C) B. D. Ripley (1989)
C
C
parameter (NMAX=200)
real x(NMAX), ws(NMAX)
real median, h15
integer i, n
real xmed, xm, xs
character name*50
print *, 'File name'
read '(a)', name
open (1, file=name, status='old')
print *, '# data points'
read *, n
read (1,*) (x(i), i=1,n)
close (1)
xmed = median(x, n, ws)
print *, 'median', xmed
xm = a15(x, n, xs, ws)
print *, 'a15, sigma', xm, xs
xm = h15(x, n, xs, ws)
print *, 'h15, sigma', xm, xs
end
C
real function median (x, n, ws)
real x(n), ws(*), v

```

```

integer i, j, h, n, n2
do 10 i = 1, n
10  ws(i) = x(i)
    h = 1
20  h = 3*h+1
    if (h .le. n) goto 20
30  h = h/3
    do 50 i = h+1, n
        v = ws(i)
        j = i
40  if (ws(j-h) .le. v) goto 50
        ws(j) = ws(j-h)
        j = j-h
        if (j .gt. h) goto 40
50  ws(j) = v
    if (h .gt. 1) goto 30
    n2 = n/2
    if (2*n2 .eq. n) then
        median = 0.5*(ws(n2)+ws(n2+1))
    else
        median = ws(n2+1)
    endif
end

C
real function smad(mu, x, n, ws)
real median, mu, x(n), ws(*)
real sm, sum
integer i, n
do 10 i = 1, n
10  ws(i) = abs(x(i)-mu)
    sm = median(ws, n, ws)
    if (sm .le. 0.0) then
        sum = 0.0
        do 20 i = 1, n
20  sum = sum + ws(i)
        sm = sum/n
    endif
    smad = sm/0.6745
end

C
real function a15(x, n, xs, ws)
real median, x(n), ws(*)
real c, xm, xm0, xs, xs0, xc, sum
integer i, n
data c/1.5/
xm = median(x, n, ws)
xs = smad(xm, x, n, ws)
xc = c*xs
10  xm0 = xm
    sum = 0.0
    do 20 i = 1, n
20  sum = sum + min(xm0+xc, max(xm0-xc, x(i)))
    xm = sum/n

```

```

    if (abs(xm-xm0) .gt. (1.0e-4)*xs) goto 10
    a15 = xm
    end
C
  real function h15(x, n, xsc, ws)
  real median, x(n), ws(*), xsc
  real a, beta, c, c1, xm, xm0, xs, xs0, xc, sum, sum2
  integer i, n
  data c, beta /1.5, 0.778/
C  c1 = c without small-sample correction
  c1 = c*sqrt(1.0-1.0/n)
  xm = median(x, n, ws)
  xs = smad(xm, x, n, ws)
10  xm0 = xm
  xs0 = xs
  sum = 0.0
  sum2 = 0.0
  xc = c1*xs
  do 20 i = 1,n
    a = min(xm0+xc, max(xm-xc, x(i)))
    sum = sum + a
20  sum2 = sum2 + (a-xm)*(a-xm)
  xm = sum/n
  xs = sqrt(sum2/(beta*(n-1)))
  if (abs(xm-xm0) .gt. (1.0e-4)*xs0 .or.
  * abs(xs/xs0-1.0) .gt. 1.0e-4) goto 10
  h15 = xm
  xsc = xs
  end

```

D. Parâmetros do Modelo de Wesely para o O₃ e o SO₂

No modelo de deposição seca de Wesely (1989) a resistência global da superfície, R_c , é descrita em função de várias componentes que identificam várias partes da canópis. Cada uma dessas componentes é integrada na resistência global em consonância com a lei Ohm:

$$R_c = \left[\frac{1}{R_{stom} + R_m} + \frac{1}{R_{lu}} + \frac{1}{R_{dc} + R_{cl}} + \frac{1}{R_{ac} + R_{gs}} \right]^{-1}$$

R_{stom}	Resistência estomática global definida pela equação 5-19.
r_i	Resistência estomática global mínima à transferência do vapor de água
r_{lu}	Resistência da parte exterior da vegetação da canópis superior
r_{ac}	Resistência que depende apenas da altura da canópis
r_{gsS}	Resistência do solo, folhas secas, neve, água, etc. à deposição de dióxido de enxofre
r_{gsO}	Resistência do solo, folhas secas, neve, água, etc. à deposição de ozono
r_{clS}	Resistência da canópis inferior (“baixa canópis”) à deposição de dióxido de enxofre
r_{clO}	Resistência da canópis inferior (“baixa canópis”) à deposição de ozono.

Os valores dos parâmetros que integram a parametrização de R_c , respeitantes à deposição seca de SO₂ e de O₃ estão definidas na tabela que se segue, para 5 categorias sazonais e para 11 classes diferentes de uso do solo. Os valores destas resistências para outros gases são derivados a partir de funções que integram estes valores definidos para o SO₂ e para o ozono, bem como outros parâmetros relacionados com a solubilidade e a reactividade dos constituintes.

Tabela D.1

Parâmetros de entrada do módulo de deposição seca de Wesely, para a computação da resistência de superfície R_c em $s\ m^{-1}$. Os valores de entrada 9999 indicam que não existe transferência na interface atmosfera/superfície através da via que lhe está associada (Wesely, 1989)

Parâmetros de entrada	Classes de Uso do Solo*										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Categoria sazonal 1: midsummer with lush vegetation											
R_i	9999	60	120	70	130	100	9999	9999	80	100	150
R_{lu}	9999	2000	2000	2000	2000	2000	9999	9999	2500	2000	4000
R_{ac}	100	200	100	2000	2000	2000	0	0	300	150	200
R_{gsS}	400	150	350	500	500	100	0	1000	0	220	400
R_{gsO}	300	150	200	200	200	300	2000	400	1000	180	200
R_{clS}	9999	2000	2000	2000	2000	2000	9999	9999	2500	2000	4000
R_{clO}	9999	1000	1000	1000	1000	1000	9999	9999	1000	1000	1000
Categoria sazonal 2: autumn with unharvested cropland											
R_i	9999	9999	9999	9999	250	500	9999	9999	9999	9999	9999
R_{lu}	9999	9000	9000	9000	4000	8000	9999	9999	9000	9000	9000
R_{ac}	100	150	100	1500	2000	1700	0	0	200	120	140
R_{gsS}	400	200	350	500	500	100	0	1000	0	300	400
R_{gsO}	300	150	200	200	200	300	2000	400	800	180	200
R_{clS}	9999	9000	9000	9000	2000	4000	9999	9999	9000	9000	9000
R_{clO}	9999	400	400	400	1000	600	9999	9999	400	400	400
Categoria sazonal 3: late autumn after frost, no snow											
R_i	9999	9999	9999	9999	250	500	9999	9999	9999	9999	9999
R_{lu}	9999	9999	9000	9000	4000	8000	9999	9999	9000	9000	9000
R_{ac}	100	10	100	1000	2000	1500	0	0	100	50	120
R_{gsS}	400	150	350	500	500	200	0	1000	0	200	400
R_{gsO}	300	150	200	200	200	300	2000	400	1000	180	200
R_{clS}	9999	9000	9000	9000	3000	6000	9999	9999	9000	9000	9000
R_{clO}	9999	1000	400	400	1000	600	9999	9999	800	600	600
Categoria sazonal 4: winter, snow on ground and subfreezing											
R_i	9999	9999	9999	9999	400	800	9999	9999	9999	9999	9999
R_{lu}	9999	9999	9999	9999	6000	9000	9999	9999	9000	9000	9000
R_{ac}	100	10	10	1000	2000	1500	0	0	50	10	50
R_{gsS}	100	100	100	100	100	100	0	1000	100	100	50
R_{gsO}	600	3500	3500	3500	3500	3500	2000	400	3500	3500	3500
R_{clS}	9999	9999	9999	9000	200	400	9999	9999	9000	9999	9000
R_{clO}	9999	1000	1000	400	1500	600	9999	9999	800	1000	800
Categoria sazonal 5: transitional spring with partially green short annuals											
R_i	9999	120	240	140	250	190	9999	9999	160	200	300
R_{lu}	9999	4000	4000	4000	2000	3000	9999	9999	4000	4000	8000
R_{ac}	100	50	80	1200	2000	1500	0	0	200	60	120
R_{gsS}	500	150	350	500	500	200	0	1000	0	250	400
R_{gsO}	300	150	200	200	200	300	2000	400	1000	180	200
R_{clS}	9999	4000	4000	4000	2000	3000	9999	9999	4000	4000	8000
R_{clO}	9999	1000	500	500	1500	700	9999	9999	600	800	800

*(1) Urban land, (2) agricultural land, (3) range land, (4) deciduous forest, (5) coniferous forest, (6) mixed forest including wetland, (7) water, both salt and fresh, (8) barren land, mostly desert, (9) nonforested wetland, (10) mixed agricultural and range land, and (11) rocky open areas with low-growing shrubs.

E. Cálculo do Défice de Pressão de Vapor, W_D

O défice de pressão de vapor W_D é determinado a partir da humidade relativa, Hr (%), pela seguinte relação:

$$W_D = \left(1 - \frac{Hr}{100}\right) \cdot e_s$$

sendo e_s a pressão de saturação de vapor de água (mbar) dada em função da temperatura do ar, ao nível dos elementos de rugosidade, T_0 (°C):

$$e_s = 6.1365 \cdot EXP \left[\frac{17.502 \cdot T_0}{240.97 + T_0} \right]$$