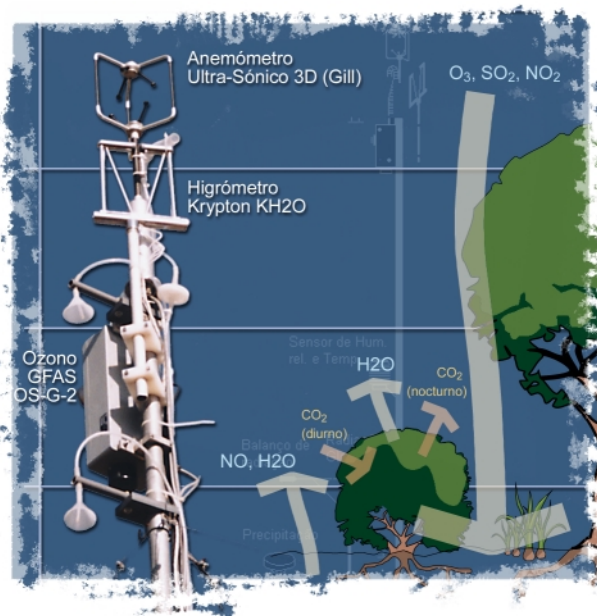




Manuel Joaquim
Sabença Feliciano

Deposição Seca de Poluentes Gasosos em Ecossistemas do Sul da Europa: Medição e Parametrização





Manuel Joaquim
Sabença Feliciano

Deposição Seca de Poluentes Gasosos em
Ecossistemas do Sul da Europa:
Medição e Parametrização

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para
cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de
Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente, realizada sob a
orientação científica do Doutor Casimiro Adrião Pio, Professor
Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Carlos Alberto Diogo Soares Borrego
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Jorge Manuel Martins Soares David
Professor Associado com Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor Alfredo Moreira Caseiro Rocha
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutora Margarida Maria Correia Marques
Professora Auxiliar da Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro

Doutor Gabriel Paulo Alcântara Pita
Professor Auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

agradecimentos

É com enorme satisfação que expresso, por escrito, a minha gratidão a todas as pessoas e instituições, públicas ou privadas, que contribuíram para a preparação e o desenvolvimento deste trabalho de doutoramento:

Ao supervisor da tese, Professor Doutor Casimiro Adrião Pio, do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, pela confiança depositada em mim ao convidar-me para levar adiante este projecto de investigação, pela inestimável orientação científica, pelos ensinamentos, pelos contactos proporcionados e, ainda, pelas condições logísticas, facultadas ao longo de todas as fases do trabalho.

À Universidade de Aveiro e ao seu Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO), pelo acolhimento e pelas condições magníficas, facultadas durante o tempo integral do trabalho.

À comissão Europeia, pelo apoio financeiro facultado através dos projectos SREMP e MEDFLUX. À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), pela atribuição da Bolsa de Doutoramento, pelo financiamento concedido para participações em conferências realizadas no estrangeiro e, ainda, pelo contributo financeiro disponibilizado através do Projecto AMAZOC.

À *Energy Research Foundation (ECN)*, Holanda, pelo acolhimento e pela formação técnica e científica, proporcionada durante o período em que lá estive e ao Dr. Alex Vermeulen, membro dessa instituição, pela orientação durante o período de estágio, pelo permanente apoio técnico, prestado ao longo da realização do trabalho experimental, e por todas as sugestões e comentários que pertinentemente partilhou comigo.

Aos meus amigos e colegas do DAO, em especial à Célia, ao Diamantino, ao Luís Tarelho, ao Mário Cerqueira, ao Miguel, ao Ragageles e à Teresa, pelos ensinamentos e experiências partilhadas comigo, pelo excelente ambiente de trabalho que me proporcionaram, e pelas palavras de incentivo nos momentos de desânimo. Aos demais elementos do DAO, desde funcionários, docentes e colaboradores pelo carinho, amizade e camaradagem, que sempre tiveram para comigo, ao longo de todos estes anos. Também uma palavra de apreço aos Engs. A. Carvalho P. Silva, P. Pinho, A. Duarte e C. Duarte, bem como à Judith e à Mijke pela colaboração em algumas tarefas da presente investigação e, ainda, à Elsa Sousa, pela troca interessante de ideias, que a realização do sua tese de mestrado proporcionou.

Aos proprietários ou aos responsáveis dos locais, onde foram conduzidas as experiências de campo, pela forma generosa e desinteressada com que disponibilizaram as suas propriedades e outras condições logísticas. Em particular, ao Instituto de Estruturas Agrárias do Vale do Vouga na pessoa do Exmo. Sr. Eng. Firmino, à família Nunes de Montemor-o-Novo, e finalmente ao Exmo. Sr. Conde Cabral.

À minha esposa, pelo apoio moral permanente, pela compreensão das minhas ausências prolongadas, bem como pelo empenho e proficiência empregues na correcção sintáctica e gramatical deste manuscrito, que certamente ficou muito mais enriquecido em termos linguísticos. Também aos meus pais, pelo carinho e zelo que sempre demonstraram ao longo de toda a minha formação académica.

Deixo também o meu sincero reconhecimento aos demais que por mero lapso não constam na lista apresentada.

O meu bem-haja a todos.

Índice

Simbologia e Nomenclatura	xiii
Lista de Figuras, Tabelas e Quadros	xvii
1 PREÂMBULO	1
1.1 Enquadramento e Importância Científica	1
1.2 Motivação Acrescida e Justificação Científica	4
1.3 Objectivos de Estudo e Estratégia Adoptada	5
1.4 Plano da Tese	7
2 POLUIÇÃO DO AR: POLUENTES, EFEITOS E ESTRATÉGIAS DE CONTROLO.....	9
2.1 Introdução	9
2.2 Poluentes na Troposfera e Principais Interações	11
2.2.1 Dióxido de Enxofre (SO ₂)	11
2.2.2 Óxidos de Azoto (NO _x)	13
2.2.3 Ozono Troposférico (O ₃)	16
2.3 Os Efeitos Ambientais dos Poluentes	20
2.3.1 Efeitos Directos nos Diferentes Elementos da Superfície e na Saúde Humana	21
2.3.2 Acidificação e Eutrofização dos Ecossistemas Naturais	26
2.3.3 Implicações no Clima	27
2.4 Medidas Políticas e Estratégias de Controlo	28
3 A DEPOSIÇÃO SECA DE POLUENTES GASOSOS.....	33
3.1 Introdução	33
3.2 Transporte Vertical de Massa na Atmosfera	37
3.2.1 Estrutura e Dinâmica da Camada Limite da Atmosfera	37
3.2.2 A Descrição Física do Transporte Turbulento na CLA	42
3.3 Interação dos Poluentes Gasosos com a Superfície	45
3.3.1 Destruição em Superfícies Vegetais	47
3.3.1.1 <i>Difusão através dos Estomas e Interações com os Tecidos Internos</i>	47
3.3.1.2 <i>Interações com as Superfícies Externas da Folha (Cutícula)</i>	53
3.3.1.3 <i>Outras Interações</i>	55

3.3.2	Destruição ao Nível do Solo	56
3.3.3	Destruição em Superfícies Aquosas	58
3.4	Produção/Emissão de Poluentes pela Superfície	59
3.4.1	Produção Biológica de NO _x	60
3.4.2	Produção Química de NO _x	64
3.4.3	Factores que Determinam a Emissão para a Atmosfera	66
4	MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE FLUXOS DE DEPOSIÇÃO SECA DE POLUENTES GASOSOS	67
4.1	Introdução	67
4.2	Medições Micrometeorológicas em Plataformas Fixas	69
4.2.1	Teoria Micrometeorológica	70
4.2.2	Avaliação das Condições de Aplicabilidade da Teoria Micrometeorológica	72
4.2.3	Técnicas Micrometeorológicas	78
4.2.3.1	<i>Correlação Turbulenta (Eddy-Correlation)</i>	78
4.2.3.2	<i>Técnica do Gradiente de Concentração</i>	84
4.2.3.3	<i>Técnica da Variância</i>	86
4.2.3.4	<i>Acumulação Turbulenta (Eddy Accumulation) e suas Variantes</i>	88
4.2.4	Aplicação da Teoria Micrometeorológica a Espécies Químicas Reactivas	89
4.2.5	Resolução Espacial das Medições Micrometeorológicas	92
4.3	Medições de Fluxos Verticais ao nível Regional	95
4.4	Medições na Superfície (<i>Métodos de Caixa</i>)	96
4.5	Aplicações das Diferentes Metodologias	98
5	PARAMETRIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO SECA DE POLUENTES GASOSOS	101
5.1	Introdução	101
5.2	Descrição Matemática da Deposição Seca – Analogia de Resistências	103
5.2.1	Aproximação Geral	103
5.2.2	Principais Limitações	106
5.3	Avaliação Quantitativa dos Diferentes Mecanismos de Deposição Seca	110
5.3.1	Resistências Associadas aos Mecanismos Atmosféricos	111
5.3.2	Resistências Relacionadas com os Mecanismos de Superfície	112
5.3.2.1	<i>Resistência Estomática e do Mesófilo</i>	113
5.3.2.2	<i>Resistência não-Estomática ao Nível da Canópia</i>	117
5.4	Aplicações Várias da Analogia de Resistências na Estimativa de Fluxos de Deposição	117

6 ESTUDO DE DEPOSIÇÃO SECA REALIZADO EM PORTUGAL. RECOLHA, AVALIAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS	122
6.1 Descrição Experimental	122
6.1.1 Campanhas Experimentais de Campo e Informação Recolhida	122
6.1.2 Sistema de Medição/Monitoração	125
6.1.2.1 <i>Descrição Geral</i>	125
6.1.2.2 <i>Instrumentação</i>	128
6.1.2.3 <i>Controlo e Aquisição de Dados</i>	141
6.1.2.4 <i>Processamento dos dados em Tempo Real</i>	143
6.1.2.5 <i>Calibração Off-line dos Instrumentos de Medição</i>	146
6.1.3 Caracterização dos Locais de Estudo	148
6.1.3.1 <i>Localização Geográfica</i>	148
6.1.3.2 <i>Características Climáticas</i>	149
6.1.3.3 <i>Condições Meteorológicas e Micrometeorológicas nos Diferentes Períodos de Medição</i>	151
6.1.3.4 <i>Caracterização Física das Áreas de Estudo</i>	155
6.2 Avaliação da Qualidade dos Dados Experimentais	159
6.2.1 Estudo de Intercomparação	161
6.2.2 Selecção de Dados para a Avaliação dos Processos de Transferência Seca	166
6.2.2.1 <i>Definição de Critérios</i>	166
6.2.2.2 <i>Resultados da Selecção</i>	170
6.2.2.3 <i>Incertezas Introduzidas pela Selecção de Dados</i>	174
6.2.3 Testes Gerais de Diagnóstico	177
6.2.3.1 <i>Balanço de Energia na Superfície</i>	177
6.2.3.2 <i>Parâmetros Adimensionais de Turbulência</i>	179
6.3 Fluxos Verticais de Energia e de Dióxido de Carbono	182
6.4 Deposição Seca de Ozono	187
6.4.1 Variação Temporal e Espacial dos Parâmetros de Deposição	187
6.4.1.1 <i>Concentrações e Fluxos de Deposição Seca</i>	188
6.4.1.2 <i>Velocidade de Deposição Seca e Resistências à Deposição</i>	192
6.4.2 Avaliação Qualitativa das Tendências Observadas	195
6.4.3 Análise Quantitativa dos Mecanismos de Superfície	201
6.4.4 Descrição Matemática da Resistência de Superfície	204
6.5 Deposição Seca de Dióxido de Enxofre	211
6.5.1 Concentrações e Fluxos de Deposição	212
6.5.2 Avaliação dos Mecanismos Controladores do Fenómeno	214
6.5.3 Simulação da Velocidade de Deposição Seca de SO ₂	222
6.6 Transferência Vertical de Óxidos de Azoto	227

6.6.1	Varição Temporal e Espacial Resultante da Aplicação da Teoria Clássica do Gradiente	228
6.6.1.1	Níveis Atmosféricos de NO_x	231
6.6.1.2	Fluxos Verticais de Óxido Nítrico (NO)	234
6.6.1.3	Fluxos Verticais de Dióxido de Azoto (NO_2)	241
6.6.2	Influência das Reações Químicas nos Fluxos Verticais de NO e NO_2	248
7	CONCLUSÕES	255
	Pequeno Excurso	261
	Referências Bibliográficas	263
	Anexos	287

Simbologia e Nomenclatura

Símbolos

A	Energia disponível ($= R_n - G = \lambda E + H$)	$W m^{-2}$
A_h	Termo de advecção do balanço de energia ao nível da superfície	$W m^{-2}$
C_i	Concentração de um constituinte i	$\mu g m^{-3}$
C_0	Ponto de compensação da canópia ou superfície	$\mu g m^{-3}$
$C_{p, ar}$	Calor específico do ar	$J K g^{-1} K^{-1}$
C_{p, H_2O}	Calor específico do vapor de água	$J K g^{-1} K^{-1}$
d	Altura de deslocamento do perfil vertical	m
d(x)	Altura da camada limite interna	m
D_i	Coefficiente de difusão molecular do componente i	$m^2 s^{-1}$
e	Pressão parcial do vapor de água	mbar
e_s	Pressão de saturação do vapor de água	mbar
E_i	Fluxo de emissão de um dado constituinte i	$\mu g m^{-2} s^{-1}$ ($g m^{-2} s^{-1}$)
f	Frequência normalizada ($= nzU^{-1}$)	-
F_i	Fluxo de superfície do componente i	$\mu g m^{-2} s^{-1}$
g	Aceleração da gravidade	$m s^{-2}$
$g_{stom,i}$	Condutância estomática referente ao constituinte i , ao nível foliar	$m s^{-1}$ ou $cm s^{-1}$
G	Fluxo de calor do solo	$W m^{-2}$
$G_{stom,i}$	Condutância estomática referente ao constituinte i , ao nível da canópia	$m s^{-1}$ ou $cm s^{-1}$
G_c	Condutância global da superfície	$m s^{-1}$ ou $cm s^{-1}$
h	Altura média da vegetação ou dos elementos de rugosidade	m
H	Fluxo de calor sensível	$W m^{-2}$
Hr	Humidade relativa	%
J_{NO_2}	Constante da reacção de fotólise do NO_2	s^{-1}
k	Constante de Von Karman ($\cong 0.4$)	-
k_3	Constante de dissociação da reacção $NO + O_3 \rightarrow NO_2$	ppbv s^{-1}
K	Coefficiente de difusão turbulenta	$m^2 s^{-1}$
L	Comprimento de Monin-Obukhov	m
LAI	Índice de área foliar (do inglês <i>Leaf Area Index</i>)	$m^2 m^{-2}$
n	Frequência natural	Hz
NO_x	Óxidos de azoto ($NO + NO_2$)	ppbv ou $\mu g m^{-3}$
O_3	Ozono	ppbv ou $\mu g m^{-3}$
PAR	Radiação fotossintética activa	$W m^{-2}$
P_r	Número de Prandtl, $\mu C_p \kappa^{-1} = \nu \kappa^{-1}$	-

q	Humidade absoluta	g m^{-3}
Q_S	Termo de produção/destruição química da propriedade escalar S ($= Q_i$)	ppbv s^{-1}
q_0	Humidade absoluta ao nível da folha	g m^{-3}
q_{sat}	Humidade absoluta no ponto de saturação	g m^{-3}
R_a	Resistência aerodinâmica	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_b	Resistência da camada limite quasi-laminar	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_c	Resistência de superfície	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_{cut}	Resistência cuticular (associada à deposição de um poluente nas partes externas da plantas)	s m^{-1} (s cm^{-1})
RG	Radiação global	W m^{-2}
R_i	Resistência mínima global ao vapor de água	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_m	Resistência do mesófilo	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_n	Balço de radiação	W m^{-2}
R_{nstom}	Resistência não-estomática (associada à deposição de um poluente em todas as partes da superfície, excepto os estomas)	s m^{-1} (s cm^{-1})
r_{stom}	Resistência estomática ao nível foliar	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_{stom}	Resistência estomática (associada à deposição de um poluente via estomas)	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_{solo}	Resistência do solo (associada à deposição de um poluente no solo)	s m^{-1} (s cm^{-1})
R_t	Resistência total à deposição de um dado poluente	s m^{-1} (s cm^{-1})
s	Declive da curva de saturação da humidade específica	mbar K^{-1}
S	Propriedade escalar (concentração, temperatura, ...)	
STE	Erro padrão ($= \sigma / \bar{x}$)	
S_0	Termo de consumo/produção da propriedade escalar S	
S_c	Número de Schmid, $\mu(\rho D)^{-1} = \nu D^{-1}$	-
SO_2	Dióxido de enxofre	ppbv ou $\mu\text{g m}^{-3}$
T	Temperatura do ar	$^{\circ}\text{C}$
T_0	Temperatura da superfície	$^{\circ}\text{C}$
U	Velocidade longitudinal instantânea	m s^{-1}
u	Velocidade média longitudinal	m s^{-1}
u'	Flutuação da velocidade longitudinal	m s^{-1}
u_*	Velocidade de fricção ou tangencial	m s^{-1}
v	Flutuação da velocidade lateral	m s^{-1}
v'	Flutuação da velocidade lateral	m s^{-1}
V_d	Velocidade de deposição	m s^{-1}
V_{dmax}	Velocidade máxima de deposição	m s^{-1}
W	Velocidade vertical instantânea	m s^{-1}
w	Velocidade vertical média	m s^{-1}
w'	Flutuação da velocidade vertical	m s^{-1}

W_D	Défice de pressão de vapor	KPa ou mbar
z	Altura de medição	m
z_0	Escala de rugosidade para a quantidade de movimento	m
z_{0c}	Escala de rugosidade para outras propriedades escalares	m
z_i	Altura da camada limite	m

Símbolos Gregos

α	Parâmetro do filtro digital recursivo passa-baixa	-
β	Razão de Bowen	-
γ	Constante psicométrica	mbar K ⁻¹
Γ	Gradiente real de temperatura na atmosfera	° C Km ⁻¹
Γ_{ad}	Gradiente adiabático seco	≅ -1 °C 100 m ⁻¹
δ	$z_0 + d$	m
$\delta(x)$	Altura da camada interna ajustada	m
ϵ	Erro de fecho do balanço de energia na superfície	W m ⁻²
κ	Difusividade térmica do ar	m ² s ⁻¹
λ	Calor latente de vaporização	J Kg ⁻¹
μ	Viscosidade dinâmica	Kg m ⁻¹ s ⁻¹
ν	Viscosidade cinemática do ar	m ² s ⁻¹
ρ_a	Massa volúmica do ar	g m ⁻³
ρ_v	Massa volúmica do vapor de água	μg m ⁻³
σ_i	Desvio padrão da variável i	
τ	Tensão tangencial na camada superficial	N m ⁻²
τ_c	Escala de tempo das reacções químicas	s
τ_t	Escala de tempo da turbulência	s
Φ_C	Gradiente adimensional para o constituinte C	-
Φ_H	Gradiente adimensional para o calor sensível	-
Φ_M	Gradiente adimensional para a quantidade de movimento	-
Ψ	Potencial hídrico da folha	KPa ou mbar
Ψ_C	Função integrada de correcção de estabilidade para o constituinte C	-
Ψ_H	Função integrada de correcção de estabilidade para o calor	-
Ψ_M	Função integrada de correcção de estabilidade para a quantidade de movimento	-
χ	Razão de mistura	ppmv ou ppbv

Abreviaturas

BIATEX	Biosphere-Atmosphere Exchange of Pollutants and trace substances
CIA	Camada Interna Ajustada

COV	Compostos Orgânicos Voláteis, excluindo o metano (=COVNM)
CV	Coefficiente de variação
CL	Camada limite
CLA	Camada limite da atmosfera
CLC	Camada limite convectiva
CLE	Camada limite estável
CLI	Camada limite interna
CLP	Camada limite planetária
ECN	Netherlands Energy Research Foundation
EMEP	<i>Co-operative program for monitoring and evaluation of long range transmission of air pollutants in Europe</i>
MEDFLUX	Projecto Comunitário - <i>Quantification of Pollutant Dry Deposition Fluxes over Mediterranean Type Ecosystems</i> (Projecto nº ENV4-CT95-34)
SREMP	Projecto Comunitário - <i>Surface Resistance Emergency Measuring</i> (projecto EV5V-CT93-316)
UN/ECE	United Nations Economic Commission for Europe
UV	Radiação ultravioleta
UTC	Tempo universal coordenado (do inglês <i>universal time coordinated</i>)

Lista de Figuras, Tabelas e Quadros

Lista de Figuras

Figura 1.1. Interligação entre a transferência de massa na interface atmosfera/superfície e os diferentes domínios relacionados com a poluição do ar e os seus efeitos.	3
Figura 1.2. Enquadramento científico do principal objectivo da presente investigação.	6
Figura 2.1. Ilustração do destino e dos efeitos ambientais dos poluentes emitidos para a atmosfera.	10
Figura 2.2. Etapas mais relevantes do ciclo de vida do dióxido de enxofre. A magnitude dos diferentes fluxos representados ($Gg\ S\ ano^{-1}$) referem-se a médias anuais estimadas por Chin e Jacob (1996) para o Continente Europeu.	11
Figura 2.3. Principais etapas do ciclo de vida dos óxidos de azoto na troposfera.	14
Figura 2.4. Balanço do ozono troposférico e contribuição média relativa de cada uma das suas parcelas (Académie des Sciences, 1993).	16
Figura 2.5. Mecanismo básico de formação fotoquímica do ozono troposférico.	18
Figura 2.6. Esquema idealizado da variação diária (a) e sazonal (b) dos níveis de ozono troposférico, numa atmosfera remota Singh et al., (1978).	20
Figura 3.1. Descrição do processo de deposição seca de constituintes e poluentes gasosos na interface atmosfera/biosfera, de forma análoga à lei de Ohm.	34
Figura 3.2. Factores controladores do processo de deposição seca ao longo dos vários estádios.	36
Figura 3.3. (a) Estrutura da camada limite da atmosfera. (b) Desenvolvimento da camada limite e variação vertical da natureza de transporte vertical na camada superficial.	38
Figura 3.4. Ilustração do conceito de estabilidade atmosférica, determinada pelo gradiente vertical de temperatura.	39
Figura 3.5. Evolução típica diária da camada limite da atmosfera (CLA), observada num dia sob influência de um centro de altas pressões (Stull, 1988).	40
Figura 3.6. Esboço do espectro de energia da velocidade do vento junto à superfície (adaptado de BLWTL, 1999).	42
Figura 3.7. Ilustração do transporte vertical de massa pelas flutuações verticais do escoamento na CLA.	44
Figura 3.8. Processo de transferência de constituintes e poluentes gasosos na interface atmosfera/biosfera. Representação esquemática das principais vias de remoção/emissão através da vegetação: a) cutícula; b) epiderme; c) parte do mesófilo; d) água na cutícula; e) abertura do estoma; f) cavidade estomática; g) fluido nas células da parede da cavidade estomática; h) cavidades intercelulares (apoplasto).	46
Figura 3.9. Ilustração esquemática da remoção de poluentes ao nível da superfície externa da folha.	54
Figura 3.10. Esquematização do processo de produção de NO_x , pelos processos de nitrificação e desnitrificação.	60
Figura 3.11. Representação esquemática do processo de desnitrificação.	61
Figura 3.12. Representação esquemática do processo de nitrificação.	63
Figura 3.13. Esquematização da produção química de NO e HONO pelos solos (Colbeck e Mackenzie, 1994).	64
Figura 4.1. Descrição esquemática da equação da continuidade à medida que uma parcela de ar flui de uma superfície de rugosidade z_{01} para uma superfície de rugosidade z_{02} . O balanço dos fluxos que entram e saem de três volumes de controlo denotados pelos subscritos 0, 1 e 2, está também representado. Nas localizações 0 e 2, a camada limite da atmosfera está em equilíbrio relativo com a superfície e, por conseguinte, os fluxos que entram e saem estão em balanço. Na região de transição, as alterações das propriedades da nova superfície geram advecção e divergência do fluxo. O comprimento dos vectores, que entram e saem dos volumes de controlo, indicam as magnitudes relativas dos fluxos e da velocidade horizontal do vento, u.	71
Figura 4.2. Desenvolvimento da camada limite interna resultante da mudança de rugosidade da superfície.	74
Figura 4.3. Descrição do transporte turbulento de espécies quimicamente reactivas (Galmarini, 1997).	76
Figura 4.4. Esboço do plano e perfil da <i>função footprint</i> (Horst e Weil, 1994).	93

Figura 5.1. Ilustração da descrição do processo de deposição seca em termos de resistências (adaptado de (a) Wesely (1989) e (b) Hicks et al. (1987). O diagrama apresenta ainda várias componentes da resistência de superfície, cuja integração em R_c se baseia também na lei de Ohm.	104
Figura 5.2. Mecanismo reactivo de produção química do NO_2 ao nível da superfície (adaptado de RGAR, 1997).....	107
Figura 5.3. Método de inferência sugerido por Pul et al. (1993) para estimar os fluxos de deposição seca no continente Europeu.....	119
Figura 6.1. Cronograma e identificação dos períodos de medição realizados no âmbito desta investigação.....	123
Figura 6.2. Representação esquemática do sistema <i>MEDFLUX</i>	126
Figura 6.3. Configuração geométrica do anemómetro ultra-sónico Gill.	129
Figura 6.4. Representação esquemática do sensor de medição rápida de ozono, GFAS-OS-G-2.....	131
Figura 6.5. Ilustração da medição de dióxido de carbono e vapor de água, usando o LI-6262.	134
Figura 6.6. Esquema do Higrómetro Krypton KH_2O	136
Figura 6.7. Representação esquemática da aquisição de dados do sistema <i>MEDFLUX</i>	141
Figura 6.8. Módulos do <i>software</i> usado no sistema <i>MEDFLUX</i> (adaptado de Vermeulen, 1998).	143
Figura 6.9. Determinação do tempo de atraso do sinal de ozono, CO_2 e H_2O relativamente à componente vertical da velocidade do vento.	145
Figura 6.10. Esquema ilustrativo do modo de calibração dos analisadores de SO_2 e NO_x	147
Figura 6.11. Localização dos locais de estudo (mapa retirado do programa <i>Microsoft ENCARTA 97</i>).....	149
Figura 6.12. Variáveis meteorológicas e micrometeorológicas, tais como temperatura, humidade relativa, radiação global, velocidade e direcção do vento, velocidade de fricção e comprimento de Monin-Obukhov, registadas em alguns períodos de medição, levados a cabo em Sarrazola, Baldios e Pancas. Cada uma das curvas representa o perfil médio diário, derivado das séries temporais de 15 minutos.....	152
Figura 6.13. Prevalência da direcção do vento observada em Sarrazola, Baldios e Pancas, em alguns períodos de medição.....	153
Figura 6.14. Valores de precipitação registados nos diferentes períodos de medição. Os valores de 97 não correspondem a valores mensais, mas apenas ao período em que decorreram as medições.....	154
Figura 6.15. “Polder Piloto” de Sarrazola: (a) esquema da área de estudo e localização do sistema de medição; (b) (c) (d) e (e) fotografias ilustrativas das condições de superfície em Fevereiro e Julho de 1995 e em Fevereiro e Agosto de 1997, respectivamente.....	156
Figura 6.16. Monte dos Baldios: (a) fotografia aérea da área de estudo, onde se identifica o ponto de medição; (b) e (c) fotografias ilustrativas das condições de superfície em Março e Julho de 1997, respectivamente.....	157
Figura 6.17. Herdade de Pancas: (a) esquema da área de estudo e localização do sistema de medição; (b) fotografia ilustrativa das condições de superfície em Setembro de 1997.	158
Figura 6.18. Séries temporais da velocidade do vento, direcção do vento, temperatura do ar e concentração de NO , obtidas pelos quatro grupos. As linhas horizontais ponteadas limitam o quadrante caracterizado por condições razoáveis em termos de <i>fetch</i>	163
Figura 6.19. a) Comparação de séries temporais do balanço de radiação, fluxos de calor latente (λE) e calor sensível (H). b) λE Toulouse Vs. λE Aveiro. c) λE Krypton Aveiro Vs. λE LI-6262 Aveiro.	164
Figura 6.20. Comparação entre os valores de velocidade de fricção, u_* , obtidos pelos diferentes grupos.	165
Figura 6.21. Variação diária média do fluxo e da velocidade de deposição seca de ozono.	166
Figura 6.22. Relação entre o número inicial e o número remanescente de dados, referentes à deposição de ozono: a) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1995; b) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1997; c) para cada campanha experimental de campo efectuada no monte dos Baldios, em 1997 e d) para cada campanha experimental de campo, efectuada na herdade de Pancas, em 1997.	171
Figura 6.23. Relação entre o número inicial e o número remanescente de dados, referentes à deposição de dióxido de enxofre: a) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1995; b) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1997; c) para cada campanha experimental de campo, realizada no monte dos Baldios, em 1997 e d) para cada campanha experimental de campo, efectuada na herdade de Pancas, em 1997.	172

Figura 6.24. Relação entre o número inicial e o número remanescente de dados, referentes à transferência de óxido nítrico e dióxido de azoto: a) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1997; b) para cada campanha experimental de campo, efectuada no monte dos Baldios, em 1997 e c) para cada campanha experimental de campo, realizada na herdade de Pancas, em 1997.	173
Figura 6.25. Influência dos critérios de selecção na magnitude e no padrão de variação diária dos fluxos e das velocidades de deposição seca de ozono.....	175
Figura 6.26. Energia disponível (R_n-G) versus soma de calor latente (λE) e calor sensível (H): a) após aplicação dos critérios de selecção e b) sem aplicação dos critérios de aplicação. Os pontos experimentais, representados no gráfico, foram obtidos na herdade de Pancas, no período compreendido entre as 10 e as 19 horas locais.....	178
Figura 6.27. Variação média diária dos termos mais representativos do balanço de energia, juntamente com o termo residual, referente ao local sito em Pancas.....	178
Figura 6.28. Relações entre os parâmetros turbulentos de diagnóstico (σ_w/u_* e σ_T/T^*) e a estabilidade atmosférica, obtidas sem aplicação de critérios de selecção.....	181
Figura 6.29. Relações entre os parâmetros turbulentos de diagnóstico (σ_w/u_* e σ_T/T^*) e a estabilidade atmosférica, obtidas após a aplicação de critérios de selecção.	181
Figura 6.30. Ciclos médios diários do balanço de radiação (R_n), fluxo de calor sensível (H), fluxo de calor latente (λE), juntamente com a evolução diurna da razão de Bowen ($\beta = H/\lambda E$), estimados a partir das observações experimentais, registadas nas diferentes áreas de estudo, durante o ano de 1997. No período de Março (Baldios), a curva correspondente ao fluxo de calor latente e a estimativa dos valores médios de β referem-se mais concretamente aos últimos 5 dias do período de medição.	183
Figura 6.31. Variação média diária de transferência vertical de CO_2 prevalectente em quatro diferentes periodos de medição, levados a cabo em três áreas de estudo, durante o ano de 1997.....	184
Figura 6.32. Variação temporal dos fluxos de CO_2 registada no monte dos Baldios, durante alguns dias do mês de Julho de 1997 e a sua relação com a ocorrência de eventos de precipitação, após um longo período de seca.....	186
Figura 6.33. Variação temporal da concentração e dos fluxos de deposição seca de ozono, prevalectente no monte dos Baldios e na herdade de Pancas, durante as várias campanhas experimentais realizadas em 1997. Nos gráficos referentes aos ciclos médios diários, o eixo das abcissas corresponde ao tempo universal (UTC: Universal Time Coordinate) e o eixo das ordenadas representa a média ($H15$) dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.....	188
Figura 6.34. Variação temporal da concentração e dos fluxos de deposição seca de ozono, prevalectente em Sarrazola durante o ano alguns meses de 1995 e de 1997. Nos gráficos referentes aos ciclos médios diários, o eixo das abcissas corresponde ao tempo universal (UTC: Universal Time Coordinate) e o eixo das ordenadas representa a média ($H15$) dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.....	189
Figura 6.35. Variação temporal da velocidade de deposição seca, V_d , da resistência atmosférica, $R_a + R_b$, e da resistência de superfície, R_c , prevalectente em Sarrazola durante alguns meses de 1995 e de 1997.....	193
Figura 6.36. Variação diária média dos parâmetros de deposição seca de ozono prevalectente em cada uma das campanhas experimentais de campo, levadas a cabo no monte dos Baldios e na herdade de Pancas.	194
Figura 6.37. Resistência de superfície à deposição de ozono, antes e após um evento de precipitação.	201
Figura 6.38. Relação entre a condutância estomática, $1/R_{stom}$, estimada pelo método de Penman-Monteith, e a condutância de superfície do ozono, $1/R_c$, para os períodos de Abril, Julho, Agosto e Setembro. Os valores representados cingem-se ao período diurno compreendido entre as 11 e as 17 horas locais.....	202
Figure 6.39. Variação diurna da condutância da canópia e da condutância estomática (estimada a partir da equação de Penman-Monteith) referente à deposição do ozono, durante quatro períodos distintos de medição.	203
Figura 6.40. Ajuste do modelo ao ciclo diário de medianas de R_c , referentes ao período de medição de longo termo levado a cabo em 1995. O eixo das ordenadas representa o parâmetro $H15$ dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.	206
Figura 6.41. Ajuste do modelo ao ciclo diário de medianas de R_c , referentes aos períodos de medição efectuados em 1997. O eixo das ordenadas representa a mediana dos valores, correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.	207
Figura 6.42. Parâmetros estimados de R_i e R_{nstom} para os períodos de medição de 1995 e de 1997. As barras representam os desvios padrão associados às estimativas dos respectivos parâmetros.	208

Figura 6.43. Comparação da resistência da canópia, R_c , com a resistência estomática, R_{stom} , estimada a partir de medições de condutância estomática ao nível foliar (modelo de Baldocchi) e de fluxos de superfície de ozono (modelo de Wesely).	210
Figura 6.44. Níveis atmosféricos e fluxos de deposição seca de SO_2 , prevalentes nos diferentes locais de estudo.	213
Figura 6.45. Magnitude dos fluxos verticais de SO_2 em função de classes de concentração do mesmo poluente, para os três locais de estudo. A primeira categoria inclui somente observações em que as concentrações de SO_2 se situaram no intervalo $0.5 < C_{SO_2} \leq 1 \mu g m^{-3}$	214
Figura 6.46. Variação sazonal e espacial dos parâmetros de deposição seca do dióxido de enxofre (velocidade de deposição, velocidade máxima de deposição e resistência de superfície), apresentada sob a forma de medianas para o período diurno e noturno. As barras verticais variam entre o percentil 25 e o 75.	215
Figura 6.47. Resistência não-estomática, R_{nstobs} (estimada como valor residual da equação 5-9), em função da humidade relativa.	219
Figura 6.48a. Comparação entre os valores simulados de velocidades de deposição, V_d Simulado, e os valores obtidos experimentalmente, V_d Experimental, para o local de Sarrazola.	224
Figura 6.48b. Comparação entre os valores simulados de velocidade de deposição, V_d Simulado, e os valores obtidos experimentalmente, V_d Experimental, para os locais do monte dos Baldios e herdade de Pancas.	225
Figura 6.49a. Evolução média diária dos níveis atmosféricos e da transferência vertical de NO e NO_2 , prevalentes nos meses de Janeiro, Fevereiro e Agosto de 1997, em Sarrazola, e no mês de Setembro do mesmo ano, na herdade de Pancas.	229
Figura 6.49b. Evolução média diária dos níveis atmosféricos e da transferência vertical de NO e NO_2 , observados no monte dos Baldios, durante os meses de Março, Abril, Junho e Julho do ano de 1997.	230
Figura 6.50. Relação entre as concentrações de NO_2 medidas e as previstas pelo equilíbrio fotoestacionário estabelecido entre a tríade NO- NO_2 - O_3 , ao longo do período diurno.	233
Figura 6.51. Distribuição de frequências dos fluxos de NO obtidos em cada um dos locais de estudo. Os dados de fluxos foram distribuídos em 29 classes, com uma amplitude de $0.01 \mu g m^{-2} s^{-1}$	236
Figura 6.52. O efeito de um evento de precipitação na produção biológica de NO.	241
Figura 6.53. Distribuição de frequências dos fluxos de NO_2 , obtidos em cada um dos locais de estudo. Os dados de fluxos foram distribuídos em 28 classes, com uma amplitude de $0.02 \mu g m^{-2} s^{-1}$	243
Figura 6.54. Comparação entre a teoria K reactiva e o método modificado do gradiente.	249
Figura 6.55. Fluxos de NO e NO_2 obtidos pelos métodos FC e MFC99 versus fluxos de NO e NO_2 obtidos pela teoria clássica (teoria conservativa), para 2 períodos com diferentes razões NO/ NO_x	250
Figura 6.56. Variação vertical da concentração e do fluxo de NO, NO_2 e O_3 obtida pela aplicação da teoria K, com inclusão do termo de reacções químicas (MFC99).	252
Figura B.1 Fluxograma do algoritmo usado na avaliação dos fluxos do esquema reactivo definido pela tríade NO- NO_2 - O_3	289

Lista de Tabelas

Tabela 6.1 Percentagem de dados remanescentes de fluxos de ozono, após a aplicação sequencial de cada um dos critérios de selecção.	171
Tabela 6.2 Percentagem de dados remanescentes referentes a fluxos de dióxido de enxofre, após a aplicação sequencial de cada um dos critérios de selecção.	172
Tabela 6.3 Percentagem remanescente de dados de fluxos de óxido nítrico e dióxido de azoto, após a aplicação sequencial de cada um dos critérios de selecção.	173
Tabela 6.4 Parâmetros estatísticos dos valores simulados e experimentais de V_d e R_c , estimados para duas regiões marcadamente distintas e para dois períodos diferentes do ciclo diário. Dentro dos parêntesis rectos apresentam-se os erros padrão e as gamas dos quartis, respectivamente. A gama do quartil é a diferença entre o percentil 75 e o percentil 25.	223
Tabela 6.5 Valores médios (H15) e desvios padrão das concentrações e dos fluxos de NO e NO_2 , estimados para as várias campanhas experimentais. A amostra de dados que deu origem aos parâmetros estatísticos respeitantes aos	

fluxos de NO_x ($\text{FNO}_x = \text{FNO} + \text{FNO}_2$) contém somente os períodos seleccionados para os quais dispúnhamos de valores de FNO e FNO_2 . O n.º total de medições encontra-se entre parêntesis curvos.....228

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).294

Lista de Quadros

Quadro 2.1 Natureza e tipo de efeitos que os poluentes causam na vegetação (Hosker e Lindberg, 1982).	23
Quadro 3.1 Sumidouros e interacções físicas, químicas e biológicas dos poluentes gasosos avaliados na presente investigação.	46
Quadro 3.2 Factores ambientais que influenciam directamente o comportamento estomático.	51/52
Quadro 4.1 Simplificações geralmente assumidas na determinação de fluxos superficiais de deposição/emissão seca. ..	72
Quadro 4.2 Sistema de equações diferenciais que definem o processo dinâmico de transferência de O_3 , NO e NO_2 , admitindo que participam apenas no ciclo de Leighton.	91
Quadro 4.3 Estudos que ilustram a aplicação das várias metodologias na medição de fluxos de transferência seca dos poluentes gasosos avaliados nesta investigação.....	99
Quadro 6.1 Informação recolhida em cada um dos períodos de medição efectuados durante o presente estudo	124
Quadro 6.2 Descrição geral dos vários módulos do programa de aquisição e processamento de dados do sistema MEDFLUX.....	144
Quadro 6.3 Instrumentação usada por cada grupo na medição de transferência de energia e de fluxos de poluentes e gases vestigiais.	162
Quadro 6.4 Critérios de selecção de dados de fluxos de ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto.	167
Quadro 6.5 Leis de variação dos desvios padrão adimensionais da velocidade vertical do vento e da temperatura em função do parâmetro de estabilidade z/L	180
Quadro A.1 Regras aritméticas para médias e para a decomposição de Reynolds.....	286
Quadro B.1 Metodologias usadas no cálculo dos fluxos de NO, NO_2 e O_3 , pela técnica do gradiente de concentração.	287
Quadro B.2 Metodologias e condições fronteira usadas na resolução do sistema de equações diferenciais, subjacentes ao processo de cálculo dos fluxos de NO, NO_2 e O_3 , pela técnica do gradiente de concentração.	288

1 Preâmbulo

1.1 Enquadramento e Importância Científica

A atmosfera terrestre é um meio que comporta uma variedade enorme de compostos gasosos e particulados, com impacto directo ou indirecto nas condições ambientais da superfície do globo terrestre. Durante longos períodos de tempo, a composição natural deste sistema manteve-se quase inalterada. Todavia, com o aumento das emissões antropogénicas, resultantes do crescimento populacional e do desenvolvimento tecnológico, desencadearam-se profundas alterações no seu equilíbrio químico, com repercussões nefastas na saúde pública, nos mais variados ecossistemas naturais e no clima.

A maior parte destes problemas ambientais, provenientes do aumento das emissões antrópicas, dimanam directamente da natureza dos processos que intervêm no ciclo dos poluentes atmosféricos, desde a sua emissão até à sua deposição na superfície. De facto, as emissões desmesuradas de poluentes para a atmosfera, como por exemplo o dióxido de enxofre, óxidos de azoto e compostos orgânicos voláteis (COV) contribuem para o aumento dos níveis atmosféricos destas substâncias, e de outras com propriedades corrosivas e tóxicas, como o ozono, resultantes essencialmente de interacções químicas na atmosfera. Estas substâncias podem permanecer, depois, por longos períodos na atmosfera e, por conseguinte, serem transportadas para longas distâncias por acção do escoamento atmosférico. O ciclo termina com a deposição destas na superfície terrestre, onde acabam por causar efeitos adversos adicionais que se manifestam à escala local, regional e global. Os exemplos mais paradigmáticos ilustrativos desta situação são a acidificação dos ecossistemas terrestres e aquáticos em resultado da deposição (seca e húmida) de substâncias ácidas, ou precursoras de ácidos, e os efeitos directos da deposição seca do ozono na vegetação (EEA, 1995). Os compostos de enxofre e de azoto, nomeadamente o SO_2 e o NO_x , são os principais agentes acidificantes e parecem constituir os factores chave na regulação da composição iónica e disponibilidade de nutrientes nos ecossistemas naturais. O recente abrandamento do crescimento da floresta germânica e a acidificação severa de muitos lagos na Suécia são exemplos concretos da potencial agudização do problema. O ozono, produzido durante o transporte de

substâncias precursoras, nomeadamente os óxidos de azoto e os compostos orgânicos voláteis, é um agente oxidante, susceptível de afectar adversamente a saúde humana e a vegetação terrestre, mesmo quando presente em quantidades não muito elevadas. Em muitas áreas do globo terrestre, este tem contribuído para o declínio da vitalidade da floresta e da produção agrícola, envolvendo ambos os problemas perdas económicas significativas.

As perturbações ecológicas que advêm da contaminação do ar são conhecidas desde há muito tempo, mas somente nas últimas três décadas, com a tomada de consciência da natureza perniciosa e transfronteira dos seus efeitos, a situação se tornou mais alarmante e, por conseguinte, aumentou a pressão para introduzir medidas de controlo e melhoria da qualidade do ar. Actualmente, estes problemas estão a ser enfrentados através de uma série de acções coordenadas internacionalmente, que visam, no essencial, a redução global das emissões dos poluentes primários mais relevantes (SO_2 , NO_x e COV) durante um determinado período. Ao nível do Continente Europeu, a consecução destes objectivos está a ser assegurada fundamentalmente através das imposições estabelecidas nas directivas comunitárias e de acordos protocolares assinados entre os vários estados membros (países europeus, EUA e Canadá) da Comissão Económica das Nações Unidas para a Europa (UN/ECE). O trabalho da UN/ECE tem-se desenvolvido sob os auspícios da Convenção sobre Transporte de Poluentes Atmosféricos a Longa Distância (CLRTAP), a qual foi o primeiro instrumento de coordenação internacional direccionado para a resolução dos problemas de poluição do ar (UN/ECE, 2000).

Os protocolos inicialmente assinados no âmbito desta convenção pretendiam atingir essencialmente a redução das emissões destes compostos para determinadas percentagens, ao longo de um período considerado aceitável. Todavia, a estratégia para alcançar este objectivo dava pouca ou nenhuma relevância à distribuição dos poluentes, bem como, às quantidades depositadas nos ecossistemas. Como tal, a necessidade de melhorar a eficiência e a eficácia destas acções levou à formulação de uma nova estratégia, a partir da qual as emissões são controladas de forma a evitar as excedências dos valores de nível crítico e carga crítica estabelecidos para um dado ecossistema (Nilsson e Grennfelt, 1988; Bull, 1991; Erisman e Draaijers, 1995). Estes representam os limiares de concentração, exposição ou quantidade de um, ou mais poluentes, abaixo da qual não ocorrem efeitos nocivos significativos em elementos específicos do ambiente. Esta nova estratégia assume que determinado ecossistema tem um limiar, acima do qual podem ocorrer consequências nefastas, ou seja, parte do princípio que diferentes receptores respondem de forma diferente à deposição.

Com base nesta nova estratégia, a UN/ECE adoptou recentemente um protocolo com vista à redução dos efeitos da acidificação, eutrofização e do ozono ao nível da superfície. Este protocolo foi assinado em 1999 em Gotemburgo e estabelece metas de emissão para 2010 em relação a 4

poluentes: Enxofre, NO_x , COV e Amónia (UN/ECE, 2000). Após a implementação integral deste protocolo, as emissões de enxofre, NO_x , COV e Amónia no continente Europeu deverão sofrer reduções de pelo menos 63%, 41%, 40% e 17% em relação a 1990, respectivamente. Com este protocolo multipolvente e multi-efeito, a quantificação e o controlo dos problemas do ozono assenta no conceito de nível crítico e a quantificação e controlo dos problemas dos poluentes ácidos (SO_2 , NO_x , Amónia) ou nutrientes (compostos de azoto) passam a assentar no conceito de carga crítica.

Assim, a avaliação dos efeitos da poluição do ar nos ecossistemas requer a quantificação dos níveis de exposição referentes ao ozono e das cargas actuais de deposição atmosférica dos poluentes com efeito acidificante, nos mais variados ecossistemas, ou pelo menos naqueles que estão em *stress* ambiental ou potencialmente sujeitos a ele, para que se possam identificar as áreas, onde esses valores atingem magnitudes susceptíveis de causar quaisquer danos ambientais ou humanos (Stedman et al., 1994; Erisman e Draaijers, 195). Desta forma, é possível otimizar as estratégias de controlo das emissões, de forma a assegurar uma melhor qualidade do ar e, concomitantemente, garantir a protecção dos ecossistemas naturais, bem como da saúde pública.

As actividades subjacentes a esta estratégia de redução da acidificação, eutrofização e de redução dos níveis de ozono troposférico, adoptada recentemente pela UN/ECE, reforça a necessidade de desenvolver modelos atmosféricos, capazes de proporcionar a ligação entre qualquer situação específica de emissão e os correspondentes níveis de concentração e de deposição. Só assim, será possível atingir o objectivo de, a longo termo, as emissões não violarem as cargas e os níveis críticos, para a acidificação e para o ozono, respectivamente (ver figura 1.1).

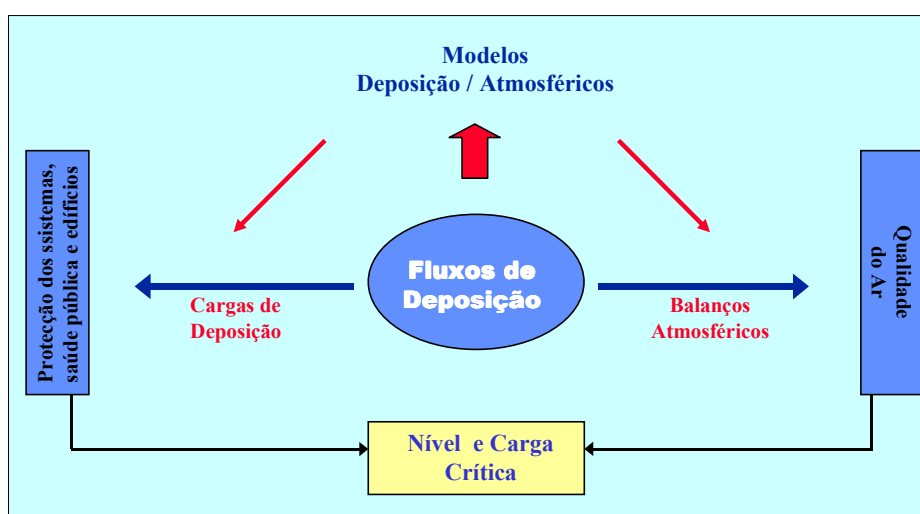


Figura 1.1. Interligação entre a transferência de massa na interface atmosfera/superfície e os diferentes domínios relacionados com a poluição do ar e os seus efeitos.

Do exposto resulta que a compreensão do transporte de poluentes da atmosfera para os ecossistemas terrestres é importante por várias razões fundamentais: (1) pela necessidade de compreender a composição da atmosfera terrestre e as suas alterações em função das actividades do homem, bem como, de investigar o transporte e o destino dos contaminantes atmosféricos, a fim de avaliar algumas questões prementes como o efeito estufa, as mudanças do clima, e a influência da deposição de poluentes nos ecossistemas e na saúde humana; (2) pelo papel chave no desenvolvimento e regulamentação de políticas e medidas governamentais que visam o controlo das emissões destes poluentes atmosféricos ou dos seus precursores, de modo a reduzir os efeitos indesejáveis da poluição do ar; (3) e ainda pelo seu papel crucial na compreensão dos mecanismos, subjacentes aos efeitos da poluição do ar na fisiologia e no crescimento da vegetação, em ecossistemas rurais ou urbanos, permitindo redefinir os valores dos níveis e das cargas críticas.

Durante muitos anos, este papel nefasto da deposição de poluentes foi desprezado, ou simplesmente não compreendido, mas actualmente o seu estudo é crucial para a melhoria dos padrões de qualidade do ambiente e da qualidade de vida, na medida em que regula os níveis de poluentes na atmosfera e, ao mesmo tempo, contribui para o aumento de cargas de poluentes nos mais variados ecossistemas.

1.2 Motivação Acrescida e Justificação Científica

A eficácia das acções políticas que estão em curso no controlo da qualidade do ar está dependente de um acompanhamento técnico e científico e, portanto, da nossa capacidade para descrever adequadamente os vários processos atmosféricos, principalmente os processos de pequena escala que envolvem o percurso do poluente na camada limite da atmosfera, a emissão, transporte, dispersão, transformações químicas e fundamentalmente a deposição na superfície terrestre.

O transporte de poluentes para a superfície ocorre essencialmente através dos processos de *deposição húmida*, por acção directa da precipitação, e de *deposição seca*, através da qual os poluentes são removidos pela superfície, após serem transportados até à sua vizinhança por acção da turbulência atmosférica. Este último processo transfere os poluentes de uma forma mais lenta, mas como ocorre em contínuo ao longo do tempo, as doses fornecidas à superfície são bastante significativas. Deste modo, a compreensão dos mecanismos que regulam a deposição seca tem uma importância crucial em toda esta estratégia de controlo de qualidade do ar.

O elevado grau de desenvolvimento apresentado pelas actuais metodologias experimentais tem contribuído, de forma considerável, para a compreensão do processo de deposição seca.

Todavia, a quantificação de fluxos de massa, resultantes deste processo, é uma tarefa bastante complexa e as estimativas actuais apresentam incertezas elevadas, superiores às inerentes aos processos de deposição húmida (“rain-out” e “wash-out”). Além disso, sendo este processo influenciado por mecanismos ambientais fortemente variáveis no espaço e no tempo, a generalização dos resultados de estudos experimentais, levados a cabo em países de maior latitude (Norte da América e Norte da Europa), para regiões mais a Sul, com condições ambientais completamente diferentes, incrementa consideravelmente essas incertezas. São muitos os investigadores que advertem para a extrapolação de informação de uma região para outra, uma vez que o conhecimento disponível é limitado (Hicks, 1985; Erisman e Wyers, 1993; Brook et al., 1997). De facto, os factores envolvidos no processo de deposição seca são suficientemente complexos e susceptíveis de levantar questões de validade, quando os valores obtidos numa região são extrapolados para outra com condições ambientais distintas. Deste modo, para não incorrerem neste tipo de erro, é imperativo que as estimativas de deposição, obtidas através de modelos, sejam validadas com resultados experimentais de campo.

Por essa razão, durante as *workshops do BIATEX*, realizadas em Gotemburgo (1991) e em Aveiro (1992), foi reconhecido pela comunidade científica a necessidade de estender os estudos experimentais de deposição seca a regiões do Sul da Europa, onde os Verões são mais quentes e secos e os Invernos relativamente mais moderados e húmidos. Além disso, o ciclo de crescimento da vegetação e outras características da superfície também são substancialmente diferentes.

Foi neste contexto que o Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro tomou parte dum estudo, no âmbito da transferência vertical turbulenta de alguns dos poluentes gasosos mais relevantes na química da atmosfera e cujo controlo ocupa uma posição relevante nos acordos internacionais estabelecidos entre vários países.

1.3 Objectivos de Estudo e Estratégia Adoptada

O trabalho de doutoramento, realizado neste âmbito do controlo da qualidade do ar ao nível europeu, visou essencialmente o desenvolvimento de um estudo experimental de campo sobre transferência turbulenta de componentes gasosos (ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto) em ecossistemas cobertos por vegetação rasteira, com o objectivo de recolher informação capaz de aferir os mecanismos reguladores deste processo e, conseqüentemente, avaliar a fiabilidade das descrições matemáticas (parametrizações) dos processos de deposição seca, existentes e desenvolvidos no e para o Norte da Europa e Estados Unidos da América. Adicionalmente, esta investigação pretende ser um contributo para a melhoria da qualidade dos resultados dos vários modelos que descrevem fenómenos atmosféricos. Esta relação está ilustrada na figura 1.2.

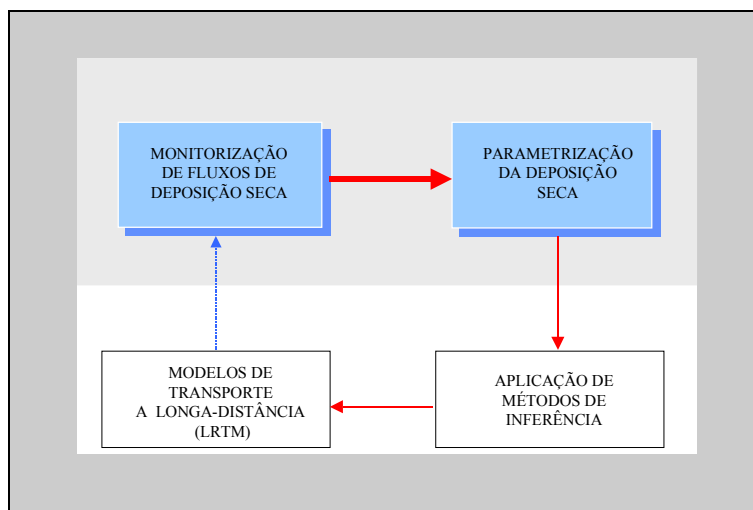


Figura 1.2. Enquadramento científico do principal objectivo da presente investigação.

Este trabalho teve a sua génese em 1994, aquando da participação do Departamento de Ambiente e Ordenamento num projecto comunitário (SREMP), de dois anos de duração, o qual contemplava a quantificação da deposição seca de dióxido de enxofre e ozono ao longo do ciclo de crescimento da vegetação num único ecossistema. Subsequentemente, através da aprovação do projecto comunitário (MEDFLUX) foi possível continuar o trabalho positivo desenvolvido até então e estendê-lo ao estudo da transferência gasosa de óxidos de azoto. Nesta segunda fase do trabalho, a estratégia adoptada consistiu em realizar várias campanhas intensivas em vários locais com características mais próximas das mediterrânicas.

Além dos objectivos subjacentes aos projectos supracitados, achou-se conveniente e de importância extrema a implementação de instrumentação de quantificação da transferência de CO_2 e de vapor de água, bem como de outras variáveis meteorológicas anteriormente não contempladas.

Deste modo, foram levadas a cabo medições de fluxos de transferência gasosa e de energia dos constituintes supracitados em diferentes locais situados entre o centro e o sul de Portugal. A informação recolhida possibilitou a avaliação dos seguintes aspectos:

- quantificação da deposição seca de SO_2 , NO , NO_2 e O_3 , incluindo também medições de fluxos verticais de CO_2 , H_2O e de transferência de calor;
- determinação dos padrões temporais dos fluxos e outros parâmetros de deposição seca;
- avaliação qualitativa e quantitativa dos mecanismos reguladores da deposição seca;
- avaliação de esquemas de parametrização do processo de deposição seca.

1.4 Plano da Tese

Ao elaborar este manuscrito, a minha principal preocupação prendeu-se com a necessidade de disponibilizar ao leitor a informação mais relevante para a compreensão dos processos de transferência seca na interface atmosfera/superfície, mais concretamente em vegetação rasteira, bem como fornecer uma base sólida de informação subjacente aos métodos de quantificação e esquemas de parametrização destes processos. Face à interdisciplinaridade do tema em estudo, é perfeitamente natural que o desenvolvimento de cada um dos tópicos possa não atingir o detalhe desejado e que informação, igualmente importante, seja omitida. Além disso, este tema é relativamente recente e, como tal, tem sofrido uma evolução considerável a todos os níveis, o que dificulta também uma revisão extensiva e detalhada da literatura existente. Não obstante, tratando-se de um estudo pioneiro em Portugal sobre um tema, cujo interesse é ainda pouco sentido, entendi incluir alguns aspectos mais gerais, mas, ainda assim, relevantes para uma melhor compreensão do estudo da transferência vertical de massa e energia na interface atmosfera/superfície.

Deste modo, além desta parte introdutória (preâmbulo), onde se explana o enquadramento e a importância científica deste estudo, o documento que se apresenta inclui mais seis capítulos.

No capítulo 2, descreve-se, de forma genérica, o ciclo atmosférico dos poluentes estudados, realçando a contribuição relativa do processo de deposição seca no balanço atmosférico dos diferentes poluentes. Os efeitos ambientais, as medidas políticas e estratégias de controlo da poluição do ar são também aqui abordados.

O capítulo 3 apresenta a descrição física do processo de deposição seca, abrangendo o transporte vertical na atmosfera e os mecanismos de superfície, envolvidos na remoção dos gases em questão.

No capítulo 4, é descrito e discutido um número relevante de diferentes metodologias experimentais usadas na medição de fluxos de deposição seca de propriedades do escoamento e de constituintes gasosos, com especial ênfase para os métodos micrometeorológicos. Os pormenores técnicos mais relevantes, as vantagens e as desvantagens de cada método são também apresentados.

No capítulo 5, a nossa atenção cinge-se à descrição matemática (parametrização) dos processos de deposição seca. São apresentadas de forma sumária algumas formulações matemáticas empregues em alguns modelos, descrevendo-se com algum detalhe a parametrização assente na analogia de resistências, bem como as vantagens da sua aplicação.

O capítulo 6 restringe-se ao estudo realizado em Portugal. Este aparece dividido em 3 partes distintas. A primeira parte expõe os detalhes experimentais: caracterização dos locais de

amostragem e descrição técnica do sistema de medição, controlo e aquisição de dados. Na segunda, está patente uma análise de qualidade dos dados experimentais na globalidade e definem-se os critérios de selecção de dados, os quais visam o incremento da qualidade dos dados à custa da redução do tamanho da base de dados inicial. Na terceira e última parte, apresentam-se os principais resultados, dando-se especial ênfase à análise e avaliação da magnitude, variação temporal e espacial dos fenómenos de transferência de energia, dióxido de carbono, ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto, na interface atmosfera/superfície.

Por fim, no capítulo 7, são apontadas as principais conclusões desta investigação, ressaltando-se também as lacunas mais evidentes e os aspectos mais positivos que lhe estão subjacentes.

“O conhecimento científico é um processo contínuo, no seio do qual as concepções causais do mundo se modificam, se precisam, se aclaram e, geralmente, se tornam cada vez mais complexas.”

B. Kuznetsov, em *Albert Einstein II*

2 Poluição do Ar: Poluentes, Efeitos e Estratégias de Controlo

2.1 Introdução

A atmosfera é constituída por uma mistura de gases, presentes em proporções que variam desde níveis vestigiais até valores de aproximadamente 78% da sua massa ou do seu volume, como é o caso do azoto molecular, N_2 . De um modo geral, esta mistura gasosa é constituída por substâncias, cujas concentrações se mantêm estáveis ao longo de vários milénios, e por aquelas que apresentam uma variação diária, sazonal e no decurso da existência humana. Na primeira classe, incluem-se o N_2 , O_2 , Ar, Ne, He, Kr, H_2 e o Xe. Da segunda categoria fazem parte uma infinidade de pequenas quantidades de outros compostos, as quais desempenham um papel importante no equilíbrio químico da atmosfera, podendo também actuar como substâncias poluentes. Considera-se poluente toda a substância que apresenta uma concentração suficientemente elevada, susceptível de provocar efeitos adversos mensuráveis tanto no Homem, como nos animais e nas plantas ou, ainda, num vasto conjunto de materiais da natureza.

Uma parte significativa dos compostos poluentes, dos quais se destacam o óxido nítrico (NO), dióxido de enxofre (SO_2) e os compostos orgânicos voláteis (COV), provém maioritariamente de emissões gasosas geradas pelas actividades humanas (indústria, automóveis, aquecimento doméstico, etc.) e processos naturais (vulcões, pântanos, solos, etc.). Outros como o ozono (O_3) e, em menor extensão, o dióxido de azoto (NO_2), resultam de interacções químicas e fotoquímicas entre os vários compostos presentes na atmosfera. Os primeiros são designados por poluentes primários, denominando-se os segundos por poluentes secundários.

Uma vez na atmosfera, estes compostos podem ser transportados para distâncias mais ou menos longas relativamente à sua fonte, dependendo do tempo de permanência que caracteriza cada um deles. À medida que são transportados pelo escoamento atmosférico, os poluentes vão interagindo quimicamente entre si, até serem depositados na superfície, ora por acção dos processos de deposição húmida, ora pelos processos de deposição seca. O ciclo de vida global dos poluentes atmosféricos, bem como as diferentes interacções que estabelecem com a superfície, estão ilustrados esquematicamente na figura 2.1

Como já foi referido, a *deposição húmida* consiste no transporte de poluentes por acção das várias formas de precipitação (chuva, neve, granizo). Este processo concentra poluentes de grandes quantidades de massas de ar e devolve-os à superfície em doses irregulares. A *deposição seca* consiste na absorção e/ou adsorção dos poluentes pela superfície terrestre (solo, água ou vegetação), quando estes são transportados por acção da turbulência atmosférica para a vizinhança desta. O processo de deposição seca transfere os poluentes de uma forma mais lenta, mas como ocorre em contínuo ao longo do tempo, as doses fornecidas à superfície podem ser bastante superiores às que decorrem do processo de deposição húmida. Mesmo em regiões onde as condições de precipitação prevalecem, o transporte de massa via deposição seca pode atingir proporções significativas. Em climas áridos ou semi-áridos, como os que prevalecem no Oeste dos EUA, ou mesmo em regiões mediterrânicas, a deposição seca é nitidamente importante. Um terceiro mecanismo, actualmente distinguido dos anteriores, é a *deposição oculta*. Este processo consiste na remoção de poluentes por impacção de gotículas de nevoeiros e neblinas sobre os elementos da superfície.

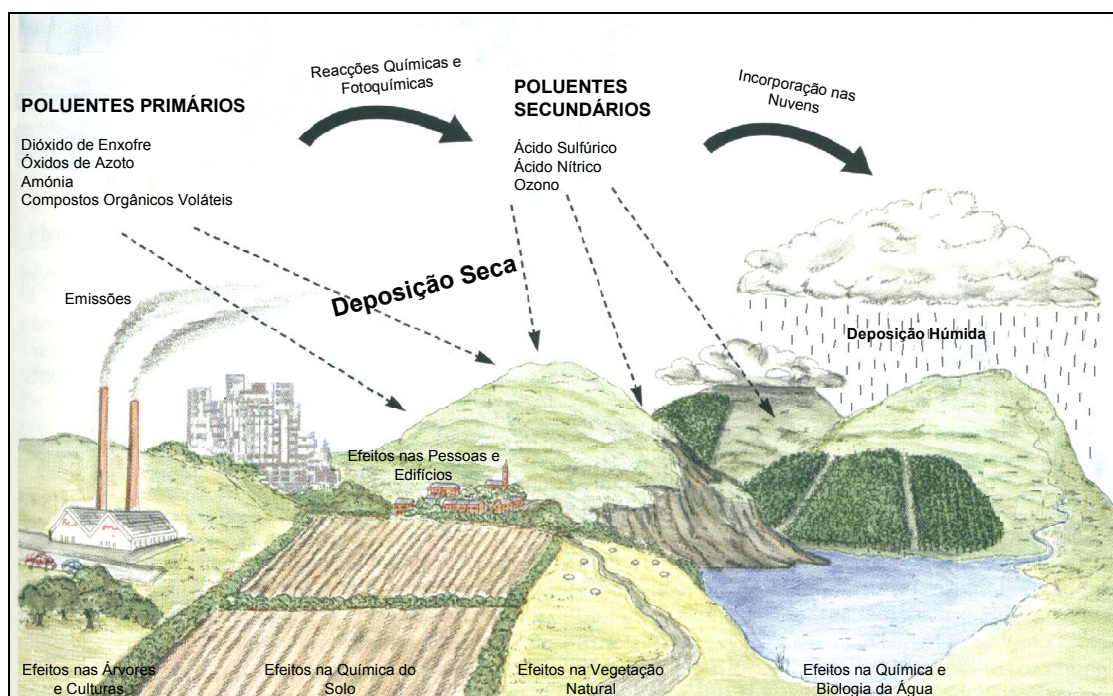


Figura 2.1. Ilustração do destino e dos efeitos ambientais dos poluentes emitidos para a atmosfera (adaptado de RGAR, 1997).

Pretende-se com este capítulo descrever, de forma sucinta, as etapas mais relevantes do ciclo de vida dos poluentes contemplados nesta investigação (O_3 , NO_x e SO_2), de modo a enquadrar a deposição seca e a definir a sua contribuição no balanço atmosférico destes poluentes. A análise que se apresenta foca os aspectos mais relevantes em termos de fontes responsáveis pela presença dos poluentes na atmosfera, interações químicas que estes sofrem no espaço aéreo e eliminação dos mesmos, através dos fluxos de deposição para a superfície. As interações químicas destas espécies na atmosfera parecem, à partida, irrelevantes no contexto da presente investigação, mas a abordagem geral, que se apresenta, revelar-se-á de grande utilidade para a compreensão de aspectos proeminentes do fenómeno de deposição seca.

2.2 Poluentes na Troposfera e Principais Interações

2.2.1 Dióxido de Enxofre (SO_2)

O dióxido de enxofre (SO_2) é o principal composto de enxofre presente na atmosfera. O balanço atmosférico deste poluente resulta da interação de vários processos, como as emissões para a atmosfera, condições meteorológicas, transformações químicas e processos de remoção de massa da atmosfera para a superfície. Os processos, que se julgam ser os mais relevantes do ciclo de vida deste poluente numa atmosfera terrestre, encontram-se esquematizados na figura 2.2. Numa perspectiva global verifica-se que são as emissões primárias deste poluente que exercem uma maior influência na abundância e na distribuição temporal e espacial desta espécie química na atmosfera.

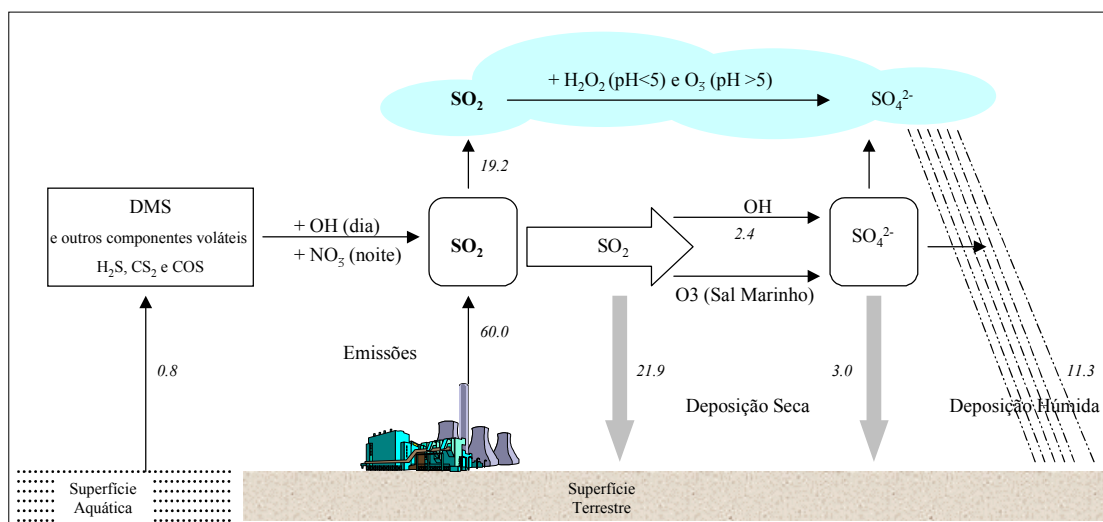


Figura 2.2. Etapas mais relevantes do ciclo de vida do dióxido de enxofre. A magnitude dos diferentes fluxos representados (em $Gg\ S\ ano^{-1}$) referem-se a médias anuais estimadas por Chin e Jacob (1996) para o Continente Europeu.

Em regiões continentais, os inventários de emissões referentes aos compostos de enxofre sugerem que uma grande fracção do dióxido de enxofre, presente na atmosfera (geralmente entre 60 a 70%), resulta da queima de fuel óleo e de carvão. Dentro deste tipo de fontes destacam-se as refinarias, as centrais termoeléctricas, as metalurgias do cobre, o aquecimento doméstico e o tráfico automóvel (Charlson *et al.*, 1994; Benkovitz *et al.*, 1996). O restante resulta de emissões naturais, como a actividade vulcânica, e de transformações químicas na atmosfera como, por exemplo, a oxidação de compostos reduzidos de enxofre (sulfureto de dimetilo - DMS -, sulfureto de carbonilo - COS -, ácido sulfídrico - H₂S -, etc.) de origem essencialmente biogénica (Aneja, 1990; Bates *et al.*, 1992). Esta oxidação é levada a cabo por radicais hidróxilo (OH) durante o período diurno e de radicais nitrato (NO₃) durante a noite (Pham *et al.*, 1995).

Na atmosfera, o SO₂ pode sofrer uma degradação oxidativa em fase gasosa, fase líquida e à superfície de sólidos. A principal reacção de oxidação do SO₂, em fase gasosa, envolve a sua conversão em ácido sulfúrico (H₂SO₄) após reacção com o radical hidróxilo. O H₂SO₄ gasoso pode, *a posteriori*, sofrer uma nucleação homogénea com o vapor de água e, possivelmente, com outras substâncias como a amónia, dando origem a aerossóis de sulfato (Warneck, 2000). A oxidação em fase aquosa é um processo muito mais complexo e ocorre quando as moléculas de SO₂ interagem com o nevoeiro, nuvens ou com as gotículas de chuva, bem como com aerossóis higroscópicos. O resultado desta interacção é a formação inicial de ácido sulfuroso, o qual pode por sua vez ser oxidado a ácido sulfúrico. Este processo adicional de oxidação pode ocorrer por acção de ácido nítrico, oxigénio molecular, ozono, peróxido de hidrogénio e peróxidos orgânicos (Finlayson Pitts e Pitts, 2000). Esta oxidação do S(IV) a S(VI) é influenciada pelo pH do meio aquoso, pelos níveis atmosféricos de oxidantes (O₂, O₃, H₂O₂) e pela presença de catalisadores metálicos (Hoffmann e Calvert, 1985; Martin e Good, 1991). Por exemplo, a oxidação não catalisada pelo O₂ dissolvido é desprezável em condições atmosféricas reais, mas torna-se significativo na presença de catalisadores como o Fe(III) e o Mn(II). Os processos de oxidação do SO₂ pelo O₃ e H₂O₂ são considerados os mais importantes. No entanto, a oxidação do SO₂ pelo ozono torna-se ineficiente em condições de pH inferiores a 4.5. Nesta gama de pH o H₂O₂, devido à sua elevada solubilidade, exerce uma acção oxidante mais eficiente (Lee *et al.*, 2000).

Tendo em atenção as considerações apresentadas anteriormente, facilmente se depreende que estes processos químicos podem ocorrer simultaneamente, mas a maior ou menor extensão com que ocorrem está directamente relacionada com as condições atmosféricas prevalentes. Por exemplo, a taxa de conversão típica dos meses de Verão é geralmente superior à associada aos meses de Inverno, uma vez que os principais oxidantes, em fase gasosa (OH) e em fase aquosa (H₂O₂), são gerados pelos processos fotoquímicos. De modo idêntico, são esperadas oxidações mais rápidas nas regiões de baixa latitude do que nas regiões de latitude superior (Lee *et al.*, 2000).

Finalmente, o ciclo completa-se com a remoção destas espécies oxidadas pela acção da deposição seca e/ou húmida. Vários estudos realizados mostram que a deposição seca é um processo bastante eficiente, representando uma importante fracção da deposição total (Garland, 1978; Erisman *et al.*, 1989). Junto às fontes de emissão é de esperar que o processo de deposição seca assuma proporções muito mais elevadas do que a deposição húmida. À medida que nos afastamos das zonas de emissão, como assistimos a uma diminuição progressiva das concentrações deste poluente, em detrimento do aumento da concentração dos aerossóis de sulfato, a deposição húmida de enxofre pode tornar-se o processo de remoção mais relevante, dado que as partículas de sulfato são eficientemente removidas pelos processos de *washout* e/ou *rainout*. Em termos médios e segundo as estimativas de Chin e Jacob (1996), obtidas para o continente Europeu, a deposição seca de SO₂ apresenta uma contribuição de aproximadamente 70% da deposição total de enxofre. Smith *et al.* (2000) estimaram contribuições mais pequenas (da ordem dos 40%) para o Reino Unido.

2.2.2 Óxidos de Azoto (NO_x)

Os óxidos de azoto existem na atmosfera sob a forma de uma grande variedade de compostos (NO, NO₂, NO₃, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ e N₂O₅). Estes compostos são bastante reactivos e, por esta razão, ocupam uma posição proeminente na química da troposfera. De entre a enorme família apresentada, o óxido nítrico (NO) e o dióxido de azoto (NO₂) são os mais importantes, não apenas porque as suas concentrações na atmosfera aumentam em resultado da actividade humana, mas também pelo facto de actuarem como precursores de uma série de substâncias que elevam a capacidade oxidante (O₃) e a capacidade ácida (HNO₂, HNO₃) da atmosfera. As concentrações atmosféricas destes dois compostos são geralmente descritas na literatura por um termo colectivo, denominado NO_x.

As principais etapas do ciclo de vida do NO_x, desde a sua emissão até à sua remoção da atmosfera para a superfície, estão esquematizadas na figura 2.3. O NO_x é libertado para a troposfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogénicas (Logan, 1983; Lee *et al.*, 1997). A produção natural inclui fontes como intrusões estratosféricas, oceanos, trovoadas, fogos florestais e processos químicos e biológicos do solo (Williams *et al.*, 1992b; Badr e Probert, 1993). Porém, a produção de NO_x a partir da ocorrência de tempestades com trovoadas e da actividade microbiológica do solo são as fontes naturais mais significativas que se conhecem. A origem antropogénica dos compostos de azoto está associada maioritariamente aos processos de combustão, subjacentes à produção de energia em centrais termoeléctricas, ao aquecimento doméstico e aos veículos automóveis. Estes processos geram NO_x através da oxidação do azoto

molecular do comburente e, em menor extensão, do azoto orgânico do combustível, pelo oxigénio molecular. Apesar das elevadas incertezas associadas aos inventários de emissões de NO_x , muitas das estimativas existentes na literatura sugerem que as emissões naturais e antropogénicas apresentam uma contribuição quase equitativa para as emissões globais destes compostos azotados (Benkovitz *et al.*, 1996; Holland e Lamarque, 1997). Todavia, em regiões industriais da Europa e do Norte da América, as emissões de origem antropogénica chegam a atingir proporções de 5-10 vezes superiores às emissões naturais (Yunus *et al.*, 1996). Um estudo de balanço atmosférico de azoto, efectuado para o Sul da Europa, apontou também para uma maior contribuição das fontes antropogénicas relativamente às naturais, em cerca de um factor de 2.5 (Katsoulis e Whelpdale, 1990).

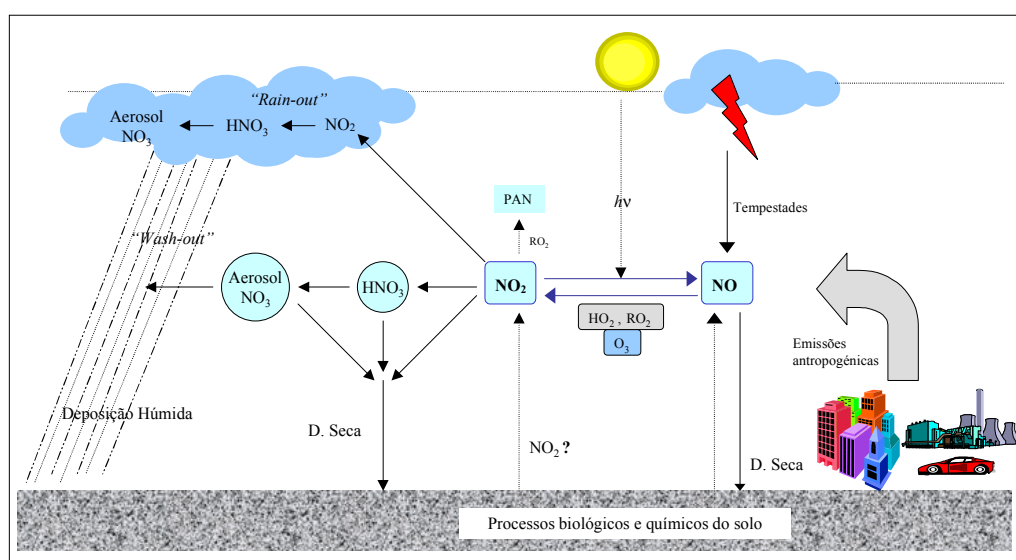


Figura 2.3. Principais etapas do ciclo de vida dos óxidos de azoto na troposfera.

As emissões primárias de NO_x são quase exclusivamente sob a forma de NO. Apenas uma pequena fracção (geralmente $\leq 10\%$) é libertada sob a forma de NO_2 ou produzida quimicamente pela reacção termomolecular entre o NO e o oxigénio molecular, junto à fonte emissora, onde as concentrações de NO são bastante elevadas. À medida que as concentrações de NO se vão diluindo, a significância deste processo de formação de NO_2 diminui drasticamente, sendo, portanto, irrelevante nas condições prevaletentes na troposfera (PORG, 1997; Finlayson Pitts e Pitts, 2000).

O mecanismo dominante responsável pelos níveis de NO_2 , presentes na troposfera, resulta da conversão rápida do NO em NO_2 pela acção de oxidantes fotoquímicos, fundamentalmente o

ozono, e também radicais peróxido (HO_2 e RO_2) resultantes da oxidação de compostos orgânicos. Este processo de transformação de NO em NO_2 é bastante complexo e juntamente com a fotodissociação das moléculas de NO_2 ($\lambda < 420$ nm), constitui um processo chave na formação de ozono troposférico, como veremos na secção 2.2.3. O NO_2 pode ser posteriormente convertido em ácido nítrico (HNO_3) e ser também precursor de aerossóis de nitrato, através de reacções que ocorrem maioritariamente em fase gasosa. As mais relevantes envolvem a oxidação do NO_2 a HNO_3 , pelos radicais hidróxilo (OH) durante o dia e pelo O_3 durante a noite, seguindo-se a formação de aerossóis de nitrato, por reacção do ácido nítrico com sais marinhos, partículas alcalinas ou amónia (Seinfeld e Pandis, 1998). Outras reacções químicas de destruição do NO_x são as que conduzem à produção de uma variedade de compostos azotados oxidados, orgânicos e inorgânicos, de entre os quais se destaca o peroxiacetil nitrato, PAN. O NO_x juntamente com os seus produtos de reacção são convencionalmente designados por NO_y .

Além destes processos de remoção química de NO_x na atmosfera, os óxidos de azoto, com maior predominância para o NO_2 , são transportados para a superfície através do processo de deposição seca, enquanto que o ácido nítrico, bem como os compostos particulados são depositados na superfície, quer por via seca quer por via húmida (Hanson e Lindberg, 1991). A etapa de transporte de material azotado para a superfície completa o ciclo destes poluentes. Actualmente, existem ainda muitas incertezas relativamente à quantificação destes fluxos de deposição, mas segundo alguns estudos, a deposição gasosa de NO_2 e HNO_3 representa a principal via de remoção de azoto, da camada limite planetária para a superfície terrestre (Hanson e Lindberg, 1991; Holland e Lamarque, 1997). A remoção pela precipitação é o processo dominante fora da camada limite e determina o tempo de residência de todos os componentes solúveis incluídos na família de compostos azotados denominada NO_y .

Estudos de balanço de azoto, efectuados para o continente Europeu, mostram que o processo de deposição seca é responsável pela remoção de uma quantidade correspondente a cerca de 24% das emissões de NO_x , sendo a deposição húmida uma fracção da ordem dos 41% (Whelpdale et al. 1997). A deposição seca de NO_x assume, no entanto, uma contribuição bastante inferior relativamente à deposição total de azoto, já que outras espécies de azoto, reduzidas ou oxidadas, também são eficientemente depositadas na superfície por via seca. Globalmente, a deposição total de NO_y representa menos de 50% de todo o azoto depositado; a percentagem restante deve-se à deposição de NH_x e dos seus produtos de reacção (Holland e Lamarque, 1997). Estimativas regionais de deposição seca de poluentes gasosos, obtidas recentemente para o Reino Unido, sugerem que 40% da deposição seca de azoto ocorre sob a forma de espécies oxidadas, sendo 15% referente à remoção directa de NO_2 e os restantes 25% resultantes do transporte turbulento de HNO_3 para a superfície (Smith et al., 2000).

2.2.3 Ozono Troposférico (O₃)

O ozono é uma molécula constituída por três átomos de oxigénio que se encontra em duas regiões bem distintas da atmosfera: na estratosfera e na troposfera. Na estratosfera, as moléculas de ozono são formadas naturalmente através da quebra das moléculas de oxigénio, por acção da luz solar, e são responsáveis pela absorção de uma importante fracção das radiações UV ($\lambda \leq 315$ nm), as quais são fortemente nocivas para todas as formas de vida do nosso Planeta. Na troposfera, o ozono está presente em menores quantidades (representa apenas cerca de 10% do total disponível na atmosfera) e desempenha um papel poluente com efeitos adversos, directos e indirectos, na saúde das culturas agrícolas, da vegetação natural e dos humanos (US EPA, 1989; PORG, 1997).

A distribuição temporal e espacial da molécula de ozono na troposfera, resulta da interacção de vários factores que determinam os seus processos de produção e remoção:

- *as intrusões das camadas mais altas da atmosfera para as mais baixas;*
- *a produção/destruição fotoquímica na camada limite;*
- *e a remoção pela superfície (deposição seca).*

A contribuição média relativa de cada um destes factores no balanço global do ozono troposférico é ilustrada na figura que se segue.

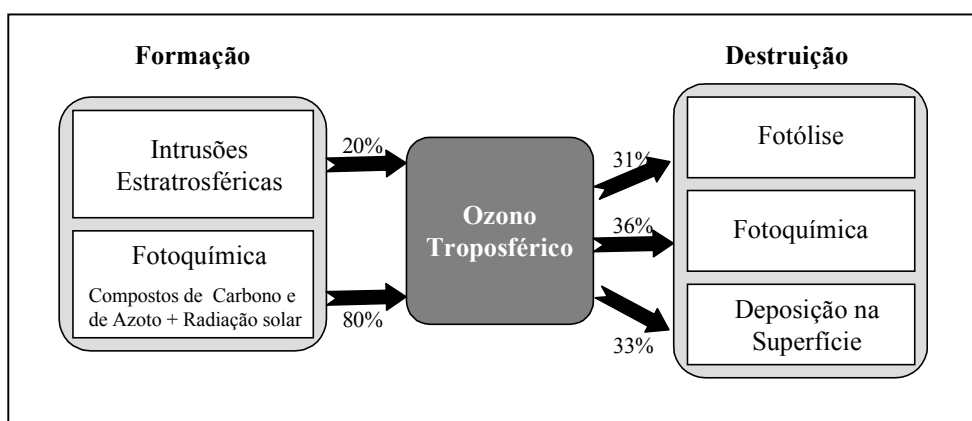
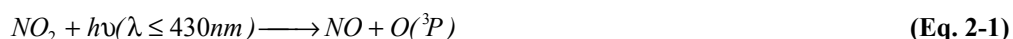


Figura 2.4. Balanço do ozono troposférico e contribuição média relativa de cada uma das suas parcelas (Académie des Sciences, 1993).

O mecanismo de transferência do ozono estratosférico para as camadas mais baixas da atmosfera é, há muito tempo, reconhecido por vários autores (Singh *et al.* 1978; Viezee *et al.*, 1983; Laurila e Lätillä, 1994), sendo mais ou menos aceite que o fluxo médio anual de ozono estratosférico é maior entre as latitudes 30°N – 60°N e que estas intrusões apresentam variações sazonais, com os valores máximos a serem registados na Primavera.

A formação fotoquímica de ozono envolve uma série de reacções em cadeia, cujos principais ingredientes são os óxidos de azoto (NO_x), o monóxido de carbono (CO), o metano (CH₄) e outros compostos orgânicos voláteis não-metano (COV) de origem biogénica ou antropogénica (Liu *et al.*, 1987; Kley *et al.*, 1994; Marston, 1999). Segundo alguns autores, o aumento de emissões antropogénicas de NO_x, CO, metano e COV tem causado, nas duas últimas décadas e em grande parte do Hemisfério Norte, um aumento anual de 0.8-1.5% dos valores de concentração de ozono (Ramanathan *et al.*, 1985). Relativamente ao século passado, estima-se que as concentrações de ozono tenham duplicado (Volz e Kley, 1988).

O mecanismo básico, subjacente a este termo de produção de ozono na troposfera, envolve a fotólise do NO₂ a comprimentos de onda inferiores a 430 nm:



O átomo de oxigénio no estado fundamental (O(³P)) formado neste processo reage de seguida com o oxigénio molecular



formando uma molécula de ozono. Por sua vez, esta molécula de ozono reage rapidamente com a molécula de NO, formada na reacção 2-1, regenerando o NO₂



Na ausência de outras espécies químicas interferentes, à medida que este mecanismo cíclico prossegue, as concentrações das três espécies químicas envolvidas (NO, NO₂ e O₃) atingem um estado fotoestacionário de equilíbrio, definido pela seguinte expressão (Leighton, 1961; Seinfeld e Pandis, 1998):

$$[O_3] = \frac{J_{NO_2}}{k_3} \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad \text{(Eq. 2-4)}$$

onde J_{NO₂} é a constante de equilíbrio da fotólise do NO₂ (eq. 2-1) e k₃ é a constante de equilíbrio da reacção do NO com o O₃ (eq. 2-3).

Apesar do mecanismo reaccional descrito poder explicar os níveis atmosféricos de ozono em algumas áreas remotas, a verdade é que na maior parte das regiões do globo terrestre as concentrações observadas deste poluente são bastante superiores às que resultariam do ciclo natural estabelecido pela tríade NO-NO₂-O₃. De facto, a produção efectiva de ozono ocorre quando o equilíbrio anterior é quebrado na presença de monóxido de carbono, de metano e, principalmente, de outros compostos orgânicos voláteis, que são normalmente mais abundantes em ambientes poluídos, mas também estão presentes em quantidades suficientemente elevadas em áreas rurais. O metano é o principal COV da troposfera livre e de áreas impolutas da camada planetária. Os outros COV são mais complexos e reactivos que o CH₄, mas a sua degradação oxidativa na atmosfera processa-se de forma idêntica. O mecanismo de produção efectiva de ozono está ilustrado na figura 2.5, na qual se representa os COV e o CH₄ por *RH*. Os principais passos deste processo são: 1) a formação de radicais hidróxilo a partir da fotólise do ozono; 2) a conversão de NO a NO₂ por radicais peróxido (HO₂ e RO₂), com regeneração de radicais hidróxilo; 3) e a fotólise do NO₂ com produção de O₃.

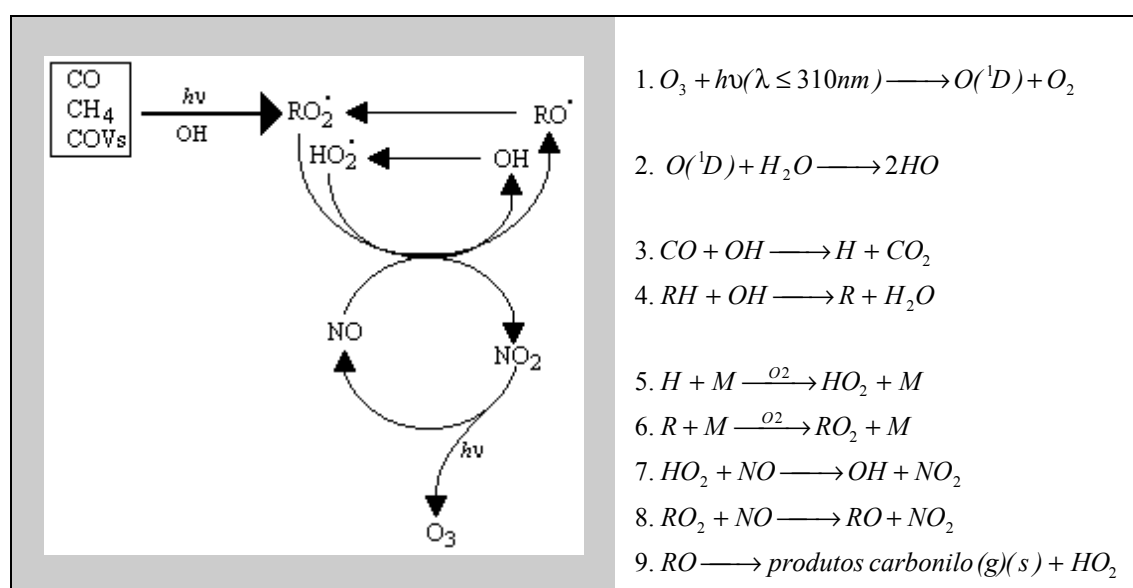


Figura 2.5. Mecanismo básico de formação fotoquímica do ozono troposférico.

Apesar da oxidação de CO, CH₄ e COV conduzir à formação de O₃, na presença de luz solar, convém realçar que as reacções descritas anteriormente competem, na mesma massa de ar, com uma série de outras reacções que, ao consumirem directamente as moléculas de ozono e/ou ao destruírem quimicamente os principais reagentes das reacções anteriores, reduzem as taxas de produção fotoquímica deste poluente (Seinfeld e Pandis, 1998; Baumgärtel et al., 1999). Os mecanismos reactivos mais importantes que podem conduzir à redução dos níveis de ozono na baixa troposfera são:

- a fotólise do ozono seguida da reacção com o H_2O , levando à produção de radicais OH. Este radical hidróxilo é o principal agente de destruição de ozono na troposfera livre;
- as reacções do ozono com os radicais OH e HO_2 , que ocorrem predominantemente na ausência de NO_x ;
- as reacções do ozono com hidrocarbonetos (principalmente alcanos e carbonilos contendo ligações duplas de carbono), bem como a sua interacção química com o NO.
- reacção do ozono com NO_2 , preferencialmente durante a noite, com produção do radical nitrato, NO_3 ;
- outras reacções diurnas de oxidação de NO_2 , como por exemplo aquelas que levam à formação de HNO_3 e de PAN;
- reacções envolvendo os radicais peróxido, as quais, ao causarem uma redução na abundância destas espécies, limitam a conversão de NO em NO_2 . Por exemplo, numa atmosfera isenta ou com baixos níveis de NO_x , o CH_3O_2 e o HO_2 formam peróxido de hidrogénio e hidroperóxido de metilo, cujo destino mais provável é serem transportados para a superfície pela chuva, uma vez que são solúveis em água.

Além deste sumidouro de ozono por via reaccional em fase gasosa, o ozono é também removido da atmosfera pelo processo de deposição seca. Este processo representa o mecanismo mais importante de remoção do poluente na camada limite da atmosfera. Em termos globais, a deposição seca apresenta uma contribuição de cerca de 30% no balanço do ozono troposférico (ver figura 2.4). No entanto, para escalas espaciais e temporais de resolução superior, a magnitude destes termos do balanço podem sofrer desvios significativos. O ozono pode ser depositado numa variedade enorme de superfícies, como solos a descoberto, superfícies aquáticas, estruturas construídas pelo Homem, mas são as superfícies vegetais que constituem os principais receptores deste poluente.

Dada a complexidade dos factores que determinam a abundância do ozono na troposfera, nem sempre é fácil explicar a variação espacial e temporal dos níveis encontrados nas camadas mais baixas deste reservatório, mesmo quando o papel dos compostos orgânicos na produção deste poluente é insignificante. Todavia, de um modo geral, os registos de concentração de ozono sugerem que, para uma dada latitude, a distribuição espacial deste poluente é determinada, em larga extensão, pela abundância e distribuição dos seus precursores, estando portanto associada, de certa forma, ao nível de poluição do local. Na verdade, enquanto em ambientes poluídos, os compostos orgânicos voláteis actuam em competição com o CO e o CH_4 na reacção com os óxidos de azoto, em atmosferas menos poluídas ou remotas, a produção de ozono resulta predominantemente da interacção química entre os óxidos de azoto, o monóxido de carbono e o metano. Não obstante,

apesar da produção química de ozono variar de local para local, convém referir que o ozono produzido numa dada zona urbana, onde normalmente se atingem picos elevados de concentração, pode ser transportado para áreas relativamente afastadas da sua origem, influenciando de sobremaneira os níveis deste poluente numa atmosfera impoluta (Aneja et al., 1994).

O comportamento temporal típico do ozono, em zonas remotas, está esquematizado na figura 2.6. Esta mostra que, apesar da troposfera livre ser um reservatório de ozono que se mantém mais ou menos inalterado ao longo do dia, os níveis atmosféricos deste poluente, na camada superficial, variam diariamente segundo um padrão típico, caracterizado por um aumento dos níveis de ozono a partir do amanhecer, de valores relativamente baixos até valores de concentração máxima, atingidos ao início da tarde, seguindo-se uma fase de decréscimo gradual que culmina algum tempo após o ocaso. Esta variação está relacionada com o termo de produção fotoquímica e também com o transporte de ozono da troposfera livre para as camadas superficiais, por acção da mistura turbulenta. A variação sazonal de ozono apresenta padrões vários, dependendo fundamentalmente da acção dos precursores deste poluente e de intrusões estratosféricas. Quando o papel dos precursores é reduzido, o pico de ozono observa-se no princípio da Primavera, onde valores até 80 ppb podem ser detectados. O declínio de O₃ no Verão pode resultar, quer da redução da substituição do ozono a partir da estratosfera, quer de uma destruição química mais acentuada. Quando a produção fotoquímica predomina, os valores máximos do padrão sazonal observam-se geralmente no final da Primavera ou no Verão e os níveis mais baixos no Inverno.

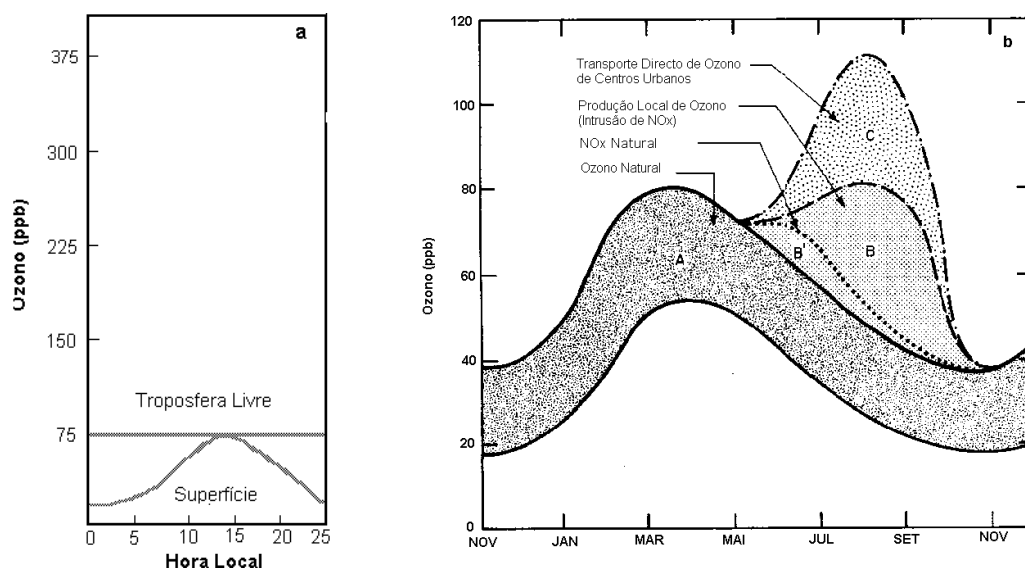


Figura 2.6. Esquema idealizado da variação diária (a) e sazonal (b) dos níveis de ozono troposférico, numa atmosfera remota (Singh et al., 1978).

2.3 Os Efeitos Ambientais dos Poluentes

Os efeitos adversos que os poluentes causam no meio ambiente manifestam-se na vida das plantas (culturas agrícolas, vegetação natural, florestas, etc.), na vida dos animais (domésticos e selvagens), na preservação dos materiais da natureza (naturais ou construídos pelo Homem) e, acima de tudo, na saúde dos seres humanos. Além disso, são hoje também notórios os efeitos sociais e inestéticos (visibilidade) que advêm da poluição do ar.

O ozono é um dos agentes oxidantes mais perigosos da troposfera e, portanto, são inúmeros os problemas ambientais, cuja responsabilidade lhe é atribuída na totalidade ou em parte. Enquanto residente na atmosfera, este poluente interage quimicamente com uma grande variedade de substâncias, contribuindo para a formação de deposição ácida e de episódios de *smog fotoquímico*. O ozono é ainda um gás de estufa com uma contribuição relevante na alteração global do clima. Quando entra em contacto com os mais variados elementos da superfície, intervém activamente na redução do tempo de vida médio de materiais economicamente importantes, na redução da produção e perda de qualidade dos produtos agrícolas e, ainda, na saúde e no bem-estar das populações.

O dióxido de enxofre e o dióxido de azoto são também dois poluentes de grande perigosidade não só pelos efeitos directos que causam nos seres vivos e inanimados, mas também porque são precursores de aerossóis e outros compostos ácidos, responsáveis por fenómenos ambientais, cujos efeitos se manifestam à escala local, regional e global.

2.3.1 Efeitos Directos nos Diferentes Elementos da Superfície e na Saúde Humana

Efeitos na Vegetação

As plantas são elementos receptores de substâncias atmosféricas biologicamente tóxicas, as quais são susceptíveis de induzir efeitos adversos, quando presentes numa larga gama de concentrações e num espectro amplo de condições ambientais. Com base no tipo de resposta das plantas à exposição a poluentes do ar, os efeitos são tradicionalmente classificados em agudos e crónicos. As respostas agudas envolvem mudanças rápidas nos processos biológicos e fisiológicos que, em determinadas circunstâncias, levam ao aparecimento de danos visíveis, ao nível foliar (Kruppa e Manning, 1988). Estas respostas agudas são induzidas pelas elevadas concentrações de poluentes, que podem prevalecer durante algumas horas. Em contraste com as respostas agudas, os

efeitos crónicos resultam da exposição prolongada à poluição do ar, durante a qual a planta está sujeita a menores concentrações horárias e a episódios de ocorrência variável de concentrações relativamente mais elevadas (efeitos agudos). A grande diferença entre ambos é que, enquanto os efeitos agudos não se repercutem necessariamente ao nível da comunidade vegetal, os efeitos crónicos reflectem-se ao nível da planta e do ecossistema (Kickert e Kruppa, 1990).

Os efeitos que se apresentam mais evidentes estão sumariados no quadro 2.1. De uma forma geral, esses efeitos ocorrem quer ao nível das superfícies cuticulares, quer ao nível dos tecidos internos da planta. Os danos causados na parte exterior das folhas são claramente visíveis, manifestando-se geralmente com o aparecimento de manchas, esbranquiçadas ou coloridas, ou de lesões necróticas que eventualmente podem atingir zonas profundas. Os efeitos causados ao nível dos tecidos internos resultam essencialmente da propensão que os gases apresentam para se difundir através dos estomas das plantas, atingindo facilmente o seu interior. As consequências mais evidentes são as alterações estruturais das membranas celulares, e a necrose de alguns tecidos mais sensíveis e, ainda, um conjunto de alterações bioquímicas e fisiológicas. Em resposta à exposição a determinados poluentes, a vegetação pode ainda pôr em prática mecanismos de defesa e/ou reparação, como por exemplo, aumentar a actividade enzimática e promover a produção de espécies químicas, como o etileno (Kangasjärvi et al., 1994).

Além dos efeitos directos sobre a vegetação, a atenção da comunidade científica está agora centrada sobre os efeitos que têm repercussões ao nível da comunidade vegetal e do ecossistema – os efeitos crónicos. Estes efeitos de escala superior manifestam-se de várias formas e têm sido observados em várias regiões do nosso planeta. Um dos problemas mais preocupantes é a manifesta redução das taxas de crescimento da vegetação, que juntamente com a redução da produtividade e qualidade dos produtos agrícolas acarretam avultados prejuízos económicos (Heck et al., 1988; Heck, 1990; DETR, 1999).

A persistência destes efeitos da poluição do ar, por longos períodos, pode também favorecer umas espécies em relação a outras, acabando por conduzir ao desaparecimento das espécies mais sensíveis. Situações ainda mais graves prendem-se com o declínio de florestas em algumas regiões da Europa e dos EUA (Ashmore, 1985). Estas relações causais, entre poluição do ar e os efeitos na vegetação, são circunstanciais, mas é um facto que as plantas ficam menos resistentes a todo o tipo de *stress* ambiental e mais vulneráveis a doenças e infecções provocadas por insectos, quando expostas a um poluente ou mistura de poluentes (Hosker e Lindberg, 1982; Chevone e Linzon, 1988).

Quadro 2.1

Natureza e tipo de efeitos que os poluentes causam na vegetação (Hosker e Lindberg, 1982)

<i>Natureza do efeito</i>	<i>Efeitos</i>
Bioquímico	Alteração da actividade enzimática e das estruturas das membranas celulares.
Fisiológico	Redução das taxas de assimilação do CO ₂ e de transpiração, i.e., alteração do metabolismo da planta.
Danos físicos	Aparecimento de pigmentação e de lesões cloróticas e necróticas em diferentes partes das plantas.
Crescimento e vigor	Redução do crescimento da planta ou partes desta e diminuição da capacidade de resistência a outras pressões ambientais.
Produção e qualidade	Redução da produção e da qualidade de partes da planta importantes do ponto de vista económico.
Acumulação	Acumulação de poluentes pelos vegetais pode reduzir a utilidade destes e torná-los prejudiciais para o consumidor pelo facto de contaminarem a cadeia alimentar.
Comunidade e ecossistema	Mudanças na estrutura da comunidade vegetal, com desaparecimento das espécies mais sensíveis.

Os poluentes gasosos mais tóxicos são o O₃, o SO₂, o NO₂, os fluoretos e o PAN. Os efeitos do ozono sobre moléculas bioquímicas foram objecto de estudo, há pelo menos noventa anos, e sobre organismos vivos o primeiro trabalho surgiu quase meio século mais tarde (Mudd, 1996). A destruição da vegetação, causada pela exposição aguda ou crónica a determinados níveis de ozono, também tem sido observada em numerosos países e tem sido objecto de intensa investigação. A primeira observação dos efeitos do ozono sobre os seres vivos surgiu na área de Los Angeles nos Estados Unidos da América, onde foi possível detectar sinais de destruição foliar - a *weather fleck*. Este fenómeno foi atribuído à ocorrência de episódios de *smog* fotoquímico, que naquela altura, se pensava constituir um fenómeno peculiar do Sul da Califórnia (Colbeck e Mackenzie, 1994). Mais tarde, em 1952, a *weather fleck* foi encontrada em Connecticut na planta do tabaco. A partir de 1960, a presença de ozono e os efeitos associados passaram a ser tema de preocupação no

Continente Europeu. Winner et al. (1989) apresentaram um conjunto de dados experimentais que demonstram claramente os efeitos perniciosos do ozono sobre a vegetação.

Os efeitos directos da absorção de SO₂ pela vegetação estão também bem documentados, mas a informação disponível é controversa em alguns aspectos. Enquanto alguns estudos sugerem que as plantas expostas a elevadas concentrações de SO₂ sofrem um retardamento no seu crescimento, com alterações da sua morfologia, funções fisiológicas e uma aceleração do processo de senescência (Lendzian e Unsworth, 1983), outros autores referem que as plantas podem usar uma grande parte do SO₂ absorvido na síntese de compostos de enxofre necessários para o seu crescimento e desenvolvimento, principalmente quando outras fontes de enxofre são pouco abundantes (Rennenberg, 1984; DeKok, 1990).

Convém salientar, todavia, que estas relações causais carecem, todavia, de maior evidência experimental, dado que a hipótese de surgirem apenas em resultado do efeito da poluição do ar é circunstancial. Estes efeitos dependem não somente das concentrações e do tempo de exposição, mas também de uma série de factores genéticos, ambientais e químicos que determinam a resposta da vegetação. O estudo destas relações causais em condições controladas são importantes, mas não produzem resultados totalmente esclarecedores, porque geralmente restringem-se ao estudo da acção isolada de um ou dois poluentes. Os estudos laboratoriais que contemplam a acção conjunta de mais do que um poluente, demonstram que estes podem apresentar algumas sinergias, susceptíveis de incrementar consideravelmente o impacte que resultaria da acção individual de cada um deles (Runeckles, 1986).

Efeitos na Saúde Humana

Os efeitos nefastos dos poluentes atmosféricos sobre a saúde humana representam o factor de maior motivação, subjacente ao trabalho que tem vindo a ser desenvolvido com vista a compreender e a controlar as suas fontes. A magnitude dos efeitos da maior parte das substâncias tóxicas do ar na saúde humana não é surpreendente, uma vez que uma pessoa tipicamente activa pode inalar entre 10 a 20 m³ de ar ao longo de 24 horas. O ar inalado, ao atingir os pulmões, é transferido através dos alvéolos, os quais estão em contacto estreito com um elevado número de vasos sanguíneos de dimensões reduzidas. É por esta razão que os efeitos da poluição do ar nos seres humanos são mais críticos ao nível do aparelho respiratório.

O ozono é um dos poluentes atmosféricos mais importante em termos de toxicologia humana, dado que penetra nas vias respiratórias profundas, causando doenças crónicas pulmonares e infecções respiratórias, mesmo quando presente em concentrações baixas e exposições de curta duração. Os principais sintomas ou sinais dos problemas respiratórios causados pelo ozono são a

tosse e dor aguda ao inspirar. Lippmann (1989) sumaria a natureza da resposta humana à simples exposição do ozono. Este efeito de toxicidade do ozono sobre os tecidos pulmonares foi reconhecido em 1851, aquando da sua síntese inicial (Bates, 1989), mas apenas em 1967 foi apresentado como factor de doença pública, ao afectar os atletas dos liceus na Califórnia (Wayne et al., 1967). A reprodutibilidade e a significância estatística das alterações dos índices da função pulmonar pode ser mais frequente em pessoas que estão em actividade no exterior durante episódios fotoquímicos, mas é também claro que os níveis de ozono, encontrados em áreas rurais, podem afectar a saúde dos pulmões de qualquer indivíduo, independentemente do seu escalão etário. Existem, no entanto, certos grupos de pessoas bastante mais sensíveis, como as crianças com o sistema respiratório ainda em desenvolvimento, idosos com sistema respiratório afectado, e pessoas com problemas de asma e outros problemas respiratórios congénitos (PORG, 1997).

O NO_x e os seus produtos de oxidação podem também causar uma grande variedade de impactes na saúde humana, consoante a sua concentração no ar e o tempo de exposição. O NO_2 contribui para problemas cardíacos e pulmonares, diminui a resistência dos organismos humanos a infecções várias e pode actuar como agente cancerogénico. Os produtos de oxidação do NO_x , principalmente as partículas pequenas também penetram profundamente nas partes mais sensíveis dos pulmões, causando eventualmente graves danos no funcionamento do sistema respiratório e agravar problemas cardíacos existentes (PORG, 1997 e referências citadas nesta).

A exposição prolongada ao dióxido de enxofre também pode causar problemas vários nos seres humanos. O SO_2 é irritante para as mucosas dos olhos, pode provocar bronquites crónicas, assim como potenciar crises cardíacas e respiratórias em indivíduos sensíveis. Os grupos de pessoas que fazem parte dos extremos etários da população, juntamente com os indivíduos doentes ou debilitados são normalmente os mais afectados, quando expostos a concentrações elevadas deste poluente (DETR, 1999).

Efeitos em Materiais Não-Biológicos

As propriedades reactivas dos poluentes conferem-lhes elevadas capacidades de destruição de certos materiais economicamente importantes, como metais, elastómeros, fibras têxteis, tintas, gravuras e livros. O ozono tem sido um dos poluentes mais estudados em relação a esta questão e, é talvez aquele que apresenta um raio de acção mais alargado, mas o efeito de poluentes como o SO_2 e, em menor extensão o NO_x , são em tudo equivalentes. O mecanismo de destruição dos materiais elastoméricos e das pinturas envolve a cisão da ligação dupla carbono-carbono das moléculas orgânicas insaturadas de cadeia longa. As moléculas orgânicas sintéticas são geralmente mais resistentes à destruição pelo ozono. A destruição pelo ozono toma geralmente a forma de *cracking*

(craqueamento, rachaduras, fraccionamento) que conduz à fragilidade do material. Nos têxteis, os principais sinais do efeito do ozono traduzem-se na diminuição da resistência e na mudança de cor das fibras estampadas (Colbeck e Mackenzie, 1994; DETR, 1999).

2.3.2 Acidificação e Eutrofização dos Ecossistemas Naturais

A acidificação dos ecossistemas resulta basicamente do transporte das substâncias ácidas, principalmente óxidos, ácidos e sais de enxofre e azoto, da atmosfera para a superfície, pelos processos de deposição húmida, deposição seca e deposição oculta. A deposição de poluentes ácidos ou com efeito acidificante é um dos fenómenos atmosféricos com consequências mais graves para o ambiente, sendo responsável pela alteração do grau de acidez de alguns lagos e cursos de água, pela modificação das características químicas e biológicas dos solos, afectando, ainda, o crescimento e a saúde das plantas. Este processo contribui também para a deterioração de materiais ornamentais e estruturais e, de certa forma, pode ainda interferir no bem-estar e na saúde das populações (McLaughlin *et al.*, 1983; Radojevic e Harrison, 1992; EEA, 1995).

Nos meios aquáticos, a influência da deposição ácida traduz-se essencialmente pelo abaixamento do pH (acidificação) e pelo aumento de nutrientes (eutrofização), com repercussões graves na perda de organismos vivos (Hendrey, 1985). Os efeitos deste fenómeno atmosférico serão tanto maiores quanto menor for a capacidade tampão do sistema. Por exemplo, as superfícies aquáticas ricas em cálcio e magnésio apresentam-se como as menos vulneráveis, devido à acção tamponizadora desses metais. Em locais com pH neutro ou ácido, como são os de regiões graníticas, a deposição ácida exerce uma influência mais negativa sobre o meio ambiente em geral.

No que concerne aos efeitos da deposição ácida sobre a vegetação, estes fazem-se sentir de forma directa e indirecta. Os efeitos directos podem incluir mudanças na morfologia da superfície da folha, lixiviação dos nutrientes da folha, absorção de quantidades adicionais de enxofre e azoto, mudanças da função metabólica e dos processos reprodutivos. Estes efeitos tornam-se particularmente importantes em ecossistemas com plantas de folha perene, devido ao efeito cumulativo prolongado a que estão sujeitas. Os efeitos indirectos estão dependentes do tipo e propriedades físico-químicas do solo em que as plantas se desenvolvem. De modo similar ao referido para as superfícies aquáticas, a maior parte dos solos tem uma capacidade tampão natural, capaz de neutralizar as entradas de agentes ácidos. Em geral, a capacidade de neutralização dos solos ricos em calcário é superior à dos solos arenosos siliciosos. Em solos com menor capacidade tampão, os microorganismos e a vegetação são afectados em maior extensão. A acidificação dos solos acarreta graves problemas, uma vez que promove a mobilidade do ferro, do manganês e do

alumínio, os quais podem existir em quantidades suficientemente elevadas para induzirem efeitos tóxicos na vegetação ao nível das raízes (Foy, 1987; Minocha et al., 1996). Adicionalmente, reduz a disponibilidade de nutrientes importantes para o crescimento das plantas, incluindo o potássio, o cálcio e o magnésio (Rorison, 1980; 1995; Cinderby et al., 1998). Em situações de exposição prolongada a elevadas concentrações de ácido nítrico ou nitratos, o abaixamento do pH é bastante acentuado, assiste-se a um decréscimo de catiões básicos, a abundância de nutrientes necessários para o crescimento da vegetação é reduzida, mas a disponibilidade de azoto é elevada. Nestas condições, as plantas podem utilizar uma grande parte destas quantidades excessivas de azoto (NO_3^-), para o seu crescimento (Fernandez, 1985).

A deposição ácida também influencia o modo de vida de algumas populações humanas. Por exemplo, na Costa Este do Norte da América, a morte dos peixes de alguns meios aquáticos, em resultado da acidificação, influenciou toda a actividade comercial que se desenvolvia em torno da pesca. A floresta e a agricultura também são fortemente influenciados pela destruição da vegetação. Este fenómeno tem sido registado na parte Este do Norte da América e no continente europeu.

Finalmente, a deposição ácida afecta um número elevado de elementos estruturais e ornamentais, construídos pelo Homem. Edifícios e fachadas, construídas em calcário, são tão facilmente atacados por ácidos, como as estruturas construídas em ferro e aço. As pinturas dos automóveis sofrem também a acção da deposição ácida. A maior parte das igrejas e catedrais da Europa está a sofrer um ataque químico pelos agentes ácidos, que através do processo de deposição contactam com estas superfícies.

2.3.3 Implicações no Clima

Além de todos os efeitos adversos, apresentados nas secções anteriores, os poluentes gasosos exercem também uma influência directa ou indirecta nas alterações globais do clima. Estas alterações desencadeiam depois uma série de outros problemas, como mudanças significativas do clima local, diminuição da capacidade produtiva de algumas áreas e aumento do nível das águas oceânicas.

A principal contribuição dos óxidos de azoto (NO_x) e do dióxido de enxofre (SO_2) para as alterações climáticas resulta do facto destes compostos serem precursores de aerossóis de nitrato e sulfato, respectivamente (Wang et al. 1986). Estes aerossóis, principalmente os submicrométricos, devido ao longo tempo de residência na atmosfera, apresentam uma influência directa e indirecta no balanço energético da superfície e na alteração global do clima (Shaw, 1983; Charlson et al., 1987). A influência directa está relacionada essencialmente com a enorme capacidade que estes

têm de interceptarem e reflectirem a radiação solar incidente, impedindo que esta atinja a superfície terrestre. A influência indirecta advém do facto de os aerossóis contribuírem para o aumento do albedo das nuvens, ao servirem como núcleos de condensação de vapor de água. Esta situação resulta também num arrefecimento global do ar superficial. Todavia, como as nuvens também absorvem eficazmente a radiação infravermelha emitida pela superfície, geram um efeito contrário ao anterior, i.e., ao aquecimento do ar superficial. A importante influência dos aerossóis no clima requer, portanto, descrições precisas do campo de concentrações dos mesmos. A qualidade científica dessas descrições está dependente do conhecimento detalhado do balanço mássico dos seus precursores.

O ozono também apresenta uma influência directa e indirecta na alteração global do clima. A acção directa resulta das suas propriedades “naturais” de gás de estufa (Baird, 1999). O espectro de absorção de energia deste poluente apresenta uma banda de absorção numa região de elevado comprimento de onda (9-10 μm), a qual permite a absorção temporária da radiação térmica infravermelha, emitida pela superfície. Imediatamente a seguir, a radiação absorvida é reemitida em todas as direcções de forma completamente aleatória. Parte desta radiação é reabsorvida pela superfície terrestre, conduzindo a um aquecimento adicional, quer da superfície, quer do ar superficial (efeito estufa). A influência indirecta do ozono no clima está associada ao seu papel na determinação da composição da troposfera, nomeadamente na formação de radicais hidróxilo. Embora estes radicais estejam presentes em pequenas quantidades, intervêm na destruição de uma série de gases de estufa, como o metano. A conjugação destes dois processos confere ao ozono um papel crucial no balanço térmico radiativo, em particular no Hemisfério Norte, onde este poluente é mais abundante (Académie des Sciences, 1993).

2.4 Medidas Políticas e Estratégias de Controlo

A implementação de medidas de controlo e de legislação, direccionada para a redução dos efeitos mais visíveis da poluição do ar, não é uma prática recente. Desde a época medieval que se assiste a uma filosofia de implementação de determinadas regras, para eliminar ou minimizar os efeitos associados aos problemas da contaminação da atmosfera. Todavia, existe uma grande diferença entre as práticas mais recentes e aquelas que prevaleceram no passado, pelo menos, até meados do século XX. As primeiras acções emergiam somente com a ocorrência de alguns episódios mais dramáticos, nunca tendo, portanto, qualquer carácter de prevenção. A partir do século XIX, a poluição atmosférica começa a ganhar uma dimensão política, devido à persistência dos seus efeitos sobre as populações, em algumas cidades importantes da época. Todavia, apesar

das mais variadas tentativas de reduzir os efeitos da poluição do ar de áreas urbanas, apenas em meados do século XX, são implementadas medidas políticas (*Clean Air Acts*), em alguns países mais desenvolvidos, com as quais se consegue alcançar um resultado nitidamente positivo. Parte do sucesso deveu-se ao aumento da altura das chaminés e da instalação de fontes afastadas dos grandes centros urbanos. Estas medidas tiveram, no entanto, consequências adversas e imprevisíveis, como foi o emergir de problemas ambientais com repercussões à escala regional e global. Os efeitos da acidificação dos ecossistemas e dos níveis de ozono superficial são dois exemplos que ilustram bem a verdadeira e actual dimensão dos problemas de poluição atmosférica.

Com a tomada de consciência da natureza transfronteiriça da poluição do ar, foi amplamente reconhecido que o controlo e a minimização dos seus efeitos exige uma acção coordenada internacionalmente. A prioridade dos vários governos nacionais e de algumas organizações internacionais, com responsabilidades no controlo da qualidade do ar, tem incidido sobre o controlo das emissões de compostos de enxofre, de óxidos de azoto e de outros compostos precursores do ozono troposférico, ou seja, o controlo das emissões dos poluentes primários.

Ao nível do Continente Europeu, a consecução destes objectivos está a ser assegurada fundamentalmente pela União Europeia (UE) e pela Comissão Económica das Nações Unidas para a Europa (UN/ECE). O papel da União Europeia traduz-se principalmente na implementação de políticas ambientais e na criação de directivas, como instrumento de base de gestão de qualidade do ar. A introdução de catalisadores nos veículos automóveis constituiu uma das medidas ambientais de extrema importância para a redução de 30% NO_x e COV até ao ano 2000 e, portanto, no controlo de oxidantes fotoquímicos como o ozono, previstos no 5º Programa de Acção em matéria de Ambiente da UE. Outro instrumento de gestão ambiental com repercussões ao nível dos poluentes atmosféricos é a directiva integrada de prevenção e controlo da poluição, que visa essencialmente a redução das emissões de poluentes para a atmosfera, água e solo a partir de fontes fixas, impondo para tal limites possíveis de alcançar com o uso da melhor tecnologia possível. O trabalho da UN/ECE, cujos estados membros incluem países europeus, juntamente com os EUA e o Canadá, tem-se desenvolvido sob os auspícios da Convenção sobre o Transporte de Poluentes Atmosféricos a Longa Distância (CLRTAP), a qual foi o primeiro instrumento de coordenação internacional direccionado para a resolução de problemas de poluição do ar. Esta convenção foi assinada em 1979, mas apenas entrou em vigor em 1983. No âmbito desta convenção, têm sido negociados vários protocolos com o objectivo de alcançar uma redução global das emissões dos poluentes primários já referidos (SO₂, NO_x e COV) (UN/ECE, 2000).

Em 1985, foi assinado em Helsínquia um protocolo segundo o qual os 21 países consignatários assumiam o compromisso de reduzir as emissões de enxofre ou dos seus fluxos

transfronteiriços em pelo menos 30%. A meta deste protocolo foi bem sucedida, uma vez que se registaram cortes substanciais nas emissões deste poluente no Continente Europeu. A informação disponível em 1993 mostrou que se tinha atingido uma redução de cerca de 50% relativamente a 1980, enquanto que em 11 desses países, a redução obtida foi da ordem dos 60%, no mesmo período de tempo. Perante o resultado extremamente positivo, alcançado com o protocolo de Helsínquia, os membros consignatários da UN/ECE prosseguiram a sua acção de controlo da poluição do ar, induzida pelos óxidos de azoto e compostos orgânicos voláteis. O primeiro passo foi dado com a adopção do protocolo de Sofia, assinado em 1988, que visava a redução das emissões de NO_x de modo a retomar em 1994 os níveis de 1987. O segundo ocorreu com a assinatura do protocolo de Genebra, em 1991, cujo propósito era reduzir as emissões de COV, de tal forma que em 1999 deveriam apresentar um decréscimo de pelo menos 30% relativamente a um ano de referência (qualquer ano entre 1984 e 1990). Relativamente ao protocolo de Sofia, apenas 9 dos 25 países consignatários atingiram a meta estabelecida, e conseguiram estabilizar as emissões de NO_x.

Não obstante os excelentes resultados obtidos em termos de redução de emissões, a adopção destes protocolos não proporcionou um controlo eficaz dos efeitos associados aos poluentes visados, nomeadamente a acidificação, a eutrofização e o efeito oxidante do ozono. Deste modo, no âmbito da CLRTAP, adoptou-se uma nova estratégia de redução das emissões, tendo por base os conhecimentos científicos mais recentes. Assim, nesta segunda fase, as metas impostas para a redução das emissões passam a ser determinadas em função dos efeitos que lhes estão associados, os quais são traduzidos pelos conceitos de *nível crítico* e *carga crítica*. Ambos os conceitos são estabelecidos de modo a proteger a espécie humana e a vida dos ecossistemas (Bull, 1991; Metcalfe et al., 1998; UN/ECE, 2000).

A implementação desta nova estratégia teve a sua génese em 1994 com a assinatura do protocolo de Oslo, o qual incidia sobre a redução das emissões de enxofre, de modo a reduzir gradualmente a deposição total para valores inferiores às cargas críticas estabelecidas para os mais variados ecossistemas. Outros aspectos, como a utilização da melhor tecnologia disponível, poupança de energia e aplicação de instrumentos económicos, foram tidos em conta na preparação deste protocolo.

Ultimamente, com o objectivo de conseguir melhores resultados e rácios custo/eficiência mais baixos, o corpo executivo da UN/ECE adoptou um protocolo, nos termos do anterior, mas com vista à redução dos efeitos da acidificação, eutrofização e do ozono ao nível da superfície. Este protocolo foi assinado em 1999 em Gotemburgo e estabelece metas de emissão para 2010 em relação a 4 poluentes: enxofre, óxidos de azoto, compostos orgânicos voláteis e amónia. Após a

implementação integral deste protocolo as emissões de SO₂, NO_x, COV e NH₃, no continente Europeu, deverão sofrer reduções de pelo menos 63%, 41%, 40% e 17% em relação a 1990, respectivamente. É importante sublinhar que Portugal, como membro consignatário, enfrenta o desafio de reduzir as emissões destes mesmos poluentes em percentagens muito idênticas às apresentadas (UN/ECE, 2000).

Com este protocolo multipolvente e multi-efeito, a quantificação e o controlo dos problemas do ozono assenta no conceito de nível crítico e a quantificação e controlo dos problemas dos poluentes ácidos (SO₂, NO_x, Amónia) ou nutrientes (compostos de azoto) passam a assentar no conceito de carga crítica.

O nível crítico, referente ao ozono, é definido teoricamente pela máxima dose deste poluente a que os ecossistemas (ou as populações) podem estar expostos, sem causar quaisquer danos nos organismos mais sensíveis. O estabelecimento destes níveis ainda não é uniforme, mas os índices cumulativos apresentam-se como os mais vantajosos em termos ambientais. No continente europeu, no âmbito do programa EMEP, o nível crítico estabelecido para o ozono é expresso em termos de exposição cumulativa acima de um limite de concentração de ozono de 80 µg m⁻³. Este índice de exposição é referido por AOT40. O AOT40 corresponde ao somatório das diferenças entre as concentrações horárias superiores a 80 µg m⁻³ e o valor 80 µg m⁻³, ao longo de um determinado período de tempo, utilizando apenas os valores horários medidos diariamente entre as 08.00 e as 20.00 horas. A nível europeu foi definido um AOT40 de 6000 µg m⁻³.hora como objectivo a longo prazo para a protecção das plantas. Este índice deve ser calculado anualmente com base em valores horários determinados de Maio a Julho (CCE, 2000). Para a saúde humana, o nível crítico estabelecido é da responsabilidade da Organização Mundial de Saúde (OMS) e é de 120 µg m⁻³ dado como média de 8 horas. O Conselho Regional para a Europa em colaboração com a OMS adoptaram o AOT60 de 120 µg m⁻³.hora, como um nível crítico cumulativo, calculado ao longo de um ano.

No que concerne à carga crítica, referente à acidificação e eutrofização, ambos os conceitos representam a quantidade máxima de deposição ácida, ou de nutrientes no caso da eutrofização, que um ecossistema pode tolerar a longo prazo sem sofrer quaisquer danos. No continente europeu, no âmbito da EMEP, as cargas críticas da acidificação dos ecossistemas são determinadas de acordo com o manual sobre metodologias e critérios para o mapeamento de cargas e níveis críticos e áreas geográficas onde estas são excedidas.

Este é, sem margem de dúvida, o protocolo mais ambicioso e aquele que proporciona o maior desafio, quer em termos políticos, quer em termos técnicos, na medida em que a sua exequibilidade, eficiência e eficácia requerem a concretização de uma série de tarefas:

- definição de cargas e níveis críticos, apropriados pelo menos para os ecossistemas mais sensíveis;
- cartografia da distribuição geográfica desses valores críticos, com uma resolução adequada (ao nível do ecossistema);
- cartografia da distribuição geográfica das actuais exposições de ozono ou doses dos componentes ácidos;
- identificação das áreas onde os valores actuais de exposição ou deposição excedem os valores críticos, de modo a cartografar as excedências.

Além do exposto, a maximização da qualidade do ar das regiões, onde prevalecem efeitos adversos, está dependente do desenvolvimento de modelos sofisticados, que integrem uma descrição detalhada de todos os processos envolvidos no ciclo de vida dos poluentes primários.

3 A Deposição Seca de Poluentes Gasosos

3.1 Introdução

A atmosfera pode, numa primeira aproximação, ser comparada a um reactor químico dinâmico, continuamente alimentado por substâncias resultantes dos processos naturais e de actividades antropogénicas, decorrentes na superfície do globo terrestre. Uma vez dentro deste reactor, essas substâncias primárias são parcial ou totalmente oxidadas ao longo de um percurso, que culmina com a devolução destas substâncias aos mais variados ecossistemas terrestres e aquáticos.

A deposição seca é um destes processos primários de transporte de poluentes da atmosfera para a superfície, que, embora, por um lado contribua para a “limpeza” da atmosfera, por outro pode conduzir a alterações químicas ao nível da superfície, com consequências nefastas para os seres vivos e inanimados que a integram. De facto, a deposição seca integra duas facetas antagónicas em termos ambientais. Se os poluentes não fossem transportados para a vizinhança da superfície por ineficiência dos mecanismos de transporte, os impactes dos poluentes nos ecossistemas deixavam de constituir um problema ambiental, mas, em contrapartida, sem deposição e na ausência de outros processos de redução ou transformação, as concentrações atmosféricas aumentariam até limites que apenas dependeriam das taxas de produção e de emissão desses poluentes para a atmosfera.

A deposição seca de uma dada substância poluente é geralmente expressa em quantidade de massa depositada por unidade de área de superfície e unidade de tempo (i.e., em termos de um fluxo, F). Actualmente, este fluxo mássico é descrito em termos análogos ao fluxo de electrões numa malha eléctrica (Lei de Ohm), como está ilustrado na figura 3.1, a qual será debatida de forma mais aprofundada no capítulo 5. Com esta aproximação, a deposição seca é vista como um processo de transporte de massa, que envolve três estágios discretos, ao longo do percurso do poluente, desde a atmosfera até ao seu desaparecimento na superfície receptora.

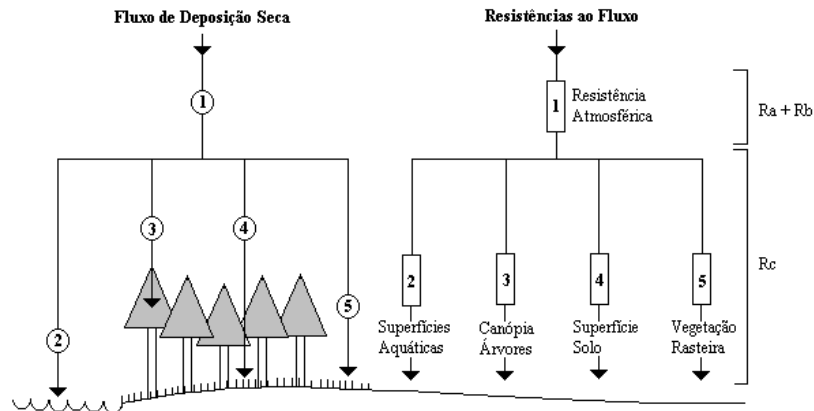


Figura 3.1. Descrição do processo de deposição seca de constituintes e poluentes gasosos na interface atmosfera/biosfera, de forma análoga à lei de Ohm.

Em cada um desses estádios, os poluentes são transportados por fenómenos distintos e, portanto, as taxas de transferência também diferem consideravelmente. O primeiro consiste no transporte vertical do poluente, desde uma dada altura na atmosfera até a vizinhança da superfície, por acção da turbulência. O segundo ocorre numa região adjacente à superfície, tipicamente com espessura inferior a 1mm, onde a turbulência é suprimida pelas forças viscosas, e o transporte dos gases ao longo desta camada é controlada pela difusão molecular. Finalmente, a interacção com a superfície representa a última etapa, que é influenciada por processos de difusão molecular e por outros factores de natureza física, química e biológica (Chamberlain, 1986). As duas primeiras etapas estão relacionadas com a estrutura vertical da baixa atmosfera, estando quase na totalidade relacionadas com os processos meteorológicos. Não estão na totalidade, porque a superfície também tem uma influência directa na difusividade turbulenta do ar em toda a profundidade da camada limite. A terceira etapa é determinada igualmente pelas propriedades físicas e químicas da substância, pelas propriedades da superfície e também por factores meteorológicos vários.

Posto isto, constatamos que, em termos gerais, este processo é governado pela concentração do constituinte, pelo transporte turbulento na camada limite, pelas propriedades físico-químicas das espécies depositantes e pela capacidade da superfície absorver ou adsorver esses mesmos constituintes (Erisman, 1992; Kramm *et al.*, 1995). A presença de substância na atmosfera é talvez o factor mais crítico na determinação das quantidades depositadas, podendo também interferir com a eficiência do processo. O transporte turbulento é um factor limitante em alguns casos, como por exemplo, na deposição de gases que reagem activamente com a superfície, e noutros a interacção com a superfície terá um papel muito mais limitador. Gases que não interajam quimicamente com a

superfície, nem sejam consumidos pelos processos biológicos do solo ou absorvidos pela vegetação, não são transferidos para a superfície. O limite máximo de deposição acontece, quando os processos envolvidos nas várias etapas apresentam, em simultâneo, a máxima eficiência.

Existem ainda outras situações em que as trocas de massa de uma dada substância na interface atmosfera/superfície apresentam uma natureza bidireccional. As trocas gasosas de dióxido de carbono entre a vegetação e a atmosfera representam um importante exemplo deste facto. Deste modo, sempre que o transporte de massa ocorre no sentido da superfície para a atmosfera, o processo designa-se por emissão seca. Em sentido mais lato, adoptou-se o termo transferência vertical seca ou simplesmente transferência seca para designar globalmente ambos os processos. Convém, no entanto, sublinhar que a emissão seca se refere apenas aos fluxos resultantes da acção de processos físico-químicos e biológicos, que ocorrem ao nível da superfície. Por conseguinte, emissões que advenham de fontes pontuais naturais ou antropogénicas não se incluem no domínio do fenómeno de transferência seca.

Do exposto, resulta que a transferência de constituintes gasosos, na interface atmosfera/superfície terrestre, ocorre segundo um padrão de grande variabilidade espacial e temporal. Essa variabilidade é atribuída aos diferentes processos que estão relacionados com as condições dinâmicas (estabilidade, velocidade de fricção e intensidade de turbulência) e fotoquímicas da atmosfera, com os níveis atmosféricos e propriedades físico-químicas do poluente (solubilidade, reactividade e difusividade molecular) e, ainda, com as características da superfície (rugosidade, tipo de superfície). O esquema, que se segue (fig. 3.2), mostra de forma sucinta os factores mais relevantes que intervêm directa ou indirectamente no processo de deposição seca, desde o transporte dos poluentes na atmosfera até à destruição dos mesmos na superfície (Sehmel, 1980; Fowler e Leith, 1985; Musselman e Massman, 1999).

Devido ao número e variabilidade dos factores, que influenciam a transferência vertical por via seca, a quantificação e a compreensão deste processo de transporte vertical é ainda limitado para vários constituintes/poluentes atmosféricos e não é igualmente compreendido para todos os tipos de superfície. Adicionalmente, constata-se que alguns factores de remoção são comuns aos diferentes gases, mas existem outros que estão intimamente relacionados com a especificidade de cada constituinte ou poluente atmosférico. A identificação e a quantificação dos mecanismos mais importantes para cada gás e para cada tipo de superfície é ainda um desafio que se nos coloca. A compreensão de todo o espectro de interacções químicas e de transferências gasosas na interface atmosfera/biosfera passa pela realização de um vasto número de experiências de campo e de laboratório.

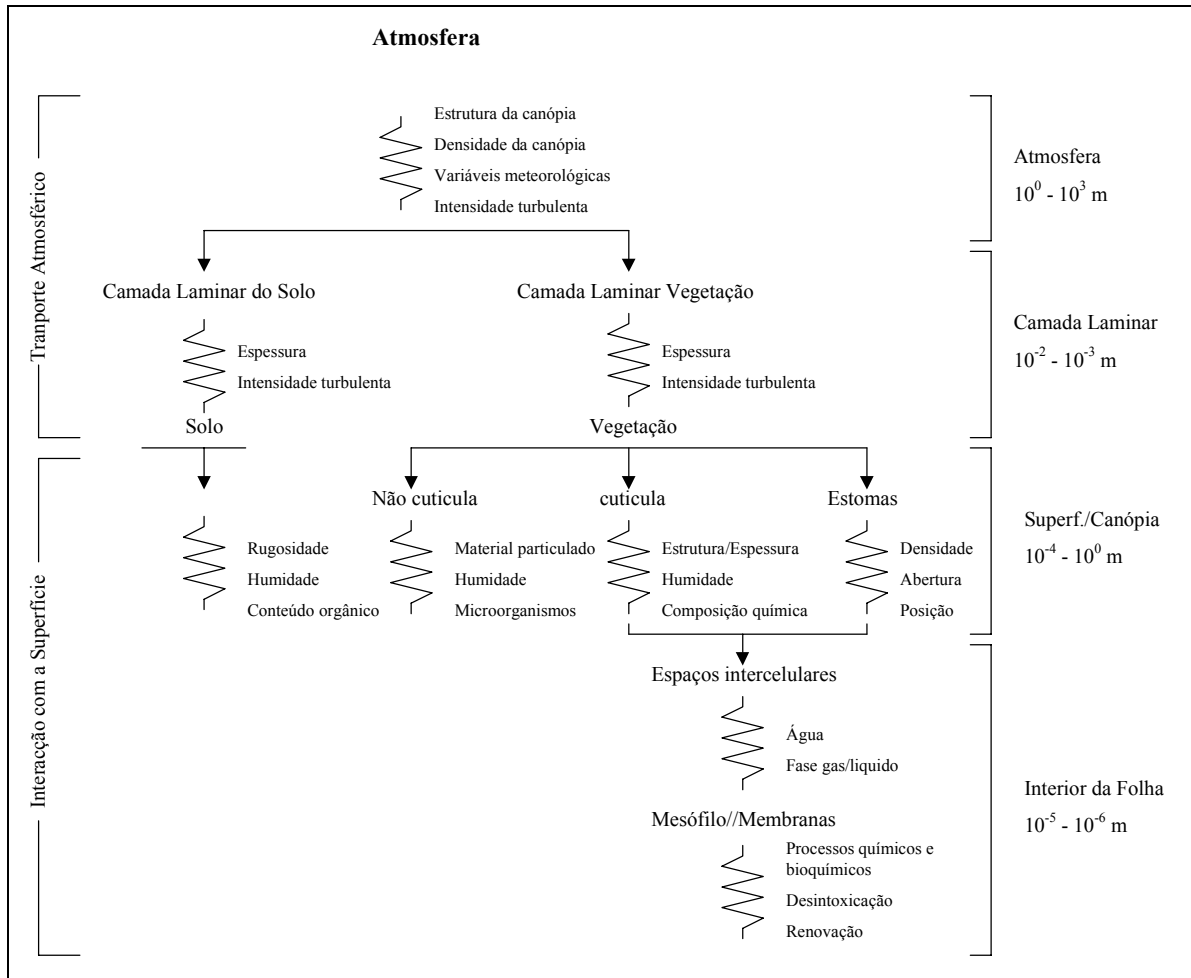


Figura 3.2. Factores controladores do processo de deposição seca ao longo dos vários estádios (adaptado de Musselman e Massman, 1999).

Este capítulo visa essencialmente apresentar, de uma forma concisa, os aspectos mais relevantes para a compreensão da transferência seca gasosa, na interface atmosfera/biosfera. Assim, numa primeira fase, procuramos descrever a natureza e as variações do transporte vertical turbulento na atmosfera. Numa segunda fase, faz-se uma incursão pelas diferentes interações dos poluentes com a superfície, identificando as principais vias de remoção, bem como as variáveis e os mecanismos que lhes estão subjacentes. Finalmente, descreve-se o papel do solo como fonte de óxidos de azoto, pela sua importância na regulação do padrão de transferência seca destes compostos.

3.2 Transporte Vertical de Massa na Atmosfera

O escoamento atmosférico é caracterizado por um conjunto de movimentos, associados a processos de grande escala ou escala global (ondas planetárias, perturbações sinópticas), processos de mesoscala e, ainda, fenômenos de pequena escala, circunscritos à região mais baixa da atmosfera. Enquanto os primeiros são responsáveis pelo transporte de poluentes para longas distâncias, os últimos desempenham um papel primordial na diluição das cargas de poluentes, que continuamente são lançados na atmosfera, promovendo também os processos de transferência seca de massa e energia na interface atmosfera/superfície. O modo como estes processos de transporte vertical, na atmosfera, são influenciados será tema de discussão nas seções que se seguem.

3.2.1 Estrutura e Dinâmica da Camada Limite da Atmosfera

O transporte vertical de propriedades atmosféricas e de espécies químicas entre a atmosfera e a superfície, ou vice versa, é directamente influenciado pelos processos dinâmicos da região mais baixa da atmosfera, conhecida por *Camada Limite Planetária* ou *Camada Limite da Atmosfera*, CLA. Esta camada é definida como a região da troposfera, onde as propriedades do escoamento são determinadas, em larga extensão, pelo atrito aerodinâmico da superfície e pela estratificação da densidade do ar, causada pelas diferenças de temperatura entre a superfície e o ar atmosférico (Pasquill e Smith, 1983). Diferenças estas que resultam, principalmente, do ciclo diário de aquecimento e arrefecimento radiativo da superfície, e também, em parte, da advecção de ar de regiões mais quentes ou mais frias da superfície terrestre.

Estes efeitos aerodinâmicos e térmicos, resultantes da presença da superfície, conferem uma natureza turbulenta ao escoamento da CLA. Esta propriedade do escoamento é uma das características mais proeminentes desta região, ora pelo papel que desempenha na determinação da estrutura da CLA, ora porque promove o transporte vertical de momento, calor e matéria em escalas temporais relativamente curtas.

Embora na CLA a turbulência de origem térmica e mecânica coexistam, a estrutura vertical desta apresenta algumas similaridades com a camada limite bidimensional gerada em túnel de vento. Em ambas se distinguem duas sub-regiões: a camada exterior (ou de Ekman) e a camada interior ou superficial (Fig. 3.3). Na região exterior, o escoamento mostra uma pequena dependência relativamente à natureza da superfície e é influenciado pela força de coriolis, resultante da rotação do planeta. Contrariamente à anterior, a camada superficial é principalmente

influenciada pelos processos que ocorrem na interface atmosfera/superfície, sendo praticamente insensível à rotação da Terra. Quando em equilíbrio, os fluxos verticais de energia e de massa, que se observam nesta camada, não apresentam variações verticais superiores a 10%, sendo por esta razão também comumente denominada por *Camada de Fluxo Constante* (Oke, 1987).

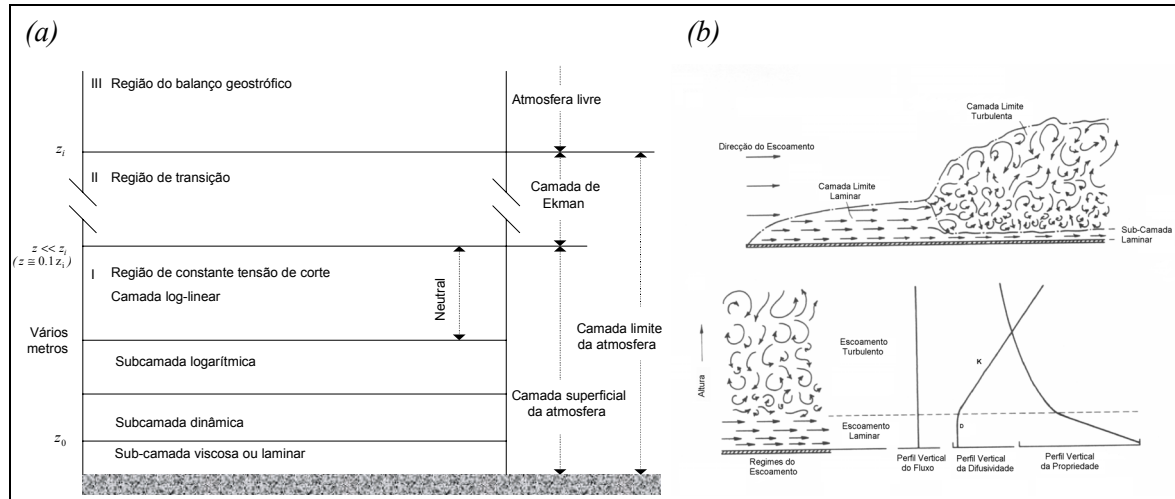


Figura 3.3. (a) Estrutura da camada limite da atmosfera. (b) Desenvolvimento da camada limite e variação vertical da natureza de transporte vertical na camada superficial (Oke, 1987).

Dentro da camada superficial é possível discernir, ainda, mais duas subcamadas distintas em relação ao regime do escoamento atmosférico, como se ilustra na figura 3.3b. A primeira é a camada quasi-laminar ou viscosa, que está em contacto directo com a superfície, com alguns milímetros de espessura, onde o escoamento é laminar (linhas de corrente paralelas à superfície) e o transporte vertical, ao longo desta camada, é controlado pela difusão molecular. A espessura desta camada depende essencialmente dos elementos de rugosidade e da velocidade do vento. Nesta camada interfacial, os coeficientes de difusividade são tipicamente da ordem dos 10^{-5} - $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo o limite inferior definido pelo coeficiente de difusão molecular do ar. Em superfícies relativamente lisas e especialmente com elevadas velocidades do vento, esta camada torna-se muito fina ou temporariamente ausente (Oke, 1987). A segunda é a camada turbulenta, que se encontra imediatamente acima, com uma dinâmica completamente diferente, e fortemente dependente das condições que influenciam directamente a tensão superficial e o gradiente vertical da temperatura. Esta região é caracterizada por movimentos turbulentos com escalas temporais inferiores a 1 hora, os quais transportam propriedades atmosféricas, quer na horizontal quer na vertical, ao longo de toda a sua profundidade. A difusão turbulenta é muito mais eficiente do que aquela que resulta da

actividade molecular, na qual os coeficientes de difusividade aumentam de $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, junto ao topo da camada laminar, até valores da ordem dos $10^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ nos níveis mais elevados.

Particularmente em superfícies terrestres, a estrutura vertical da CLA apresenta variações significativas no espaço e no tempo. As variações temporais mais proeminentes são as que estão associadas ao ciclo diário de aquecimento e arrefecimento radiativo, com influência directa nas condições de estabilidade da atmosfera. A estabilidade atmosférica pode ser definida pela relação entre o perfil vertical do gradiente de temperatura registado, em determinado momento, $-dT_a/dz$, e o perfil que prevaleceria em condições de ausência de aquecimento externo, i. e., gradiente adiabático de temperatura, Γ_{ad} , ($\cong 1^\circ\text{C}/100 \text{ m}$).

Segundo esta perspectiva, a atmosfera é tipicamente caracterizada por três regimes de estabilidade, os quais estão ilustrados na figura 3.4:

- condições de neutralidade em que o gradiente de temperatura decresce com a altura à mesma taxa do gradiente adiabático, $-dT_a/dz = \Gamma_{ad}$
- condições de instabilidade em que a temperatura diminui com a altura de forma mais rápida que o gradiente adiabático, $-dT_a/dz > \Gamma_{ad}$
- e condições de estratificação estável em que o gradiente de temperatura é menos negativo, $-dT_a/dz < \Gamma_{ad}$, podendo em alguns casos particulares aumentar com a altura, formando as denominadas zonas de inversão.

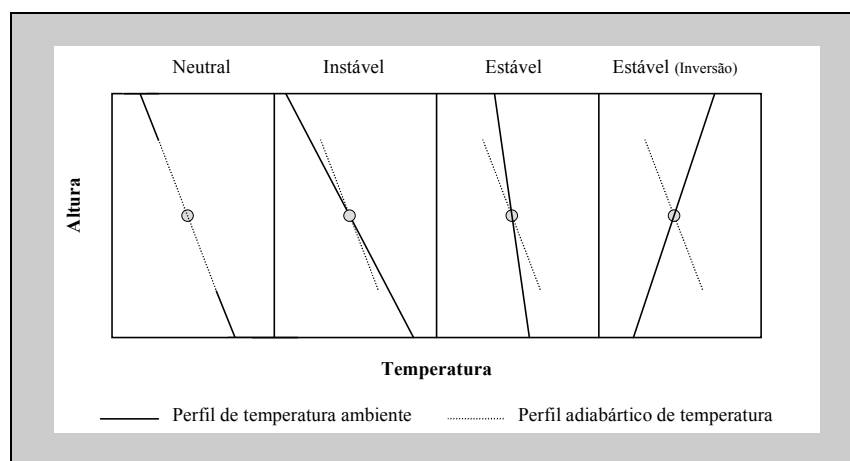


Figura 3.4. Ilustração do conceito de estabilidade atmosférica, determinada pelo gradiente vertical de temperatura.

Apesar da estrutura da camada limite da atmosfera, que se desenvolve em condições de neutralidade, ser a mais simples e a mais fácil de avaliar, uma vez que é simplesmente influenciada pela instabilidade (variação) e rotação do vento em altura, resultantes do atrito que a superfície exerce sobre o escoamento atmosférico, o facto é que estas condições raramente se observam na natureza e quando ocorrem são geralmente transitórias. Na verdade, os estados mais frequentes na atmosfera real envolvem a estratificação instável ou estável da atmosfera, associada ao ciclo diário de aquecimento e arrefecimento da superfície. Em ambas as situações, os efeitos térmicos estão presentes e, devido à variação espacial e temporal que podem exibir, aumentam consideravelmente a complexidade inerente à estrutura dinâmica da CLA. A ilustração deste cenário evolutivo, em condições idealizadas, está esquematizada na figura 3.5. Não obstante a CLA responder de forma contínua aos efeitos térmicos gerados pela superfície, a estrutura da mesma, ao longo de um período de 24 horas, pode ser simplesmente representada por dois estados dinâmicos bem distintos: a camada limite de mistura convectiva (CMC), durante o período diurno, e a camada limite estável (CLE) que se forma durante a noite (Stull, 1988).

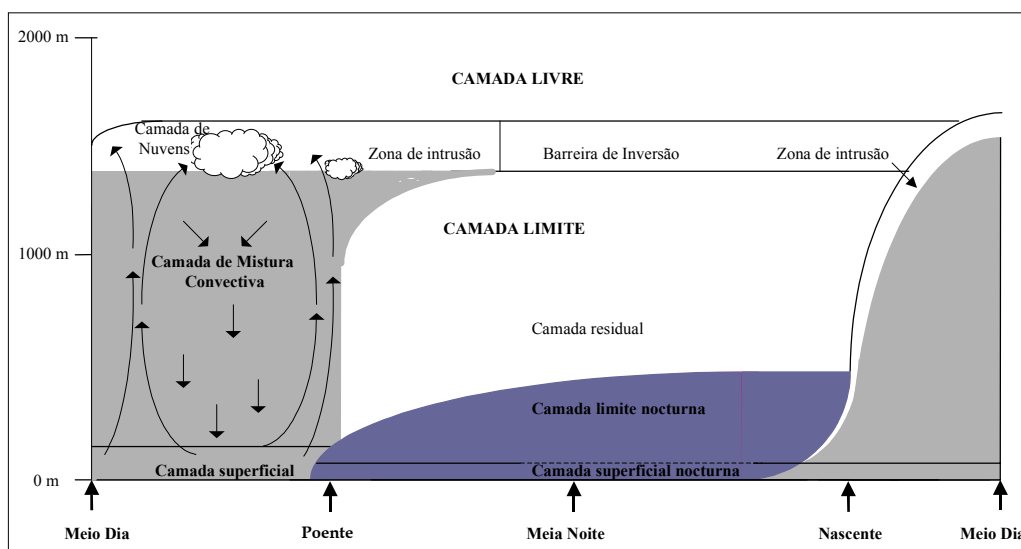


Figura 3.5. Evolução típica diária da camada limite da atmosfera (CLA), observada num dia sob influência de um centro de altas pressões (Stull, 1988).

A camada limite começa por se desenvolver em profundidade cerca de meia hora após o nascer do sol, em resultado do aquecimento da superfície pelos raios solares. À medida que o aquecimento prossegue, geram-se correntes térmicas gasosas ascensionais, transportadoras de calor para níveis mais elevados da atmosfera, os quais se encontram a temperaturas inferiores. Este

movimento de massas de ar quente promove uma mistura térmica vigorosa (convecção) capaz de estender a CLA a cerca de 1-2 km em altura. Durante este período, a ocorrência de transporte vertical de humidade pode levar à formação de nuvens (cumulus) no topo da CLA. Estas nuvens, atingindo dimensões elevadas, exercem uma grande influência nos perfis dos fluxos, quer através dos seus efeitos nas circulações de ar pela libertação de calor latente (expelindo correntes de ar para fora da CLA através do topo), quer modificando o balanço de radiação à superfície (Stull, 1988). Ao longo deste período diurno a CLA é, portanto, caracterizada por uma intensa instabilidade ou neutralidade, atingindo o seu máximo desenvolvimento ao fim da tarde.

Com a aproximação do ocaso, a superfície começa a arrefecer mais rapidamente do que o ar atmosférico. Deste modo, o perfil de temperatura sofre uma inversão que se desenvolve da superfície até uma altura de aproximadamente 100 – 200 metros. O topo desta região de inversão delimita a camada limite nocturna estável. Contrariamente ao que sucedia na CMC, o escoamento nesta camada é caracterizado por uma forte tensão de Reynolds, com uma mistura de origem estritamente mecânica, de pequenos turbilhões e exibindo ocasionalmente uma certa actividade ondulatória. Em determinadas situações, quando um escoamento de ar frio passa através de uma superfície quente, a camada limite nocturna pode também ser convectiva. Acima desta identifica-se a camada residual por corresponder à parte restante da camada de mistura convectiva diurna. Em casos muito estáveis, isto é, com ventos fracos e um forte arrefecimento da superfície durante a noite, geralmente associados a períodos de céu limpo, a CLE é geralmente bastante complexa devido à interacção de vários fenómenos: arrefecimento radiativo, separação do fluxo em camadas discretas, turbulência intermitente, ocorrência frequente de correntes de jacto, que ocorrem acima da camada de inversão (Stull, 1988). Os poluentes da camada superficial nocturna são mantidos numa camada estreita, podem ser misturados e interagir quimicamente na atmosfera ou com a superfície receptora, mas com uma eficiência muito menor. De facto, as emissões nocturnas para esta camada conduzem geralmente a uma acumulação de poluentes. Em contrapartida, os poluentes que durante a noite forem lançados para a atmosfera, acima da camada superficial, tendem a flutuar por cima desta, enquanto perdurar a zona de inversão. De madrugada, com a formação de zonas de intrusão, estes poluentes podem ser eficientemente transportados para a superfície.

Naturalmente que este cenário ideal pode ser consideravelmente alterado, quando o padrão do vento e das nuvens não está ligado às características da superfície, ou ao ciclo diário de aquecimento. Isto acontece, por exemplo, sempre que as condições meteorológicas estão sob influência de fenómenos de mesoscala, como centros de baixas pressões. Em dias de vento forte ou de nublosidade acentuada, o ciclo descrito anteriormente também se torna menos acentuado, e as propriedades dinâmicas, bem como a sua estrutura dependem essencialmente da intensidade do

vento e da rugosidade da superfície. Nestas situações, a mistura turbulenta é maioritariamente de origem mecânica, a qual diminui em altura mais rapidamente do que a de origem térmica.

Assim, verificamos que as alterações dos processos dinâmicos e termodinâmicos que a camada limite da atmosfera sofre, em função das condições meteorológicas e de superfície, são de importância fundamental para a compreensão dos processos, que regem a transferência de massa e de calor. Basicamente, os factores meteorológicos que mais afectam as taxas de transferência de massa são: a velocidade e a direcção do vento, a temperatura, a cobertura de nuvens, a radiação solar, as condições de humidade, como chuva, nevoeiro, orvalho e, ainda, os sistemas de altas e baixas pressões. Como todos estes factores estão relacionados entre si, a contribuição individual de cada um no transporte de poluentes é de difícil determinação.

3.2.2 A Descrição Física do Transporte Turbulento na CLA

Na atmosfera existe um espectro alargado de escalas de movimento, os de grande escala (baixa frequência) com durações da ordem das horas, dias e anos, e os de pequena escala (alta frequência) com duração consideravelmente inferior a 1 hora (Lumley e Panofsky, 1964; Stull, 1988). Esta variabilidade de escalas de movimentos atmosféricos é facilmente visualizada através da análise do espectro de energia da velocidade do vento junto à superfície, como se constata pela análise da figura 3.6. O espectro de energia ou de potência da velocidade do escoamento atmosférico é uma tradução gráfica da distribuição de energia em função da frequência das variações da velocidade do vento.

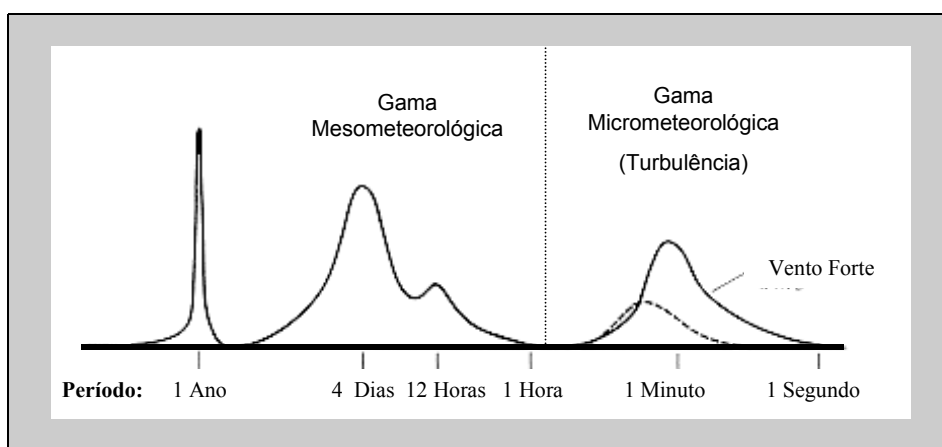


Figura 3.6. Esboço do espectro de energia da velocidade do vento junto à superfície (adaptado de BLWTL, 1999).

Da análise da figura observamos que a energia não está distribuída de uma forma homogénea, verificando-se a existência de quatro picos de energia, bem delimitados por zonas de conteúdo energético baixo ou nulo (fossos espectrais). Cada um dos picos de energia está associado a fenómenos distintos, mas de forma a introduzir alguma simplificação, estes são agrupados convenientemente em duas categorias:

- os três picos mais à esquerda estão associados às variações quasi-estacionárias da velocidade média do vento, resultantes das variações temporais lentas de processos climatológicos, sinópticos e, ainda, das variações mais rápidas associadas ao ciclo diurno;
- o pico à direita está associado à turbulência (ou processos turbulentos) da CLA, cuja escala temporal pode variar entre décimos de segundo a vários minutos, mas apresenta propriedades estatísticas localmente estacionárias.

A turbulência atmosférica é geralmente idealizada como uma mistura de turbilhões (*eddies*) de dimensões muito variáveis, que se sobrepõem uns aos outros, conferindo ao escoamento e às várias grandezas que o caracterizam (pressão, temperatura, massa volúmica, etc.) uma variação irregular e aleatória, no tempo e no espaço. Isto significa que qualquer propriedade do escoamento ou do fluido pode ser expressa pela soma de uma componente média, \bar{x} , e de uma componente flutuante, x' , associada à parte do escoamento com tempos de variação geralmente inferiores a 1 hora (Stull, 1988). A separação destas duas componentes torna-se possível, devido à existência do fosso espectral que separa a escala temporal da turbulência relativamente aos outros movimentos de escalas superiores. De uma outra forma, a turbulência pode ser considerada como um movimento suplementar do vento médio em todas as direcções. As componentes horizontais, u' e v' , do movimento suplementar provocam aumentos ou diminuições da velocidade do vento e desvios da sua trajectória média. Mais pequenas em valor, mas importantes no seu significado, são as componentes verticais, w' , as quais asseguram o mecanismo de transporte vertical de calor e de todas as outras propriedades do ar. A figura 3.7 ilustra o modo como a turbulência atmosférica promove o transporte efectivo de massa da atmosfera para a superfície ou vice versa.

Admitindo que o movimento do ar ocorre paralelamente à superfície e que a turbulência é completamente aleatória, a massa total de ar que se move para cima é igual à que se move para baixo. Contudo, se o ar que desce contém uma concentração mais elevada que o ar que sobe, ao fim de um determinado período de tempo, o balanço final resulta num fluxo de deposição. Neste caso, os turbilhões com flutuações positivas (ou negativas) de velocidade vertical transportam flutuações negativas (ou positivas) de propriedades do fluido ou do escoamento. De forma idêntica, se o

gradiente de concentração do constituinte diminuir com a altura, o transporte de massa ou energia traduz-se num fluxo de emissão. Nesta situação, os turbilhões com flutuações positivas (ou negativas) de velocidade vertical transportam flutuações positivas (ou negativas) de propriedades do fluido ou do escoamento. O sentido do fluxo resulta do tipo de interação que as moléculas de determinado constituinte apresentam com a superfície: se a superfície actua como sorvedouro, então o ar que sobe é mais pobre que o ar que desce; se a superfície actua como fonte, acontece precisamente o contrário.

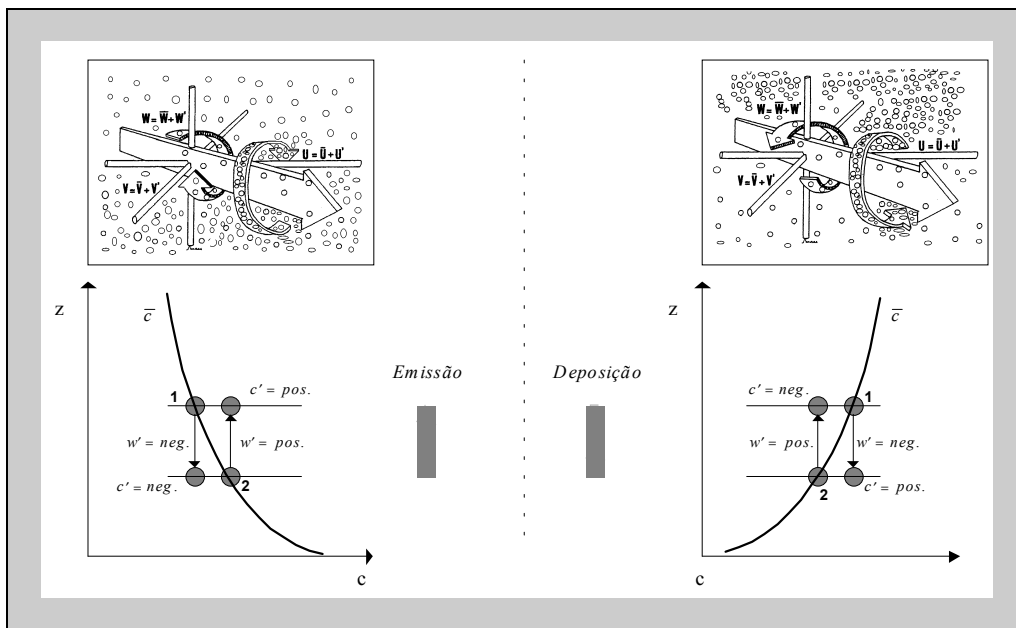


Figura 3.7. Ilustração do transporte vertical de massa pelas flutuações verticais do escoamento na CLA (adaptado de Stull (1988) e Plantaz (1998)).

Este transporte ocorre ao longo de toda a camada limite aerodinâmica e a sua eficiência aumenta com o tamanho dos turbilhões. Os turbilhões de maiores dimensões (menor frequência) são da mesma ordem de grandeza da espessura da CLA, ou seja, entre 1000 a 2000 metros de diâmetro, transportando com eles um maior conteúdo energético. Os turbilhões mais pequenos são da ordem dos milímetros e contêm menos energia, devido aos efeitos dissipativos da viscosidade molecular. Este mecanismo de transporte promove a transferência de qualquer outra propriedade do escoamento ou do fluido (calor sensível, calor latente, momento, etc.). A quantidade de massa ou energia transferida depende, portanto, da intensidade do transporte turbulento na CLA, a qual varia em função das características físicas da superfície e das condições locais de estabilidade da atmosfera. As equações matemáticas que descrevem a dinâmica desta camada serão apresentadas no capítulo seguinte.

Como vimos na secção anterior, a mistura da atmosfera resulta, quer do atrito que os elementos da superfície causam no escoamento atmosférico (turbulência mecânica), quer da convecção térmica associada principalmente à diferença de temperatura que se estabelece entre o ar e a superfície (turbulência térmica). A turbulência térmica é normalmente mais efectiva que a turbulência mecânica, principalmente na Primavera e no Verão, devido ao maior aquecimento da superfície terrestre, induzido pela radiação solar. Assim, numa atmosfera neutra, o movimento dos turbilhões não sofre qualquer influência térmica. Em condições instáveis, os turbilhões são acelerados ao longo do seu percurso, acentuando a mistura da atmosfera e, conseqüentemente, o transporte vertical de massa ou energia. Em condições estáveis, os turbilhões são desacelerados, oscilando em redor da sua posição de equilíbrio e, por conseguinte, a mistura da atmosfera é drasticamente suprimida.

3.3 Interação dos Poluentes Gasosos com a Superfície

Vimos anteriormente que os poluentes atmosféricos são transferidos da atmosfera para a vizinhança dos mais variados elementos, que compõem as superfícies terrestres. Este transporte processa-se de uma forma mais ou menos eficiente, consoante a intensidade do transporte turbulento. Quando em contacto com a superfície, as propriedades físico-químicas desses gases, bem como a natureza física, química e biológica dos elementos da superfície, são factores críticos na destruição dos mesmos e, conseqüentemente, na regulação do processo de deposição seca. Isto significa que o transporte turbulento é uma condição necessária para a ocorrência de um fluxo de massa, não sendo todavia uma condição suficiente. Para que o fluxo de poluentes ocorra e tenha continuidade, é absolutamente necessário que estes sejam continuamente sorvidos e/ou destruídos ao nível da superfície. A figura 3.8 esquematiza de forma bastante sucinta os principais elementos da superfície, através dos quais os poluentes são removidos por mecanismos vários.

De entre todos os elementos da superfície, a vegetação, especialmente quando apresenta uma área foliar exposta considerável, durante o período de crescimento, representa um dos mais importantes sumidouros dos poluentes atmosféricos. A remoção dos poluentes gasosos, ao nível destes elementos receptores, ocorre maioritariamente no interior da planta após entrarem através dos estomas, ou na superfície exterior das folhas por processos essencialmente físico-químicos.

Os solos têm, também, sido apontados como sumidouros mais ou menos efectivos de algumas substâncias. O conhecimento que se tem sobre as interações entre os poluentes e este tipo de superfície continua bastante limitado, mas julga-se que as mais importantes são de natureza físico-química.

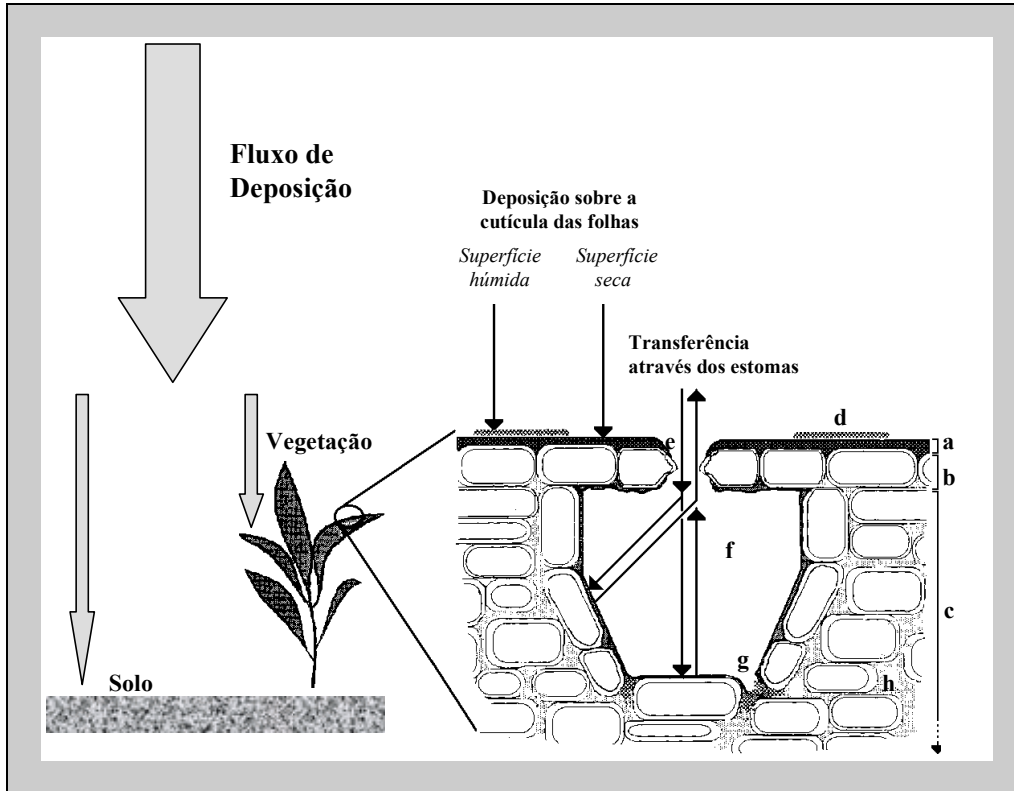


Figura 3.8. Ilustração esquemática do processo de transferência de constituintes e poluentes gasosos na interface atmosfera/biosfera: a) cutícula; b) epiderme; c) parte do mesófilo; d) água na cutícula; e) abertura do estoma; f) cavidade estomática; g) fluido nas células da parede da cavidade estomática; h) cavidades intercelulares (apoplasto).

Uma grande parte dos poluentes gasosos são ainda removidos de forma bastante eficiente em superfícies aquáticas, como oceanos, cursos de água doce, lagos, etc. A interação com este tipo de superfície não se insere no âmbito da presente investigação, mas parte dos mecanismos, que lhe estão subjacentes, são em tudo similares aos observados em superfícies aquosas que se formam em superfícies terrestres.

Em forma de síntese, as principais interações do dióxido de enxofre, óxidos de azoto e ozono com a superfície estão sumariadas no quadro que se segue.

Quadro 3.1

Sumidouros e interações físicas, químicas e biológicas dos poluentes gasosos avaliados na presente investigação (Hosker e Lindberg, 1982).

Substância	Tipo de Interação
Dióxido de Enxofre	<u>Vegetação:</u> Absorção pelos estomas e sorção na superfície foliar <u>Solo:</u> Reacção físico-química e absorção <u>Oceanos e lagos:</u> Absorção
Óxidos de Azoto, principalmente o dióxido de azoto	<u>Vegetação:</u> Absorção pelos estomas e sorção na superfície foliar <u>Solo:</u> Reacção química e absorção <u>Oceanos e lagos:</u> Absorção
Ozono	<u>Vegetação:</u> Absorção pelos estomas e Reacção química na superfície foliar <u>Solo:</u> Reacção química <u>Oceanos e lagos:</u> Reacção química

3.3.1 Destruição em Superfícies Vegetais**3.3.1.1 Difusão Através dos Estomas e Interações com os Tecidos Internos**

As plantas são seres vivos autotróficos que efectuam uma série de trocas gasosas, de importância vital para o seu crescimento e desenvolvimento. A transferência bidireccional de CO₂, com emissão para a atmosfera, durante o processo de respiração, e absorção do mesmo, aquando da realização da fotossíntese, é um dos processos mais conhecidos e bem documentados. O oxigénio molecular é outro constituinte gasoso transferido durante os processos de fotossíntese e respiração, mas o sentido do fluxo é contrário ao do CO₂. Igualmente importante para as plantas é a transferência de vapor de água, durante a transpiração, de modo a manterem o seu equilíbrio hídrico.

A transferência destas substâncias, entre a atmosfera e as plantas, ocorre maioritariamente através de unidades estruturais espalhadas pelas duas faces da epiderme foliar - *os estomas* -. Os estomas são pequenos orifícios, delimitados por um par de células de guarda, capazes de regularem a sua abertura, em resposta a um conjunto de estímulos intrínsecos e/ou ambientais, como veremos mais adiante. Todavia, embora estes orifícios apresentem um comportamento complexo, encontram-se normalmente abertos quando há luz suficiente, de modo a permitir que o

CO₂ atmosférico entre nas folhas, para a realização da fotossíntese, e que o vapor de água seja libertado para a atmosfera pelo processo de transpiração, para a manutenção do equilíbrio hídrico da planta. Quando não há luz suficiente, ou a planta está sujeita a condições de falta de água, estas estruturas estão geralmente fechadas. Contudo, se os estomas fecham, as plantas não realizam os processos metabólicos necessários ao seu crescimento. Em contrapartida, se estão abertos, durante longos períodos de tempo, a planta exhibe taxas de crescimento mais acentuadas. Os estomas não são todavia unidades de comportamento binário e, portanto, estados de abertura intermédios também são possíveis e frequentes.

Quando os estomas estão parcial ou totalmente abertos, as moléculas gasosas dos mais variados poluentes também entram nestes orifícios, por difusão molecular, acabando por atingir os vários elementos do mesófilo que delimitam a cavidade estomática. No interior da cavidade estomática as moléculas gasosas podem reagir com os fluídos do apoplasto e/ou serem transportados até às membranas celulares (Hosker e Lindberg, 1982; Musselman e Massman, 1999). O apoplasto é o sistema de cavidades e vasos intercelulares, através dos quais ocorre o transporte de água, iões, nutrientes e gases, desde as raízes e outras partes das plantas até ao plasma e membranas celulares. No entanto, a eficiência dos fluídos do apoplasto na destruição de substâncias poluentes está dependente das condições hídricas da planta. Em condições saudáveis apresenta-se como um receptor eficiente de destruição de substâncias atmosféricas, mas se desenvolve em condições de *stress* hídrico, a sua estrutura mais compacta dificulta a difusão dos gases para o interior das células. A actividade enzimática na catalisação de reacções químicas revela-se também de importância crucial, na medida em que renovam a capacidade de absorção dos receptores e mantêm os gradientes de concentração. Outro factor adicional é a actividade enzimática das *permeases*, as quais facilitam a transferência de vários solutos para o interior das células. Se a substância interage com a superfície das células, de forma mais rápida do que a sua conversão bioquímica, ou, se o soluto é pouco reactivo na interface, a substância inicial pode difundir-se ou ser transportada, praticamente inalterada, para o interior da célula. Alternativamente, o soluto pode ser transferido extracelularmente para outras partes da folha.

Os mecanismos específicos de cada poluente ainda não estão totalmente esclarecidos, mas sabe-se, por exemplo, que um dos processos de interacção do ozono com os materiais biológicos, ou organismos vivos, envolve reacções em fase líquida, principalmente quando as superfícies são revestidas por uma fina camada aquosa, contendo constituintes susceptíveis de sofrerem oxidação (Mudd, 1996). Parte dos processos reactivos resulta de mecanismos de defesa das plantas, os quais podem anular a toxicidade das moléculas de ozono, através de respostas passivas ou activas. As respostas passivas são aquelas em que as moléculas de ozono são removidas pelos antioxidantes disponíveis nas plantas, como o ascorbato e a glutathiona (Guzy e Heath, 1993). Os mecanismos

activos de defesa às cargas depositadas de ozono ocorrem, quando a planta altera especificamente as vias bioquímicas ou aumenta a produção de antioxidantes. Estas respostas activas funcionam como vias metabólicas de compensação aos processos normais de destruição do ozono e estão associadas ao tempo de atraso de reajustamento dos mesmos. Estas respostas da planta à exposição de ozono são, todavia, variáveis de espécie para espécie (U.S. EPA, 1996).

O mecanismo associado ao dióxido de enxofre parece envolver a sua rápida dissolução no meio aquoso do mesófilo, com formação de bissulfito e sulfito. O equilíbrio desta reacção depende, no entanto, do pH e da concentração do produto da reacção no espaço apoplástico (Rennenberg e Herschbach, 1996). Desta forma, para que este mecanismo seja eficiente é necessário que a planta tenha uma excelente capacidade tampão e promova a eliminação do bissulfito ou sulfito da solução aquosa. Trabalhos experimentais, que envolvem o estudo deste mecanismo, não são inequívocos, mas parecem demonstrar que o bissulfito sofre uma rápida conversão em sulfato ou, então, é transportado rapidamente para fora do espaço do apoplasto (citoplasma), através do plasmalema. A conversão rápida do bissulfito em sulfato pode ocorrer pela intervenção da actividade de uma enzima denominada *oxidase* (Rennenberg e Herschbach, 1996). Esta conversão requer oxigénio molecular, peróxido de hidrogénio e monofenóis. Outro mecanismo, que aparece discutido na literatura, é a redução dos compostos de enxofre, dissolvidos no fluido do mesófilo, por processos biológicos, com formação e posterior emissão para a atmosfera de ácido sulfídrico H₂S (Taylor e Tingey, 1983; Iqbal et al., 1996).

Relativamente ao NO₂ acredita-se que a sua destruição esteja associada à sua reacção em meio aquoso, com formação de nitritos e nitratos, os quais são depois assimilados por enzimas específicas (*reductases*) das folhas (Srivastava e Ormrod, 1989; Lea et al., 1996). O papel dos compostos azotados, como nutrientes da planta e na produção de aminoácidos pode também regular a tomada de NO₂ pelas plantas. Em atmosferas remotas as plantas obtêm o azoto principalmente do solo sob a forma de amoníaco ou de nitrato (Marschner et al., 1991). Todavia em ambientes poluídos ou moderadamente poluídos as plantas podem também absorver o azoto pelas folhas, através dos estomas (Hill, 1971; Hanson e Lindberg, 1991; Weber e Rennenberg, 1996). Na presença de NO₂ atmosférico as plantas incorporam o azoto desta espécie química sob do grupo α -amino de aminoácidos solúveis (Nussbaum et al., 1993; Weber et al., 1995). Isto significa que o NO₂ pode ser utilizado como uma fonte adicional de azoto, actuando portanto como um fertilizante. O percurso das moléculas de NO₂ no interior das plantas apresenta-se descrito em Wellburn (1990). O NO₂ atmosférico pode penetrar nas folhas através dos estomas e atingir a actividade estomática. Neste compartimento as moléculas dissolvem-se na camada aquosa do espaço apoplástico e são transformadas por reacção química em nitrato e nitrito (Lee e Schwartz, 1981). Ainda que o aumento de nitrato e nitrito tenha sido registado em plantas expostas a NO₂, o facto é que a

conversão de NO₂ nestas espécies azotadas obedece a uma cinética de 2^a ordem e por conseguinte na presença de baixas concentrações atmosféricas de NO₂ o processo é demasiado lento para explicar a elevada deposição determinada em alguns estudos (Wesely et al., 1982; Hanson et al., 1989; Johansson, 1989; Rondón et al., 1993). Por isso, tem sido discutido a ocorrência de outras reacções no espaço do apoplasto, por exemplo, com o ascorbato (Ramge et al., 1993). O nitrato resultante deste processo de conversão toma depois parte do metabolismo geral do azoto da planta. Além destes mecanismos, experiências realizadas com espécies mutantes, nas quais a actividade da *reductase* do nitrato é reduzida ou nula, sugerem a existência de outros mecanismos, ainda que desconhecidos (Murray, 1984; Lea et al. 1996).

Do exposto, facilmente se depreende que esta via de remoção, doravante denominada por *via estomática*, envolve basicamente dois processos sequenciais, a difusão de material através dos estomas e a destruição química no interior do tecido foliar. Portanto, se um destes processos não ocorrer, por qualquer motivo, a via estomática deixa de existir como tal. Este facto introduz obviamente uma maior complexidade na avaliação da eficiência desta via de remoção de poluentes atmosféricos. Não obstante, para gases que supostamente são removidos de forma eficiente no interior da folha, como é o caso do ozono, do dióxido de enxofre e o dióxido de azoto, a magnitude desta via é determinada somente pelos factores que intervêm na primeira etapa deste processo, ou seja na condutância estomática. A condutância estomática é um parâmetro que descreve a magnitude do controlo estomático na transferência gasosa. Este parâmetro é determinado pelo número, tamanho, características anatómicas dos estomas e, principalmente, pelas variáveis que influenciam a fisiologia estomática.

Como referimos anteriormente, os estomas são orifícios dinâmicos não binários, i. e., têm a capacidade de reagir a um conjunto de estímulos intrínsecos e/ou ambientais, através dos seus movimentos de fecho e abertura. Os movimentos estomáticos resultam da mudança da pressão de turgescência das células de guarda que rodeiam o estoma e das células epidérmicas adjacentes ou subsidiárias (Nobel, 1991). Quando a pressão de turgescência das células de guarda aumenta, em resultado do aumento do seu potencial osmótico e do potencial hídrico da folha, os estomas abrem. Sempre que as células de guarda estão relativamente flácidas, os estomas estão fechados, ou apresentam aberturas pouco significativas. Este mecanismo activo é a base da maior parte das respostas dos estomas aos estímulos internos e ambientais. No entanto, é menos evidente o modo como os factores ambientais são percebidos, ou como é que o sinal é convertido num fluxo de iões (K⁺, Ca²⁺), capaz de mudar o potencial osmótico das células (MacRobbie, 1988).

Independentemente do ou dos mecanismos prevalentes, os factores internos mais relevantes parecem estar relacionados com a pressão parcial de CO₂ no sistema intercelular, o pH do meio, o conteúdo de água e de iões nos tecidos e, ainda, com a presença de substâncias

hormonais. Os externos relacionam-se com a luz solar, a temperatura, a humidade do ar, o teor de água no solo e, ainda, as concentrações de CO₂ e de outros poluentes na atmosfera (Jarvis e Morison, 1981; Avissar et al., 1985). A resposta dos estomas a estes factores ambientais está sumariada no quadro 3.2.

Quadro 3.2

Factores ambientais que influenciam directamente o comportamento estomático.

Factor Ambiental	Resposta das Plantas
Luz	<p>A resposta dos estomas à luz solar traduz-se pelo aumento da sua abertura e da sua condutância. Estas respostas estão bem documentadas, mas existem algumas incertezas relativamente ao mecanismo de acção. Alguns dados sugerem que parte da resposta resulta da diminuição da concentração de CO₂ no interior da folha, devido ao aumento da taxa fotossintética. Há também evidências experimentais, que demonstram a existência de uma resposta directa à luz devido à presença, de pelo menos, dois fotoreceptores activos na região do azul e do vermelho (Zeiger et al., 1987). Deste modo, as plantas que crescem num ambiente, caracterizado por períodos prolongados de luminosidade intensa, apresentam certamente maiores trocas gasosas do que aquelas que estão sujeitas a condições de pouca luz.</p>
Temperatura	<p>As plantas crescem geralmente numa gama bastante alargada de temperatura e, por conseguinte, a condutância estomática não se revela muito sensível à temperatura do ar. Há, no entanto, evidências de que a temperaturas mais elevadas a abertura estomática é maior do que a observada em temperaturas mais baixas. É também um ponto estabelecido que, na maior parte das plantas, os estomas podem fechar a baixas temperaturas, geralmente abaixo dos 0°C, ou a temperaturas muito elevadas (>40°C). A temperatura óptima para o desenvolvimento e crescimento da planta é também fortemente variável de espécie para espécie e de ecossistema para ecossistema. A influência da temperatura está provavelmente relacionada com a actividade de certas enzimas que intervêm, directa ou indirectamente, na fisiologia estomática. Indirectamente, esta variável ambiental, bem como a radiação solar (luminosidade), afecta a condutância estomática, ao reduzir o conteúdo de água no solo.</p>
Conteúdo de água no solo	<p>A água é o factor ambiental que exerce uma acção mais limitante no crescimento das plantas. A disponibilidade desta é essencialmente uma função da razão entre quantidade de precipitação e evaporação. As plantas são constituídas por uma grande quantidade de água, a qual se distribui entre as raízes e as folhas. Esta componente desempenha uma função importante como substracto, onde ocorre uma grande parte de reacções químicas no interior da planta, e além disso, assegura à planta o estado de hidratação necessário para o seu crescimento. Deste modo, se a água se tornar limitante, os estomas tendem a fechar, como mecanismo de autodefesa da planta.</p>
Défice de pressão de vapor	<p>Muitos estudos têm também demonstrado uma resposta dos estomas à humidade atmosférica ou, aliás, ao défice de pressão de vapor (W_D) entre a folha e o ar (Grantz, 1990). Embora estes dois parâmetros estejam relacionados, são conceitos diferentes, não se sabendo ainda se os estomas respondem às variações de humidade ou às variações do W_D. Um enorme número de experiências sugerem que esta variação se traduz por um decréscimo linear da condutância estomática, à medida que o défice de pressão de vapor aumenta (Aphalo e Jarvis, 1991; Roberts et al., 1990). Assim, à medida que o ar atmosférico se torna mais seco, os estomas tendem a fechar, de modo a reduzir a perda de água da planta.</p>

(continuação quadro 3.2)

Dióxido de Carbono

A maior parte dos estudos, existentes sobre esta questão, referem que os estomas respondem aos níveis de CO₂ nos espaços intercelulares (C_i). Wong et al. (1979) sugeriram que os estomas actuam de forma a manter C_i constante. Plantas C3 saudáveis mantêm C_i à volta de 230 μmol CO₂ mol⁻¹ e as plantas C4 aproximadamente 130 μmol CO₂ mol⁻¹. Esses mesmos estudos mostram que, para concentrações atmosféricas de CO₂ inferiores a 1000 ppm, não se vislumbra qualquer interferência no fecho dos estomas. Acima deste valor, os resultados obtidos sugerem um decréscimo linear na condutância estomática com o aumento da concentração. Esta influência é tanto maior, quanto mais elevada for a intensidade luminosa.

Poluentes Atmosféricos

A extensão da resposta estomática ao *stress*, induzido pela presença de poluentes atmosféricos, depende do influxo deste poluente para o interior da folha e da sua toxicidade ou da toxicidade dos seus produtos de reacção com os constituintes celulares. Mansfield e Freer-Smith (1984) sugeriram que um gás tóxico pode actuar nas células da epiderme de duas maneiras: afectando as células subsidiárias, sem afectar as células de guarda, conduzindo ao alargamento da abertura estomática, devido à perda de pressão de turgescência do meio circundante; afectando a turgidez das células de guarda, levando ao fecho quase total dos estomas.

O modo como estes factores activam o mecanismo, ou os mecanismos, de controlo dos estomas ainda não é bem conhecido, mas a maior parte dos estudos realizados neste âmbito demonstram que o comportamento de abertura e fecho dos estomas segue um padrão de variação diária e sazonal. O ciclo diário encontra-se estreitamente relacionado com as condições meteorológicas ao longo do dia. Em condições óptimas, os estomas abrem algum tempo após o nascer do sol, atingindo máximos de abertura coincidentes com os máximos de temperatura e radiação solar. Após o pôr-do-sol, os estomas respondem mais ou menos lentamente, no sentido da diminuição da sua abertura. Durante a noite, estes permanecem fechados. Todavia, em condições ambientais, o comportamento dos estomas pode sofrer desvios significativos, face às condições de *stress* que a planta enfrenta com alguma regularidade. As respostas estomáticas são na sua grande maioria reversíveis, excepto quando se encontram sujeitas a variações ambientais extremas (Schulze e Hall, 1982).

A periodicidade sazonal relaciona-se com o ciclo de crescimento da vegetação, o qual começa com a germinação, passando posteriormente por uma série de transformações morfológicas e fisiológicas, até atingir o seu estado final de maturação. No caso de uma planta anual, a sua parte aérea morre e somente as sementes são transferidas para o próximo ciclo sazonal. As plantas perenes não morrem, mas frequentemente entram numa fase de dormência, antes de voltar ao crescimento vegetativo. Ao longo do ciclo de vida de uma planta, há, no entanto, uma série de outros factores externos, que regulam o seu crescimento e desenvolvimento. Os mais importantes estão relacionados com as condições meteorológicas e factores edáficos, como pH, salinidade,

textura, atmosfera, etc. Se os solos são pouco arejados, verifica-se um consumo de O₂ e uma acumulação de CO₂. Estas condições limitam a absorção de nutrientes, especialmente o potássio. Os solos saturados em água apresentam um arejamento deficiente e, por isso, a capacidade de absorção de nutrientes pelas raízes é reduzida.

Como acabamos de ver, a abertura e o fecho dos estomas envolve um processo complexo sobre o qual ainda pairam muitas incertezas e, portanto, nem sempre é fácil prever o comportamento de curto e longo termo destas unidades estruturais. Essa complexidade é ainda maior, quando pretendemos avaliar o comportamento estomático global de uma comunidade vegetal (canópia), devido à influência directa da sua estrutura. A estrutura da canópia agrupa todos os parâmetros, que estão relacionados com a organização da parte aérea das plantas como o tamanho, a forma, a quantidade e a orientação de todos os seus elementos. Portanto, facilmente se depreende que este factor determina o microambiente, que caracteriza a comunidade vegetal, através da influência que exerce na densidade do fluxo radiativo, na temperatura e humidade do ar, na temperatura do solo e humidade do solo, na intercepção de precipitação etc., bem como, nas trocas de poluentes entre os dois sistemas (Nobel, 1991).

Na maioria dos habitats, a heterogeneidade horizontal da canópia e a sua estrutura vertical não permitem que a luz solar seja distribuída de forma equitativa por todos os elementos vegetativos. Além disso, as plantas estão sujeitas a períodos alternados de sombra e sol, consoante as condições atmosféricas prevaletes. Assim, a resposta dos estomas, presentes nas folhas da subcanópia, as quais estão geralmente expostas a longos períodos de luminosidade reduzida e, por vezes, a curtos períodos de elevada intensidade de radiação, traduz-se tipicamente por uma abertura rápida ao aumento da intensidade luminosa, seguido de um fecho relativamente lento, ou, então, podem nem sequer exibir qualquer resposta (Knapp e Smith, 1990).

Apesar da caracterização da estrutura de qualquer comunidade vegetal ser complexa, especialmente, daquelas que caracterizam os prados (mistura de espécies não distribuídas uniformemente), a caracterização estrutural do coberto vegetal é um dos factores mais importantes, quando se pretende estimar fluxos de deposição/emissão seca de qualquer poluente gasoso.

3.3.1.2 Interação com as superfícies externas da folha (cutícula)

A cutícula é uma camada, de pequena espessura, que reveste a parte exterior das células epidérmicas da planta, constituindo, portanto, a interface entre as plantas e o seu ambiente aéreo. Embora a estrutura e a composição química da cutícula varie de espécie para espécie, esta é geralmente caracterizada pela presença de duas classes específicas de lípidos, as ceras solúveis e as cutinas de poliéster insolúveis, biossintetizadas exclusivamente para as células epidérmicas

(Halloway, 1994). Outros constituintes como compostos fenólicos e polissacarídeos fazem também parte da sua constituição.

Esta camada extracelular tem como principais funções proteger a planta da acção nociva de determinados factores ambientais e controlar a taxa de transferência de matéria entre o interior da folha e o ambiente circundante. A transferência de poluentes gasosos através desta estrutura é geralmente insignificante, ainda que a permeabilidade da cutícula a gases seja 2 a 3 vezes superior à verificada para a água. De facto, a superfície cuticular actua como via de remoção destes constituintes, devido essencialmente à interacção físico-química que ocorre ao nível da parte externa das plantas.

Estas interacções, as quais podem interferir de sobremaneira no padrão de deposição dos poluentes, estão geralmente associadas à microestrutura e à composição química da cutícula. A primeira, porque apresenta um conjunto de microsítios (tricomatos, canais de exsudação, etc.) que favorecem a adsorção ou a decomposição de vários gases (Hosker e Lindberg, 1982) e desempenham um papel determinante na deposição e retenção de água (*Wettability*) (Jagels, 1994); a contribuição da segunda prende-se essencialmente com a camada cerosa, a qual pode ser amorfa ou cristalina, e estar presente em quantidades variáveis. Embora estes factores da cutícula exerçam uma função importante na remoção de poluentes, as partes externas da superfície foliar exibem geralmente características físicas e químicas bastante distintas, devido à sua exposição a uma série de factores ambientais. Refiro-me especialmente à propensão destas superfícies para reterem humidade proveniente, quer de eventos meteorológicos, quer do seu interior (gutação) e uma vasta gama de poluentes particulados orgânicos ou inorgânicos, retirados à atmosfera ou transferidos do interior da folha por lixiviação ou exsudação. Este processo global está ilustrado na figura 3.9.

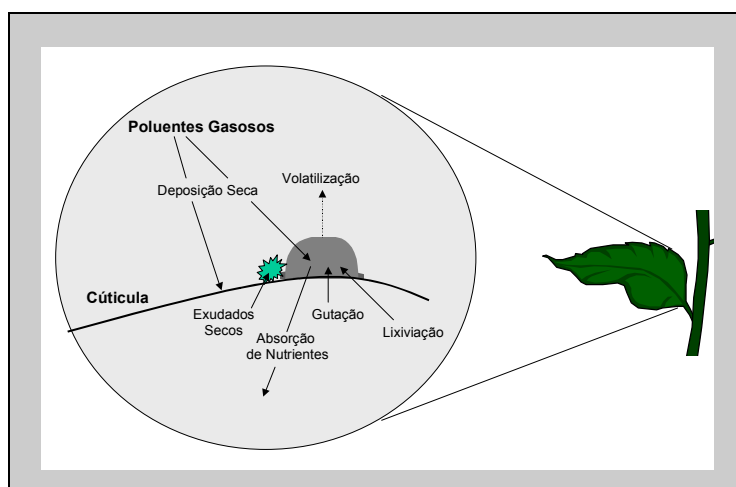


Figura 3.9. Ilustração esquemática da remoção de poluentes ao nível da superfície externa da folha.

As incisões ou outros danos, resultantes da acção de agentes externos, como tratamento mecânico ou químico ou simplesmente devido a efeitos sazonais (senescência), também alteram as propriedades desta barreira, e, conseqüentemente, a interacção deste elemento da superfície com os diferentes poluentes pode mudar consideravelmente (Gouw *et al.*, 1999).

Outro factor importante, sem o envolvimento directo do metabolismo da planta, é a presença de microorganismos nas superfícies foliares, os epífitos. Todas as plantas são, mais ou menos, colonizadas por bactérias, fungos, e algas, formando um ecossistema denominado filosfera. Estas unidades têm o seu próprio metabolismo e são capazes de sorver e metabolizar diferentes gases (Hosker e Lindberg, 1982). Todavia, a verdadeira influência na remoção de constituintes ou poluentes gasosos ainda não é devidamente conhecida.

De entre os poluentes em estudo, o dióxido de enxofre é talvez o que interage mais activamente com a superfície cuticular. O SO₂ pode reagir directamente com os aldeídos, quando presentes na camada cerosa, mas é muito mais provável que a sua destruição ocorra, através da dissolução no meio aquoso da superfície foliar (se presente), com posterior oxidação a ácido sulfúrico (Halloway, 1970; Garland e Branson, 1977; Hosker e Lindberg, 1982; Chamberlain, 1980; Erisman e Draaijers, 1995). O mecanismo subjacente é similar ao que ocorre no interior da folha, quando este entra pelos estomas. Portanto, este processo não é necessariamente efectivo na remoção de SO₂ ou de outros gases solúveis. Na realidade, pode mesmo actuar como uma barreira à transferência de substâncias, uma vez que é fortemente dependente das propriedades químicas do meio aquoso, nomeadamente da sua capacidade tampão e de oxidação. Na secção 3.3.3 analisaremos este mecanismo com mais detalhe.

Os óxidos de azoto são solúveis em lípidos e podem reagir directamente com a cutícula, mas este mecanismo é bastante lento e ocorre na presença de elevadas concentrações destes compostos (Lendzian e Kerstiens, 1988). Uma interacção idêntica à descrita para o SO₂ com o meio aquoso também se pode estender ao NO_x.

A interacção do ozono com a superfície cuticular é, à partida, insignificante, porque este poluente reage preferencialmente com moléculas orgânicas insaturadas, as quais raramente estão presentes na composição desta camada extracelular. No entanto, as alterações químicas da superfície foliar podem criar condições favoráveis à redução desta substância.

3.3.1.3 Outras Interacções

As folhas também emitem hidrocarbonetos voláteis, como terpenos, e outros gases que, ao reagirem na camada de ar adjacente à superfície, representam um mecanismo adicional de remoção (Tingey *et al.*, 1976; Tingey e Taylor, 1982; Sharkey e Loreto, 1993). Embora não sendo um

mecanismo de deposição seca é geralmente confundido como tal. Dentro destas interacções, destacam-se a reacção entre o SO₂ e a amónia emitida pela vegetação e a reacção do ozono com o monóxido de azoto (Wildt et al., 1997) e com compostos orgânicos voláteis (Atkinson e Carter, 1984; Garrec, 1994). As emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) pela vegetação rasteira não está bem documentada, mas sabe-se que estas emissões são significativas em vegetação com superfícies foliares cortadas (Gao al., 1993; Fall, 1999). Gouw et al. (1999) também verificaram um aumento das emissões de COV, pela relva cortada e pelo trevo, à medida que estas espécies vegetais iam secando.

3.3.2 Destruição ao Nível do Solo

Os solos são constituídos por partículas minerais e matéria orgânica, formada principalmente por produtos resultantes da decomposição da celulose e da lenhina. Estes também contêm matéria viva (bactérias, algas, invertebrados, raízes de plantas), a qual participa também na determinação das suas propriedades e da sua atmosfera. Estas propriedades físico-químicas e biológicas condicionam *per si* a remoção de gases da atmosfera.

A informação experimental disponível sugere que os solos são um importante sorvedouro de compostos orgânicos e inorgânicos, como o dióxido de enxofre e os óxidos de azoto. Relativamente ao ozono o conhecimento é mais superficial, mas alguns estudos sugerem que os solos são receptores efectivos deste poluente (Turner et al., 1973; MacDowall, 1974; Galbally e Roy, 1980). Num trabalho de revisão sobre este tema, Bohn (1972) reportou que os gases orgânicos são absorvidos a taxas directamente proporcionais ao seu peso molecular e em função da presença de outros grupos funcionais (azoto, fósforo, oxigénio, enxofre), enquanto a absorção de gases inorgânicos pelos solos aumenta, à medida que o seu peso molecular diminui (Weidensaul e McClenahan, 1986). Este facto é atribuído aos mecanismos de remoção que lhes estão subjacentes. Enquanto a sorção de compostos orgânicos de baixo peso molecular está associada à população microbiológica, a sorção da maior parte dos constituintes inorgânicos pelos solos é atribuída primariamente aos parâmetros físico-químicos do solo. Não obstante esta interacção físico-química estar bem estabelecida, pouco se sabe sobre as proporções em que estes gases inorgânicos reagem com os elementos do solo e sobre as taxas a que as reacções ocorrem.

As generalizações anteriormente transcritas foram substanciadas pelo trabalho de laboratório realizado por Abeles et al. (1971), no qual examinaram a natureza da absorção do etileno, NO₂ e SO₂ em solos esterilizados e não esterilizados. Estes investigadores determinaram que, em ambas as situações, a absorção inicial dos gases inorgânicos foi bastante rápida, reduzindo

substancialmente as concentrações em poucos minutos ou horas. Porém, a taxa de absorção observada para o NO₂ foi ligeiramente inferior à registada para o SO₂. Esta observação experimental foi posteriormente confirmada por Ferenbaugh et al. (1979).

Os mecanismos, envolvidos na remoção destes componentes gasosos, continuam ainda por conhecer, mas sabe-se que resultam da interacção complexa de um conjunto de parâmetros bióticos e abióticos do solo. Dentro deste últimos, destacam-se a alcalinidade, o pH e a humidade, que apresentam geralmente uma relação directa com a eficiência de remoção de gases, nomeadamente SO₂ e NO₂ (Terraglio e Manganelli, 1966; Miyamoto et al., 1974). Estas relações também são válidas para o NO, mas a capacidade de remoção deste é sensivelmente metade da observada para o NO₂ (Prather et al., 1973).

Além destes, o teor de matéria orgânica do solo, bem como a presença de nitritos ou nitratos revelam-se importantes na remoção de NO_x (Bohn, 1972; Blackmer e Bremner, 1976). Aparentemente, somente uma pequena parte de SO₂ é absorvido em solos ácidos, mas solos menos ácidos ou básicos sorvem o SO₂ bastante rapidamente e convertem-no em H₂SO₄, em condições de teor de humidade moderadas (Bohn, 1972). Yee et al. (1975) argumentaram, no entanto, que, apesar deste aumento ser eventualmente devido à moderada solubilidade deste poluente, o efeito da humidade reflecte-se provavelmente na aceleração dos processos oxidativos do SO₂ com os componentes básicos do solo. De facto, em solos neutros ou ácidos a taxa de remoção é manifestamente inferior para os mesmos regimes de humidade (Garland, 1977; Wesely, 1989).

Relativamente ao ozono, as incertezas associadas aos mecanismos de remoção são maiores, mas os estudos laboratoriais disponíveis demonstram que os solos são redutores efectivos deste poluente (Aldaz, 1969). Turner et al. (1973), a partir das suas experiências em solos autoclavados, i.e., estéreis, constataram que os microorganismos não participavam no processo. Porém, não eliminaram a possibilidade de os microorganismos promoverem a existência de locais de redução deste poluente. Estes autores concluíram ainda que os solos secos cultivados são mais eficientes na remoção deste poluente do que solos húmidos e compactos.

Para finalizar a discussão apresentada nesta secção, é conveniente referir que estas evidências experimentais nem sempre são facilmente extrapoladas para condições de campo, uma vez que a maior parte dos solos estão cobertos por vegetação, mais ou menos densa, e, portanto, a interacção poluente/solo é bastante reduzida. Além disso, as alterações químicas dos solos, devido à exposição prolongada a níveis elevados de poluição do ar, podem alterar significativamente as interacções do poluente com os mais variados elementos do solo. Outro factor é a presença de metais pesados em solos próximos de fundições, os quais podem levar à inibição de reacções do solo, catalisadas por enzimas. Estas inibições foram observadas nas *fosfotases* em solos

contaminados com cobre e vanádio (Linzon e Tabatabai, 1986). Em regiões afastadas de fontes deste tipo de metais, não são todavia de esperar inibições do género.

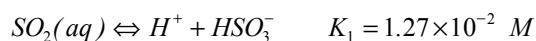
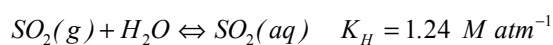
Do exposto resulta que os estudos, respeitantes às interacções dos poluentes com o solo, devem ter em consideração os vários factores bióticos, físicos e químicos que influenciam esta relação, tais como: condições micrometeorológicas, o tipo de solo em relação à sua capacidade tampão e de transferência, a actividade microbiológica, a matéria orgânica do solo, a presença de oxigénio e outros gases na atmosfera do solo, os iões metálicos de transição, a duração da exposição dos solos aos poluentes a várias concentrações, a alcalinidade dos solos, a temperatura do solo, etc.

3.3.3 Destruição em Superfícies Aquosas

Vimos anteriormente que as superfícies aquosas desempenham um papel crucial na remoção de poluentes, quer ao nível da vegetação, quer ao nível do solo. Também julgamos ter deixado claro até que ponto estas superfícies são sumidouros efectivos de poluentes gasosos. Todavia, em momento algum, foi explicitado de forma inequívoca o mecanismo global subjacente a esta via de destruição de poluentes. Este aspecto final será abordado, mais detalhadamente, nesta secção.

A interacção dos gases com este tipo de superfícies está directamente relacionada com a solubilidade dos gases em água. Isto significa que os gases solúveis em água são, à partida, removidos em superfícies aquosas de forma mais eficiente do que os gases insolúveis ou de solubilidade reduzida. Todavia, a solubilidade de gases em água não é condição suficiente para que estes sejam removidos eficientemente em todo o tipo de solução aquosa. Pois, esta eficiência está fortemente dependente das propriedades químicas do meio aquoso, como alcalinidade, pH, salinidade, capacidade de oxidação, etc.

Para melhor compreendermos esta interacção vamos considerar o mecanismo subjacente ao dióxido de enxofre. A estimulação da deposição seca de SO_2 em superfícies molhadas tem sido objecto de intenso estudo desde os anos setenta (Garland e Branson, 1977; Fowler e Unsworth, 1979; Wesely et al., 1990; Erisman e Draaijers, 1995). Este mecanismo envolve um processo inicial de equilíbrio gás/líquido, traduzido pela série de reacções que se segue (Adema e Heers, 1995; Seinfeld e Pandis, 1998):



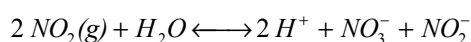
A quantidade dissolvida de S(IV) em soluções quimicamente limpas está relacionada com a pressão parcial do SO₂ e o pH da solução.

$$[S(IV)] = K_H P_{SO_2} \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right)$$

O processo de remoção é eficiente, mas como esta interacção química gera H⁺, ao fim de um determinado período de tempo, o equilíbrio desloca-se no sentido contrário à dissolução de SO₂. De facto, se a solução não possuir uma capacidade tampão significativa, este mecanismo acaba por atingir um estado de auto-inibição. Do mesmo modo, se a eliminação do sulfito não acontecer de forma contínua e eficiente, gera-se o mesmo efeito inibidor, de acordo com o princípio de Le Chatelier.

Relativamente à forma como a superfície exerce a sua acção tamponizante e oxidante existem ainda muitas dúvidas. Todavia, a amónia tem sido sugerida como um dos agentes neutralizantes. A destruição do sulfito envolve a sua oxidação, transformando-se em sulfato. O ozono e o óxido nítrico são geralmente oxidantes importantes do sulfito em meios com pH superior a 4.5. Não obstante, como a solubilidade destes gases em água é reduzida, são provavelmente pouco efectivos na oxidação do S(IV) (Wesely et al., 1990). A oxidação em meio aquoso pelo peróxido de hidrogénio, o qual é fortemente solúvel, pode ser bastante mais rápida e eficaz (Lee et al., 1986).

A remoção do dióxido de azoto, em superfícies molhadas, envolve também um equilíbrio idêntico ao anterior:



Este mecanismo é mais lento do que o explicitado para o SO₂, devido sobretudo à baixa solubilidade deste poluente em água e à dependência de 2^a ordem da constante, relativamente à sua concentração. Não obstante, a presença de substâncias no meio aquoso pode catalisar este processo (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

3.4 Produção/Emissão de Poluentes pela Superfície

Vimos no capítulo 1 que os mecanismos de produção de substâncias químicas no solo têm uma contribuição significativa para os níveis atmosféricos de determinados poluentes. Não obstante, a abordagem que se apresenta a seguir prende-se mais com o papel crucial que estes

processos exercem na determinação do padrão de transferência seca dos compostos envolvidos. Para as mesmas condições de concentração e de transporte na atmosfera, a deposição é tanto menor quanto maior for a concentração à superfície. Se a concentração à superfície sobe para valores superiores aos níveis atmosféricos ocorre emissão em vez de deposição.

Um dos mecanismos mais relevantes, que se conhece, e de importância central no âmbito da presente investigação é a produção química e biológica de óxidos de azoto no solo. As observações correntes mostram que o óxido nítrico é, de entre todas as espécies gasosas de azoto ímpar, aquele que é emitido para a atmosfera com maior predominância. Relativamente ao NO_2 , as suas emissões a partir do sistema solo/vegetação não estão devidamente clarificadas, mas é amplamente aceite que as taxas de emissão são bastante inferiores às observadas para o NO .

A transferência de óxidos de azoto entre a atmosfera e a superfície é regulada, quer pelos processos de produção e/ou remoção, que ocorrem no solo, quer pelas condições que propiciam a libertação destes constituintes para a atmosfera. Embora seja óbvio que para haver emissão tenha que haver produção, não é de toda verdade que a produções mais elevadas de NO_x correspondam taxas de emissão superiores.

Deste modo, a compreensão dos processos microbiológicos e químicos, bem como a avaliação das condições ambientais, que favorecem a sua ocorrência, tornam-se fundamentais para explicar as variações espaciais e temporais da transferência seca destes constituintes gasosos e possibilitar uma extrapolação mais correcta dos resultados obtidos para escalas temporais e espaciais maiores.

3.4.1 Produção Biológica de NO_x

O solo contém uma infinidade de microorganismos cuja actividade biológica exerce uma influência directa na transferência vertical dos constituintes gasosos azotados. Em termos muito genéricos, o processo global envolve a fixação do azoto molecular em amoníaco, nitrificação do amoníaco a nitrito e, posteriormente, a nitrato e a desnitrificação do nitrato a N_2 (Colbeck e Mackenzie, 1994). Além destes processos podem ainda ocorrer, embora em menor extensão, a desnitrificação química e a redução anaeróbia do nitrito a amoníaco. A figura 3.10 ilustra de um modo geral as principais etapas deste processo do ciclo biológico do azoto ao nível do solo.

Segundo este esquema verificamos que a capacidade máxima de produção de óxidos de azoto no solo é determinada principalmente pela taxa de nitrificação e desnitrificação e pela percentagem de intermediários, envolvidos por mole de produto formado.

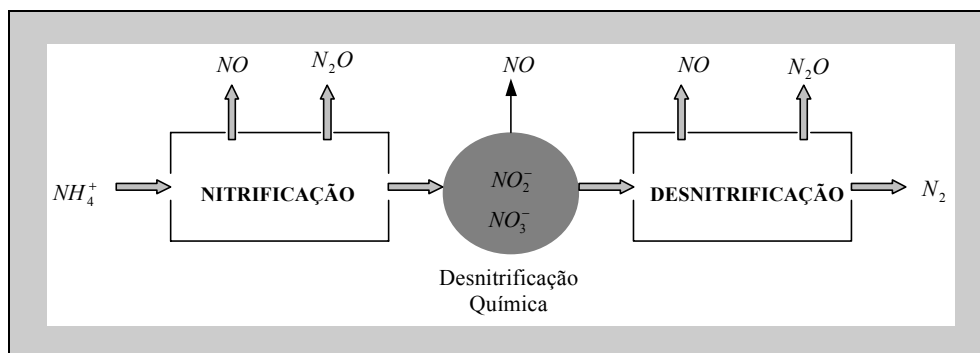


Figura 3.10. Esquematização do processo de produção de NO_x , pelos processos de nitrificação e desnitrificação.

Desnitrificação: redução anaeróbia de nitrato e nitrito a azoto molecular

A desnitrificação é um processo de respiração anaeróbio (ausência de oxigênio) de algumas bactérias específicas, que utilizam nitratos e nitritos para o seu crescimento, transformando-os em espécies gasosas azotadas, segundo a sequência apresentada na figura 3.11 (Firestone e Davidson, 1989). A desnitrificação pode resultar na produção de NO , N_2O e N_2 , mas como o NO e o N_2O são óxidos que podem sofrer uma redução *a posteriori*, as possibilidades de voltarem a ser consumidos no processo são elevadas. A ocorrência de ambos os fenômenos de produção/consumo pelos mesmos microorganismos já foi observada por alguns autores (McKenney *et al.*, 1982; Johansson e Galbally, 1984), embora em circunstâncias ainda pouco esclarecidas. A ocorrência deste comportamento duplo dos microorganismos tem sido explicada em parte pelo facto de as bactérias manterem uma concentração constante de NO no ambiente que as rodeia.

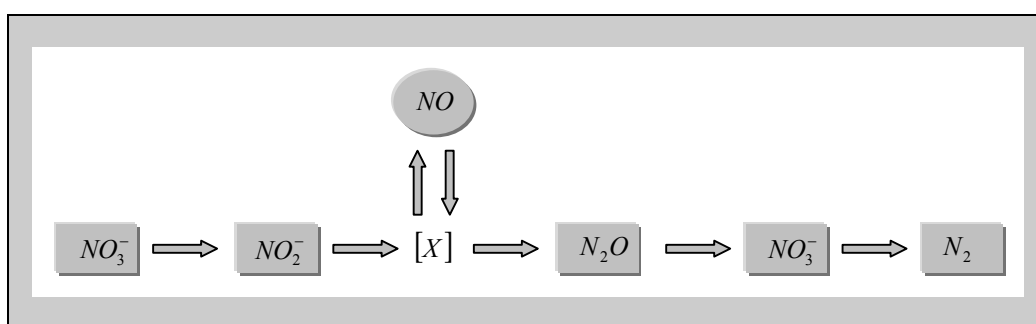


Figura 3.11. Representação esquemática do processo de desnitrificação.

As bactérias desnitrificadoras são abundantes na natureza e estão geralmente presentes em todos os tipos de solo e superfícies de água doce. Segundo Tiedje (1988) as *Pseudomonas* e as *Alcaligenes* são as dominantes na natureza. Embora possa parecer um paradoxo, a maior parte são

seres aeróbios (usam o O_2 como aceitador terminal de electrões, se esta molécula está disponível para os microorganismos), que na ausência, ou pelo menos quando a pressão parcial do O_2 é baixa, o aceitador terminal de electrões são os óxidos de azoto (Davidson e Schimel, 1995).

De um modo geral, para que a desnitrificação ocorra, são necessários alguns requisitos: (a) a presença de bactérias específicas; (b) a carência de oxigénio; e (c) a disponibilidade de óxidos de azoto (nitrato e nitrito). Além disso, sendo a maior parte das bactérias da desnitrificação seres heterotróficos, a presença de quantidades razoáveis de carbono orgânico oxidável é um factor importante. Qualquer um destes factores reguladores da desnitrificação, ao nível celular, pode ser limitante. Tiedje (1988) propôs que a disponibilidade de oxigénio é o factor limitante, que prevalece em *habitats* expostos à atmosfera (solos), enquanto que em substratos tipicamente anóxicos (sedimentos), a importância da disponibilidade de nitrato supera os outros factores. Em terrenos fertilizados, o teor de carbono orgânico é, segundo o mesmo autor, a variável determinante.

Em termos de condições ambientais favoráveis, cabe um papel preponderante ao teor de água no solo, que em elevadas quantidades impede a difusão de oxigénio molecular através do substrato, e a temperatura do solo (Parkin 1987). As taxas máximas de transformação por este mecanismo ocorrem a temperaturas relativamente elevadas, da ordem dos 60-75 °C. McKenney et al. (1982) encontraram máximos de produção de NO para temperatura a rondar os 40°C. Todavia, a ocorrência deste processo não está apenas limitado a gamas elevadas de temperatura. No intervalo de temperatura compreendido entre 0-5°C, as taxas de conversão deste processo são mensuráveis. Firestone e Davidson (1989) referem que um incremento de 10 °C conduz a uma duplicação da taxa de desnitrificação.

Nitrificação: oxidação aeróbia do amoníaco a nitrito e nitrato

A nitrificação envolve a oxidação biológica do azoto, absorvido pelos microorganismos do solo. O mecanismo mais comum envolve a oxidação do amoníaco a nitrato, tendo o nitrito como intermediário (Bremner e Blackmer, 1981; Haynes, 1986). A nitrificação ao nível do solo é dominada por microorganismos nitrificadores quimio-autotróficos. Estes microorganismos requerem apenas substratos inorgânicos e sintetizam o seu material orgânico celular a partir do CO_2 . Além disso, são estritamente aeróbios, requerendo portanto oxigénio como aceitador de electrões. Os principais produtos, resultantes do processo de nitrificação, são o NO e N_2O . Como se ilustra na figura 3.12, o NO pode ser produzido por várias vias bioquímicas, não se sabendo ainda ao certo qual delas é a mais importante. A produção de NO pela oxidação da hidroxilamina, NH_2OH , é, no entanto, um mecanismo bastante controverso, dado que ainda não foi identificada nenhuma bactéria capaz de transformar o NO em NO_2^- .

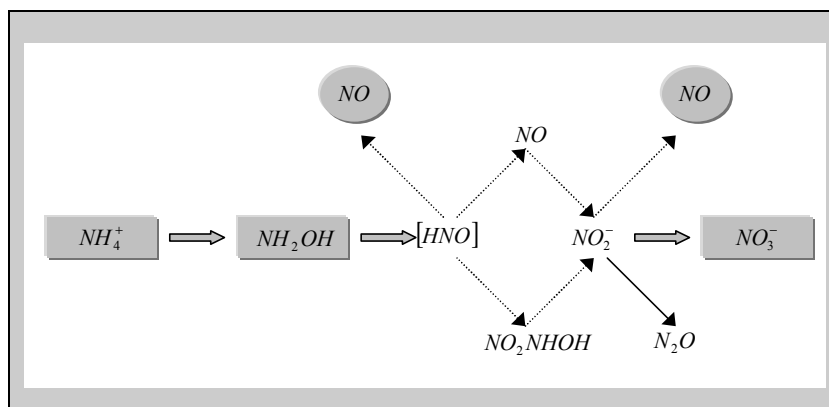


Figura 3.12. Representação esquemática do processo de nitrificação.

Apesar de ainda persistirem algumas incertezas, tem sido apontado por vários autores que a oxidação do amônio a nitrito é levada a cabo por um tipo de bactérias (*Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*), sendo posteriormente este último oxidado a nitrato por um tipo de bactérias diferentes (*Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*) (Colbeck e Makenzie, 1994). Outros estudos de laboratório mostram que a produção de NO resulta da acção das *Nitrosomonas* em solução aquosa (Lipschultz et al., 1981; Anderson e Levine, 1986).

Do exposto resulta que as condições ambientais, que favorecem a nitrificação, englobam solos bem arejados, húmidos e com abundância de NH_4^+ ou ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). A taxa de nitrificação aumenta com a humidade dos solos, mas, quando estes se tornam alagados, as condições anóxicas são favorecidas e, portanto, o efeito resulta na redução ou inibição do processo (Haynes, 1986). Também a presença de amônio em quantidades elevadas pode causar um efeito de toxicidade nos microorganismos envolvidos, reduzindo as taxas de nitrificação. Finalmente, este processo é mais eficiente a temperaturas elevadas e apenas ocorre com taxas mensuráveis em solos de $\text{pH} > 4$ (Rosswall, 1982).

Nitrificação heterotrófica

A nitrificação pode também ocorrer na presença de alguns microorganismos heterotróficos (bactérias e comunidades fungicidas), os quais podem oxidar azoto orgânico e/ou NH_4^+ , sendo, portanto, denominada por nitrificação heterotrófica. A obtenção de energia por estes seres vivos não parece estar associado a este processo e, por conseguinte, não se sabe ao certo o porquê de conduzirem este processo de oxidação (Killham, 1986). Segundo Papen et al. (1989) este processo leva à produção de NO e N_2O , porém a significância desta fonte não foi ainda demonstrada experimentalmente (Davison e Schimel, 1995).

Redução anaeróbia de nitrito a amoníaco

Os microorganismos nitrificantes em condições de anaerobiose podem ainda produzir NO numa proporção equivalente à quantidade de nitrito presente em solução. Este mecanismo que envolve a redução do NO_2^- a NH_4^+ foi sugerido por Ritchie e Nicholas (1972) e mais tarde por Anderson e Levine (1986). A importância deste mecanismo em termos de produção de NO é desconhecida.

3.4.2 Produção Química de NO_x

O NO_x também pode ser produzido no solo por processos puramente químicos. Os principais mecanismos envolvem a transformação do nitrito resultante do processo de nitrificação, como está ilustrado na figura 3.13. Basicamente, esta transformação envolve quatro diferentes processos: a volatilização, a decomposição e a fotólise do nitrito, bem como a reacção deste constituinte com a matéria orgânica do solo.

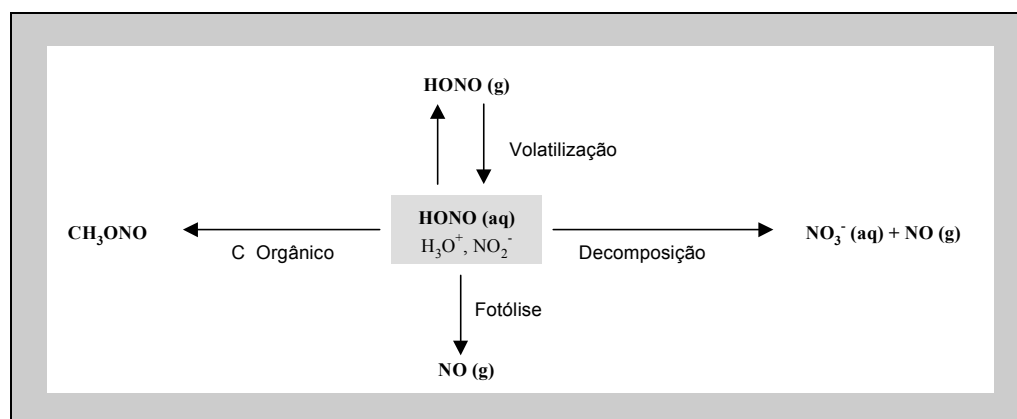
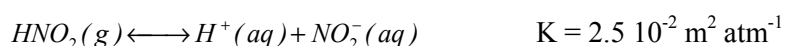


Figura 3.13. Esquematização da produção química de NO e HONO pelos solos (Colbeck e Mackenzie, 1994)

Volatilização do nitrito do solo

O nitrito do solo, dissolvido na fase aquosa, pode ser volatilizado para atmosfera do solo com a subsequente difusão para a atmosfera da superfície, uma vez que se encontra em equilíbrio químico com o ácido nitroso:



O HNO_2 gasoso resultante deste equilíbrio químico pode depois ser fotolisado em NO. Além disso, o HNO_2 pode ser detectado como emissão de NO_x , devido às limitações de alguns analisadores. Há razões para acreditar que algumas das emissões de NO_x são de facto emissões de

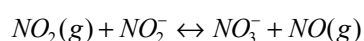
HNO₂. Este constituinte pode posteriormente causar interferências de medição de NO_x ao ser detectado como NO₂ (Galbally, 1989).

Decomposição química do HNO₂ em NO e NO₂ (quimiodesnitrificação)

Outro processo que pode conduzir à produção de NO_x é a decomposição química do HNO₂ em condições ácidas anóxicas (Cleemput e Baert, 1976), levando à produção de NO e HNO₃, e em condições de acidez extrema pode mesmo levar à produção de NO₂. As reacções químicas que traduzem o estado de equilíbrio prevalecente são:



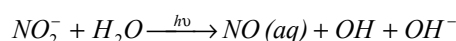
e



Esta decomposição química está bem documentada e ocorre predominantemente em solos ácidos e pode ser acelerado na presença de elevado teor de matéria orgânica (Nelson 1982). Por isso, este mecanismo deve ser contabilizado neste tipo de solos, se tiverem um elevado teor de nitritos. Ao invés, em solos de pH neutro ou alcalino, a produção de NO por este processo parece ser pouco significativa. Todavia, a existência de microlocais com características diferentes das do solo em geral, conduzem eventualmente a uma produção considerável de gases de azoto. Por exemplo, a acumulação de nitrito e H⁺ em colónias oxidantes do NH₄⁺, podem acelerar a decomposição do HNO₂ a NO.

Fotólise de nitrito em solução aquosa com produção de NO

A fotólise do nitrito em solução aquosa com produção de NO foi examinada por Zafriou e McFarland (1981). O mecanismo sugerido foi:



A maior parte do NO produzido reage em solução aquosa e acaba por não ser emitido para a atmosfera. Por conseguinte a contribuição deste mecanismo para a emissão de NO_x é, à partida, pouco significativa.

Reacção do HNO₂ com a matéria orgânica do solo produzindo CH₃ONO

A produção do metil-nitrito (CH₃ONO), a partir da reacção do ácido nitroso com a matéria orgânica do solo, é um outro mecanismo que pode interferir na emissão de NO_x. Estudos realizados por Magalhaes et al. (1985) demonstraram todavia que este processo é pouco eficiente, mesmo em

condições que se julgam ser as mais favoráveis para a sua ocorrência: solos argilosos, moderadamente ácidos e húmidos.

3.4.3 Factores que Determinam a Emissão para a Atmosfera

Nas secções anteriores, discutimos os aspectos mais relevantes relacionados com a produção de óxidos de azoto pelos processos químicos e biológicos do solo, mas nada foi acrescentado em relação à emissão destes mesmos compostos para a atmosfera. Como já foi referido a emissão de compostos gasosos produzidos pelos processos do solo não é directamente proporcional à sua produção. De facto, a libertação dos gases do solo para a atmosfera ocorre por difusão molecular e por meio dos fluxos advectivos e convectivos de ar, os quais são fortemente influenciados pela granulometria e pelo teor de água do solo. A água líquida pode, portanto, além de intervir na produção de compostos azotados, impedir a difusão dos gases pelos poros, devido às suas forças capilares. A difusão do NO em água é cerca de 10^5 vezes inferior à difusão do mesmo constituinte em ar.

Deste modo, as emissões de NO são geralmente baixas, quando o teor de água no solo é baixo, aumentando para um máximo em solos arejados e húmidos e diminuem novamente em solos que se tornam alagados (Johansson e Granat, 1984; Galbally, 1989). O efeito da precipitação, ou de irrigação artificial, reflecte-se, por conseguinte, num aumento de emissões de NO numa gama que pode variar entre um factor de 2 até um factor de 20, entre o início do evento e alguns dias depois da adição de água (Johansson e Granat 1984; Slemr e Seiler 1984; Williams *et al.*, 1987; Johansson e Sanhueza 1989; Davidson, 1992). Todavia, a ocorrência de períodos sucessivos de introdução de água na superfície levam a uma perda de capacidade dos solos em produzir NO.

Outros factores de escala superior que regulam os fluxos de NO na interface atmosfera/solo, são o clima, o crescimento das plantas e o seu decaimento, a queima de biomassa e a fertilização dos solos. A presença ou a ausência de vegetação tem um efeito importante na magnitude das emissões de NO. Johansson e Granat (1984) observaram que a presença de vegetação reduz as emissões de NO. As diferenças encontradas podem ser explicadas pela absorção deste ou pelo facto de as plantas poderem competir directamente com os microorganismos, pela utilização do azoto inorgânico do solo.

A adição de compostos inorgânicos azotados ao solo apresenta um efeito estimulador de emissão de NO_x. Actualmente, os agricultores recorrem cada vez mais a práticas de fertilização dos solos através da adição de fertilizantes ou de correctores de pH.

4 Métodos de Medição de Fluxos de Deposição Seca de Poluentes Gasosos

4.1 Introdução

A transferência vertical de constituintes e poluentes gasosos, entre a atmosfera e os ecossistemas terrestres, tem sido intensamente estudada, nas últimas décadas. A principal componente de investigação tem incidido sobre o desenvolvimento de teorias, de técnicas de medição e de equipamento, que possibilitem a quantificação rigorosa de fluxos de deposição seca, para escalas temporais e espaciais, que se adaptem cada vez mais às necessidades actuais.

Actualmente são várias as metodologias capazes de proporcionar a quantificação de fluxos de poluentes atmosféricos na interface atmosfera/superfície. De um modo geral, as metodologias disponíveis classificam-se em técnicas micrometeorológicas, as quais quantificam o fluxo vertical a partir de plataformas fixas (mastros, torres) ou de plataformas móveis (aviões) e as não meteorológicas ou de superfície, as quais envolvem o balanço mássico à superfície ou muito próximo desta. A maior parte destas aproximações correntes resultam de extensões, modificações ou melhoramentos de métodos inicialmente desenvolvidos para estimar fluxos de calor, de quantidade de movimento (*momentum*) e humidade, em aplicações do âmbito da meteorologia e agricultura.

Para uma melhor compreensão da aplicação das diferentes técnicas, que têm sido frequentemente usadas até ao presente momento, ou daquelas que prometem vir a ser amplamente utilizadas em trabalhos futuros, é importante revermos alguns aspectos históricos com elas relacionados.

As primeiras tentativas de medições directas de fluxos superficiais foram relativas à quantificação de taxas de evaporação, através do uso de recipientes vários, contendo uma quantidade de água cuidadosamente monitorada. Esses recipientes eram colocados sobre a superfície, deixando-se expostos às condições ambientais, durante um determinado período de tempo. Os valores obtidos com estas metodologias são, no entanto, pouco representativos dos

valores característicos da superfície, principalmente quando esta está isenta de humidade. Apesar de ser sobejamente reconhecido que estes aparelhos raramente medem uma taxa de evaporação representativa da vizinhança da superfície, estas unidades são ainda usadas na maior parte dos sistemas de observação meteorológica. Mais tarde, a partir dos anos trinta, com o desenvolvimento do lisímetro de pesagem houve um progresso considerável na medição das taxas evaporação, dado que este aparelho mede a taxa de perda de água de uma amostra isolada da superfície de interesse. Estes aparelhos são bastante mais rigorosos que os anteriores e continuam a ser amplamente usados como unidades padrão de evaporação, pela comunidade científica agrícola. É este tipo de sistemas que está na origem do desenvolvimento dos primeiros sistemas de medição, como as caixas e as superfícies colectoras usadas na determinação experimental da transferência vertical de gases e partículas, respectivamente. Apesar da longa história subjacente ao desenvolvimento destas metodologias, torna-se hoje claro que estas são inerentemente limitadas por alterarem o ambiente local e, portanto, o padrão de transferência seca. Isto significa que a generalização dos resultados obtidos com estes métodos de superfície, para a área natural envolvente, encerra incertezas significativas.

Foi no sentido de ultrapassar este problema, inerente aos métodos de superfície, que começaram a emergir novas metodologias, nomeadamente os métodos micrometeorológicos, com os quais o fluxo vertical de uma determinada substância é medido a uma dada altura acima da superfície. Estes métodos micrometeorológicos ou aerodinâmicos de medição de fluxos de espécies químicas são também fundamentados numa longa história de investigação meteorológica. Dentro desta classe, os métodos mais amplamente estudados e implementados envolvem medições de gradientes verticais médios (método do gradiente) ou a medição de flutuações turbulentas (correlação turbulenta ou *eddy correlation*) de propriedades do escoamento e do fluido, em plataformas fixas e móveis.

Os métodos do gradiente existem há mais de 80 anos, estando a sua génese associada aos estudos iniciais sobre as propriedades do vento e dos perfis de temperatura junto à superfície (Wesely et al., 1989). A correlação turbulenta também começou a ser explorada durante o mesmo período, tendo sido Scrase o primeiro autor a demonstrar que a correlação turbulenta podia ser implementada como técnica experimental, embora tenha dado grande ênfase à dificuldade inerente a essa tarefa (Wesely et al., 1989a). Posteriormente, na Austrália, Swinbank, Priestley, Taylor e Webb (Hicks, 1988) exploraram esta aproximação e começaram um trabalho árduo de automatização das análises. Por volta dos anos 60, com o aparecimento de técnicas electrónicas de processamento de dados, a implementação desta técnica entra numa fase de grande expansão. A principal contribuição é do americano Arthur James Dyer que desenvolve o primeiro sistema integrador electrónico de resposta rápida (Hicks, 1988). Ultimamente, a implementação desta

técnica em plataformas móveis representa mais um passo importante na quantificação de fluxos de deposição ou de superfície. À semelhança do que sucedeu com as outras metodologias, a primeira experiência que envolveu plataformas móveis (aviões) parece ter sido a efectuada por Bunker em 1955, na qual foram medidos fluxos de calor sensível e de quantidade de movimento (Wesely et al., 1989a). Foram estas medições, outrora muito rudimentares, que estabeleceram a utilidade destas plataformas na medição de fluxos turbulentos.

É neste contexto que se insere este capítulo. Assim, a seguir apresenta-se uma descrição breve de várias técnicas de medição de fluxos de deposição/emissão seca, com especial ênfase para as duas técnicas micrometeorológicas usadas neste trabalho: a técnica da correlação turbulenta e a técnica do gradiente de concentração. Outras técnicas são discutidas de forma mais geral, mas com o aprofundamento suficiente, de modo a estabelecer uma intercomparação das práticas, suposições de operação, potencialidades e desvantagens das diferentes metodologias.

4.2 Medições Micrometeorológicas em Plataformas Fixas

O registo temporal das flutuações das propriedades do escoamento e do fluido atmosférico a partir da utilização de sensores montados em estruturas fixas constitui a forma mais frequente de avaliar quantitativamente as variáveis turbulentas da atmosfera. Este procedimento não corresponde à descrição Langragiana, a qual determina as variações temporais da velocidade de uma parcela de ar que está continuamente a mudar de posição, mas é comumente considerado equivalente à descrição do Espaço-Euleriano, através da qual se especifica o campo de velocidades num dado instante. Esta equivalência baseia-se na suposição de que a sequência de variações temporais num ponto fixo representa estatisticamente a variação do campo espacial da turbulência. Esta aproximação é designada por *hipótese de Taylor*, cuja validade requer que o campo de turbulência se mantenha inalterado, à medida que passa através do ponto de medição.

Convém ainda realçar que devido às características aleatórias dos processos turbulentos responsáveis pelo transporte vertical, a quantificação das variáveis turbulentas deve envolver séries temporais suficientemente longas, de modo a obter valores médios representativos dos processos turbulentos. Em teoria, o cálculo da média temporal deverá envolver todas as possíveis ocorrências da variável, no espaço e no tempo, ou seja, deverá ser equivalente à média de um *ensemble*. Esta média é impossível de obter, mas, felizmente, tem sido demonstrado que num campo estatisticamente estacionário a média de uma série temporal suficientemente longa converge para o valor da média de *ensemble*. Esta analogia é denominada por hipótese ergódica. Na prática, isto é

difícil de conseguir, porque, durante o período de tempo requerido, podem ocorrer mudanças sistemáticas nas condições ou processos que controlam as variáveis. Por exemplo, devido à influência do ciclo diário da CLA, séries temporais superiores a 1 hora dificilmente respeitam a suposição de estacionaridade. Actualmente existe um consenso de que o período médio deve estar compreendido entre 15 e 60 minutos, para assegurar resultados fiáveis, como fora estabelecido no passado por outros investigadores (Brutsaert, 1982).

4.2.1 Teoria Micrometeorológica

A determinação experimental de fluxos verticais assenta na equação de conservação de uma quantidade escalar, S , na baixa atmosfera:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial(U_i S)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D \frac{\partial S}{\partial x_i} \right) + Q_s + S_0 \quad (\text{Eq. 4-1})$$

onde $U_i(x_i, t)$ é o vector tridimensional da velocidade do vento, cujas componentes são representadas doravante por u, v e w , x_i indica as direcções x, y e z , D é a difusividade molecular da propriedade escalar S , associada ao movimento térmico aleatório, Q_s é o termo de produção/destruição química e S_0 representa qualquer fonte ou sumidouro de S .

Substituindo cada variável instantânea turbulenta da equação anterior pela soma de uma componente média e de uma componente flutuante ($a = \bar{a} + a'$) e atendendo à validade dos seguintes postulados $\overline{a'} = 0$, $\overline{a'b'} = 0$ e $\overline{a'b} = \bar{a}\bar{b}$ (vide anexo A) (Stull, 1988; Wyngaard, 1990), a equação que governa uma propriedade escalar como a temperatura ou a concentração de uma dada componente escalar na CLA pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\bar{U}_i \bar{S} + \overline{u'_i s'} - D \frac{\partial \bar{S}}{\partial x_i} \right) + \bar{Q}_s + \bar{S}_0 \quad (\text{Eq. 4-2})$$

Esta expressão estabelece que a taxa de variação temporal do escalar S , num dado ponto do espaço, é definida pelo termo de advecção médio (horizontal e vertical) ($\bar{U}_i \bar{S}$), pelo termo de divergência ou convergência médio (horizontal e vertical) do fluxo turbulento ($\overline{u'_i s'}$), pela difusão molecular ($-D \partial \bar{S} / \partial x_i$) e por qualquer fonte ou sorvedouro, incluindo também as reacções químicas (Baldocchi et al. 1988). A relação entre estes vários termos está ilustrada esquematicamente na figura 4.1, na qual se mostra a evolução da equação da continuidade, à medida que uma parcela de ar flui de uma superfície de rugosidade z_{01} para uma superfície de rugosidade z_{02} . Nas situações em

que a camada superficial está em equilíbrio (denotadas pelos subscritos 0 e 2), os fluxos que saem do volume de controlo igualam os fluxos que entram e, por conseguinte, a razão de mistura da propriedade escalar, χ , mantém-se inalterada. Por outro lado, o valor da razão de mistura é alterado sempre que ocorrem fenómenos de advecção ou de divergência (ou convergência) do fluxo (situação intermédia denotada pelo subscrito 1). A advecção é definida como sendo o transporte de uma propriedade pelo escoamento médio da atmosfera, e ocorre quando existe um gradiente espacial dessa propriedade. A convergência do fluxo traduz-se pela acumulação do material no interior do volume de controlo, porque o fluxo de entrada é superior ao de saída. A divergência do fluxo representa a situação oposta (Baldocchi et al., 1988).

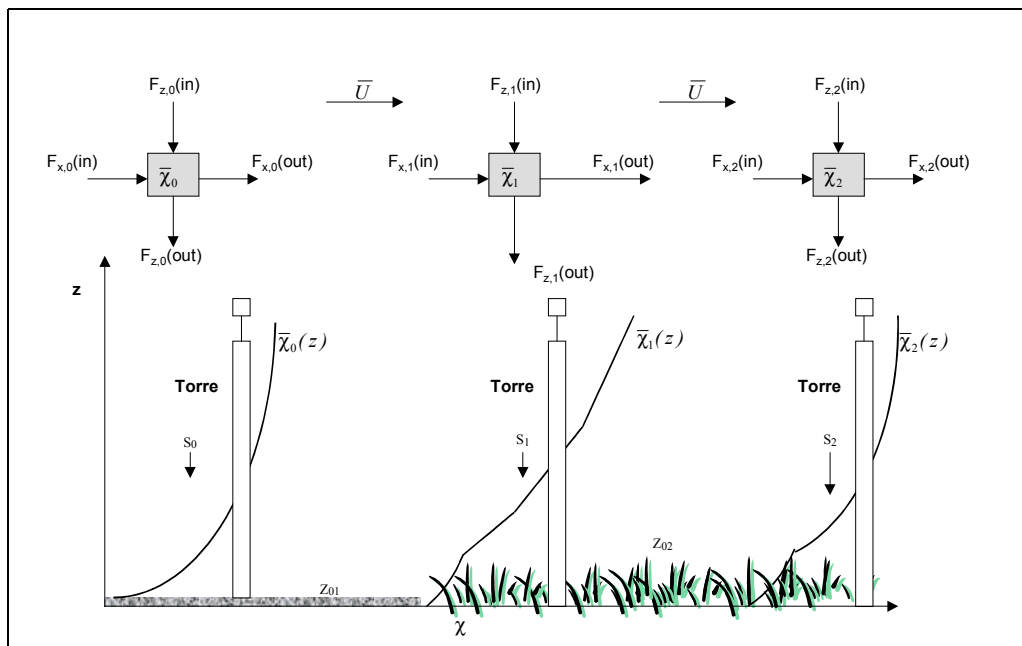


Figura 4.1. Descrição esquemática da equação da continuidade à medida que uma parcela de ar flui de uma superfície de rugosidade z_{01} para uma superfície de rugosidade z_{02} . O balanço dos fluxos que entram e saem de três volumes de controlo denotados pelos subscritos 0, 1 e 2, está também representado. Nas localizações 0 e 2, a camada limite da atmosfera está em equilíbrio relativo com a superfície e, por conseguinte, os fluxos que entram e saem estão em balanço. Na região de transição, as alterações das propriedades da nova superfície geram advecção e divergência do fluxo. O comprimento dos vectores, que entram e saem dos volumes de controlo, indicam as magnitudes relativas dos fluxos e da velocidade horizontal do vento, u (adaptado de Baldocchi et al., 1988)

Devido à complexidade da expressão anterior é usual proceder a simplificações que resultam directamente da aceitação de alguns pressupostos, amplamente aplicados e discutidos na literatura (Businger, 1986; Foken e Wichura, 1996). Esses pressupostos assentam na assunção de algumas condições ambientais sumariadas no quadro que se segue.

Quadro 4.1

Simplificações geralmente assumidas na determinação de fluxos de deposição/emissão seca

1. Estacionaridade do processo	$(\frac{\partial S}{\partial t} = 0)$
2. Homogeneidade horizontal da superfície	$(\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial y} = 0)$
3. Fontes/Sumidouros locais ausentes	$(S_0 = 0)$
4. Velocidade vertical média do vento nula	$\frac{\partial w}{\partial z} = 0$ e $\bar{w} = 0$
5. Fluxo de densidade do ar desprezável	$\frac{\rho'}{\rho} \ll 1$
6. Reacções químicas ausentes	$(Q_s = 0)$

Deste modo, considerando apenas a componente vertical do fluxo de qualquer propriedade escalar em condições ambientais ditas *ideais*, a expressão 4-2 é simplificada a:

$$\frac{\partial \overline{w's'}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \bar{S}}{\partial z} \right) \quad \text{(Eq. 4-3)}$$

Integrando a equação 4-3 entre $z = 0$ e $z = z_r$, assumindo que a turbulência diminui drasticamente junto à superfície, devido às forças viscosas, e que nos níveis mais elevados da camada superficial o transporte turbulento é dominante, resulta que fluxo vertical médio de um escalar é constante com a altura e iguala o fluxo de difusão molecular à superfície:

$$F_{vertical} = \overline{w's'} \Big|_{z_r} = -D \frac{\partial \bar{S}}{\partial z} \Big|_0 = const. \quad \text{(Eq. 4-4)}$$

4.2.2 Avaliação das Condições de Aplicabilidade da Teoria Micrometeorológica

Do exposto anteriormente, verificamos que os fluxos ao nível da superfície podem ser obtidos directamente a partir do fluxo turbulento, medido num dado ponto acima da superfície, desde que as condições ambientais permitam validar a *hipótese da camada de fluxo constante*

(equação 4-4). De facto, a validade desta hipótese é questionável em muitos cenários reais, uma vez que a verificação da mesma implica condições de estacionaridade, homogeneidade horizontal da superfície, advecção desprezável e, ainda, que as espécies químicas sejam conservativas, ao longo das camadas de ar situadas abaixo do ponto de medição. Sendo o ambiente natural raramente ideal, importa saber até que ponto é possível obter estimativas fidedignas, quando as condições ambientais se desviam da idealidade ou que desvios são toleráveis para continuarmos a obter fluxos com o rigor desejado. A resposta a estas questões não é linear, mas a minimização da influência destes factores deve passar, quer pela escolha adequada do local, quer pela aplicação de algumas modificações à formulação correntemente usada. A discussão que se segue permitirá uma melhor compreensão dos problemas que todos estes aspectos causam na interpretação das medições de fluxos de superfície.

Condições Físicas e Térmicas da Superfície

Se a superfície é homogénea e apresenta uma extensão suficientemente longa e se as condições meteorológicas são estacionárias, atinge-se um estado de equilíbrio, que se caracteriza por uma constância dos fluxos mássicos e energéticos com a altura e por uma invariabilidade a jusante dos perfis de quantidades médias, como a temperatura, a concentração, etc. No entanto, sendo a superfície tipicamente caracterizada por irregularidades várias, os estados de equilíbrio da camada limite da atmosfera não prevalecem em qualquer área da superfície terrestre. Ao invés, estes coexistem na natureza com estados de desequilíbrio, resultantes de descontinuidades ao nível dos elementos de rugosidade e de heterogeneidades térmicas, decorrentes da disponibilidade desigual de calor e vapor de água, ao nível da superfície (ver figura 4.1).

Não obstante estas situações de desequilíbrio invalidarem a hipótese de fluxo constante, convém ter presente que, quando o ar atmosférico passa de um tipo superfície para um outro de rugosidade e/ou temperatura diferentes, o escoamento sofre uma perturbação, mas acaba por se ajustar às novas condições. O ajustamento não é imediato ao longo de toda a profundidade da camada de ar, mas desenvolve-se em altura à medida que o ar se move para jusante, como se ilustra na figura 4.2. A camada de ar, cujas propriedades estão completamente ajustadas às condições de superfície é designada por ***Camada Interna Ajustada (CIA)***. Esta camada representa somente cerca de 10% da camada de ar que foi perturbada pela descontinuidade, denominada por ***Camada Limite Interna (CLI)***. A parte restante da CLI, compreendida entre $z = \delta(x) < d(x)$, é uma zona de transição onde os fluxos poderão ser constantes com a altura, mas continuam, ainda, a variar com a distância a jusante do local de perturbação do escoamento (bordo de ataque).

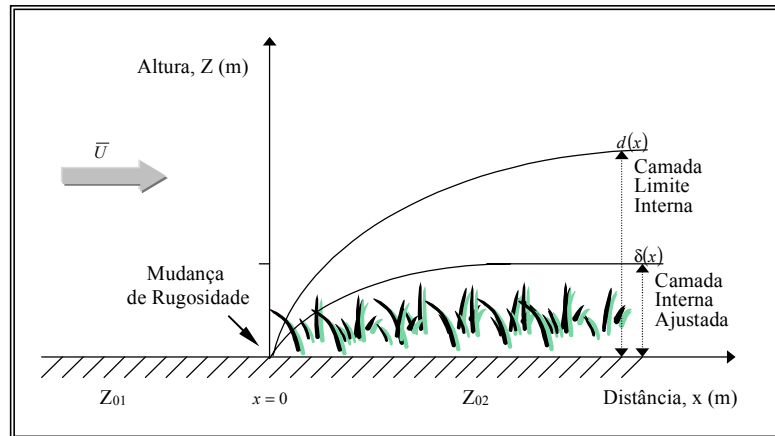


Figura 4.2. Desenvolvimento da camada limite interna resultante da mudança de rugosidade da superfície.

Assim, verificamos que para as discontinuidades da superfície não representarem um obstáculo às medições micrometeorológicas de fluxos de superfície, estas devem ser efectuadas a uma distância suficientemente longa, a jusante do local de perturbação do escoamento. Tendo em consideração uma regra empírica amplamente usada, a CIA desenvolve-se em altura segundo uma relação linear de declive aproximadamente igual a 1% (Monteith, 1973, Businger, 1986). Isto significa que uma medição a 5 metros de altura deve ser efectuada pelo menos a uma distância de 500 metros ao bordo de ataque. Esta distância é usualmente designada por *fetch*. Embora alguns autores (Leclerc e Thurtell, 1990; Horst e Weil, 1994, entre outros) tenham sugerido que esta relação *fetch*/altura é inadequada, a sua simplicidade faz com que continue a ser amplamente usada. Importa também sublinhar que as metodologias desenvolvidas por esses mesmos autores são aparentemente mais sofisticadas e cientificamente mais correctas, mas assentam num conjunto de pressupostos que podem conduzir a estimativas tão pouco rigorosas quanto as anteriores.

Além das limitações de *fetch*, existem outras condições de superfície que podem pôr em causa a aproximação da camada de fluxo constante. Um exemplo evidente são as canópias altas e rugosas, devido à produção de turbulência de esteira, pela interacção do escoamento com o topo das árvores. Alguns estudos mostram que nesta situação os fluxos deverão ser medidos em níveis 3-4 vezes acima da altura dos elementos vegetais, para evitar a influência desses efeitos. Este facto introduz problemas na medição, quando a camada superficial não se estende a alturas acima do nível de medição. Em terrenos complexos ou inclinados, a questão do rigor da medição de fluxos volta-se a colocar, devido à divergência e convergência das linhas de corrente do escoamento que se observa neste tipo de superfície. No entanto, graças ao desenvolvimento e implementação de procedimentos matemáticos (Wesely, 1970; Hicks et al., 1983; McMillen, 1986; Güsten e Heinrich, 1996) tem havido algum progresso nesta matéria.

Assim, de modo a minimizar as principais influências resultantes, quer da variabilidade geofísica, quer da variabilidade da própria vegetação, o local de medição deve estar inserido numa paisagem plana e extensa, com elementos de rugosidade uniformes e horizontalmente homogêneos, e o suficientemente afastada de fontes e sorvedouros (pontuais). Nestas condições, podemos assumir, com alguma confiança, a aproximação de estado quasi-estacionário e a ausência de efeitos advectivos das propriedades do escoamento e do fluido.

Estacionaridade do Processo e Advecção

Os problemas de estacionaridade e de advecção estão normalmente associados, mas aqui vamos estudá-los em separado, de modo a facilitar a compreensão da sua análise. Admitamos, então, que estamos em condições de homogeneidade horizontal, mas que as condições de estacionaridade das propriedades do fluido não se verificam. Nestas circunstâncias, resulta directamente da equação 4-2 que o fluxo vertical de uma dada propriedade do fluido deixa de ser constante com a altura. Na sua forma mais simples a divergência do fluxo entre duas alturas z_2 e z_1 pode ser escrita por:

$$\Delta F_s = \int_{z_1}^{z_2} (\partial S / \partial t) dz \cong \overline{\partial S / \partial t} (z_2 - z_1) \quad (\text{Eq. 4-5})$$

Esta expressão mostra que, se o fluxo de uma propriedade escalar é de $20 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, uma mudança na concentração de $20 \text{ } \mu\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ conduz a um erro de 33% na medição de fluxos a 1 metro de altura. Posto isto, a grande questão que se coloca é saber que variações temporais devemos aceitar para que o fluxo medido seja considerado um valor suficientemente válido. Para melhor compreendermos esta questão, podemos colocar o problema anterior de outra forma. Suponhamos que estamos a medir fluxos de CO_2 , a 3 metros de altura, usando um período de amostragem de 30 minutos. Se o fluxo estimado for de $1 \text{ mg g}^{-1} \text{ m s}^{-1}$ e se aceitarmos como limite máximo um erro relativo de 10%, devido à divergência do fluxo, a variação temporal tolerável é de $0.033 \text{ mg g}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Isto significa que assumindo uma concentração de 524 mg g^{-1} de CO_2 , um erro relativo de 10% no fluxo implica uma variação temporal da concentração inferior ou igual a 11% num período de meia hora.

Seguindo um raciocínio idêntico ao anterior, também é fácil entender que a advecção horizontal pode introduzir (ou remover) o constituinte atmosférico na camada de ar abaixo do ponto de medição. Este fenómeno é particularmente frequente quando as medições são efectuadas muito próximo de fontes de emissão dos poluentes de interesse. Pegando outra vez na equação 4-2, os erros resultantes da advecção horizontal podem ser avaliados através da expressão que se segue:

$$\Delta F_s = \int_{z_1}^{z_2} U (\partial S / \partial x) dz \cong u (\overline{\partial S / \partial x}) (z_2 - z_1) \quad (\text{Eq. 4-6})$$

onde u e $\overline{\partial S/\partial x}$ são os valores médios da velocidade do vento e do gradiente horizontal de concentração entre os níveis z_1 e z_2 . Assim verificamos que para $u = 1 \text{ m s}^{-1}$, a presença de um gradiente horizontal na concentração do constituinte atmosférico de $10 \mu\text{g m}^{-3} \text{ km}^{-1}$ origina um erro de aproximadamente 50% em valores de fluxos da ordem das $100 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, obtidos a 5 metros de altura.

Propriedades Reactivas dos Poluentes Atmosféricos

A maior parte dos constituintes atmosféricos são espécies quimicamente activas. Significa isto que, após serem emitidas para a atmosfera, por qualquer processo natural ou antropogénico, participam numa série de reacções químicas durante a sua permanência nesse meio. Deste modo, é importante termos presente que se estas transformações ocorrem quando essas substâncias são transportadas ou misturadas pelo escoamento turbulento, a quantidade de massa líquida transferida é afectada, numa proporção dependente das condições de mistura da CLA, se a escala temporal das reacções químicas, τ_c , for inferior ou comparável à escala de tempo do processo de transferência turbulenta, τ_t , (Galmarini et al., 1997b).

A influência das reacções químicas na divergência do fluxo está ilustrada na figura 4.3, através da qual podemos observar que, se as espécies reagem de forma rápida, comparativamente com a escala temporal do processo de transferência turbulenta, o fluxo vertical dessas mesmas espécies varia consideravelmente entre a posição 1 e a posição 2. Ao invés, se as espécies reagem de forma lenta, é de esperar que o fluxo nas duas posições não difira significativamente.

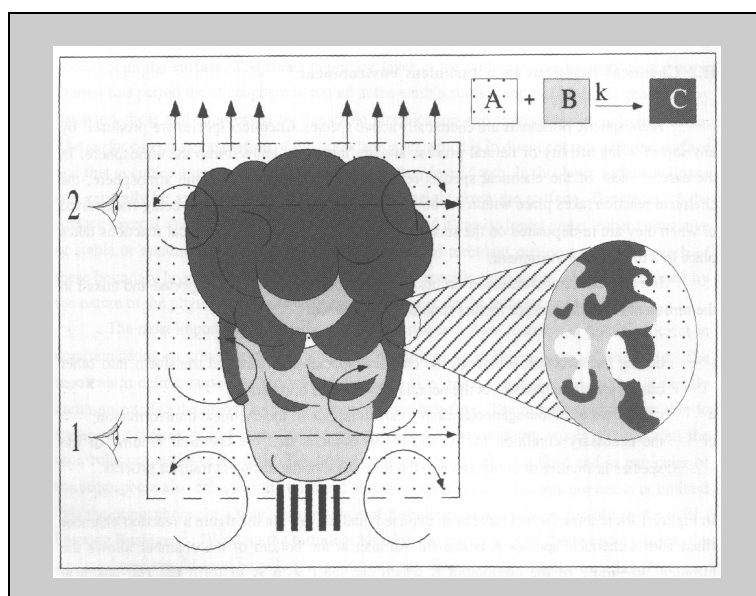


Figura 4.3. Descrição do transporte turbulento de espécies quimicamente reactivas (Galmarini, 1997).

Este facto sugere que o termo de reacção química da expressão 4-2 apenas pode ser desprezado, quando o constituinte atmosférico não é reactivo ou quando participa em reacções com escalas de tempo superiores à escala temporal do fluxo turbulento. Espécies químicas que intervenham em reacções rápidas comportam-se de forma diferente e o termo de produção/destruição química torna a solução da equação de conservação de massa diferente da obtida para uma espécie inerte ou quasi-inerte (Lamb, 1973; Lenschow, 1982; Fitzarrald e Lenschow, 1983; Vilà-Guerau de Arellano et al., 1995). Mais adiante voltaremos a esta questão.

Influência do fluxo de densidade do ar (Correcção de Webb)

Webb et al. (1980) demonstraram que a contribuição do termo \overline{ws} da equação 4-2, para o fluxo vertical de um escalar, nem sempre pode ser desprezado, dado que mesmo sobre uma superfície horizontalmente homogénea, as flutuações da densidade do ar causadas pelos fluxos verticais de calor sensível e de vapor de água introduzem uma pequena velocidade vertical média ao escoamento ($\overline{w} \neq 0$). Neste caso, o fluxo vertical de uma propriedade escalar é dado pela soma do termo de transporte turbulento e transporte advectivo:

$$F_s = \overline{ws} + \overline{w's'} \quad (\text{Eq. 4-7})$$

Como o valor de \overline{w} é demasiadamente pequeno para ser registado pelos sensores disponíveis, os mesmos autores propuseram um procedimento de correcção denominado *método de Webb*, o qual requer informação sobre o fluxo de calor sensível e de vapor de água:

$$F_s = \overline{w's'} + 1.61 \left(\frac{\overline{s}}{\overline{\rho}_a} \right) E + (1 + 1.61\overline{q}) \frac{\overline{s}}{\overline{\rho}_a C_p \overline{T}} H \quad (\text{Eq. 4-8})$$

sendo E o fluxo mássico de vapor de água, H o fluxo de calor sensível, C_p o calor específico do ar, q a humidade específica e T a temperatura absoluta. Da análise da equação anterior resulta que esta correcção pode atingir valores elevados, quando os fluxos verticais são pequenos em comparação com os valores de concentração ambiente do respectivo constituinte. Segundo uma análise apresentada em Fowler e Duyzer (1989) estes erros são significativos para razões $F/S < 10 \text{ mm s}^{-1}$. Comparando este valor com as gamas típicas das razões F/S de alguns constituintes ou poluentes atmosféricos, constatamos que estas correcções são geralmente desprezáveis para o vapor de água, mas podem ser consideráveis para o dióxido de carbono e, por vezes, mesmo para poluentes como o ozono (Denmead, 1983; Pattey et al., 1992).

Convém, no entanto, referir que estes efeitos podem ser ultrapassados com a utilização de sistemas de medição com determinadas características. Por exemplo, se o ar amostrado é previamente seco e analisado a uma temperatura constante, ou se as concentrações dos constituintes

forem medidas em termos de razões de mistura, o problema do fluxo de densidade do ar não se coloca. Também quando o ar é conduzido através de linhas de amostragens suficientemente longas até ao instrumento de medição, as flutuações de temperatura são amortecidas e, por conseguinte, o termo respeitante ao fluxo de calor da expressão 4-8 é eliminado. Estas correcções surgem porque as flutuações de temperatura e de humidade associadas ao transporte de calor influenciam as concentrações volumétricas de todas as espécies no ar e, portanto, causam o aparecimento de uma transferência que não está associada à transferência química.

4.2.3 Técnicas Micrometeorológicas

4.2.3.1 Correlação Turbulenta (*Eddy-Correlation*)

O método da correlação turbulenta (*eddy correlation*) determina o fluxo vertical de um escalar através de um plano horizontal, por unidade de área e durante um determinado período de tempo, através da quantificação experimental do termo de covariância entre a componente vertical da velocidade do vento, w , e a quantidade escalar, S (Baldocchi et al., 1988; Verma, 1990):

$$F_s = \overline{w's'} = \overline{ws} - \overline{w}\overline{s} \quad (\text{Eq. 4-9})$$

A determinação do termo de covariância $\overline{w's'}$ requer registos simultâneos, rigorosos e suficientemente longos de $w(t)$ e $s(t)$, de tal modo que a média temporal convirja, em termos estatísticos, para a média de um *ensemble*.

A equação 4-9 tem sido aplicada com sucesso em medições de fluxo de quantidade de movimento, τ , calor sensível, H , vapor de água e alguns poluentes atmosféricos, F :

$$\tau = \rho_a \overline{w'u'} \quad (\text{Eq. 4-9a})$$

$$H = \rho_a c_p \overline{w'T'} \quad (\text{Eq. 4-9b})$$

$$F_{H_2O} = \lambda \overline{w'q'} \quad (\text{Eq. 4-9c})$$

$$F = \overline{w'c'} \quad (\text{Eq. 4-9d})$$

onde u , T , q e c são a velocidade longitudinal do vento, a temperatura, a humidade absoluta e a concentração do poluente, respectivamente.

Além da medição de fluxos, a medição directa da turbulência atmosférica permite determinar alguns parâmetros importantes, como a velocidade de fricção, u_* , e o comprimento de *Monin-Obukhov*, L :

$$u_* = \left(-\overline{w'u'} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 4-10})$$

$$L = \frac{T}{k g} \frac{u_*^3}{\overline{w'T'}} \quad (\text{Eq. 4-11})$$

A velocidade de fricção fornece-nos informação sobre a turbulência mecânica: valores baixos de u_* indicam um pequeno efeito da tensão de corte no escoamento atmosférico. O comprimento de Monin-Obukhov representa a altura acima do solo, onde a produção de turbulência mecânica iguala a produção de turbulência térmica. Este parâmetro dá-nos uma medida directa da estabilidade atmosférica (Stull, 1988). L é positivo ou negativo se as condições atmosféricas são estáveis ou instáveis, respectivamente. Em condições de atmosfera neutra o valor de L tende para infinito.

Ainda que as equações anteriores pareçam de fácil aplicação, a medição correcta dos termos de covariância requer uma atenção especial no que concerne a aspectos relacionados com características técnicas do equipamento de medição e de aquisição de dados, montagem das unidades de medição de variáveis turbulentas e processamento da informação recolhida (Businger, 1986; Baldocchi et al., 1988; Verma, 1990; Kaimal e Finnigan, 1994; etc.). As considerações mais relevantes para uma correcta implementação da técnica da correlação turbulenta, serão discutidas de forma breve, já a seguir.

Características Técnicas do Equipamento (unidades de medição e aquisição de dados)

A técnica da correlação turbulenta requer instrumentos com uma resposta suficientemente rápida, de modo a garantir a medição de toda a gama espectral de turbilhões envolvidos no transporte vertical do constituinte atmosférico (Businger, 1986; Businger e Delany, 1990). De facto, se o sensor responder de forma lenta, as flutuações de maior frequência não são detectadas e, por conseguinte, o fluxo é subestimado.

A maior parte da transferência de energia e de massa está associada a turbilhões que apresentam uma frequência normalizada $f = nz/\bar{u}$, com valores que variam, sensivelmente, entre 0.001 e 2 (n é a frequência natural em Hz, z é a altura de medição e \bar{u} é a velocidade horizontal média do vento). Isto significa que os sensores devem pelo menos registar as flutuações de frequência $f = 2$ ou $n = 2\bar{u}/z$ (Kanemasu et al., 1979; Verma, 1990). Em atmosferas estáveis, como acontece durante os períodos nocturnos, o espectro de turbulência pode ser caracterizado por frequências mais elevadas e, portanto, é necessário o uso de instrumentos com um tempo de resposta mais elevado. Devido a este requisito o método da correlação turbulenta tem sido aplicado

com algum êxito apenas na medição de algumas substâncias atmosféricas como o ozono, o dióxido de azoto, o dióxido de carbono, o vapor de água e, em menor extensão, o dióxido de enxofre.

Adicionalmente, os instrumentos de medição de variáveis turbulentas têm de apresentar uma razão sinal/ruído relativamente elevada, uma vez que o ruído afecta consideravelmente o espectro de potência e os *cospectra* das propriedades do fluido ou do escoamento. Assim, se o sinal do instrumento exhibe uma variação significativa de curto-termo, resultante do ruído electrónico do instrumento, os fluxos verticais medidos não serão certamente precisos. A avaliação deste efeito envolve procedimentos complexos e nem sempre com resultados evidentes, uma vez que as variações de um sinal ruidoso confundem-se facilmente com as variações turbulentas da propriedade do escoamento ou do fluido. Os estudos realizados por Lenschow e Kristensen (1985) e por Wesely e Hart (1985) demonstraram que mesmo quando as flutuações associadas ao ruído dos sensores não se correlacionam com a velocidade vertical do vento, a coerência das medições é reduzida e a dispersão dos valores dos fluxos aumenta substancialmente de período de amostragem para período de amostragem.

Finalmente, o sistema de aquisição de dados não deve comprometer as características anteriormente apresentadas para os sensores de medição. A utilização de sistemas modernos computadorizados de aquisição de dados implica necessariamente que os sinais analógicos electrónicos sejam digitalizados. Em determinadas situações, esta conversão analógico-digital introduz um problema denominado de *aliasing* (Hamming, 1983), no qual os sinais de frequência elevada aparecem como sinais de baixa frequência. A forma de minimizar este efeito consiste em amostrar os sinais electrónicos a uma frequência de pelo menos 2-3 vezes a frequência mais alta de significado físico, que se pretende medir (teorema de Shannon). Um processo de eliminação adicional deste efeito passa pela introdução de um filtro electrónico passa-baixa com uma frequência de corte igual à frequência mais elevada associada ao transporte turbulento.

Montagem das Unidades de Medição

Na montagem de um sistema de correlação turbulenta não devemos menosprezar a importância da altura de medição, do alinhamento vertical do sensor de velocidade vertical do vento, da distância entre sensores, bem como da configuração global do sistema, devido à sua influência directa na distorção do escoamento atmosférico.

Como vimos anteriormente na secção 4.2.2, a medição de fluxos verticais deve ser efectuada na parte da camada limite completamente ajustada às condições da superfície. A espessura dessa região da camada limite aumenta com o *fetch* ou com a distância a jusante do bordo de ataque.

Deste modo, a altura máxima de medição, z_{max} , deve ser definida em função do *fetch*, x , ou seja, $z_{max} \leq x/100$.

A altura mínima de medição está relacionada com o tempo de resposta do equipamento, porque à medida que nos aproximamos da superfície, as flutuações são mais rápidas (elevada frequência) e, por conseguinte, são necessários tempos de resposta superiores. Da equação $f = nz/\bar{u}$ resulta que, para uma frequência de medição de 10 Hz e $\bar{u} = 1 \text{ m s}^{-1}$, a altura mínima de medição z_{min} deve ser superior ou igual a 3.3 metros. Outros autores apresentam uma relação em função do comprimento de rugosidade: $z_{min} \geq 10 z_0$ (Businger, 1986).

O alinhamento vertical do sensor de velocidade do vento relativamente às linhas de corrente do escoamento é um outro aspecto que nos merece especial atenção. Esta questão coloca-se também quando as linhas de corrente do escoamento não são perfeitamente horizontais à superfície, como acontece, por exemplo, em terrenos com declives ou com determinado tipo de obstáculos capazes de causar desvios no escoamento médio. Se considerarmos que o sensor de velocidade do vento está desalinhado um ângulo α , no sentido contrário ao ponteiro dos relógios, o fluxo vertical de um escalar, $\overline{w'c'}$, e o erro relativo associado, ε , são definidos, respectivamente, por:

$$\overline{w'c'} = \cos(\alpha) \langle \overline{w'c'} \rangle - \sin(\alpha) \langle \overline{u'c'} \rangle \quad (\text{Eq. 4-12})$$

e

$$\varepsilon = (\cos \alpha - 1) - \sin \alpha \left(\langle \overline{u'c'} \rangle / \langle \overline{w'c'} \rangle \right) \quad (\text{Eq. 4-13})$$

sendo $\langle \overline{w'c'} \rangle$ e $\langle \overline{u'c'} \rangle$ os valores medidos inicialmente pelo sensor.

Em termos médios, tem-se verificado que os fluxos de escalares são afectados na ordem dos 3-4%, por cada grau de inclinação, enquanto as estimativas da tensão de Reynolds $\overline{u'w'}$ podem apresentar desvios superiores a 10%. Estes erros de inclinação têm sido minimizados pela implementação de um procedimento de rotação 3D do sistema de coordenadas (Wesely, 1970; McMillen, 1986; Baldocchi et al., 1988; Güsten e Heinrich, 1996). No entanto, segundo alguns autores este procedimento só garante estimativas fiáveis de fluxos turbulentos, desde que as inclinações do terreno ou do instrumento sejam inferiores a 8-15% (Baldocchi et al., 1988).

A rotação 3D dos eixos alinha o sistema coordenado com as linhas de corrente médias locais removendo o fluxo advectivo do fluxo total. A primeira rotação faz-se em torno do eixo zz , alinhando u na direcção xx sobre o plano $x-y$. A segunda rotação é em torno do eixo xx e alinha w na direcção de zz , conduzindo a $\bar{v} = 0$ e $\bar{w} = 0$. O cálculo do fluxo turbulento com base nestas duas rotações é dado por:

$$\overline{w'c'} = \langle \overline{w'c'} \rangle \cos \theta - \langle \overline{u'c'} \rangle \sin \theta \cos \Sigma - \langle \overline{v'c'} \rangle \sin \theta \sin \Sigma \quad (\text{Eq. 4-14})$$

onde os termos de covariância colocados entre os parêntesis triangulares representam as covariâncias computadas no sistema original de coordenadas do anemómetro. Os cossenos e os senos são obtidos em função das medições originais de u , v e w :

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{(\overline{u^2} + \overline{v^2})^{0.5}}{(\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2})^{0.5}} \\ \sin \theta &= \frac{\overline{w}}{(\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2})^{0.5}} \\ \cos \Sigma &= \frac{\overline{u}}{(\overline{u^2} + \overline{v^2})^{0.5}} \\ \sin \Sigma &= \frac{\overline{v}}{(\overline{u^2} + \overline{v^2})^{0.5}} \end{aligned}$$

A terceira rotação faz-se em torno do plano z-y, sendo efectuada por forma a que o termo de covariância entre v e w seja nulo ($\overline{v'w'} = 0$). No caso de $\overline{w} \neq 0$ por razões que não tenham a ver com a inclinação do terreno ou do sensor, este procedimento introduz erros nas estimativas das covariâncias.

Outro aspecto a ter em atenção é a separação entre as várias unidades de medição que constituem o sistema de correlação turbulenta. Vários estudos têm mostrado que os sensores devem medir os respectivos sinais em pontos tão próximos quanto possível, mas suficientemente afastados para minimizar a distorção do escoamento. A distância desejada entre os sensores deverá ser inferior à escala de comprimento do turbilhão mais pequeno, uma vez que a correlação entre as flutuações de elevada frequência medidas por dois sensores diminui consideravelmente com a separação entre eles. Kristensen e Fitzjarrald (1984) argumentaram que a separação entre dois sensores deverá ser $\leq (z-d)/5$, sendo z a altura de medição e d a altura de deslocamento relativamente ao plano zero, tomando geralmente um valor de aproximadamente 0.7-0.8 da altura da vegetação (Oke, 1987; Wieringa, 1993). Todavia, distâncias entre sensores compreendidas entre 15-20 cm têm sido amplamente propostas (Businger, 1986).

Finalmente, a distorção do escoamento causada pela instrumentação e pela estrutura de suporte também não deve ser menosprezada. Wyngaard (1988) apresentou uma excelente discussão sobre a distorção do escoamento induzido pelos sensores. A minimização dos efeitos da distorção

do escoamento está relacionada com o tamanho, a geometria e o arranjo global das unidades de medição do sistemas de correlação turbulenta.

Armazenamento e Processamento da informação amostrada

Tradicionalmente, os sinais turbulentos eram digitalizados e os dados instantâneos eram gravados em fitas digitais, para processamento *a posteriori*. Mais tarde, com o desenvolvimento de microprocessadores a preços acessíveis, começou-se a implementar o processamento *on-line* (em tempo real) dos fluxos de massa e de energia, permitindo, portanto, uma melhor qualidade no controlo da qualidade dos dados e, até certo ponto, ultrapassar as limitações de espaço inerentes às unidades de armazenamento (discos rígidos).

Um dos procedimentos mais usados, na determinação de variâncias e covariâncias, envolve o cálculo da média corrida em tempo real, usando para o efeito um filtro digital recursivo passa-baixa (Lloyd et al., 1984):

$$\overline{s}_i = \alpha \overline{s}_{i-1} + (1 - \alpha) s_i \quad (\text{Eq. 4-15})$$

onde \overline{s}_i e \overline{s}_{i-1} representam a média com e sem a contribuição do último valor instantâneo, s_i , da variável s , respectivamente. O parâmetro α estabelece a relação entre o intervalo de amostragem, Δt , e a constante de tempo do filtro, Γ :

$$\alpha = \exp(-\Delta t/\Gamma) \quad (\text{Eq. 4-16})$$

O valor de Γ não está prescrito, mas normalmente os valores usados estão compreendidos entre os 100 e os 200 s. Valores superiores, até cerca de 1000 s, não introduzem diferenças significativas nos valores médios estimados, mas como requerem mais tempo para a inicialização do filtro, são geralmente postos de parte. Segundo Baldocchi et al. (1988) é mais importante especificar uma razão óptima para a razão $\Delta t/\Gamma$ do que para Γ .

A aplicação deste procedimento de separação de uma propriedade turbulenta nas suas componentes média e flutuante não é consensual, mas as vantagens que lhe estão subjacentes sobrepõem-se claramente aos inconvenientes associados ao seu uso. Por exemplo, esta técnica resolve parcialmente o problema da não-estacionaridade e produz resultados com menos dispersão do que os obtidos através da média aritmética (procedimento de Reynolds). Em condições estacionárias não há uma diferença significativa entre os dois procedimentos, contudo em

condições não-estacionárias a média corrida permite remover as tendências de fundo das variáveis amostradas. A tendência representa as instacionaridades de longo termo contidas na média.

4.2.3.2 Técnica do Gradiente de Concentração

A técnica do gradiente de concentração assenta na analogia entre o transporte turbulento e a difusão molecular, a qual permite definir o fluxo vertical de uma propriedade escalar por uma expressão análoga à Lei de Fick (Garland, 1977; Fowler e Duyzer, 1989; Verma, 1990):

$$F_s = \overline{w's'} = -K_s(z) \frac{\partial \bar{S}}{\partial z} \quad (\text{Eq. 4-17})$$

sendo $\partial S/\partial z$ o gradiente vertical médio da propriedade S e K_s o coeficiente de difusão turbulenta dessa mesma propriedade escalar. Este coeficiente varia com a altura z e ao longo do tempo, em resposta à dinâmica local da turbulência. Esta técnica é particularmente atractiva para medir fluxos verticais de espécies químicas, para as quais não existem sensores de resposta suficientemente rápida.

As principais fontes de incerteza associadas a estes métodos prendem-se com a precisão do perfil vertical da propriedade escalar e com a estimativa do coeficiente de difusão turbulenta. A determinação deste coeficiente tem-se baseado em dois procedimentos distintos, descritos já a seguir: o método aerodinâmico, assente na teoria de similaridade de *Monin-Obukhov* e o método do balanço de energia ou da razão de Bowen.

4.2.3.2.1 Método Aerodinâmico

Neste método K_s é estimado a partir da teoria de similaridade de *Monin-Obukhov* (Panofsky e Dutton, 1984), assumindo que as quantidades escalares, calor e massa, são transportadas de forma idêntica pela turbulência atmosférica (Garland, 1977; Erisman, 1992), ou seja, o coeficiente de difusão turbulenta de espécies químicas conservativas é igual ao coeficiente de difusão de calor ($K_H = K_s$).

Assim sendo, o fluxo de qualquer propriedade escalar pode ser estimado a partir da seguinte expressão:

$$F_s = \frac{ku_*z}{\Phi_s\left(\frac{z}{L}\right)} \frac{\partial s}{\partial z} = \frac{ku_*z}{\Phi_H\left(\frac{z}{L}\right)} \frac{\partial s}{\partial z} \quad (\text{Eq. 4-18})$$

onde u_* é a velocidade de fricção, k ($\cong 0.4$) é a constante de *Von Karman*, determinada experimentalmente, e Φ_H é a função adimensional de correcção do efeito da estabilidade atmosférica sobre o perfil vertical de temperatura, determinada empiricamente (Dyer e Hicks, 1970; Businger *et al.*, 1971; Pruit *et al.*, 1973; Dyer, 1974). A maior parte destas funções de correcção de estabilidade apresentam uma estrutura idêntica e não existem razões especiais para escolher umas ou outras. Neste trabalho, usamos as expressões recomendadas por Dyer (1974), posteriormente usadas por outros investigadores (Erisman *et al.*, 1994a; entre outros) e que são conhecidas por relações de Businger-Dyer:

$$\Phi_H = \begin{cases} 1 + 5.2 \frac{z-d}{L} & L > 0 \\ \left(1 - 16 \left(\frac{z-d}{L} \right) \right)^{-\frac{1}{2}} & L < 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 4-19})$$

No entanto, como a variação vertical das propriedades escalares não é linear, a aplicação directa da equação 4-18 torna-se particularmente inconveniente, uma vez que requer pelo menos 3 medições em altura para o estabelecimento do perfil vertical da propriedade escalar. Uma alternativa mais prática, cuja aplicação se generalizou, envolve a versão integrada da equação 4-18, a qual permite determinar directamente o fluxo vertical de uma propriedade escalar, dispondo apenas de 2 pontos de medição em altura (Berkowicz e Prahm, 1982):

$$F_s = \frac{ku_*(s_2 - s_1)}{\left[\ln\left(\frac{z_2}{z_1}\right) - \Psi_H\left(\frac{z_2}{L}\right) + \Psi_H\left(\frac{z_1}{L}\right) \right]} \quad (\text{Eq. 4-20})$$

sendo $\Psi_H(z/L)$ a função integrada de correcção de estabilidade para o calor, a qual é definida por:

$$\Psi_H = \begin{cases} -5.2 \frac{z-d}{L} & L > 0 \\ 2 \ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right) & L < 0 \end{cases} \quad x = \left[1 - 16 \frac{z-d}{L} \right]^{0.25} \quad (\text{Eq. 4-21})$$

A aplicação desta metodologia na determinação do fluxo vertical de constituintes não reactivos pode conduzir a erros da ordem dos 10-30% (Baldocchi *et al.*, 1988; Foken *et al.*, 1995). Estes erros são resultantes principalmente de incertezas associadas às fórmulas empíricas de correcção de estabilidade e são tanto maiores, quanto menor for a velocidade do vento.

4.2.3.2.2 Balanço de Energia/Razão de Bowen

O método do balanço de energia ou da razão de Bowen utiliza a relação fluxo/gradiente (eq. 4-17), determinando o coeficiente de difusão turbulenta, a partir da equação do balanço de energia à superfície, não necessitando, por isso, da medição ou estimativa dos parâmetros turbulentos (Baldocchi et al., 1988; Fowler e Duyzer, 1989).

A quantidade de energia radiativa disponível à superfície, R_n , é redistribuída em fluxos de calor sensível, H , calor latente, λE , calor do solo, G , e outros termos, tais como a energia armazenada na canópia e a energia envolvida na fotossíntese, cuja significância é maior em florestas. Deste modo, particularmente em superfícies planas e cobertas por vegetação rasteira homogênea (herbáceas, culturas agrícolas, etc.), o balanço de energia pode ser adequadamente expresso pela relação:

$$R_n - \lambda E - H - G \approx 0 \quad (\text{Eq. 4-22})$$

Substituindo na expressão anterior, H e λE pelas equações diferenciais correspondentes às eq. 4-9b e 4-9c ($H/\lambda E$ é a razão de Bowen) e assumindo mais uma vez a relação de similaridade entre o coeficiente de transferência de calor e de vapor de água ($K_h = K_s$), a equação anterior é expressa em termo de K_s pela seguinte relação:

$$K_s = - \frac{(R_n - G)}{\rho_a C_p \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda \frac{\partial q}{\partial z}} \quad (\text{Eq. 4-23})$$

Relativamente ao método anterior, este método requer equipamento capaz de medir de forma rigorosa os gradientes de vapor de água e de temperatura, mas elimina as incertezas resultantes do uso das correções de estabilidade. De um modo geral, esta técnica produz resultados fiáveis, cujos erros nas estimativas dos fluxos podem rondar os 10-15%. Todavia, quando os valores de R_n e os gradientes de vapor de água e temperatura são pequenos, os erros podem exceder os 40%. Isto acontece particularmente em condições de grande nublosidade à noite, ou durante o período de inverno, quando $R_n < 50 \text{ W m}^{-2}$, ou em florestas, onde as experiências de campo mostram que os gradientes de vapor de água e temperatura podem ser bastante pequenos, devido à influência do efeito de mistura causado pelos elementos de rugosidade. Erros maiores podem ainda ocorrer, quando os termos não contabilizados na relação do balanço de energia atingem magnitudes elevadas, ou sempre que os termos incluídos não são obtidos com o rigor desejado.

Esta metodologia tem sido particularmente usada na medição de fluxos de calor sensível, vapor de água e dióxido de carbono (Tanner, 1960; Denmead, 1969; Baldocchi et al., 1981; Fritschen e Simpson, 1989).

4.2.3.3 Técnica da Variância

As técnicas de variância proporcionam medidas indirectas de fluxos verticais, mas requerem instrumentos de resposta rápida, do tipo dos usados no método da correlação turbulenta. Não obstante, a determinação dos fluxos, pelos métodos da variância, envolve processos matemáticos bastante mais simples do que os inerentes ao método da correlação turbulenta. A principal desvantagem reside no facto de não permitirem determinar o sinal do fluxo. A descrição que se segue baseia-se, em grande extensão, no trabalho apresentado em Wesely (1988).

A técnica da variância é usualmente apresentada sob várias formas. A mais comum é a que envolve a razão de desvios padrão, onde o fluxo de um constituinte, C , é determinado por:

$$|F_c| = |F_s| \frac{\sigma_c}{\sigma_s} \quad (\text{Eq. 4-24})$$

Na expressão anterior, σ_c e F_c são, respectivamente, o desvio padrão e o fluxo vertical da quantidade escalar C , enquanto σ_s e F_s correspondem aos mesmos parâmetros, mas são referentes à variável escalar S . Esta técnica assume que as flutuações das duas quantidades envolvidas exibem um comportamento similar.

Esta metodologia pode ser particularmente útil em situações em que as relações de similaridade de Monin-Obukhov são difíceis de aplicar, como é o caso de terrenos florestados. No entanto, a necessidade de requerer estimativas paralelas do fluxo de um escalar, S , pode limitar, à partida, a sua aplicação rotineira. Além disso, como esta técnica não permite identificar o sentido do fluxo, a sua aplicação restringe-se a espécies químicas que sejam transferidas unidireccionalmente, i.e., depositadas ou emitidas, mas nunca sujeitas alternativamente a fluxos bidireccionais.

Uma segunda variante desta aproximação assenta no facto de, em escoamentos turbulentos bem desenvolvidos, as variâncias da velocidade horizontal e vertical do vento, da temperatura e concentração estarem relacionadas com os seus respectivos fluxos de um modo característico. Esta relação é traduzida pela seguinte expressão:

$$F_c = r_{wc} \sigma_w \sigma_c \quad (\text{Eq. 4-25})$$

onde r_{wc} é o coeficiente de correlação entre a componente vertical da velocidade do vento, w , e a concentração da espécie química, C . Os parâmetros σ_w e σ_c são os desvios padrão de cada uma das variáveis correlacionadas.

Esta variante apresenta uma desvantagem relativamente à anterior porque r_{wc} é uma função da estabilidade atmosférica, geralmente do parâmetro z/L , mas por outro lado é atractiva porque não necessita da medição directa de fluxos.

Existe ainda uma terceira formulação, a qual relaciona o fluxo de uma espécie química com o seu desvio padrão normalizado:

$$|F_s| = \sigma_s u_s / f(z/L) \quad (\text{Eq. 4-26})$$

onde $f(z/L)$ é uma função empírica do parâmetro de estabilidade. O empirismo desta função incrementa o grau de incerteza desta aproximação.

4.2.3.4 Acumulação Turbulenta (*Eddy Accumulation*) e suas Variantes

A ideia básica de determinação de fluxos superficiais com a técnica da acumulação turbulenta ou amostragem condicional tem sido descrita por vários investigadores (Hicks e McMillen, 1984; Speer et al., 1985). O princípio desta técnica consiste na amostragem do ar atmosférico para dois reservatórios consoante o sinal da velocidade vertical do vento; se $w < 0$, uma quantidade de ar proporcional a $|w|$ é conduzida para um reservatório (-); se $w > 0$, o ar é amostrado a uma taxa proporcional a $|w|$, mas é direccionado para o reservatório (+). O fluxo vertical é depois obtido pela diferença de concentração acumulada nos dois reservatórios, ao longo do período de amostragem.

Este método é particularmente atractivo para a medição de fluxos de hidrocarbonetos não-metano e compostos reduzidos de enxofre, os quais estão ainda dependentes de métodos de análise mais lentos, tais como a cromatografia gasosa. Todavia, devido a dificuldades de ordem prática relacionadas com a amostragem do ar a uma taxa proporcional a $|w|$, a sua implementação não foi muito bem sucedida. Os principais problemas associados a esta técnica são discutidos em Businger (1986).

Mais recentemente, alguns autores desenvolveram algumas variantes assentes no mesmo princípio do método da acumulação turbulenta, cujos resultados são bastante mais encorajadores. O método designado por *relaxed eddy accumulation* desenvolvido por Businger e Oncley (1990) é uma dessas variantes, que se distingue da versão clássica, pelo facto da amostragem ser efectuada a

uma taxa constante e não de forma proporcional à velocidade vertical do vento. Neste caso, a relação entre a concentração contida nas correntes de ar descendentes e ascendentes e o fluxo é dado por:

$$F = b \sigma_w (\overline{c^+} - \overline{c^-}) \quad (\text{Eq. 4-27})$$

sendo $(\overline{c^+} - \overline{c^-})$ a diferença de concentração entre os dois reservatórios e b um parâmetro que apresenta uma dependência fraca relativamente à estabilidade atmosférica e, portanto, é geralmente aproximado a uma constante de $0.6 \pm 10\%$. No sentido de aumentar o valor da diferença $(\overline{c^+} - \overline{c^-})$, a amostragem é apenas efectuada quando w é superior a um determinado valor w_0 , geralmente compreendido entre 0 e σ_w . A amostragem condicional tem sido aplicada com algum sucesso na determinação de fluxos de CO_2 , vapor de água e isopreno.

4.2.4 Aplicação da Teoria Micrometeorológica a Espécies Químicas Reactivas

O transporte turbulento de espécies químicas reactivas, na camada superficial, foi tradicionalmente descrito pela teoria K apresentada na secção 4.2.3.2, assumido-se, portanto, que as reacções químicas tinham um efeito insignificante no perfil de concentração e do fluxo, bem como nos coeficientes de difusividade turbulenta dessas mesmas espécies.

As formulações usadas actualmente na determinação de fluxos verticais de espécies gasosas, que participam em reacções químicas com escalas temporais similares às do transporte turbulento, tendem a considerar o efeito das reacções químicas no perfil de concentração e na divergência do fluxo. Em termos genéricos, o cálculo dos fluxos superficiais de espécies reactivas passa pela resolução de um sistema de equações diferenciais definidas da seguinte forma:

$$\frac{\partial \overline{w'c'_i}}{\partial z} = \overline{Q_i} \quad (\text{Eq. 4.28})$$

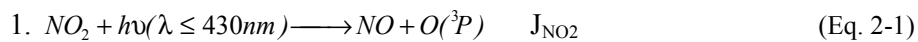
$$\overline{w'c'_i} = K_i \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial z}$$

No sistema de equações 4-28 $\overline{Q_i}$ é o termo de produção/destruição química da equação 4-2 e K_i o coeficiente de difusividade turbulenta da espécie i , o qual tem sido determinado de diferentes maneiras, umas mais simples do que outras. A forma mais simples envolve a parametrização de K_i com base na teoria de similaridade de *Monin-Obukhov*, ou seja, $K_i = k u_* z / \Phi_H$ (Kramm, 1989;

Kramm et al., 1991; Duyzer, 1995; Padro et al., 1998). As estimativas mais complexas recorrem a processos diferentes de parametrização do transporte turbulento, envolvendo geralmente fechos de 2ª ordem (Gao et al., 1993, 1994; Vilà-Guerau de Arellano e Duykerke, 1995; Galmarini, 1997; McDonald-Buller et al., 1999). Neste último caso, as equações de conservação dos fluxos das espécies químicas são resolvidas tendo em consideração, não apenas os termos de produção e de dissipação resultantes dos processos dinâmicos, mas também os termos de produção e depleção do fluxo resultante das transformações químicas. Os modelos assentes nesta aproximação são mais completos na avaliação da influência das reacções químicas sobre os fluxos turbulentos verticais, todavia, estão dependentes de meios computacionais mais sofisticados e envolvem um consumo de tempo considerável.

A investigação relativa a este tema tem incidido principalmente sobre os óxidos de azoto, pelo facto de serem, entre os vários compostos atmosféricos, aqueles que participam numa série de mecanismos reactivos rápidos. Todavia, devido ao elevado número de reacções envolvidas na química rápida do NO_x, a maior parte dos estudos experimentais restringe-se fundamentalmente ao estudo da influência do esquema reactivo respeitante ao estado fotoestacionário, definido pela tríade NO-NO₂-O₃ (Fitzjarrald e Lenschow 1983; Kramm, 1989; Vilà-Guerau de Arellano e Duykerke, 1992, Vilà-Guerau de Arellano et al., 1993; Duyzer, 1995; Padro et al., 1998). Apesar do ciclo fotoestacionário ser perturbado por outras reacções químicas rápidas, a avaliação do efeito das reacções químicas do ciclo de Leighton sobre os fluxos de ozono e dos óxidos de azoto, é particularmente interessante porque as medições experimentais de fluxos de superfície raramente envolvem outras espécies químicas intervenientes na química do NO_x.

Como vimos no capítulo 2, o estado fotoestacionário, definido pela tríade NO-NO₂-O₃, é traduzido pelas seguintes reacções:



Dado que das três reacções a segunda é bastante mais rápida do que as outras duas, o termo de produção/destruição química de cada uma das espécies envolvidas, é definido por:

$$Q_{\text{NO}} = j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] - k_3([\text{NO}][\text{O}_3] + \overline{\text{O}_3\text{NO}'}) = Q_{\text{O}_3} = -Q_{\text{NO}_2} \quad (\text{Eq. 4-29})$$

onde $\overline{O_3'NO'}$ é o termo de covariância, o qual pode ser desprezado sempre que as flutuações das concentrações dos constituintes forem bastante inferiores aos seus valores médios (Fitzjarrald e Lenschow, 1983).

Assim, aplicando o sistema de equações 4-28 a este esquema reactivo, a magnitude da influência das reacções nos processos de transferência de O_3 , NO e NO_2 é avaliada a partir da resolução de seis equações diferenciais, não lineares, sumariadas no quadro 4.2. A resolução numérica destas 6 equações diferenciais envolve metodologias complexas, uma vez que se trata de um problema de valores fronteira. No anexo B são apresentados alguns detalhes relacionados com a resolução numérica deste sistema de equações diferenciais.

Quadro 4.2

Sistema de equações diferenciais que definem o processo dinâmico de transferência de O_3 , NO e NO_2 , admitindo que participam apenas no ciclo de Leighton

Sistema de equações diferenciais

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{NO_2} = k_2 O_3 NO - J_1 NO_2$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{NO} = J_1 NO_2 - k_2 O_3 NO$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{O_3} = J_1 NO_2 - k_2 O_3 NO$$

$$F_{C,i} = \frac{ku_* z}{\Phi_{C,i}} \frac{\partial C_i}{\partial z}, \quad i = NO, NO_2, O_3$$

Para ultrapassar as dificuldades inerentes às metodologias anteriores, Duyzer derivou e testou um procedimento de correcção a aplicar directamente ao fluxo vertical estimado pela teoria clássica do gradiente (Duyzer, 1995). Este método é simples, é rapidamente implementado, mas considera que no nível mais elevado de medição, as três espécies estão em equilíbrio fotoestacionário e que a variação do fluxo com a altura é descrita por uma função logarítmica. Segundo o autor, esta correcção deve ser aplicada apenas em situações que envolvam medições

abaixo dos 4 metros de altura e a magnitude dos fluxos seja da mesma ordem da dos valores que serviram para testar este procedimento de correcção, traduzido matematicamente por:

$$F_0 \langle C_i \rangle = F_{i,z_1} + \int_{z_1}^z \left(\frac{\partial F_i}{\partial z} \right) dz = F_i^* + a_{C_i} z_1 \left(1 + \ln \frac{z_2}{z_1} \right) \quad (\text{Eq. 4-30})$$

$$a_{NO_2} = - \frac{\Phi_H \left(\frac{z}{L} \right)}{ku_*} \left\{ k_3 [NO F_{O_3}^* + O_3 F_{NO}^*] - j_{NO_2} F_{NO_2}^* \right\}$$

$$= - a_{NO} = - a_{O_3}$$

sendo F_0 o fluxo de superfície e F_i^* o fluxo vertical obtido sem ter em consideração o efeito das reacções químicas, ou seja, pela teoria clássica do gradiente.

As metodologias disponíveis constituem uma importante ferramenta, quer no cálculo de estimativas de fluxos de superfície, quer na interpretação das medições do gradiente de concentração. Os resultados de estudos experimentais (Duyzer *et al.*, 1983; Delany *et al.*, 1986) e resultantes da aplicação de modelos (Fitzjarrald e Lenschow, 1983; Kramm, 1989; Vilà-Guerau de Arellano e Duynkerke, 1992; Gao e Wesely, 1994) têm demonstrado que as reacções químicas afectam consideravelmente os perfis verticais de NO e NO₂, mas apresentam uma influência relativamente pequena em relação ao O₃.

4.2.5 Resolução Espacial das Medições Micrometeorológicas

Os fluxos de superfície estimados a partir de medições micrometeorológicas são influenciados pelos elementos da superfície presentes numa dada área superficial, a montante da localização do sistema de medição. Deste modo, a escala espacial dos fluxos obtidos num dado ponto da camada superficial não se limita à área situada abaixo do ponto de medição (Schmid e Oke, 1990; Schuepp *et al.*, 1990; Horst e Weil, 1992; Horst, 1999).

A determinação da área que influencia a medição de um escalar ou do fluxo de um escalar, num determinado ponto acima da superfície, pode ser estimada pela *função fluxo footprint* ou simplesmente função *footprint*. Em termos muito genéricos a função *footprint*, f , relaciona a concentração ou o fluxo turbulento vertical de um escalar medido à altura z_m , $F_m(x, y, z = z_m)$, com a distribuição espacial do fluxo de superfície, F_0 :

$$F_m(x, y, z = z_m) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^x F_0(x', y', z' = 0) f(x - x', y - y', z_m) dx' dy' \quad (\text{Eq. 4-31})$$

Isto significa que, enquanto o fluxo medido representa o integral das contribuições individuais dos elementos da superfície, que se estende para montante do ponto de medição, o *footprint* é o peso relativo dado a cada um desses elementos, relativamente à sua propensão para emitir ou remover material da atmosfera.

Para melhor compreendermos esta noção de *footprint* apresenta-se uma ilustração gráfica desta função na figura 4.4. A representação em plano mostra as isolinhas da *função footprint*, as quais delimitam a área que contém as fontes e os sumidouros efectivos que contribuem, com um peso relativo de $x\%$, para a transferência turbulenta registada num dado ponto da camada superficial. A representação em perfil ilustra a contribuição relativa da superfície, em função da distância a montante do ponto de medição. Analisando a figura 4.4, reparamos que os elementos da superfície, situados directamente abaixo do sensor ou na região imediatamente a montante do sensor, não afectam o fluxo vertical medido num dado ponto da camada superficial. A partir de uma distância x , relativamente próxima do ponto de medição, o *footprint* apresenta um crescimento abrupto, e após atingir o seu máximo, decresce lentamente à medida que nos afastamos do ponto de medição.

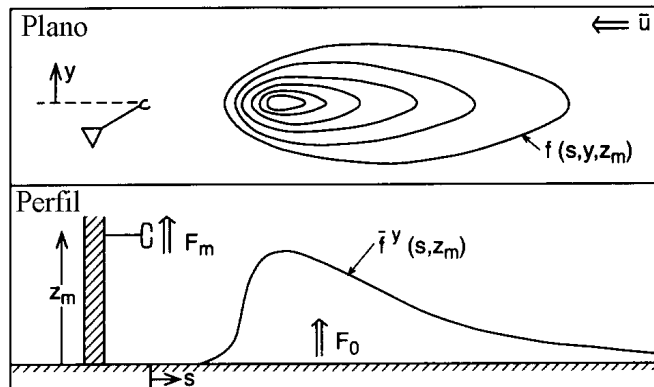


Figura 4.4. Esboço do plano e perfil da *função footprint* (Horst e Weil, 1994).

Na última década, a relação existente entre a distribuição espacial das fontes e sumidouros de superfície e a quantidade medida (escalar ou fluxo de um escalar), num dado ponto da camada superficial da atmosfera, tem sido avaliada de diferentes formas, desde a utilização de modelos

analíticos simples de dispersão (Schuepp *et al.*, 1990) a modelos analíticos mais sofisticados e modelos Lagrangianos de dispersão estocástica (Horst e Weil, 1992). De um modo geral, os modelos desenvolvidos por estes autores relacionam o *footprint* com a altura de medição, a estratificação térmica da camada limite e os elementos de rugosidade da superfície. Simulações numéricas efectuadas por Leclerc e Thurtell (1990) mostraram que o *footprint* de uma observação a 3 metros de altura numa superfície de vegetação rasteira está centrado a várias dezenas de metros, enquanto numa observação a 50 metros de altura, o máximo da função *footprint* desloca-se para distâncias muito superiores. Relativamente à influência da estabilidade atmosférica constata-se que, em condições estáveis o *footprint* estende-se a áreas muito mais afastadas do ponto de medição.

Como já referimos anteriormente, o *footprint* referente à medição de um escalar difere do *footprint* relativo à medição do fluxo do mesmo escalar. Segundo Schmid (1994) a área de influência na medição de um escalar é cerca de uma ordem de magnitude superior à área de influência na medição do fluxo do respectivo escalar. Este facto implica que a resolução espacial dos fluxos turbulentos depende do método usado, uma vez que uns medem directamente o fluxo de um escalar e outros derivam-no a partir da medição da concentração do respectivo escalar. Adicionalmente, este aspecto levanta também alguns problemas quanto à aplicação dos métodos que se baseiam na medição do perfil em altura, dado que a medição efectuada num nível mais elevado apresenta uma resolução espacial superior à subjacente a uma medição realizada num nível mais baixo. Schmid (1997) ilustra as diferentes resoluções espaciais que estão associadas ao método da correlação turbulenta, ao método aerodinâmico e ao da razão de Bowen, para vários cenários. Num estudo mais recente, Horst (1999) demonstrou que os fluxos estimados pela técnica do gradiente apresentam uma resolução espacial similar à associada aos fluxos obtidos pelo método da covariância, quando a medição directa do fluxo é efectuada a uma altura correspondente à média aritmética das alturas máxima e mínima do perfil de concentração, numa atmosfera estável, ou à média geométrica, numa atmosfera instável.

Ainda que o conhecimento da resolução espacial das medições seja necessário para definir as condições óptimas de realização de uma experiência de campo, bem como, para a interpretação da informação recolhida, é importante termos presente que os modelos que estimam o *footprint* se baseiam em pressupostos idênticos ao usados na secção 4.2. Além disso, estes modelos incorporam uma série de equações matemáticas empíricas, as quais podem introduzir incertezas significativas nos resultados obtidos.

4.3 Medições de Fluxos Verticais ao nível Regional

As medições micrometeorológicas de variáveis turbulentas ou de quantidades médias em estruturas verticais fixas (torres, mastros), de alguns metros de altura, têm-se limitado a terrenos homogêneos, cujas dimensões raramente ultrapassam os 100 ha. Esta limitação tem acolhido especial interesse nos últimos tempos, não apenas porque a superfície terrestre exhibe uma natureza física complexa e heterogênea, mas fundamentalmente pelo facto de os modelos atmosféricos apresentarem uma resolução espacial bastante inferior. Como tal, é importante que sejamos capazes de efectuar medições para escalas espaciais similares às contempladas pelos diferentes modelos. Como a extrapolação dos resultados obtidos em plataformas fixas não está isenta de erros, só com o desenvolvimento de metodologias adequadas, é possível avaliar, com maior rigor, o grau de incerteza associado às estimativas proporcionadas pelos modeladores de fenómenos atmosféricos.

Actualmente, existem algumas aproximações que permitem a medição de fluxos de superfície, para escalas espaciais maiores do que as respeitantes às medições em plataformas fixas. Não obstante, o uso de plataformas móveis (aviões) apresenta-se como o único meio capaz de proporcionar, quer medições de fluxos locais, quer de fluxos representativos de escalas espaciais similares às dimensões das malhas dos diferentes modelos atmosféricos. Estes aparelhos podem sondar toda a profundidade da CLA (excepto os primeiros metros) e permitem a obtenção de medições estatisticamente significativas e de forma mais rápida (cerca de uma ordem de magnitude) que as proporcionadas pelas medições em plataformas fixas. Além disso, os aviões possibilitam também a realização de medições de perfis verticais e horizontais de várias propriedades da CLA.

O método mais usual de determinação de fluxos superficiais, a partir de aviões, consiste na medição rigorosa do termo de covariância, $\overline{w's'}$, ao longo de um determinado percurso (ou período de tempo) (Affre *et al.*, 1999). Apesar destas medições micrometeorológicas em plataforma móvel assentarem nos mesmos pressupostos já explanados para as medições de fluxos turbulentos, em pontos fixos, as primeiras introduzem dificuldades acrescidas em resultado de algumas nuances que lhes são peculiares. A principal razão prende-se com a mobilidade do avião, a qual implica que o aparelho seja equipado com sistemas de registo rápido e rigoroso das suas coordenadas espaciais, de modo a obter com exactidão a velocidade vertical do vento. Outro problema que se levanta com estes sistemas deriva da necessidade de, por razões de segurança, os voos terem de ser efectuados muitas vezes acima do topo da camada superficial. Deste modo, os fluxos superficiais não são medidos directamente e, por conseguinte, é necessário efectuar voos a várias alturas, de modo que o perfil do fluxo possa ser extrapolado linearmente para a superfície (Lenschow, 1995). Nesta situação é importante complementar os resultados obtidos com medições levadas a cabo em

plataformas fixas. Wesely et al. (1989a) e Lenschow (1995) analisam, de forma bastante mais detalhada, algumas questões teóricas e técnicas subjacentes a esta metodologia de quantificação de fluxos de transferência vertical.

As medições efectuadas em aviões podem ainda contribuir indirectamente para a medição de fluxos de superfície, ao serem usados na determinação experimental de praticamente todos os termos (excepto o termo de reacção química) da equação que traduz o balanço da concentração média de uma determinada substância atmosférica (Lenschow, 1995). Em determinadas condições ambientais, como por exemplo, em superfícies homogéneas e camadas limites convectivas diurnas com o topo bem delimitado, os estudos de balanço são excelentes alternativas na estimativa de fluxos de superfície à escala regional. Todavia, a sua exequibilidade é limitada, devido à falta de meios técnicos e financeiros.

4.4 Medições na Superfície (Métodos de Caixa)

As metodologias designadas vulgarmente por *métodos de caixa* determinam os fluxos, na interface atmosfera/superfície, a partir do registo temporal da concentração de um constituinte gasoso num volume de ar adjacente à superfície, envolvido fisicamente por um invólucro (caixa ou cuvete) (Mosier, 1989; Livingston e Hutchinson, 1995; Cerqueira, 1999). Este invólucro pode ter dimensões várias e é geralmente construído em material inerte, de modo a não reagir com o gás em estudo.

Estes métodos são geralmente operados em estado estacionário (sistema dinâmico ou aberto) ou em estado não-estacionário (sistema estático ou fechado). Nos sistemas estacionários, faz-se passar um fluxo de ar, de composição conhecida, através do sistema em circuito aberto. Esta corrente de ar deve ser optimizada, quer em termos de caudal, quer em termos de concentração, de modo a que as novas condições introduzidas pela presença e operação do sistema não apresentem desvios significativos relativamente às condições prevalecentes no ambiente natural circundante. Após um período inicial de ajustamento, gera-se um gradiente vertical constante, o qual diminui ou aumenta em altura, em função da ocorrência de emissão ou de deposição do constituinte, respectivamente. Deste modo, o fluxo na interface superfície/ar é relacionado com a diferença de concentração da espécie química na corrente de ar à entrada e à saída, $(C_e - C_s)$, com o caudal de arraste, Q , e com a área de superfície envolvida pela caixa, A :

$$F = \frac{Q}{A}(C_e - C_s) \quad (\text{Eq. 4-32})$$

As operações dinâmicas estão geralmente associados a medições de fluxos superficiais de compostos altamente reactivos ou de espécies gasosas que são apenas detectadas através de aparelhos, cuja operação depende de uma alimentação contínua de ar.

Ao contrário do modo dinâmico, a operação estática não implica entrada nem saída de ar e, por conseguinte, o gradiente de concentração diminui progressivamente em resposta ao aumento (ou diminuição) dos níveis do constituinte gasoso no interior da caixa. A determinação do fluxo de superfície do constituinte com um sistema a operar no modo estático encerra maiores dificuldades que no modo de operação dinâmico. Neste caso, a variação temporal da concentração do constituinte no interior da caixa é registada, determinando-se *a posteriori* o fluxo de superfície do constituinte, através do cálculo do fluxo para o momento $t = 0$, ou em casos especiais, para um momento $t = t_1$. Os tempos de amostragem associados a este modo de operação são bastante mais curtos que os subjacentes aos sistemas dinâmicos, permitindo também a quantificação de taxas de transferência consideravelmente inferiores. Por outro lado, os sistemas a operar em modo estático interferem, em maior extensão, com os gradientes verticais de concentração e, portanto, as taxas de transferência incorporam erros superiores. De um modo geral, a implementação correcta destes métodos resulta da ponderação dos vários factores que eventualmente exercem alguma influência no campo de velocidades do escoamento, temperatura e concentração do constituinte, ao nível da interface ar/solo. Alguns dos aspectos mais importantes, comuns a ambos os modos de operação, relacionam-se com as dimensões do sistema e o tempo de amostragem.

Relativamente aos métodos micrometeorológicos, as principais vantagens dos métodos de caixa residem no seu baixo custo e na facilidade de implementação. Além disso, são de entre todos os métodos existentes aqueles que permitem avaliar a contribuição dos processos de superfície na determinação do padrão de deposição ou emissão de gases. Finalmente, as restrições referentes à natureza física da superfície não se colocam em relação a estes métodos. As principais limitações decorrem da perturbação induzida por estes sistemas nos fluxos característicos de uma superfície e da sua baixa representatividade espacial (1-10 m²). Importa ainda salientar que as correcções devido às reacções químicas também devem ser aplicadas nestes métodos sempre que $\tau_c \geq \tau_t$.

Além destas metodologias, existem outras variantes com aplicações práticas de grande interesse, como por exemplo as caixas de topo aberto usadas em medições de fluxos de ozono (Pleijel et al., 1994).

4.5 Aplicações das Diferentes Metodologias

Vimos ao longo deste capítulo que as metodologias de campo disponíveis para a medição de fluxos de superfície têm consistido basicamente na aplicação de métodos de caixa e métodos micrometeorológicos, envolvendo medições em plataformas fixas ou em plataformas móveis. Com os primeiros o fluxo é determinado a partir da taxa de variação da concentração no interior de uma caixa colocada sobre a superfície, enquanto com os segundos o fluxo é medido num dado ponto (ou ao longo de um percurso) da camada limite da atmosfera.

Constatámos também que o espectro de aplicação das técnicas de medição de fluxos de deposição/emissão seca é determinado por um conjunto de vantagens e desvantagens que cada uma delas apresenta. Os métodos de caixa são inerentemente limitados por alterarem as condições locais e por apresentarem uma pequena representatividade espacial (geralmente $< 1\text{m}^2$), sendo necessárias várias réplicas, distribuídas pela área de estudo para obter um valor representativo. Além disso, problemas logísticos dificultam a implementação prolongada destas técnicas, de forma contínua. O desenvolvimento de métodos micrometeorológicos permitiu ultrapassar os problemas referidos anteriormente, mas a implementação correcta destas técnicas demanda um conjunto de requisitos que, na prática, impossibilitam a sua utilização na medição de fluxos de qualquer constituinte ou poluente atmosférico, bem como na sua generalização para qualquer tipo de superfície. Pois, estas técnicas têm sido particularmente úteis na determinação dos padrões temporais dos fluxos de deposição de espécies conservativas, em terrenos horizontalmente homogéneos e extensos.

Assim sendo, embora os segundos apresentem vantagens sobre os primeiros, existem situações em que a escolha deve recair obrigatoriamente sobre os métodos de caixa. Em situações em que ambas as aproximações possam ser aplicadas, dever-se-á escolher a que proporcionar resultados mais rigorosos e adequados ao objectivo científico da experiência. Se a informação disponível não permitir uma resposta inequívoca à questão anterior, a hipótese de conjugação de medições paralelas, envolvendo diferentes técnicas, deve ser equacionada. Todavia, na prática, quer por falta de recursos financeiros, quer por falta de recursos técnicos e, outras vezes, porque as estâncias de decisão e a sociedade em geral impõem tempos insuficientes para desenvolver um trabalho com princípio meio e fim, as estratégias experimentais nem sempre visam a selecção de metodologias que garantam o máximo rigor científico da investigação em causa.

As inúmeras medições de fluxos de deposição, abrangendo um leque alargado de diferentes poluentes e um amplo espectro de condições ambientais, umas mais ideais do que outras, têm incrementado consideravelmente o nosso conhecimento neste domínio, mas o facto é que ainda não temos respostas inequívocas para os vários problemas que vão surgindo. Mais, o que se constata é

que independentemente dos progressos que têm ocorrido nas mais variadas vertentes desta área de conhecimento, os problemas que outrora se colocavam continuam a existir, dado que qualquer tentativa que visa solucionar um problema, introduz eventualmente um outro problema.

Um exemplo paradigmático, ilustrativo deste facto, é o que concerne à medição de fluxos de NO_x , mais concretamente de NO_2 , na medida em que a implementação de medições à escala da canópis de fluxos de deposição/emissão destas espécies reactivas de azoto, quer pelo método da correlação turbulenta, quer pelo método do gradiente de concentração, tem gerado alguma controvérsia ao nível da qualidade dos resultados obtidos, os quais na maior parte dos casos contrariam os padrões característicos de transferência obtidos pelos métodos tradicionalmente usados (metodologias de caixa). Muitos autores apontam para a inabilidade dos métodos micrometeorológicos na determinação de fluxos de deposição seca destas espécies, devido à influência das reacções químicas nas medições micrometeorológicas. Relativamente ao ozono e ao dióxido de enxofre, a fiabilidade das técnicas micrometeorológicas não é uma questão tão problemática e, em boa verdade, a contribuição destas técnicas tem sido notória para a compreensão dos padrões temporais e espaciais de deposição seca destes poluentes.

Podemos verificar a crescente ênfase dada à aplicação de diferentes metodologias na medição de fluxos de deposição/emissão seca de ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto, através da análise do quadro 4.3. Ainda que os estudos apresentados representem uma pequena amostra do vasto universo de experiências realizadas até ao momento, espelha, em parte, a importância de cada metodologia na medição de fluxos de superfície destes poluentes.

No entanto, em qualquer dos casos, a melhor estratégia de medição de fluxos, na interface atmosfera/superfície, passa pela utilização de mais do que um método para cada espécie química, de modo a proporcionar avaliações independentes e permitir uma análise dos erros inerentes a cada uma das metodologias. Actualmente, tem-se registado uma implementação crescente desta estratégia, cujos resultados são bastante encorajadores.

Quadro 4.3

Estudos que ilustram a aplicação das várias metodologias na medição de fluxos de transferência seca dos poluentes gasosos avaliados nesta investigação

Metodologias	Poluentes	Referências
Métodos de caixa		
	O ₃	Galbally e Roy (1980); Pleijel et al. (1994) ; Granat e Richter (1995)
	SO ₂	Hill (1971); Garland (1977); Garland e Branson (1977); Milne et al. (1979); Hallgren et al. (1982); Granat e Johansson (1983); Granat e Richter (1995)
	NO _x	Hill (1971); Judeikis e Wren (1978); Bennet e Hill (1973); Gravenhorst e Bottger (1983)
Micrometeorológicos		
Gradiente de Concentração	O ₃	Galbally (1971); Platt (1978); Leunning et al. (1979); Duyzer et al. (1983); Colbeck e Harrison (1985); Fontan et al. (1992); Sanchez et al. (1997)
	SO ₂	Garland (1977); Shepherd (1974); Fowler (1978); Nicholson e Davies (1988); Erisman et al. (1994b); Erisman et al. (1997); Plantaz (1998)
	NO _x	Delany e Davies (1983); Duyzer et al. (1983); Enders et al. (1989); Erisman et al. (1997); Galmarini et al. (1997); Taylor et al. (1999)
Correlação Turbulenta	O ₃	Massman (1993); Delany et al. (1986); Pul e Jacobs (1994); Coe et al. (1995); Padro (1996); Cieslik e Labatut (1997)
	SO ₂	Neuman e den Hartog (1985); Hicks et al. (1986); Fowler e Cape (1983); Matt et al. (1987); Padro (1994)
	NO _x	Wesely et al. (1982); Duyzer et al. (1983); Delany et al. (1986); Hicks et al. (1986) ;Coe et al. (1993); Walton et al. (1997a)
Medições Aircraft	O ₃	Massman et al. (1995); Affre et al. (1999)

5 Parametrização dos Processos de Deposição Seca de Poluentes Gasosos

5.1 Introdução

A descrição matemática do fenómeno de deposição seca de poluentes gasosos, principalmente de compostos com propriedades oxidantes e acidificantes, tem merecido uma atenção muito especial, pela sua importância na implementação de estratégias de controlo da qualidade do ar, assentes no conceito de carga e nível crítico, e, ainda, na avaliação de outros fenómenos, cujos efeitos estão directamente relacionados com a distribuição dos poluentes na atmosfera. Apesar do elevado número de programas experimentais que têm sido levados a cabo nas últimas décadas, as medições proporcionam apenas uma imagem limitada do fenómeno, quer no espaço, quer no tempo, e, portanto, a modelação deste processo natural de remoção de poluentes apresenta-se como o único meio capaz de proporcionar o estabelecimento de relações mais rigorosas entre as emissões e os efeitos das mesmas nos ecossistemas, na saúde pública e no meio ambiente em geral. Além disso, a modelação deste fenómeno permite, ainda, identificar as limitações do nosso conhecimento sobre os fenómenos em questão e pode ser usada no planeamento de experiências de campo.

Não obstante a importância que actualmente a descrição matemática da deposição seca apresenta como complemento das medições experimentais, toda a investigação que envolve a concepção, o desenvolvimento e a validação de modelos matemáticos, capazes de especificar as quantidades de massa que entram, saem e permanecem no reservatório atmosfera, tem o seu sustentáculo no conhecimento resultante de estudos experimentais de campo ou laboratório.

Nos últimos tempos, os esforços desenvolvidos, ao nível da quantificação experimental dos fluxos de deposição seca, têm aumentado a nossa compreensão e contribuído substancialmente para o desenvolvimento e a validação dos modelos. Contudo, apesar dos avanços, a nossa capacidade para descrever matematicamente este fenómeno de transferência de massa na interface atmosfera/superfície continua, ainda, muito limitada, face à natureza complexa dos factores ou

mecanismos controladores envolvidos. A descrição matemática do processo global de deposição seca deve envolver uma análise equilibrada dos mecanismos que se consideram mais relevantes para cada um dos poluentes, nos mais variados receptores, sob pena de qualquer descrição indevida de um aspecto particularmente importante poder introduzir erros significativos.

A análise mecanística deste fenómeno baseia-se actualmente numa técnica conceptual, análoga ao fluxo de electrões num circuito eléctrico, na qual se usam várias resistências para avaliar a influência isolada dos potenciais mecanismos envolvidos, quer no transporte do poluente da atmosfera para a superfície, quer na remoção deste ao nível da superfície. De um modo geral, esta aproximação introduzida em 1953 por Chamberlain e Chadwick (citado em Cieslik e Labatut, 1997) permite relacionar os fluxos de deposição com as concentrações atmosféricas, através de uma função que integra processos meteorológicos, químicos e biológicos, de uma forma lógica. O número de resistências e o modo como são descritas determinam a complexidade dos algoritmos.

As formulações mais complexas são eventualmente mais rigorosas na descrição do fenómeno, mas as mais simples são as preferíveis, dada a maior facilidade de implementação em programas de medição e dado exigirem menos recursos financeiros. No essencial, os algoritmos de deposição seca devem ser capazes de:

1. parametrizar os processos físicos, químicos e biológicos mais relevantes na determinação das taxas de deposição;
2. requerer apenas dados meteorológicos, físicos e químicos que possam ser obtidos de forma pronta e rotineira (temperatura, humidade relativa, radiação global, velocidade do vento, classe de uso do solo, tipo de solo e vegetação);
3. necessitar de recursos computacionais modestos;
4. serem suficientemente gerais para aplicar a uma larga variedade de poluentes, através da entrada adequada de dados.

O principal propósito deste capítulo reside, pois, na descrição da aproximação geral, designada por *analogia de resistências*, usada na simulação do fenómeno de deposição seca. A analogia de resistências é usada como ferramenta fundamental na exploração das dificuldades que se levantam com a interpretação das medições de fluxos de deposição seca, dado que permite identificar e avaliar os principais mecanismos envolvidos neste fenómeno.

5.2 Descrição Matemática da Deposição Seca – Analogia de Resistências

5.2.1 Aproximação Geral

Em aplicações de modelação numérica ou em estudos onde os fluxos verticais têm de ser estimados sem o uso directo de medições de campo, o fluxo de deposição seca de um poluente gasoso é definido universalmente pelo produto entre a concentração do poluente, C_i , a uma dada altura acima da superfície, e um parâmetro designado por velocidade de deposição seca, $V_{d,i}$:

$$F_i = -V_{d,i} \cdot C_i \quad (\text{Eq. 5-1})$$

O sinal menos (“-“) foi adoptado, por convenção, para indicar que o fluxo vertical do poluente é negativo, quando o transporte do poluente se dá da atmosfera para a superfície. Para a maior parte das espécies químicas de interesse, as concentrações são facilmente medidas com a tecnologia disponível. Ao invés, a velocidade de deposição seca é difícil de determinar, uma vez que se trata de um parâmetro que depende da espécie química e de uma grande infinidade de factores meteorológicos e de superfície, cujas relações causais ainda não estão totalmente esclarecidas. Deste modo, a estimativa correcta de fluxos de deposição seca, usando a aproximação traduzida pela eq. 5-1, implica necessariamente que $V_{d,i}$ traduza, de forma rigorosa, a variabilidade temporal e espacial dos vários mecanismos que intervêm na remoção de cada uma das espécies químicas depositantes.

A avaliação de cada um desses mecanismos é geralmente conseguida através de uma técnica conceptual que descreve a deposição seca de um poluente analogamente à lei de Ohm, ou seja, considera a existência de três resistências em série, à medida que o poluente se transfere da atmosfera para a superfície receptora: a resistência aerodinâmica, R_a , associada ao transporte turbulento na camada limite; a resistência da camada quasi-laminar, R_b , que depende fundamentalmente da difusividade molecular do constituinte e das características da superfície; e a resistência de superfície ou da canópia, R_c , relacionada com a interacção físico-química entre o poluente e a superfície receptora (Garland, 1977; Wesely e Hicks, 1977; Baldocchi et al., 1987; Hicks et al., 1987). Assim, de forma similar à descrição do fluxo de electrões num circuito eléctrico, o fluxo vertical de um determinado poluente pode ser definido por (ver figura 5.1)

$$F = \frac{C_3 - C_2}{R_a} = \frac{C_2 - C_1}{R_b} = \frac{C_1 - C_0}{R_c} = \frac{C_3 - C_0}{R_t} \quad (\text{Eq. 5-2})$$

Como na maior parte das aplicações destes modelos de resistências se considera que a superfície actua como um sumidouro efectivo ($C_0=0$), da comparação das equações 5-1 e 5-2 resulta que a velocidade de deposição seca, de um poluente i , é traduzida pelo inverso da resistência total R_t :

$$V_{d,i} = \frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_a + R_{b,i} + R_{c,i}} \quad (\text{Eq. 5-3})$$

Das três resistências da equação anterior, a resistência de superfície, R_c , é a mais difícil de descrever matematicamente, face ao número e à natureza complexa dos mecanismos que integra. Não surpreende, portanto, que a identificação e a compreensão dos mecanismos de superfície envolvidos na remoção dos poluentes atmosféricos constitua uma das áreas mais importantes do domínio de investigação do fenómeno de deposição seca.

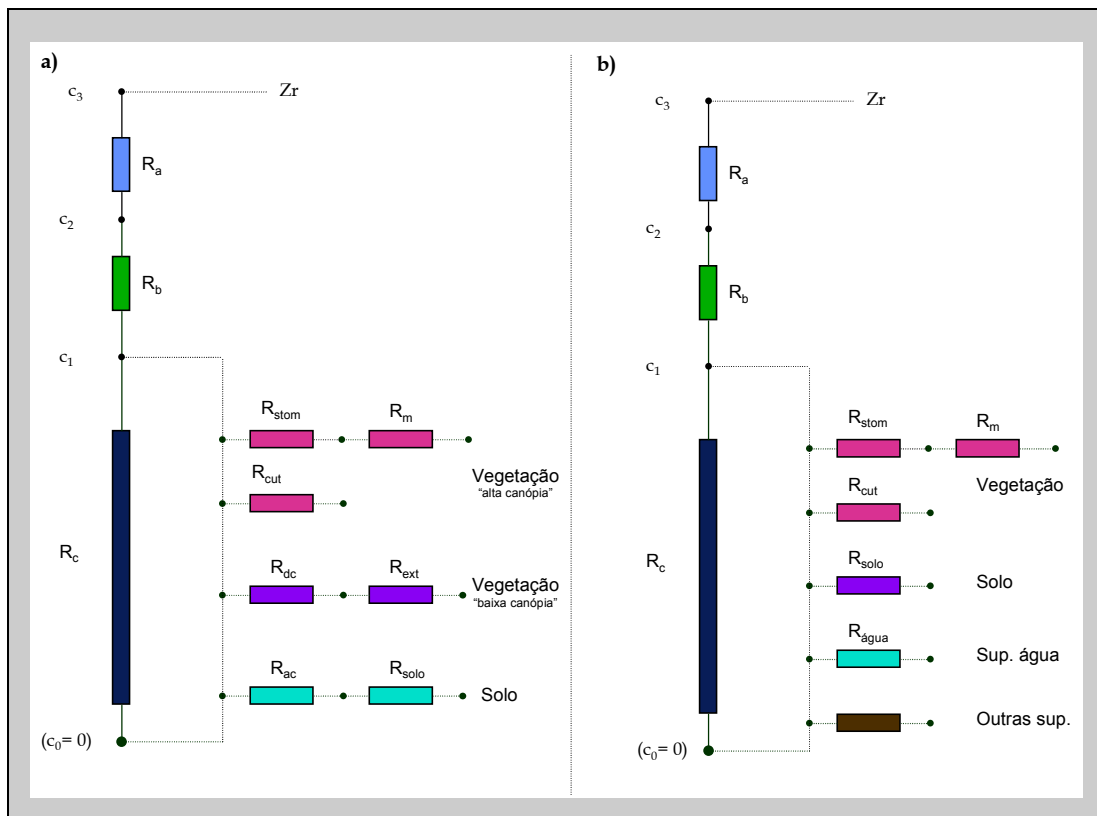


Figura 5.1. Ilustração do processo de deposição seca em termos de resistências (adaptado de (a) Wesely (1989) e (b) Hicks et al.(1987)). O diagrama apresenta ainda várias componentes da resistência de superfície, cuja integração em R_c se baseia também na lei de Ohm.

Os vários mecanismos, incluídos em R_c , são avaliados através de uma aplicação adicional da analogia de resistências eléctricas, isto é, a resistência global da superfície R_c é uma combinação complexa de várias resistências que actuam, quer em série, quer em paralelo, cada uma representando um potencial sorvedouro do poluente, no sistema planta/solo/água (Hicks *et al.*, 1987; Coe *et al.*, 1995). Deste modo, R_c pode ser descrito de forma simplificada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1}{R_{stom} + R_m} + \frac{1}{R_{cut}} + \frac{1}{R_{solo}} + \frac{1}{R_{água}} + \dots \quad (\text{Eq. 5-4})$$

onde R_{stom} , R_m e R_{cut} representam as diferentes vias de remoção do coberto vegetal (estomas, mesófilo e cutícula, respectivamente), R_{solo} caracteriza a remoção do poluente no solo e $R_{água}$ é usada para contabilizar a influência de superfícies aquáticas.

Nos modelos mais simples discutidos na literatura, cada uma destas resistências representa as propriedades globais (*bulk*) e, usualmente, não está relacionada com uma única variável. Esta descrição é universalmente denominada por aproximação *big-leaf*, na qual não se dá qualquer importância à estrutura detalhada da superfície (Hicks *et al.*, 1987; Wesely, 1989). Apesar destes modelos *big-leaf* serem os mais amplamente usados, existem situações em que se torna conveniente o uso de modelos mais complexos, como por exemplo os baseados na aproximação de dupla fonte (Baldochi *et al.*, 1987; Huntingford *et al.*, 1995) ou multi-camada (Baldochi, 1988; Gao *et al.*, 1993). Estes modelos são particularmente relevantes em alguns tipos de canópia, nomeadamente em florestas, dado que possibilitam uma avaliação dos mecanismos ao longo da estrutura da canópia, tendo em atenção a densidade foliar e o efeito de determinados parâmetros ambientais, como a radiação solar, nos processos fisiológicos. Comparativamente com a aproximação *big-leaf*, estes permitem eventualmente uma avaliação mais rigorosa dos mecanismos de deposição, mas a complexidade que lhes está associada dificulta a sua implementação, quer em modelos atmosféricos, quer em programas de medição. O estudo efectuado por Zhang *et al.* (1996), no qual se comparam valores experimentais de V_d de ozono com valores de V_d estimados por quatro modelos, sendo um deles de multi-camada, demonstra claramente que o aumento da complexidade do modelo nem sempre corresponde a uma melhor descrição do fenómeno.

Os valores de R_c podem ser estimados a partir de considerações teóricas baseadas, por exemplo, na solubilidade e no equilíbrio químico dos gases, em combinação com a simulação dos processos específicos da vegetação (acumulação, absorção, transferência através dos estomas), do solo, etc. (Erismann *et al.*, 1994a). No entanto, a maior parte dos valores de R_c apresentados na literatura resultam directamente da equação 5-3, usando para tal medições experimentais de fluxos de deposição seca e de concentrações atmosféricas, em conjugação com descrições matemáticas

adequadas de R_a e R_b . O estabelecimento de relações temporais entre esses valores de R_c , ditos experimentais, e as condições ambientais prevalentes permitem, depois, o desenvolvimento de parametrizações, bem como a validação de outras já existentes, obtidas de forma idêntica ou não.

Esta metodologia de desenvolvimento de parametrizações apresenta, no entanto, alguns pontos fracos: o primeiro reside na dificuldade em obter valores de R_c rigorosos, para todo o espectro de condições ambientais; o segundo resulta do facto de os valores de R_c , obtidos por este processo, exibirem geralmente uma dispersão significativa, em resultado da sensibilidade que este parâmetro residual apresenta em relação aos erros em V_d , R_a e R_b . Este segundo aspecto é particularmente relevante em condições ambientais, que dificultam a quantificação dos processos turbulentos, como em condições atmosféricas muito estáveis.

5.2.2 Principais Limitações

A descrição dos fluxos de deposição seca em termos de resistências tem uma aplicação quase generalizada e apresenta-se como a aproximação mais válida de estimativa de quantidades depositadas por via seca. Além disso, devido à sua capacidade de quantificar a importância dos processos de superfície relativamente aos processos atmosféricos, constitui uma ferramenta extremamente útil na interpretação das medições experimentais de fluxos e na generalização das mesmas. Todavia, apesar desta sua importância crucial no domínio do estudo da deposição seca, existem alguns aspectos menos positivos que devem ser ressaltados.

Uma primeira condição implícita no uso da aproximação da analogia de resistências, tal e qual foi descrita anteriormente, prende-se com o seu carácter unidireccional, ou seja, assume que a concentração do poluente nos vários elementos da superfície é nula ou bastante inferior à concentração do poluente num dado ponto acima desta. Assim, a aplicação desta aproximação unidireccional deve restringir-se a espécies unicamente depositantes, como são o caso do O_3 e do SO_2 . Em situações em que o padrão de transferência seca das espécies químicas é o resultado do balanço entre uma quantidade emitida e uma quantidade depositada, por unidade de tempo e unidade de área, é muito mais correcto do ponto de vista meteorológico, substituir na equação 5-1 o parâmetro velocidade de deposição seca pelo conceito de velocidade de transferência e C_i por $(C_i - C_0)$. Todavia, como C_0 é de difícil determinação torna-se mais prático descrever o fluxo observado pelos sensores, montados num dado ponto acima da superfície, da forma como se segue:

$$F_i = E_i - V_{d,i} \cdot C_i \quad (\text{Eq. 5-5})$$

Para a descrição matemática destes processos de transferência bidireccional apareceu o conceito de *ponto de compensação*. Este ponto define o valor de concentração, ao nível da superfície, para a qual as taxas de emissão igualam as taxas de deposição e, portanto, a transferência se anula. Assim, se a concentração atmosférica for superior à concentração do ponto de compensação o constituinte gasoso é depositado. Na situação oposta, a espécie gasosa é emitida pela superfície. Esta aproximação, envolvendo o conceito de ponto de compensação, tem sido usada com maior frequência na avaliação dos padrões de transferência da amónia, observados em alguns estudos experimentais (Sutton e Fowler, 1993; Sutton et al., 1994; Plantaz, 1998). Muito recentemente, este conceito foi incorporado pela primeira vez num modelo de deposição atmosférica, para estimar os fluxos de superfície de amónia (Smith et al., 2000). Relativamente ao NO_x, Duyzer et al. (1995) introduziram também o conceito de ponto de compensação numa parametrização, de modo a modelar a natureza bidireccional dos fluxos de NO₂ em algumas canópias, em resultado do mecanismo reactivo descrito anteriormente (Walton et al., 1997a).

Convém realçar, todavia, que embora o conceito de velocidade de deposição seca não deva ser generalizado, para substâncias que sejam emitidas pela superfície, ou para substâncias cuja deposição seja significativamente afectada pelas variações da concentração do poluente nos elementos da superfície, a aplicação da aproximação unidireccional, nestas condições, continua a fornecer informação importante sobre a eficiência da superfície em remover determinados poluentes. De facto, em termos práticos, o efeito do aumento da concentração do poluente ao nível da superfície traduz-se numa diminuição da deposição, representando portanto mais um factor de superfície que altera o padrão de deposição do constituinte. A única peculiaridade que o distingue dos demais factores é que este pode inverter o sentido do fluxo, conduzindo a valores negativos de R_c . A interpretação destes valores negativos de R_c é ambígua, uma vez que estes também podem estar associados a situações em que a velocidade de deposição observada é superior à velocidade de deposição máxima, V_{dmax} ($= 1/[R_a + R_b]$). Estes casos ocorrem fundamentalmente quando R_a e R_b são sobrestimadas, sobretudo em situações em que os poluentes gasosos são removidos eficientemente pela superfície ($R_c \cong 0$).

Uma segunda limitação da analogia de resistências prende-se com o facto de ser baseada na hipótese de fluxo constante, discutida no capítulo 4. Assim, na presença de qualquer factor de indução de divergência do fluxo (variação vertical do fluxo), tais como condições de não estacionaridade, heterogeneidades espaciais, gradientes horizontais dos poluentes de interesse e, ainda, a participação dos poluentes em reacções químicas rápidas, a analogia de resistências não é apropriada para estimar fluxos ou derivar velocidades de deposição seca a partir dos fluxos e das concentrações observadas. No âmbito deste estudo, as questões que acabamos de levantar são

particularmente relevantes na avaliação dos fluxos de superfície dos óxidos de azoto, pela reactividade destes compostos na atmosfera (Kramm *et al.*, 1996).

Deste modo, na modelação da deposição seca de NO_x (NO e NO₂), os processos de produção/emissão de NO pelos solos, as transformações químicas rápidas que ocorrem na atmosfera, a deposição de NO₂, e em alguns casos a emissão deste último devem ser avaliados em conjunto (Wesely e Hicks, 2000). Este é um ponto que representa um desafio interessante para os experimentalistas e modeladores que estão preocupados em desenvolver modelos com uma descrição adequada do processo de deposição seca destas espécies reactivas.

Os efeitos atrás descritos têm sido avaliados com recurso a metodologias de diferentes complexidades. Gao *et al.*(1993) usaram um modelo sofisticado, o qual parametriza o transporte turbulento de espécies reactivas pela teoria K (ver capítulo 4), incluindo 45 reacções para a descrição básica da fotoquímica e 29 referentes à química detalhada do isopreno e dos seus produtos de oxidação. As interacções com a superfície são parametrizadas por um modelo de resistências definidas para o nível foliar. Estes autores avaliam ainda a influência da transferência radiativa e as reacções fotoquímicas no interior da canópia, bem como o efeito das emissões de isopreno e de NO. Mais recentemente McDonald-Buller *et al.*(1999) formularam e avaliaram três modelos de deposição seca que incluem 22 reacções fotoquímicas, apresentando também algum grau de sofisticação.

Todavia, segundo Wesely e Hicks (2000), a metodologia mais simples e a que se apresenta mais apropriada para introduzir em modelos atmosféricos ou interpretar as observações experimentais é a implementada por Padro *et al.* (1998). Estes autores formularam um modelo operacional multi-camada com o objectivo de descrever o padrão de transferência seca do esquema reactivo definido pela tríade NO-NO₂-O₃. De um modo geral, o modelo simula o transporte turbulento das espécies que intervêm no ciclo fotoestacionário, usando a teoria K reactiva, e descreve as interacções com a superfície através de um modelo de resistências *big-leaf*. Com esta alternativa, a simulação da transferência seca destas espécies envolve um procedimento numérico iterativo, utilizado em Baldocchi (1988), bastando conhecer as concentrações das três espécies a uma dada altura acima da superfície e alguns dados de natureza empírica necessários para estimar os fluxos para o topo da camada quasi-laminar, usando a equação 5-5. No anexo B apresenta-se um esquema ilustrativo desta metodologia (Figura B.1).

5.3 Avaliação Quantitativa dos Diferentes Mecanismos de Deposição Seca

Vimos anteriormente que a analogia de resistências permite relacionar a magnitude e o padrão temporal dos fluxos de deposição seca com uma série de mecanismos atmosféricos e de superfície. Os primeiros são comuns a todos os constituintes e a influência que exercem na deposição de cada um deles não apresenta, à partida, diferenças muito significativas. Os segundos envolvem um conjunto alargado de interações físicas, químicas e biológicas, cuja influência é específica do constituinte gasoso. Por exemplo, para gases reactivos como o ácido nítrico, R_c é considerada nula e neste caso o cálculo da velocidade de deposição é obtido a partir do conhecimento de parâmetros atmosféricos. Para outros gases como o ozono, o dióxido de enxofre e os óxidos de azoto, a transferência é limitada pelas condições da superfície, nomeadamente pelo estado fisiológico do coberto vegetal e propriedades físico-químicas dos vários elementos da superfície. As trocas gasosas que ocorrem pelos estomas têm sido simuladas satisfatoriamente com base nos modelos de resistências, mas o conhecimento actual denota, ainda, muitas limitações no que concerne à parametrização da influência das propriedades físico-químicas ou de outros factores que interferem com a via de remoção não-estomática.

De um modo geral, a deposição do ozono é maioritariamente controlada pela absorção estomática. A deposição seca de dióxido de enxofre também é regulada pela actividade dos estomas e, em larga extensão, pelos mecanismos não-estomáticos associados à presença e composição de camadas aquosas depositadas nos vários elementos da superfície. A modelação da deposição seca do NO_2 tem sido frequentemente baseada na suposição de que a sua interacção com a superfície é idêntica à que se observa para o ozono. Todavia, esta suposição é raramente confirmada pelas observações, em parte porque o NO_2 produzido, ao nível da canópia, em resultado da reacção rápida entre o NO emitido e o ozono que se deposita, pode diminuir consideravelmente o fluxo de deposição deste poluente, causando por vezes um fluxo de emissão. Além disso, as plantas e os solos podem emitir NO_2 , se as concentrações atmosféricas forem baixas (Bakwin et al., 1992; Gao et al., 1996). Velocidades de deposição similares às do ozono são esperadas apenas em situações onde as concentrações de NO_2 são elevadas, as emissões de NO a partir do solo são mínimas e a vegetação apresenta uma canópia de folhas com estomas abertos (Wesely e Hicks, 2000). A deposição do óxido nítrico tem pouco significado, devido à sua fraca capacidade oxidante e baixa solubilidade em água. Os estudos de transferência seca do óxido nítrico têm dado especial ênfase aos fluxos de emissão desta espécie química (Williams et al., 1992a; Aneja et al., 1997), uma vez que estes se revelam muito mais importantes do que os fluxos de deposição, em praticamente todas as superfícies. Como vimos no capítulo 3, o NO é

predominantemente emitido pelos solos em função da temperatura, teor de água e concentrações atmosféricas de NO e NO₂ na atmosfera (Hicks *et al.*, 1989). Contudo, se bem que existam algumas parametrizações para estimar os fluxos de emissão do solo de NO, é difícil simular adequadamente a variabilidade temporal e espacial dos diferentes factores.

5.3.1 Resistências Associadas aos Mecanismos Atmosféricos

A resistência aerodinâmica, R_a , é o primeiro obstáculo que surge no percurso das substâncias que se transferem da atmosfera para a superfície. Esta resistência varia em função da intensidade de turbulência da atmosfera, sendo a sua magnitude geralmente descrita em função da velocidade do vento, da estabilidade atmosférica e das propriedades físicas da superfície (Erisman *et al.*, 1994a):

$$R_a(z) = \frac{1}{ku_*} \left[\ln\left(\frac{z-d}{z_0}\right) - \Psi_h\left(\frac{z-d}{L}\right) + \Psi_h\left(\frac{z_0}{L}\right) \right] \quad (\text{Eq. 5-6})$$

Esta descrição matemática de R_a deriva directamente da integração da relação fluxo vertical turbulento/ gradiente de concentração definida no capítulo 4 (Eq. 4.18), entre uma dada altura de referência, z , e um nível $\delta = z_0 + d$ situado próximo da superfície (z_0 é o comprimento de rugosidade e d é a altura de deslocamento do plano zero). Em vegetação rasteira, d é geralmente desprezado, mas em medições sobre vegetação densa e de altura considerável assume uma importância significativa (Wieringa, 1993).

A resistência da camada quasi-laminar, R_b , é a segunda componente da resistência atmosférica, a qual está associada à transferência de massa, através da camada de ar onde a difusão molecular predomina sobre o transporte turbulento. Esta resistência pode ser descrita de forma análoga à equação 5-6 (Monteith, 1973; Erisman, 1992):

$$R_b = \frac{1}{k u_*} \left[\ln\left(\frac{z_0}{z_{0c}}\right) - \Psi_H\left(\frac{z_0}{L}\right) \right] \quad (\text{Eq. 5-7})$$

onde z_0 e z_{0c} correspondem ao limite superior e inferior da camada quasi-laminar, respectivamente.

A expressão anterior apresenta, todavia, uma utilidade muito reduzida, dado que z_{0c} é um parâmetro desconhecido. Por conseguinte, foram desenvolvidas outras relações semi-empíricas, baseadas na teoria da difusão molecular e/ou em estudos experimentais de túnel de vento, sobre

transferência vertical de calor e de massa (Thom, 1972, Garland, 1977; Brutsaert, 1982; Hicks *et al.*, 1987). Essas investigações confirmam que esta resistência é fortemente influenciada pela difusividade do material, pela rigidez da superfície e velocidade do vento.

Neste estudo optamos por usar a formulação de Hicks *et al.* (1987), uma vez que é uma das mais frequentemente usadas em estudos experimentais e em modelos de deposição. Com base em observações de laboratório e estudos de campo, de transferência de calor e de massa, em terrenos com vegetação, este autor definiu R_b por:

$$R_b = \frac{2}{ku_*} \left(\frac{\kappa}{D_i} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{2}{ku_*} \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq. 5-8})$$

sendo κ a difusividade térmica do ar seco e D_i o coeficiente de difusão molecular do constituinte i . Usualmente a expressão aparece escrita em termos dos números adimensionais de *Prandtl* ($Pr = \nu/\kappa = 0.72$) e de *Schmidt* ($Sc = \nu/D_i$), onde ν é a viscosidade cinemática do ar seco. Os valores de R_b são quase sempre inferiores aos de R_a e R_c e, por conseguinte, as incertezas associadas à equação 5-8 têm normalmente pouco significado.

5.3.2 Resistências Relacionadas com os Mecanismos de Superfície

Para facilitar a nossa avaliação, a descrição de R_c pode limitar-se apenas à soma de duas resistências em paralelo: a resistência estomática, R_{stom} , associada à difusão do poluente através dos estomas e à sua remoção ao nível dos tecidos internos; e a resistência não-estomática, $R_{n stom}$, que inclui todas as outras vias de remoção como a interação dos poluentes com a cutícula e com o solo:

$$R_c = \frac{R_{stom} R_{n stom}}{R_{stom} + R_{n stom}} \quad (\text{Eq. 5-9})$$

Esta simplificação apresenta algumas vantagens nos casos em que uma dessas resistências supera consideravelmente a outra. Se $R_{n stom} \gg R_{stom}$, a avaliação de R_c resume-se apenas à contribuição da via estomática, cuja descrição matemática se apresenta muito mais simples do que a contribuição não-estomática. Por outro lado, se $R_{stom} \gg R_{n stom}$, os valores de R_c são determinados exclusivamente por mecanismos não-estomáticos, permitindo assim a avaliação isolada destes.

5.3.2.1 Resistência Estomática e do Mesófilo

Pela sua importância na compreensão dos mecanismos de superfície, envolvidos na transferência vertical de espécies gasosas, a determinação de R_{stom} tem despertado especial interesse no âmbito dos estudos de deposição atmosférica. De um modo geral, a resistência ao transporte de um determinado constituinte através do estomas tem sido derivada, a partir da resistência estomática ao vapor de água, obtida, quer experimentalmente, quer através de estudos de modelação (Grant, 1975; Baldocchi *et al.*, 1987; Wesely, 1989; Kim e Verma, 1991; Erisman *et al.*, 1994a; Jensen e Hummelshoj, 1995), usando a seguinte relação:

$$R_{stom,i} = R_{stom,H_2O} \frac{D_i}{D_{H_2O}} + R_{m,i} \quad (\text{Eq. 5-10})$$

A resistência do mesófilo $R_{m,i}$ relativa ao poluente juntamente com a razão das difusividades moleculares D_{H_2O} e D_i são termos adicionais que convertem a resistência ao transporte do vapor de água para a resistência ao transporte de outras espécies químicas gasosas. As razões entre a difusividade molecular do vapor de água e do poluente podem ser encontradas em Hicks *et al.* (1987) ou em Wesely (1989). No que concerne a $R_{m,i}$, a maioria dos estudos consideram esta resistência nula para os poluentes bastante solúveis em água, como o dióxido de enxofre (Voldner *et al.*, 1986; Wesely, 1989; Erisman *et al.*, 1994a), e para os poluentes reactivos, como é o caso do ozono (Rich *et al.*, 1970; Leuning *et al.*, 1979; Wesely 1989). Não obstante, tendo em consideração os aspectos discutidos no capítulo 3, a resistência do mesófilo pode, em determinadas condições, atingir magnitudes consideráveis, capazes de inibir, pelo menos temporariamente, a deposição de poluentes como o ozono e o dióxido de enxofre. Wesely (1989) descreve esta resistência em função da constante de Henry para o gás de interesse e de um parâmetro empírico f_0 relacionado com a reactividade do gás:

$$R_m = (H/3000 + 100 \cdot f_0)^{-1} \quad (\text{Eq. 5-11})$$

5.3.2.1.1 Resistência Estomática da Canófia derivada a partir de Dados Experimentais

Método Directo

A resistência estomática à transferência do vapor de água pode ser derivada directamente a partir do conhecimento do fluxo de vapor de água e da humidade absoluta, num dado nível acima

da superfície, considerando que a cavidade estomática está saturada em vapor de água (Coe et al.1995):

$$R_{Stom,H2O} = \frac{q - q_0}{\overline{w'q'}} - (R_a + R_{b,H2O}) \quad (\text{Eq. 5-12})$$

sendo q a concentração de vapor de água, q_0 a concentração de vapor de água, em condições de saturação à temperatura da folha, T_0 , e $\overline{w'q'}$ é o fluxo turbulento de vapor de água, estimado por uma das várias técnicas micrometeorológicas discutidas no capítulo 4. T_0 pode ser estimada a partir da temperatura do ar T_{ar} , e do fluxo de calor sensível H , pela seguinte equação (Pul, 1992):

$$T_0 = T_{ar} + \frac{H}{\rho C_p} (R_a + R_{b,H}) \quad (\text{Eq. 5-13})$$

onde R_a e R_b são determinadas de acordo com as equações 5-6 e 5-7, respectivamente. Jensen e Hummelshoj (1995) aplicaram uma metodologia idêntica diferindo apenas na definição da resistência da camada quasi-laminar.

Modelo combinado (Balanço de Energia / Equação de Penman-Monteith)

Para compreendermos melhor os parâmetros envolvidos neste método, talvez seja adequado relembrarmos a equação do balanço de energia (secção 4.2.3.2.2), num dado sistema da superfície terrestre (excluindo superfícies de gelo e neve):

$$A = Rn + G = H + \lambda E = \lambda E (1 + \beta) \quad (\text{Eq. 5-14})$$

em que β é a razão de Bowen ($\beta = H/\lambda E$).

Quando se conhecem os termos mais relevantes do balanço de energia da superfície, a resistência estomática pode ser calculada por readaptação da equação de Penman-Monteith, a qual combina o conceito de analogia de resistência com o princípio do balanço de energia (Kim e Verma, 1991):

$$R_{Stom,H2O} = (R_a + R_b) \left(\frac{s}{\gamma} \beta - 1 \right) + (\beta + 1) \left(\frac{\rho C_p}{\gamma} \right) \left(\frac{e_s(T(z)) - e(z)}{A} \right) \quad (\text{Eq. 5-15})$$

onde s é o declive da curva da humidade específica saturada, β é a razão de Bowen, $e_s(T(z))$ é a pressão de saturação de vapor à temperatura T e altura z , $e(z)$ é a pressão de vapor à altura z , γ a

constante psicométrica, C_p calor específico do ar, R_a é a resistência aerodinâmica e R_b a resistência da camada quasi-laminar associada ao transporte de vapor de água.

Importa salientar que ambas as metodologias definidas estimam com um razoável rigor a resistência estomática, se o fluxo de vapor de água resultar maioritariamente da transpiração das plantas via estomas. Em situações em que a evaporação da massa de água, interceptada na superfície após um evento de precipitação ou orvalho, contribua significativamente para a evaporação total da superfície, ambas as metodologias conduzem a valores erróneos de R_{stom,H_2O} .

5.3.2.1.2 Modelação da Resistência Estomática Global a partir de Dados de Campo

Procedemos à modelação da resistência estomática global, recorrendo às formulações de Baldocchi et al. (1987) e de Wesely (1989), as quais apresentaremos de seguida.

Modelo de Baldocchi

A metodologia de determinação da resistência estomática global descrita em alguns estudos como Baldocchi et al. (1987), Hicks et al. (1987) e Verma (1990) foi derivada a partir dos estudos inicialmente conduzidos por Jarvis (*vide* Jarvis e Morison, 1981), o qual propôs um modelo multiplicativo para a determinação da resistência estomática, ao nível foliar, r_{st,H_2O} . Este modelo relaciona r_{st,H_2O} com uma série de variáveis como radiação fotossinteticamente activa (PAR), temperatura (T), défice de pressão de vapor (W_D), potencial hídrico da folha (Ψ) e concentração de CO_2 na atmosfera:

$$r_{st,H_2O} = r'_{st,H_2O} \left[1 + \frac{b'}{PAR} \right] / f_1(W_D) f_2(T) f_3(\Psi) f_4(CO_2) \quad (\text{Eq. 5-16})$$

onde r'_{st,H_2O} é a resistência estomática mínima de uma determinada espécie vegetal, associada a condições óptimas, e b' é uma constante empírica, que depende também de cada espécie vegetal. Os factores de correcção f_1, f_2, f_3 e f_4 variam entre 0 e 1.0 e foram introduzidos para ter em conta os efeitos de cada uma das variáveis supracitadas sobre a condutância estomática g_{Stom,H_2O} ($= 1/r_{Stom,H_2O}$).

A extensão da resistência estomática, ao nível foliar, para a globalidade da canópia pode simplesmente fazer uso do índice de área foliar, LAI,

$$R_{Stom,H2O} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{r_{Stom,H2O}}{LAI} \right]_i \quad (\text{Eq. 5-17})$$

ou resultar de um procedimento muito mais complexo, no qual se entra em consideração com o efeito da distribuição desigual da luminosidade, através da canópia, na resistência estomática das folhas (Baldocchi *et al.*, 1987; Verma, 1990):

$$R_{Stom,H2O} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{[g(PAR_{sol}) \cdot LAI_{sol} + g(PAR_{sombra}) \cdot LAI_{sombra}] f_{1,i}(W_D) f_{2,i}(T) f_{3,i}(\Psi)} \right\} \quad (\text{Eq. 5-18})$$

em que n representa o número de espécies vegetais, LAI_{sol} o índice de área foliar correspondente às folhas expostas ao sol, LAI_{sombra} é o mesmo índice, mas referente aos elementos foliares expostos à sombra, PAR_{sol} e PAR_{sombra} representam a densidade de fluxo de radiação PAR nas folhas ao sol e à sombra, respectivamente. A função g corresponde ao inverso da expressão colocada entre os parêntesis rectos da equação 5-16.

A primeira aproximação é mais simples, mas é considerada adequada para canópias rasteiras como culturas agrícolas e vegetação nativa. A última é particularmente importante em canópias com estruturas verticais consideráveis.

Modelo de Wesely

De modo a desenvolver uma alternativa mais simples e mais prática que a anterior, Wesely (1989) derivou uma parametrização a partir do mesmo esquema de Jarvis. Basicamente, a parametrização de Wesely define a resistência estomática global de uma dada espécie gasosa em função da radiação solar, RG , e da temperatura do ar, T :

$$R_{stom,H2O} = R_i \left[1 + \left(\frac{200}{RG + 0.1} \right)^2 \right] \left[\frac{400}{T(T - 40)} \right] \quad (\text{Eq. 5-19})$$

onde R_i é a resistência estomática global mínima para o vapor de água, definida em função de 11 classes de uso do solo e 5 categorias sazonais. Em termos gerais, a equação 5-19 descreve a resistência estomática razoavelmente bem, excepto em determinadas condições de *stress* ambiental, como falta de água. O modelo de Baldocchi permite uma melhor compreensão dos mecanismos de deposição, mas a quantidade de informação requerida limita a sua utilidade na aplicação de modelos de transporte.

5.3.2.2 Resistência não-Estomática ao Nível da Canópia

Em contraste com a resistência estomática, a qual pode ser estimada através de uma série de formulações, as várias resistências que constituem a resistência não-estomática são geralmente obtidas de forma grosseira, a partir de valores tabelados em função do tipo de superfície e estação do ano (Wesely, 1989; Padro et al., 1991) ou adoptadas de estudos experimentais. Embora já se comece a perceber a influência de alguns mecanismos não-estomáticos, a natureza estocástica dos factores que lhes estão subjacentes dificulta de sobremaneira o desenvolvimento de descrições matemáticas simples, genéricas e de aplicação rotineira.

Como vimos no capítulo 3, existe uma grande infinidade de factores que intervêm directamente nesta via de remoção. A cutícula é uma estrutura praticamente impermeável para a maior parte dos gases. Não obstante, a influência de factores externos, como a presença de filmes de água na superfície externa das folhas, interfere consideravelmente nos padrões de transferência de vários gases, principalmente com os solúveis em água. De facto, este mecanismo de remoção não-estomático tem-se revelado mais importante para o SO₂, do que para o ozono ou o NO₂.

A tentativa mais prática que se conhece de parametrização desta resistência foi desenvolvida por Erisman et al. (1994a) para o dióxido de enxofre, a partir de valores experimentais de R_c obtidos em terrenos de charneca, na Holanda, tendo já sido, no entanto, generalizada para outro tipo de ecossistemas típicos daquele país (Erisman, 1994). Este autor descreve a resistência associada à superfície externa da vegetação em função da humidade da superfície resultante, quer de eventos de precipitação, quer dos valores elevados de humidade relativa. Durante, ou logo após, um evento de precipitação (chuva), o autor assume $R_{n stom} = 1 \text{ s m}^{-1}$ e para as restantes condições $R_{n stom}$ é relacionada com a humidade relativa, RH, da seguinte forma:

$$R_{n stom} = \begin{cases} 0.58 \times 10^{12} \text{ EXP}[-0.278 RH], & \text{se } RH > 81.3\% \\ 25000 \text{ EXP}[-0.0693 RH], & \text{se } RH < 81.3\% \end{cases} \quad (\text{Eq. 5-20})$$

5.4 Aplicações Várias da Analogia de Resistências na Estimativa de Fluxos de Deposição

Actualmente existe uma série de modelos atmosféricos que descrevem o fenómeno de deposição seca com base na analogia de resistências. Os primeiros modelos a incorporar algoritmos de deposição seca deste tipo foram especialmente desenvolvidos para avaliar a deposição

atmosférica a uma escala regional. Estes modelos surgiram durante as últimas duas décadas e, em virtude da elevada importância deste fenómeno, continuam a sofrer constantes refinamentos, no sentido de melhorar as potencialidades e o rigor dos seus resultados.

O modelo de deposição ácida e de oxidantes (ADOM) foi o primeiro a incorporar um módulo de deposição seca descrito em termos de resistências. Este modelo foi desenvolvido nos princípios dos anos oitenta (Pleim et al., 1984) e a partir de então tem vindo a ser testado e melhorado (Padro e Edwards, 1991; Padro, 1996). O módulo ADOM já foi também usado no modelo de oxidantes fotoquímicos CALGRID (Yamartino et al., 1992).

Um outro algoritmo de deposição seca, bastante conhecido e generalizado, é o que está incorporado no modelo de deposição ácida regional (RADM), desenvolvido para determinar as velocidades de deposição seca de SO_2 , SO_4^{2-} , O_3 , HNO_3 e outras substâncias consideradas relevantes no processo de deposição ácida, para a região Este dos EUA. Este algoritmo tem vindo a sofrer alterações e melhoramentos, desde a sua primeira versão (Shieh et al., 1986, Walcek et al., 1986; Chang et al., 1987) até ao seu estado actual (Wesely, 1989; Wamsley e Wesely, 1996). A versão desenvolvida por Wesely (1989), rectificada mais tarde por Wamsley e Wesely (1996) difere da original na forma como a resistência de superfície é calculada. Na primeira versão a resistência global da superfície, R_c , aparecia tabelada em função do uso do solo e da estação do ano, enquanto na actual, R_c é determinada em função de uma série de resistências em série e paralelo (*vide* anexo D). Este módulo é muito mais sofisticado e requer parâmetros físico-químicos, tais como a solubilidade, reactividade e difusividade das espécies químicas. Outras resistências requerem informação meteorológica como radiação solar, temperatura, velocidade de fricção, comprimento de Monin-Obukhov, e dados geofísicos como o comprimento de rugosidade. A diferença mais significativa relativamente ao ADOM prende-se com a descrição da resistência da superfície ou da canópia. O módulo de deposição seca do modelo ADOM, em vez de usar uma resistência global de superfície, utiliza o LAI como factor de generalização das resistências tabeladas para a globalidade da canópia.

O módulo de deposição seca do modelo RADM tem sido adaptado para vários modelos, tais como o modelo fotoquímico do Instituto de Tecnologia da Califórnia (Harley et al., 1993), o modelo UAM (*Urban Airshed Model*) (SAI, 1996), o modelo químico global (GChM) (Leucken et al., 1991; Benkovitz et al., 1994) e o modelo EURAD desenvolvido para a parte Oeste da Europa (Hass et al., 1995). Este módulo tem também sido empregue em estudos experimentais de deposição de ozono na Califórnia (CODE) (Massman et al., 1994; Pederson et al., 1995). Além destes dois módulos, os modelos de deposição seca desenvolvidos pelo NOAA/ARL integram módulos que são mais detalhados e complexos (Baldocchi et al., 1987; Hicks et al., 1987; Meyers,

1987; Meyers e Baldocchi, 1988; entre outros), mas ao mesmo tempo são mais difíceis de implementar. U. S. EPA (1994) apresenta uma descrição integrada dos três módulos que acabámos de destacar.

Uma outra aplicação importante da analogia de resistências são os métodos de inferência (Matt e Myers, 1993; Brook et al., 1997). Estes têm sido frequentemente utilizados na determinação de estimativas contínuas de velocidades de deposição seca, em alguns locais específicos da rede nacional de deposição seca dos EUA (CASTnet) (Wesely e Hicks, 2000). Esta aproximação requer medições locais de concentrações ambiente, observações das condições de superfície e registos convencionais das condições meteorológicas (Clarke et al., 1997; Hicks et al., 1987). No continente europeu, os modelos de inferência também têm sido conjugados com modelos de transporte a longas distâncias na cartografia da deposição seca, da forma como está ilustrado na figura 5.3 (Pul et al., 1993). Exemplo deste facto é a incorporação do modelo de deposição de componentes acidificantes (EDACS) e do modelo empírico de deposição ácida holandês (DEADM - *Dutch Empirical Acid Deposition Model*) em modelos de transporte a longa distância (Erisman e Draaijers, 1995). Neste caso, as concentrações são estimadas a partir do modelos de transporte a longas distâncias e V_d é calculado a partir de um modelo de resistências múltiplas.

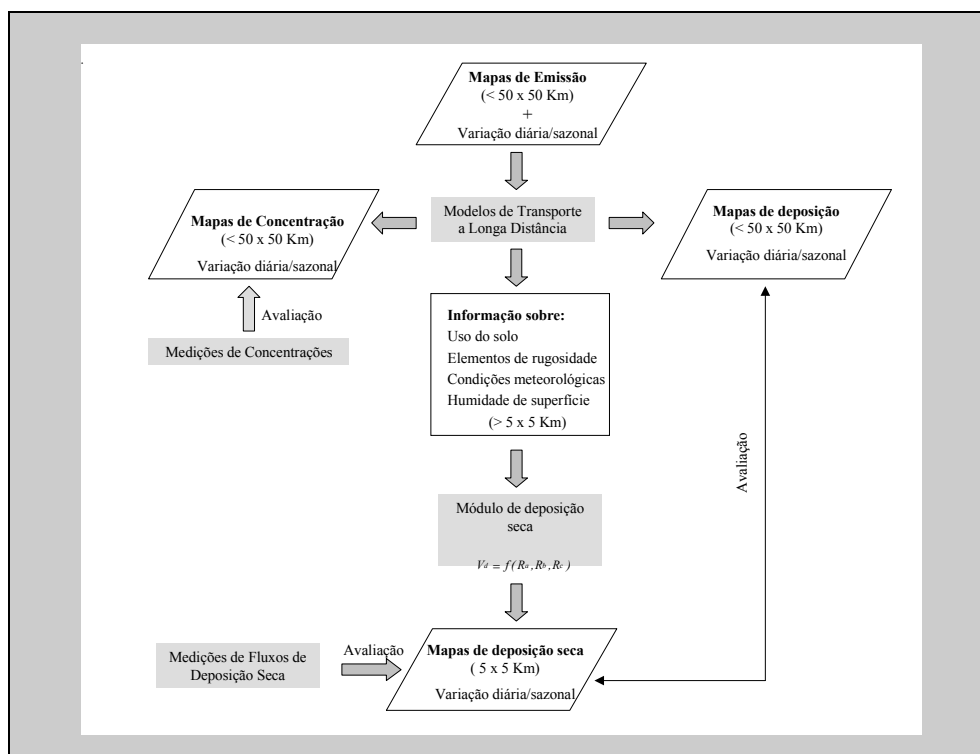


Figura 5.3. Método de inferência sugerido por Pul et al. (1993) para estimar os fluxos de deposição seca no continente Europeu.

A maior parte das características das técnicas de inferência são bastante similares às usadas no módulo RADM. Por exemplo, as fórmulas empregues, para descrever as resistências atmosféricas, assentam nos mesmos princípios micrometeorológicos e os algoritmos usados para estimar as resistências de superfície são, em geral, derivados a partir do mesmo corpo de informação experimental, pelo menos em superfícies com vegetação vigorosa. A diferença mais notável entre estas duas aproximações é que no método de inferência as parametrizações são adaptadas para descrever R_c das espécies das plantas dominantes e não obedecem forçosamente às categorias gerais do uso do solo (Wesely e Lesht, 1989). Este facto permite que as rotinas incluam descrições mais rigorosas do tipo e quantidade da cobertura da superfície e melhores descrições das respostas das plantas à mudança dos parâmetros ambientais, tais como temperatura e radiação solar.

Por exemplo, para substâncias como o O_3 e o SO_2 para as quais o valor de R_c é *a priori* afectado pela resistência estomática, o rigor das estimativas da velocidade de deposição é normalmente limitado pela inadequada simulação dos processos fisiológicos da vegetação. Factores como o tipo de espécies vegetais, o índice de área foliar, a estrutura da canópis e as respostas desta à radiação, à falta de água e outras variáveis ambientais precisam de ser avaliadas com maior profundidade. Muitos estudos que avaliam o papel dos processos fisiológicos da planta no controlo da transferência de massa na interface atmosfera/biosfera ainda não foram significativamente incorporados em módulos de deposição seca usados em modelos atmosféricos. A utilização de satélites na caracterização mais detalhada da superfície, ou mais concretamente da verdura da superfície, tem sido uma ferramenta importante na avaliação da deposição seca de vários constituintes e poluentes gasosos (Gao, 1995; Gao e Wesely, 1995; Xu e Wesely, 1999).

Actualmente, com o aparecimento dos novos modelos atmosféricos, ditos de 3ª geração, espera-se que as suas potencialidades permitam reduzir a dependência de valores de resistências derivadas empiricamente e que proporcionem um meio capaz de ligar de forma mais estreita a deposição com a emissão (Peters *et al.*, 1995). A incorporação de melhores simulações da estrutura da camada planetária e as estimativas do conteúdo de água do solo e evapotranspiração podem ser de grande utilidade como entrada em modelos de deposição. Estes novos desenvolvimentos permitirão aumentar o grau de sofisticação dos modelos e diminuir a natureza empírica dos dados de entrada.

6 Estudo de Deposição Seca Realizado em Portugal. Recolha, Avaliação e Interpretação dos Dados

No presente capítulo descreve-se o estudo de transferência seca realizado nas condições ambientais prevalentes em Portugal, desde a recolha de dados experimentais até à caracterização e avaliação dos padrões de transferência seca dos poluentes gasosos em questão.

Assim, o capítulo inicia-se com a descrição das partes mais relevantes da componente experimental desta investigação, a qual envolveu um número elevado de tarefas de campo e de laboratório, distribuídas por um período de quase quatro anos. No que concerne a este item apresentam-se primeiramente, de uma forma concisa, os principais aspectos relacionados com o volume e a organização dos trabalhos realizados. De seguida, descreve-se globalmente o sistema de monitoração, dando-se especial ênfase aos instrumentos de medição, unidades de controlo e de aquisição de dados e, ainda, a todo o *software* que o integra. Por fim, caracterizam-se detalhadamente os locais de estudo, quer em termos meteorológicos, quer em termos de condições de superfície.

A seguir à descrição experimental, surge a avaliação geral da qualidade científica dos dados experimentais recolhidos e define-se um conjunto de critérios restritivos, cuja aplicação possibilita o incremento da fiabilidade da base de dados, à custa da redução do seu tamanho inicial.

Finalmente, o capítulo termina com a apresentação e a interpretação dos padrões temporais e espaciais da transferência seca de ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto. No essencial avaliam-se as quantidades de deposição dos diferentes poluentes, bem como, as tendências temporais e espaciais das concentrações, dos fluxos e doutros parâmetros de deposição/emissão seca de ozono, óxidos de azoto e dióxido de enxofre observados nas condições prevalentes em Portugal. Paralelamente, também se analisa a transferência de energia, de vapor de água e de dióxido de carbono, de modo a permitir uma melhor compreensão dos mecanismos de superfície envolvidos na remoção dos poluentes gasosos supracitados.

6.1 Descrição Experimental

6.1.1 Campanhas Experimentais de Campo e Informação Recolhida

O estudo experimental realizado no âmbito desta investigação envolveu duas etapas distintas, as quais foram determinadas em grande extensão pelos objectivos traçados em dois projectos comunitários que lhe estiveram subjacentes (ver figura 6.1).

A primeira fase do trabalho, integrada no projecto comunitário SREMP, teve como principal objectivo a medição, em contínuo, de fluxos de ozono, pelo método da correlação turbulenta, e de dióxido de enxofre pelo método do gradiente de concentração, ao longo do ciclo anual de crescimento de espécies vegetais de baixo porte (vegetação rasteira). O período de medições foi efectuado entre Novembro de 1994 e Setembro 1995, num local sito na região de Aveiro (“Polder Piloto” de Sarrazola).

A segunda fase surge no início de 1996 integrada no âmbito do projecto comunitário MEDFLUX, o qual veio dar continuidade ao estudo realizado até então. No essencial, este novo projecto contemplou a medição de fluxos de superfície dos constituintes supracitados e de óxidos de azoto (NO e NO_2) em mais do que um local, representativos do clima mediterrânico, durante períodos intensivos de 2-3 semanas. Paralelamente, estendemos o estudo à medição da transferência vertical de dióxido de carbono e de vapor de água, pela sua importância na avaliação dos fluxos de deposição dos poluentes gasosos.

A recolha de informação nesta segunda etapa decorreu durante os primeiros nove meses de 1997, com a realização de 8 períodos experimentais, num total de cerca de 150 dias de medições. Um desses períodos constou de uma campanha de intercomparação (*CI*), realizada entre 30 de Abril e 13 de Maio, em Madrid, a qual contou com a participação de vários grupos internacionais. Os restantes 7 foram conduzidos em três diferentes locais situados na região centro e sul de Portugal: dois em Sarrazola, durante o período compreendido entre 15 de Janeiro e 26 de Fevereiro e de 30 de Julho a 22 Agosto, com um curto interregno entre 14 e 17 de Agosto; quatro na região de Montemor-o-Novo (monte dos Baldios) realizadas de 5 a 21 de Março, de 5 a 15 de Abril, de 5 a 22 de Junho e de 5 a 18 de Julho; e finalmente na herdade de Pancas de 11 a 29 de Setembro.

No período que mediou entre as duas fases experimentais (durante quase a totalidade de 1996) o sistema de medição foi reestruturado, o que implicou a realização de alguns testes antes do período de medições.

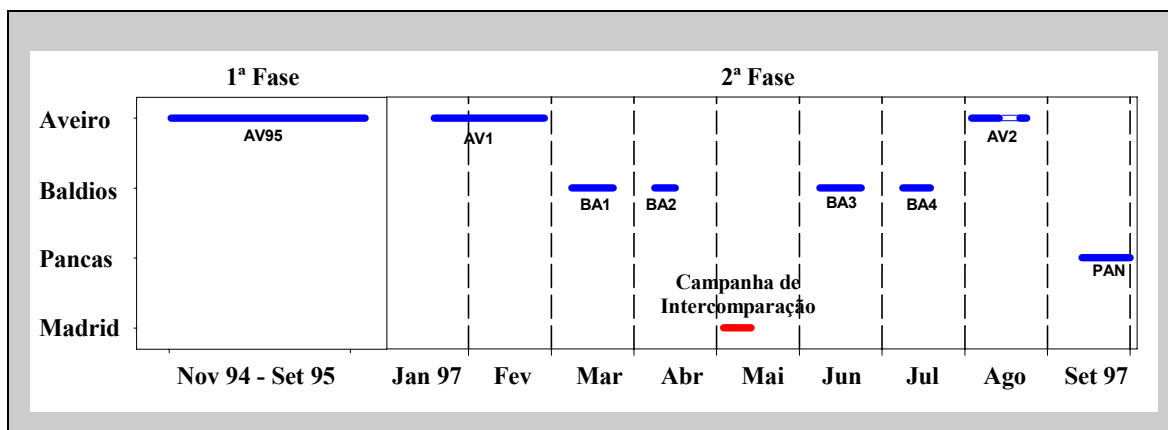


Figura. 6.1. Cronograma e identificação dos períodos de medição realizados no âmbito desta investigação.

A organização de todo o trabalho experimental esteve sujeita a condicionalismos que nos forçaram a fazer desvios mais ou menos significativos em relação ao plano de trabalho inicialmente previsto. Principalmente no que concerne à segunda fase, a estratégia inicialmente delineada previa a realização de pelo menos duas campanhas experimentais, em cada local de estudo, em dois períodos diferentes, de modo a avaliar a variação sazonal dos parâmetros de deposição dos diferentes gases. Importa portanto sublinhar que a organização do trabalho experimental não foi a desejada, mas sim a possível.

O quadro 6.1 sumaria a informação que foi recolhida na primeira fase do estudo e em cada campanha experimental da segunda etapa. Além dos fluxos verticais dos poluentes e constituintes gasosos já citados, procedeu-se ainda à monitoração de transferência de energia e de uma série de variáveis meteorológicas como a temperatura, humidade relativa, radiação global, balanço de radiação, quantidade de precipitação e o perfil de temperatura do solo. Estas variáveis ambientais assumem um papel muito importante em estudos de transferência de massa ou de energia, dado que possibilitam o estabelecimento de relações causais, podendo também ser necessárias para calcular alguns parâmetros relevantes.

De um modo geral, o sistema de medição funcionou relativamente bem durante a maior parte do tempo. Na primeira fase, as falhas mais relevantes estiveram associadas à medição de fluxos de ozono, durante o período inicial. No decorrer da segunda, os problemas experimentais mais importantes incidiram sobre a medição da humidade relativa, bem como da transferência seca de CO_2 e de vapor de água, durante o período inicial. O sistema esteve sujeito a muitas outras falhas pontuais, mas sem grande relevância em termos globais.

Quadro 6.1

Informação recolhida em cada um dos períodos de medição efectuados durante o presente estudo

INFORMAÇÃO RECOLHIDA	1ª Fase	2ª Fase							
	AV95	AV1	BA1	BA2	CI	BA3	BA4	AV2	PA
Var. meteorológicas									
Velocidade do vento	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Direcção do vento	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Temperatura (sónico)	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Temperatura (rotronic)	▪	○	○	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Humidade relativa	▪	○	○	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Radiação global	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Balanço de radiação	×	×	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Precipitação	▪ ¹	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Grad. Temperat. solo	×	×	×	×	×	▪	▪	▪	▪
Concentr./Fluxos									
Ozono	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Dióxido de carbono	×	×	×	×	▪	▪	▪	▪	▪
Vapor de água	×		○	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Óxidos de azoto	×	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Dióxido de enxofre	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Ácido nítrico	×	×	○	○	×	○	×	×	×
Fluxos de Energia									
Calor sensível	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Calor latente Krypton	×	×	○	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Calor latente LI-6262	×	×	×	×	▪	▪	▪	▪	▪
Calor através do solo	×	×	×	×	×	×	×	○	▪
Parâm. de Turbulência									
Velocidade de fricção	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
Comp. Monin-Obvukhov	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪

¹ Registos diários de pluviosidade facultados pelo Instituto de Estruturas Agrárias do Baixo Vouga. Estes valores foram obtidos com um pluviómetro, montado na área do *Polder Piloto*.

Legenda: ▪ informação recolhida ○ informação parcialmente recolhida × informação não recolhida

6.1.2 Sistema de Medição/Monitoração

6.1.2.1 Descrição Geral

O sistema de medição/monitoração foi concebido e desenvolvido pela *Netherlands Energy Research Foundation* (ECN), no âmbito da participação desta instituição nos projectos *SREMP* e *MEDFLUX*. Ao Departamento de Ambiente e Ordenamento coube a responsabilidade de, em estreita colaboração com aquela instituição, proceder à sua implementação no campo, avaliar o seu funcionamento, contribuir para o melhoramento de aspectos vários e introduzir as alterações necessárias para a inclusão de outros instrumentos de medição.

Durante o período experimental, o sistema de medição esteve sujeito a um processo de actualização, quase contínuo, mas as modificações mais marcantes foram introduzidas aquando da passagem da primeira para a segunda fase experimental deste estudo. Embora a configuração de base se tenha mantido praticamente inalterada, as modificações que ocorreram ao nível do controlo e aquisição dos dados, bem como a inclusão de novas unidades de medição, tornaram o sistema muito mais robusto, estável e sofisticado. É sobre esta versão final do sistema, aqui designada por *sistema MEDFLUX*, que nos vamos debruçar. As principais características da configuração do sistema de monitoração, na sua versão inicial, são descritas em Pio e Feliciano (1996) ou em Pio et al. (2000).

Basicamente, o *sistema MEDFLUX*, representado esquematicamente na figura 6.2, é uma estrutura física funcional, constituída por uma série de sensores, comercialmente disponíveis, e um conjunto de outros elementos electrónicos que, no seu todo, permitem avaliar quantitativamente a transferência de energia (calor sensível e calor latente) e de fluxos verticais de ozono, dióxido de carbono e vapor de água, pelo método da correlação turbulenta, proporcionando, ainda, a determinação dos fluxos de dióxido de enxofre, óxido nítrico e dióxido de azoto, através da medição do perfil vertical de concentração destas espécies químicas.

A obtenção dos fluxos por estas duas técnicas faz-se a partir de um anemómetro ultra-sónico, tridimensional, posicionado no topo de um mastro de 5 metros de altura, acoplado a sensores que registam as flutuações de elevada frequência e a instrumentos que respondem de forma mais lenta à concentração dos constituintes ou dos poluentes em questão. Estes sensores químicos operam no interior de caixas de alumínio estanques e resistentes a choques mecânicos ou são montados no mastro, expostos ao ar.

O anemómetro ultra-sónico mede as três componentes da velocidade do vento (u , v , w) e a temperatura do ar com base na velocidade do som. O registo instantâneo da concentração relativa

de ozono é obtido através de um sensor de resposta rápida. Este sensor amostra o ar ambiente através de um tubo de teflon de 50 cm de comprimento e $\frac{3}{4}$ de polegada de diâmetro, com a tomada de ar colocada a cerca de 15-20 cm abaixo do ponto de medição do anemómetro. A medição de fluxos de ozono com este instrumento requer a medição adicional dos valores absolutos da concentração de ozono, usando-se para o efeito um analisador de referência. A medição instantânea das concentrações CO_2 e H_2O são conseguidas com um analisador de infravermelhos (LI-6262), colocado sobre o solo, sendo o ar atmosférico conduzido da zona de medição do anemómetro até ao aparelho, através de uma tubagem, em teflon, com $\frac{1}{4}$ de polegada de diâmetro e com cerca de 6 metros de comprimento. Os fluxos de vapor de água foram também estimados a partir das flutuações registadas com um higrómetro Krypton KH_2O , que contrariamente ao LI-6262 é um sensor que opera em percurso aberto (*open path sensor*).

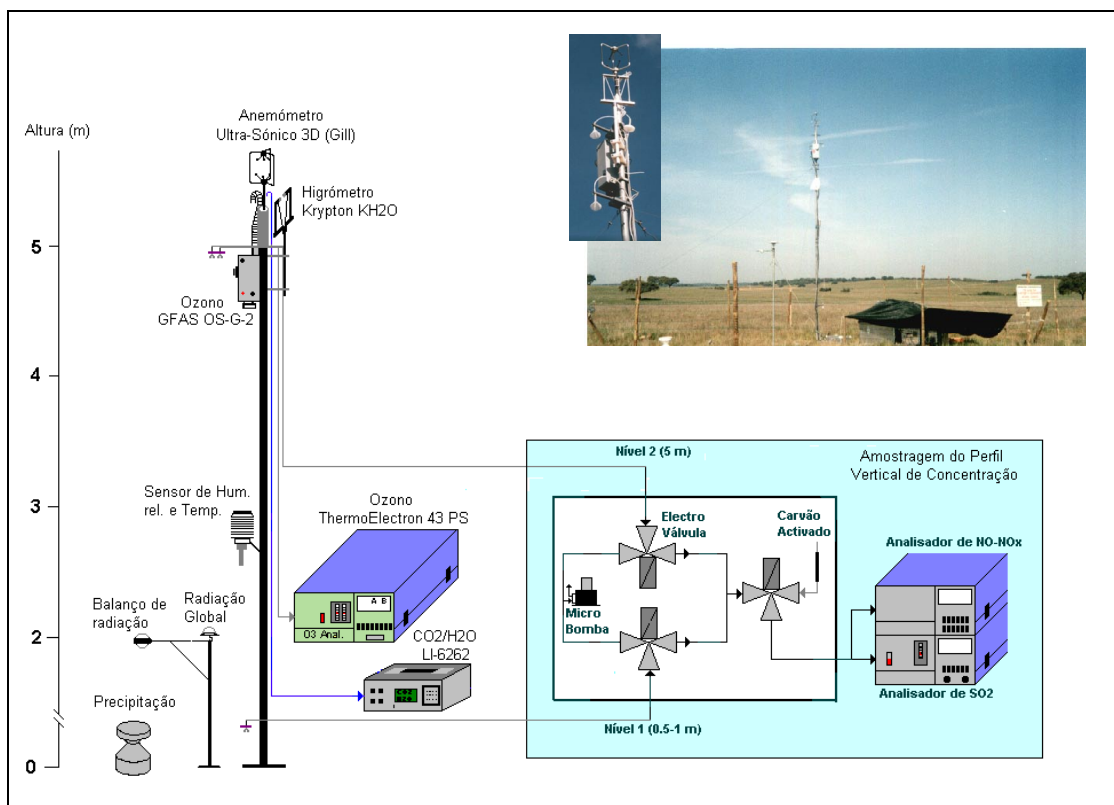


Figura 6.2. Representação esquemática do sistema MEDFLUX.

Relativamente ao método do gradiente, as concentrações de SO_2 , NO e NO_2 foram medidas com dois analisadores Thermo Electron, capazes de detectar níveis típicos destes poluentes, em atmosferas rurais. Ambos os analisadores foram ligados a um sistema de 3 electroválvulas de teflon, cujo controlo automático permite medir alternadamente, durante intervalos programados, as concentrações dos respectivos compostos a 0.5 e a 5 metros de altura. O ar é amostrado através de

tubagens de teflon, com cerca de 6 metros de comprimento e diâmetro de $\frac{1}{4}$ de polegada. Estas são aquecidas por meio de uma resistência eléctrica, fixadas com um material sintético resistente e de tonalidade preta. Esta peculiaridade evita a condensação do vapor de água no interior das tubagens e a consequente perda de SO_2 por absorção deste nas gotículas de água. O revestimento negro das tubagens exerce ainda um papel adicional, na medida em que reduz a influência das reacções fotoquímicas na destruição/produção do NO_x .

A determinação do perfil vertical de concentração das espécies químicas envolve ainda outros elementos importantes: uma micro-bomba de diafragma que assegura a passagem de uma corrente de ar por ambas as tubagens, de modo a reduzir o tempo de estabilização, quando a amostragem permuta de um nível para o outro; e uma coluna de carvão activado que possibilita a verificação do “zero” dos analisadores todos os dias, à mesma hora ou sempre que se reinicia a operação do sistema, por qualquer motivo.

A monitoração de outras variáveis micrometeorológicas como a temperatura, a humidade relativa, a radiação global, o balanço de radiação, o fluxo de calor do solo, e a quantidade de precipitação foi também assegurada através da utilização de sensores apropriados e devidamente posicionados. O sensor de humidade relativa e temperatura foi fixado no mastro principal a sensivelmente três metros de altura, enquanto os de radiação foram colocados num mastro mais pequeno com cerca de 2 metros de altura.

Além de proporcionar a medição de um elevado número de variáveis, o sistema dispõe ainda de um conjunto de capacidades como a aquisição de dados, processamento em tempo real, possibilidade de processamento *a posteriori* e a representação gráfica de algumas variáveis, de modo a ter-se um controlo mais eficaz sobre o seu funcionamento.

Finalmente, este sistema reúne uma série de requisitos, que devem caracterizar qualquer sistema de monitoração de fluxos verticais de energia e de transferência de massa na interface atmosfera/superfície:

- operação contínua durante períodos relativamente longos;
- estrutura física com uma configuração que minimiza a distorção do escoamento, qualquer que seja a sua direcção;
- processamento de dados em tempo real, usando procedimentos matemáticos padrão;
- elevada capacidade de armazenamento de dados instantâneos para processamento *a posteriori*;
- consumo de electricidade não muito elevado.

6.1.2.2 Instrumentação

Como acabamos de ver, o sistema de medição *MEDFLUX* envolve dois tipos de instrumentos *in situ*: os instrumentos que medem as propriedades instantâneas (ou turbulentas) e os que registam propriedades médias do escoamento e do fluido. Os sensores, que medem as propriedades turbulentas do escoamento, necessitam de ter uma frequência de resposta suficientemente rápida de modo a cobrir toda a gama de turbilhões que contribuem para o processo. Estes instrumentos rápidos devem proporcionar medições rigorosas, mas a exactidão dos valores pode ser apenas em relação a um valor médio da propriedade em questão. Os instrumentos que medem médias temporais de propriedades do fluido requerem um elevado grau de exactidão, uma longa estabilidade e deverão ser suficientemente capazes de proporcionar médias fiáveis para períodos de 10 minutos ou superiores (Kaimal e Finnigan, 1994). Em termos de sensibilidade de resposta, os requisitos são os mesmos, quer para uns, quer para os outros.

A seguir descrevem-se de forma sucinta os princípios de funcionamento dos instrumentos que integram o sistema de monitoração, realçando-se também alguns aspectos relacionados com a forma como foram operados nas medições de campo.

6.1.2.2.1 Medição de Variáveis Turbulentas ou Instantâneas do Escoamento

As propriedades turbulentas do escoamento (turbulência atmosférica) são registadas com um anemómetro ultra-sónico 3-D, manufacturado pela Gill Instruments (Solent Research Gill). Este instrumento tem sido usado por vários investigadores em medições de campo (Cieslick e Labatut, 1997; Moncrieff et al., 1997; entre outros), tendo também sido testado em túnel de vento por Mortensen e Larsen (1994).

Este sensor é constituído por uma parte superior, designada por “cabeça” de medição, que dispõe de três pares de transdutores ultra-sónicos, colocados sobre uma base estrutural, em forma de cilindro, que incorpora componentes electrónicos. A figura 6.3 esquematiza a estrutura global do *Solent*, destacando também o arranjo geométrico dos transdutores. Os transdutores formam, entre si, ângulos de 120°, estando os respectivos pares colocados em posições diametralmente opostas, a cerca de 15 cm de distância. A distância que separa os transdutores de cada par constitui a principal limitação destes instrumentos em termos de tempo de resposta. Os transdutores são completamente resistentes à água e apresentam características capazes de promover a ocorrência das gotículas da chuva de forma eficiente.

A configuração geométrica, não ortogonal, da unidade de medição não introduz perturbações significativas no escoamento, qualquer que seja a sua direcção. Os únicos elementos perturbadores do escoamento são a presença de 3 hastas verticais de pequena espessura, formando ângulos de

120° entre si. No mercado, este instrumento está disponível numa outra configuração (assimétrica), na qual os transdutores apresentam a mesma orientação, mas com as hastes laterais arrançadas de forma a proporcionarem um escoamento livre (sem qualquer perturbação) numa janela de 200°.

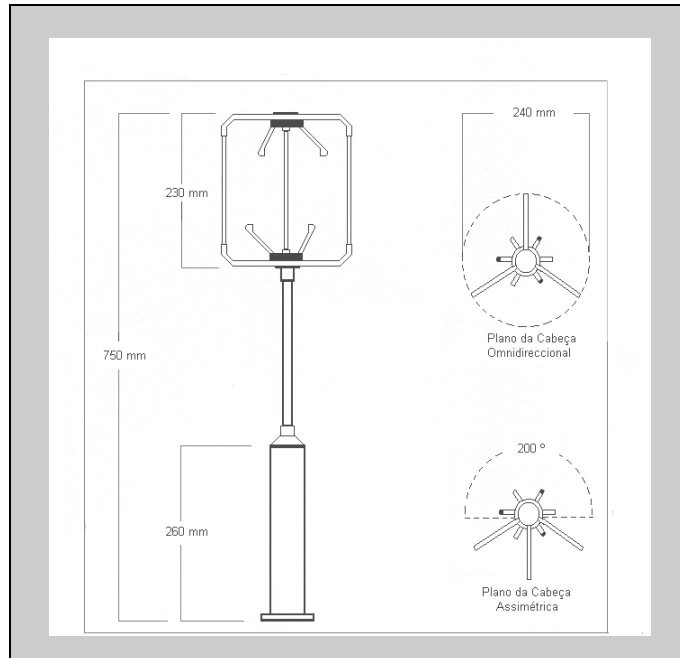


Figura 6.3. Configuração geométrica do anemómetro ultra-sónico Gill.

O princípio de operação deste instrumento assenta em conceitos puramente físicos, estando o cálculo dos diferentes parâmetros dependente das dimensões e do arranjo geométrico dos transdutores. Cada transdutor actua simultaneamente como emissor e receptor, ou seja, envia e recebe do seu respectivo par pulsos de ultra-sons de elevada frequência. Estes pulsos são enviados sequencialmente através da linha de percurso, l , definida pelo eixo “imaginário”, de 14.9 cm de comprimento, que une os transdutores de cada par. Estes eixos apresentam uma inclinação de 45° em relação ao plano horizontal. A medição dos tempos de transmissão em cada direcção, t_1 e t_2 , entre os transdutores, constitui o princípio básico, pelo qual o anemómetro sónico determina directamente as três componentes da velocidade do vento (u , v e w) e a velocidade do som, a uma frequência de 21 Hz e com uma resolução de 1 cm s^{-1} numa gama de 0 a 30 m s^{-1} (GILL, 1992).

Para melhor compreendermos este princípio de operação apresentam-se a seguir as equações matemáticas que lhe estão subjacentes. O primeiro passo consiste em calcular os vectores velocidade, V_t , ao longo de cada eixo definido por cada conjunto de dois transdutores pela relação

$$V_t = 0.5 \cdot l \cdot \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right), \quad (\text{Eq. 6-1})$$

procedendo-se depois à transformação desses vectores para o sistema de coordenadas do anemómetro ultra-sónico, formado pelos eixos U (componente horizontal Norte-Sul, mais concretamente na direcção $330^\circ - 150^\circ$), V (componente horizontal Este-Oeste, perpendicular a U) e W (componente vertical).

A partir das componentes horizontais determina-se a direcção do vento, WD , cujo cálculo assenta fundamentalmente na expressão

$$WD = \arctan\left(\frac{V}{U}\right), \quad (\text{Eq. 6-2})$$

e a velocidade horizontal do vento médio, usando a seguinte transformação vectorial:

$$\bar{U} = U \cos(WD) + V \sin(WD) \quad (\text{Eq. 6-3})$$

De forma idêntica, o anemómetro estima a velocidade do som, através da seguinte relação

$$c_s = 0.5 \cdot l \cdot \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right), \quad (\text{Eq. 6-4})$$

constituindo este um meio indirecto de determinação rápida da temperatura, que poderá ser posteriormente usada na estimativa dos fluxos de calor sensível e de outros parâmetros, tais como o comprimento de Monin-Obukhov. A obtenção da temperatura pelo *Solent* baseia-se na relação entre esta propriedade atmosférica e a velocidade do som (Moncrieff et al., 1997):

$$T = \frac{c_s^2}{403} = T_{ar} \left(1 + 0.3192 \frac{e}{P} \right) \quad (\text{Eq. 6-5})$$

onde c_s é a velocidade do som no ar, T_{ar} é a temperatura absoluta do ar, e é a pressão de vapor de água, e P é a pressão atmosférica absoluta.

Comparando a temperatura dada pelo sónico (temperatura acústica) com a temperatura virtual ou potencial $\theta [= T_{ar}(1 + 0.38 e/P)]$, verificamos que a diferença entre as duas é pequena ($\cong \theta - 0.02 \cdot e [hPa]$), sendo, portanto, a primeira adequada para o cálculo do fluxo de calor sensível, na maior parte das condições ambientais. Em condições atmosféricas normais, são esperados erros inferiores a 0.5% na temperatura, o que corresponde a cerca de 1.5 K. Em termos de flutuações, os erros são bastante mais tolerados (Boxel, 1986). Não obstante, se as pressões parciais de vapor de água forem elevadas, como na estação húmida, a aplicação de procedimentos de correcção deve ser equacionada. A forma como se podem efectuar essas rectificações é descrita por alguns autores (Schotanus et al., 1983; Boxel, 1986; Moncrieff et al., 1997).

As principais causas de erro, inerentes à utilização deste tipo de sensor, estão associadas a

condições de vento forte, conduzindo a estimativas erróneas da velocidade do vento e, principalmente, na tensão de Reynolds (Schotanus *et al.*, 1983).

6.1.2.2 Medição da Concentração de Espécies Químicas Gasosas

Ozono

O registo instantâneo da concentração de ozono foi obtido através de um sensor de resposta rápida, GFAS/OS-G-2, o qual aparece descrito com algum detalhe em Güsten *et al.* (1992) e, de certa forma, em Güsten e Heinrich (1996). Este instrumento é uma unidade pequena e leve (3 kg), que mede a concentração relativa de ozono na atmosfera. O ar é amostrado a um caudal constante de aproximadamente 100 l min^{-1} , por meio de uma ventoinha incorporada no próprio instrumento (fig. 6.4). Este tipo de instrumento tem sido amplamente usado por investigadores Europeus (Güsten *et al.*, 1991, 1996; Affre, 1996; Cieslick e Labatut, 1997; etc.) e Norte Americanos (Schmidt *et al.*, 1991; Massman *et al.*, 1995).

O princípio de operação deste aparelho baseia-se na reacção química entre as moléculas de ozono e uma superfície orgânica, com 2 cm de diâmetro, adsorvida em sílica gel seca. A reacção química produz uma espécie excitada que, ao regressar ao seu estado fundamental, emite fotões com um determinado comprimento de onda. A energia quimiluminescente emitida é detectada com um pequeno fotomultiplicador sensível à cor azul (400-500 nm) e convertida num sinal (amperagem) proporcional à concentração do ozono. O sinal em amperes é depois transformado em voltagem através de uma unidade que converte linearmente o sinal de entrada, que pode variar entre 4 a 20 mA, num sinal de saída compreendido entre 0 e 2 V. O tempo de resposta deste sensor é de cerca de 50 ms e o limite de detecção é inferior a 50 ppt (Güsten *et al.*, 1992).

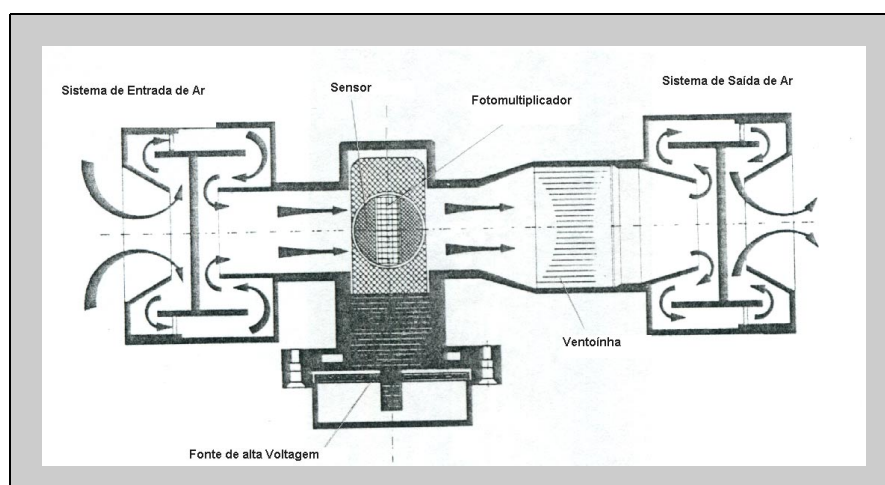


Figura 6.4. Representação esquemática do sensor de medição rápida de ozono, GFAS-OS-G-2.

Testes efectuados por Güsten *et al.* (1992) mostram que compostos oxidantes, como NO_x, H₂O₂ e PAN, não interferem com esta técnica de análise. Ao invés, o vapor de água e o dióxido de enxofre interferem com a medição de valores médios de ozono, mas de acordo com estudos realizados pelos mesmos autores as flutuações de frequências elevadas (> 0.5 Hz) registadas por este aparelho não são afectadas pelas flutuações dessas espécies interferentes.

A principal limitação deste tipo de instrumento prende-se com o facto de medir apenas a concentração relativa de ozono e da sua resposta diminuir rapidamente ao longo do tempo. Este problema foi ultrapassado com a operação em paralelo de um analisador de referência, capaz de medir a concentração absoluta de ozono (Thermo-Electron modelo 49 PS) e, por conseguinte, possibilitar a calibração *on-line* do GFAS. Calibração esta que se traduz na determinação de um coeficiente de proporcionalidade entre o sinal analógico do sensor rápido e a concentração de ozono, em ppbv, dada pelo analisador de referência, no fim de cada período médio de amostragem.

O princípio de operação do Thermo-Electron 49 PS assenta na absorção de radiação UV, pelas moléculas de ozono. Com este analisador a concentração absoluta de ozono é determinada pela lei de Beer-Lambert, a qual relaciona a absorção da luz de comprimento de onda de 254 nm com a concentração deste poluente presente na célula de medição. Esta técnica fotométrica do UV apresenta-se actualmente como a mais amplamente usada, quer pela sua fiabilidade, quer pela facilidade de operação.

Outros cuidados a ter com a operação do sensor GFAS OS-G-2 prendem-se com a substituição das superfícies de quimiluminescência (em intervalos regulares, nunca superior a 5 dias), e com a activação destas antes de serem colocadas no sensor. O processo de activação consiste na exposição da superfície, durante um período de três horas, a uma fonte capaz de gerar ozono em concentrações da ordem dos 100 ppb. A unidade usada nesta operação foi o ozonizador PR-S-2. Actualmente existem sistemas de activação que apenas requerem 15 minutos para completar a operação. Além disso, é conveniente proceder à limpeza do sistema pneumático do aparelho, pelo menos de 2 em 2 meses, dependendo do ambiente onde é instalado.

Dióxido de Carbono e Vapor de Água em Percurso Fechado (“Closed Path”)

As concentrações de dióxido de carbono e de vapor de água foram medidas com o LI-6262 (LI-COR, Lincoln, NE, EUA), o qual tem sido utilizado com alguma frequência em estudos de transferência gasosa de CO₂ e H₂O, na interface atmosfera/superfície (Hensen *et al.*, 1995; Schütz *et al.*, 1996; Moncrieff *et al.*, 1997).

Este instrumento dispõe de um sistema capaz de gerar e fazer incidir alternadamente radiação infravermelha em duas células (a célula de referência, que é usada para amostras de composição conhecida em CO₂ e H₂O, e a célula da amostra ou de amostragem, destinada a correntes gasosas de concentração desconhecida, em relação àqueles dois constituintes atmosféricos) e dois detectores, que proporcionam a medição de energia de comprimento de onda, característico das bandas de absorção do CO₂ e do H₂O. O detector de CO₂ usa um filtro óptico, centrado no comprimento de onda 4.26 μm, com uma largura de banda de absorção de 0.15 μm, enquanto o detector de H₂O utiliza um filtro idêntico, mas com uma largura de banda de 0.05 μm, centrada nos 2.59 μm. Ambos os detectores são arrefecidos termostaticamente a -5 °C, de modo a manterem a sensibilidade e apresentarem um nível de ruído bastante baixo.

A diferença da absorção medida por cada detector, entre a célula de referência e a célula da amostra, é convertida num sinal analógico proporcional às concentrações de CO₂ e H₂O. A relação de proporcionalidade envolve funções polinomiais de grau 5, para o CO₂, e grau 3 para o H₂O, devendo-se ainda ter em atenção o efeito da pressão e da temperatura da análise. O *software* incorporado no aparelho faz uso dessas relações e possibilita ainda a correcção das fracções molares do CO₂ para o efeito de diluição e do alargamento de banda, resultante da presença de vapor de água no ar amostrado. Quando todos estes efeitos são tomados em consideração nos cálculos, não é necessário proceder à Correcção de Webb. O tempo de resposta deste aparelho, ou seja, o tempo que o analisador necessita para responder a 95% de uma alteração na concentração do gás é de 0.1 s.

A aquisição dos valores, processados pelo LI-6262, pode ser efectuada directamente através da porta RS-232C ou pelas saídas designadas por DAC1 e DAC2, posicionadas na parte de trás do aparelho. Os conversores digitais-analógicos (DAC) convertem linearmente o valor de concentração de CO₂ e H₂O num sinal analógico. A utilização destas saídas oferece algumas vantagens em termos práticos, mas tem a desvantagem de não permitirem uma frequência de aquisição equivalente ao tempo de resposta do aparelho. A transmissão do sinal através das saídas DAC é efectuada a uma frequência de 5 Hz, para o CO₂, enquanto para o H₂O duas das cinco leituras, em cada segundo, perdem-se. Se para o CO₂ a aquisição do sinal através destas saídas é uma opção válida, na medição de fluxos de H₂O pode representar uma importante limitação (LICOR, 1996).

Apesar de à partida este aparelho reunir as especificações técnicas necessárias para ser usado na medição de fluxos, pela técnica da correlação turbulenta, a sua utilização para esse efeito está rodeada de certos requisitos técnicos, que não vêm especificados no manual do utilizador. A figura 6.5 ilustra o modo como o LI-6262 foi integrado no sistema *MEDFLUX*. Em traços gerais, o ar

atmosférico foi conduzido até à célula da amostra do analisador, por acção de uma bomba rotativa colocada no fim da linha de amostragem. O caudal de amostragem foi mantido a sensivelmente 8 l min^{-1} (o máximo que o aparelho permite é de 10 l min^{-1}), de modo a assegurar um escoamento turbulento ao longo de toda a linha de amostragem, reduzindo, portanto, a atenuação das elevadas frequências do sinal. A célula de referência foi purgada, em contínuo, por uma corrente gasosa de azoto molecular de qualidade elevada. Para assegurar uma corrente gasosa completamente isenta de CO_2 e H_2O foi, ainda, usada uma coluna de cal de soda/percolorato de magnésio entre a célula de referência e a garrafa de N_2 . O caudal desta corrente foi de aproximadamente 0.5 l min^{-1} . Ambos os caudais foram lidos com controladores de fluxo mássico e regulados por meio de micro-válvulas.

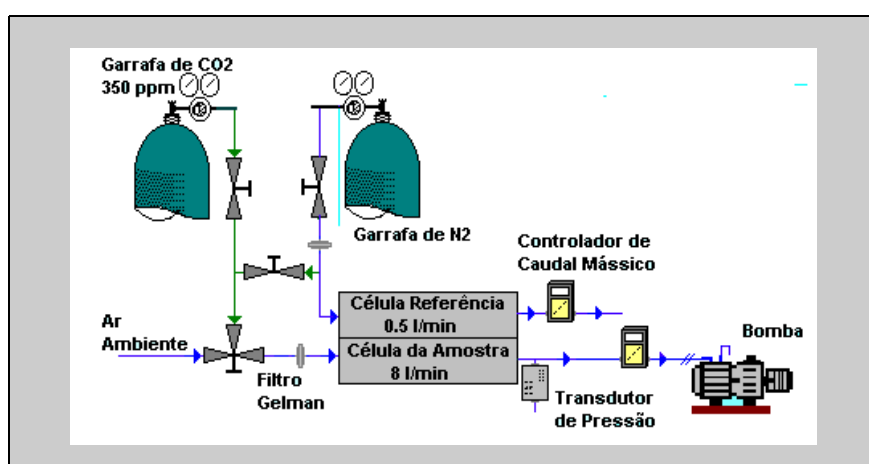


Figura 6.5. Ilustração da medição de dióxido de carbono e vapor de água, usando o LI-6262.

Além dos elementos já referidos, foram ainda usados filtros de partículas, com um diâmetro de poro de $1 \mu\text{m}$ (os filtros *Gelman* são os recomendados e os mais adequados), de modo a proteger as células e todos os outros elementos ópticos do contacto com sujidades, e um transdutor de pressão, montado à saída da célula da amostra, uma vez que o valores absolutos da concentração dos dois constituintes é afectada pelas variações de pressão do sistema. A correcção para o efeito da pressão no interior da célula da amostra é efectuada em tempo real, dado que a saída analógica deste transdutor é lida directamente pelo LI-6262.

A configuração implementada é em tudo idêntica à usada por outros investigadores em medições de campo (Schütz *et al.*, 1996; Moncrieff *et al.*, 1997). Hensen *et al.* (1995) apresentam um esquema bastante similar, diferindo apenas no que concerne à posição da bomba. Este autor coloca a bomba a montante do analisador e, por conseguinte, o ar atmosférico ao invés de ser sugado é empurrado. O posicionamento da bomba a montante do analisador tem a desvantagem de poder conduzir à condensação de vapor de água, devido ao aumento da pressão no sistema. Este

efeito poderá, no entanto, ser minimizado se o tubo se mantiver a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura ambiente. A principal vantagem está associada ao facto de minimizar as diferenças de pressão entre a célula da amostra e o ambiente exterior (Moncrieff *et al.*, 1997).

A utilização do LI-6262 em medições de fluxos pela técnica da correlação turbulenta requer ainda a implementação de um sistema que permita efectuar a sua calibração (referida no manual do instrumento como calibração do utilizador) de uma forma regular, fácil e rápida, uma vez que os valores absolutos das concentrações de ambos os constituintes são afectados pelas variações de pressão e de temperatura no interior do sistema. A calibração consiste em acertar sequencialmente o “zero” e o “span” do aparelho. O acerto do “zero” foi efectuado através da introdução de uma corrente de N₂ por ambas as células, isenta de CO₂ e de H₂O (alimentação do aparelho com “ar zero”). No acerto do “span” manteve-se a alimentação da célula de referência com N₂ e substituiu-se a corrente gasosa da célula da amostra por uma mistura calibrada de 350 ppm de CO₂ em azoto, proveniente de uma garrafa pressurizada. Em relação ao acerto do “span” do canal do H₂O, usámos o próprio ar atmosférico, cuja humidade absoluta foi estimada por um método independente.

Vapor de Água em Percurso Aberto (“Open Path”)

As flutuações do vapor de água foram também registadas com um higrómetro Krypton KH₂O da Campbell Scientific. Este higrómetro mede as variações de humidade com base na absorção de radiação ultravioleta pelas moléculas do vapor de água. A resposta do instrumento é suficientemente rápida para detectar flutuações de 100 Hz. Ao contrário do LI-6262, a análise não envolve qualquer linha de amostragem de condução do ar atmosférico até à unidade de medição. Diz-se por isso que são sensores de percurso aberto ou livre (*open path*). Este sensor está representado esquematicamente na figura 6.6.

O sensor possui uma lâmpada de krypton de baixa pressão, que emite um feixe principal de 123.58 nm e um feixe secundário de menor extensão de 116.49 nm. A radiação principal é fortemente atenuada pelo vapor de água, não se conhecendo grandes interferências, induzidas pela presença de outros constituintes atmosféricos. Ao invés, a intensidade do feixe secundário é atenuada pelo vapor de água e também pela presença de moléculas de oxigénio. Apesar das janelas de fluoreto de magnésio, adaptadas aos tubos da fonte e do detector, reduzirem consideravelmente a radiação de comprimento de onda do feixe secundário, o oxigénio pode interferir com as flutuações de vapor de água registadas. Em consonância com alguns testes efectuados por Tanner *et al.* (1993), esta influência resulta essencialmente das flutuações de densidade do oxigénio, induzidas pelo fluxo de calor sensível e de calor latente.

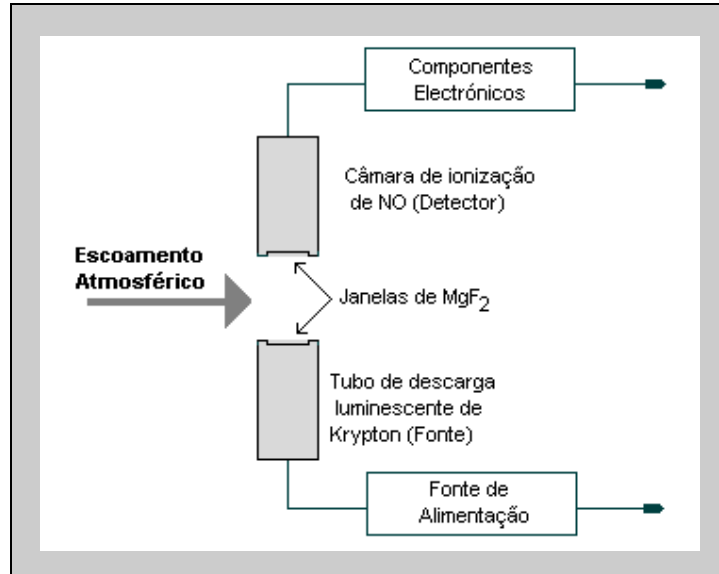


Figura 6.6. Esquema do Higrómetro Krypton KH₂O.

Assim sendo, a forma mais correcta de determinar as flutuações de vapor de água, ρ'_w , envolve a aplicação da seguinte expressão:

$$\rho'_w \cong \frac{1}{k_w x} (\ln V - \overline{\ln V}) - \frac{k_o}{k_w} \rho'_o \quad (\text{Eq. 6.6})$$

onde k_w e k_o é o coeficiente de absorção efectivo do vapor de água e do oxigénio, respectivamente, x é a distância entre a fonte e o detector (1.511 cm), ρ'_o é a densidade do oxigénio e V é a saída analógica do Krypton em Volts (gama de 0 e 5 Vdc). As flutuações da densidade do oxigénio resultam das variações de pressão e de temperatura, podendo, portanto, serem avaliadas por diferenciação da equação dos gases perfeitos (Tanner et al., 1993).

A principal desvantagem deste sensor prende-se com a diminuição gradual da intensidade do sinal ao longo do tempo, principalmente em ambientes bastante húmidos. Esta redução do nível do sinal tem sido apontada como sendo uma consequência da formação de um composto orgânico nas superfícies ópticas de MgF₂, na presença de luz UV de alta intensidade. Este fenómeno, designado na literatura específica por *scaling* (encrostamento) das lentes, é facilmente eliminado ou reduzido com a passagem regular de um algodão embebido em água sobre as superfícies ópticas. A alteração do ganho do aparelho ou a perda da intensidade da lâmpada com o tempo são outras causas plausíveis, que podem estar na origem da diminuição do sinal de saída do sensor. De modo a ultrapassar o problema crítico do *scaling*, implementou-se uma calibração *on-line* do higrómetro KH₂O, usando para o efeito valores absolutos de humidade do ar, estimados de um modo independente.

Outro aspecto negativo, associado a estes sensores, tem a ver com a grande probabilidade de poderem ser danificados quando operam em condições de humidade extrema, durante longos períodos (CAMPBELL, 1993). Por conseguinte, implementamos um sistema que possibilita o controlo automático do instrumento, permitindo ligar ou desligar o higrómetro, de acordo com as condições de humidade relativa e de ocorrência de precipitação. Assim, sempre que o sistema detecta queda de chuva ou humidades relativas superiores a 90% o higrómetro é desligado, voltando a operar novamente quando as condições referidas se deixarem de verificar.

Dióxido de Enxofre

As concentrações de dióxido de enxofre foram medidas com um analisador de fluorescência intermitente de elevada sensibilidade (Modelo 43 S da Thermo Environmental Instruments, Inc, Franklin, Massachussetts). Em termos gerais, a detecção e a quantificação do SO₂ envolve a geração de um feixe de radiação UV, o qual se faz incidir sobre uma amostra de ar contida num compartimento óptico. Neste compartimento as moléculas de SO₂ são excitadas e, à medida que decaem, emitem uma radiação com uma frequência característica. Um segundo filtro permite a selecção dos comprimentos de onda que se encontram dentro da gama de leitura do tubo fotomultiplicador. Este, por sua vez, converte a energia recebida num sinal analógico, linearmente proporcional à concentração de SO₂. O sinal é filtrado e amplificado para níveis adequados.

Este instrumento vem equipado com um sistema capaz de eliminar moléculas longas de carbono, como os hidrocarbonetos aromáticos, as quais constituem os principais agentes de interferência na medição de SO₂ por meio desta técnica (TEI, 1996a).

As peculiaridades mais importantes deste analisador são o seu baixo limite de detecção (100 ppt), o baixo ruído electrónico e a elevada precisão. Este instrumento oferece ainda a possibilidade de escolha da gama de medição e do tempo de resposta, factores estes que são normalmente seleccionados em função da área e do objectivo de estudo.

Óxidos de Azoto

As concentrações de NO e NO₂ foram também medidas com um analisador da Thermo Environmental Instruments, modelo 42C, desenvolvido para registar níveis vestigiais destas espécies químicas. O limite de detecção do aparelho é de 50 ppt de NO, para um tempo médio de resposta de 120 segundos (TEI, 1996b).

O princípio de operação deste analisador assenta na técnica da quimiluminescência. Basicamente, esta técnica envolve a reacção do NO, presente na amostra de ar, com uma corrente gasosa, contendo elevadas quantidades de ozono, a qual leva à formação de moléculas de NO₂. Estas, por sua vez, ao absorverem uma determinada energia são excitadas e ao passarem, de seguida, a um estado de menor energia emitem uma radiação com um comprimento de onda característico. Esta energia é detectada, por meio de um tubo fotomultiplicador, de baixo ruído electrónico, e convertida num sinal proporcional à concentração de NO. O ozono é produzido internamente através da incidência de luz emitida por uma lâmpada sobre uma corrente de ar seco.

A medição de NO₂ com este analisador é efectuada em consonância com um método padrão, comumente usado em vários estudos de qualidade do ar, o qual envolve a inserção de um conversor catalítico, a montante da câmara de reacção, capaz de converter todo o NO₂ em NO antes da detecção. No 42C a conversão é levada a cabo com um conversor de superfície de óxido de molibdénio, aquecido a 325°C. A corrente gasosa resultante, contendo todo o NO_x na forma de NO, é depois misturada com o fluxo de ar proveniente do ozonizador, e o NO é novamente determinado por quimiluminescência. A concentração de NO₂ é obtida por diferença entre as leituras de concentração de NO, correspondentes à leitura em modo NO (corrente gasosa não passa pelo conversor catalítico), e à leitura em modo NO_x (com conversão prévia do NO₂ em NO). A medição de NO₂ com esta técnica encerra algumas limitações porque os conversores catalíticos, ou parte deles, convertem outros óxidos de azoto em NO e, por conseguinte, conduzem a uma medida de NO_y. Por exemplo, alguns estudos mostram a propensão do molibdénio em converter outros compostos como o HNO₃ e o PAN em NO (Grosjean e Harrison, 1985; Fehsenfeld; 1995).

Este analisador possui um conversor analógico digital de 10 bits, o qual transforma o sinal analógico num valor digital, correspondente à razão de mistura de ambos os poluentes, podendo estes sinais serem adquiridos via uma ligação RS232.

6.1.2.2.3 Variáveis Meteorológicas Convencionais

Balanço de Radiação

O balanço de radiação foi medido com um piranómetro (PH. SCHENK) com duas pequenas superfícies quadradas (20 mm²) de cor preta, fixadas em duas faces planas (uma inferior e outra superior) de um resistente absorvedor de calor, construído em alumínio. Por baixo de cada uma destas superfícies escuras estão uma série de termopares de Cu – CuNi, devidamente ajustados à estrutura do sensor, capazes de transformar electronicamente a radiação que atinge ambas as superfícies. Estas estão protegidas do vento e de outros factores ambientais por duas cúpulas de lupoleno em forma de hemisfério. Este pequeno sensor de radiação possui ainda dois pequenos

tubos, onde se coloca um dessicante para evitar a condensação de vapor de água interior da estrutura.

Em virtude de se tratar de um sensor com alguma idade, tivemos a preocupação acrescida de o testar e intercalibrar, de modo a garantirmos leituras fiáveis de R_n .

Radiação Global

A intensidade da radiação global, que atinge a superfície terrestre, foi medida com um solarímetro Casella. Este aparelho é um piranómetro altamente sensível (1 mV/W/m^2) à radiação solar total (directa e difusa), que incide sobre uma superfície horizontal.

Este sensor é constituído por um detector que contém 18 circuitos integrados de díodos siliciosos, de baixa massa térmica, ligados a uma substracto de vidro de pequena espessura. Os díodos estão montados em dois círculos concêntricos sobre o lado inferior do substracto de vidro, formando um circuito em ponte. A parte superior do sensor é revestida por uma tinta preta, na zona circular interna, e por uma tinta branca na parte circular externa. A absorção desigual destas duas superfícies gera uma diferença de temperatura entre elas e, conseqüentemente, altera a voltagem do circuito de ponte. A saída analógica é directamente proporcional à irradiação.

O detector é protegido com uma cúpula de vidro transparente, em forma de hemisfério. Esta cúpula de vidro deve ser limpa, sempre que necessário, para evitar contaminação, por qualquer tipo de poeiras ou substâncias viscosas. Para remover humidade interna e evitar a condensação de vapor de água no interior da cúpula, este sensor contém um pequeno pacote de material dessicante. Além destes elementos, o solarímetro Casella tem acoplado um protector de radiação, de modo a assegurar uma maior estabilidade da temperatura do mesmo.

Temperatura e Humidade Relativa

A temperatura e a humidade relativa do ar foram medidas a três metros de altura com o sensor MP300 da Rotronic AG. A humidade é determinada por um dispositivo sólido, que muda as suas propriedades eléctricas em resposta a pequenas mudanças da humidade do ar. Estas mudanças são detectadas, linearizadas e amplificadas por um circuito electrónico integrado no sensor. A medição de temperatura também usa um sistema integrado electrónico em combinação com uma PRT (100Ω), a qual permite medições reprodutíveis.

A resolução do sensor de temperatura é de $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ na gama de -40 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e a resolução do sensor de humidade é de 2% na gama de 20 a 99% (CAMPBELL, 1993).

Fluxo de calor através do solo

O fluxo de calor através do solo foi medido com uma termopilha contida num invólucro de plástico de elevada condutividade térmica (Prato Transdutor HFT-3). Estes sensores são pequenas unidades circulares, de espessura reduzida, com duas superfícies planas, uma superior outra inferior, cada uma com 10 cm² de área. Estas superfícies estão separadas por um material de condutividade térmica conhecida. O sinal analógico de saída é proporcional ao fluxo de calor do solo. O factor de proporcionalidade (ou de calibração) usado foi o enviado pelo fabricante, o qual foi obtido num meio de condutividade térmica de 0.906 W m⁻¹ °C⁻¹. Este facto pode introduzir um desvio sistemático nos valores estimados, se o meio onde estes sensores são utilizados apresentarem uma condutividade térmica diferente. Nestes casos, o coeficiente de calibração deve ser determinado para as condições do local.

A obtenção de um valor representativo requer geralmente três ou mais unidades colocadas alguns centímetros abaixo da superfície do solo. Se a superfície for heterogénea, os erros podem ser significativos. Quando colocados em solos secos os problemas de medição tornam-se ainda mais críticos (Kaimal e Finnigan, 1994).

Quantidade de precipitação

A quantidade de precipitação foi registada com um sistema (ARG100 *tipping bucket*) que regista o número de movimentos que o braço de uma pequena balança efectua em resultado de uma determinada quantidade fixa de água precipitada.

A precipitação é recolhida através de um funil e é direccionada a um dos dois recipientes, situados na parte terminal do braço da balança. Quando um destes recipientes está cheio, o braço inclina-se esvaziando esse recipiente e posiciona o outro debaixo do funil. Este processo de esvaziamento repete-se ao longo de um evento de precipitação, correspondendo cada despejo a uma quantidade fixa de precipitação de 0.2 mm. O registo da precipitação é assegurado pelo contacto estabelecido por uma palheta metálica, sempre que o braço da balança se desloca.

6.1.2.3 Controlo e Aquisição de Dados

Hardware

A unidade central de todo o sistema de controlo e aquisição de dados (ver figura 6.7) é um computador IBM-compatível. O computador está alojado numa caixa industrial *Advantech MIPC 50* de tamanho médio, a qual integra um écran LCD a preto e branco de resolução VGA. Este

computador está equipado com um teclado e um rato standard. O processador é um 486DX2 66 MHz com 8 MB de memória RAM. O disco rígido é do tipo IDE com 1.2 GigaByte. A *motherboard* contém duas portas série (1 RS232 e a outra seleccionável RS232/422/485) e uma porta paralela. O computador dispõe ainda de uma placa interfacial PC104, contendo 4 portas série extra e um painel de transmissão de dados E/S DT23EZ, com 8 conversores diferenciais analógico-digitais de 16 bits e 16 canais digitais TTL (*Time To Live*). Todas as ligações a esta placa são efectuadas através de uma caixa, que também funciona como fonte estabilizadora de corrente contínua de -12V, 5V, 12 V e 24 V. Esta unidade contém ainda 6 relés de baixa potência e 2 de alta potência, ligados às saídas digitais, a partir dos quais se controla as electroválvulas de 24 V, usadas no método do gradiente, bem como o funcionamento *ON/OFF* do higrómetro krypton.

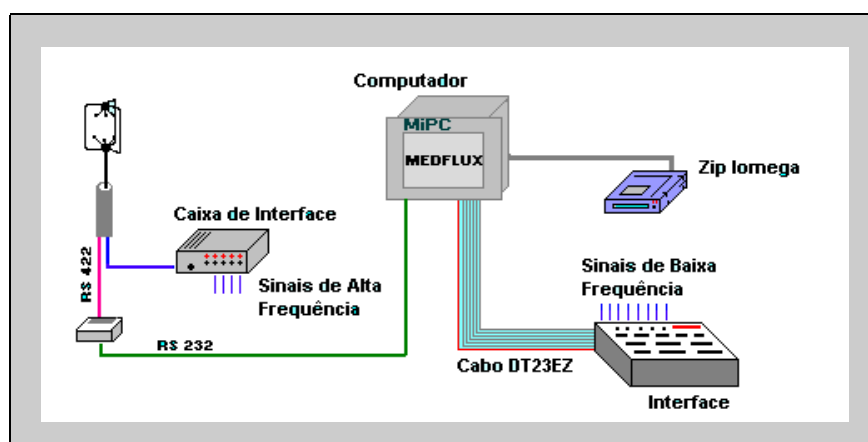


Figura 6.7. Representação esquemática da aquisição de dados do sistema *MEDFLUX*.

Os sinais rápidos são amostrados através do anemómetro ultra-sónico, o qual, além de medir as componentes do vector de velocidade do vento e a velocidade do som, dispõe de 5 canais analógicos de entrada que possibilitam a aquisição de sinais, provenientes de outros instrumentos. Estes canais amostram sinais na gama 0-5 V, com uma frequência de 10.4 Hz e uma resolução de 11 bits. Na mais recente configuração do sistema *MEDFLUX*, 4 desses canais foram usados para amostrar, de forma sincronizada, os sinais provenientes do LI-6262 (DAC1 e DAC2), do higrómetro KH_2O e do sensor rápido de ozono. Para otimizar a resolução e a gama de aquisição do conversor analógico-digital do anemómetro, os sinais provenientes destes sensores rápidos são transmitidos ao anemómetro, através de uma unidade de amplificação. Atingindo o anemómetro, todos os sinais, incluindo os medidos por ele próprio, são retidos durante aproximadamente um segundo, sendo de seguida enviados em bloco num formato RS422. Antes de entrarem no computador MiPC, estes dados são convertidos no formato padrão RS232.

Os sinais, provenientes dos instrumentos de resposta lenta, excepto o do analisador de NO_x, são conduzidos até à interface do painel de transmissão DT23EZ. O sinal de NO e NO₂ é conduzido directamente ao computador via ligação RS232.

Uma unidade de aquisição de dados independente (DataTaker 605) foi usada para adquirir e armazenar os sinais analógicos adicionais, tais como a temperatura e a pressão do LI-6262 e ainda os sinais provenientes de quatro sondas PRT de medição da temperatura do solo.

Software

Todo o *software* de controlo e aquisição de dados foi escrito em Pascal 32 bits para o sistema OS/2. O sistema operativo IBM OS/2 Warp Version 3 foi usado pela sua fiabilidade, robustez, bom desempenho em ambiente multitarefa, interface de programação e pelos modestos recursos do sistema.

O *software* apresenta-se estruturado em vários módulos. Para cada tarefa específica de controlo, medição ou processamento foi escrito um programa separado (ver figura 6.8 e quadro 6.2). Os vários programas comunicam por meio de mecanismos de memória compartilhada e/ou *conduta nomeada* (do inglês *named pipe*). Estes mecanismos são parte integrante de um programa servidor (MEASSRV), sendo também controlados por este. A utilização do mecanismo de *conduta nomeada* permite uma maior flexibilidade na transferência de dados em tempo real do que a memória compartilhada (Vermeulen, 1998). Além disso, permite futuros desenvolvimentos com extensão a outros programas, mantendo sempre uma elevada compatibilidade. A utilização de semáforos permitiu evitar conflitos de acesso ao *hardware* e à memória entre as diferentes execuções em ambiente multitarefa.

De um modo geral, o *software* permite a aquisição, armazenamento, processamento em tempo real e representação gráfica. Os dados instantâneos são armazenados em formato binário comprimido, permitindo, desta forma, o armazenamento de quantidades elevadas de informação. Os valores médios são guardados em ficheiros ASCII. Toda a informação armazenada é depois transferida para unidades IOMEGA de 100 Mbytes, para análises posteriores.

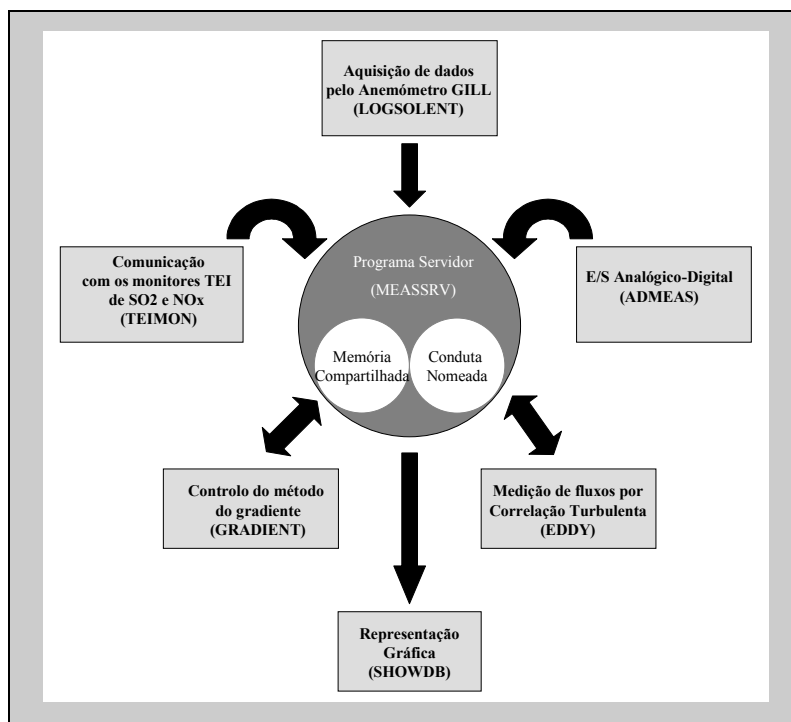


Figura 6.8. Módulos do *software* usado no sistema *MEDFLUX* (adaptado de Vermeulen, 1998).

6.1.2.4 Processamento dos dados em Tempo Real

O processamento *on-line* permite determinar para períodos médios (estabelecidos em 15 minutos) parâmetros estatísticos, como médias e desvios padrão, de todas as variáveis amostradas e calculadas pelo sistema *MEDFLUX*. Os fluxos verticais dos constituintes atmosféricos, medidos pela técnica da correlação turbulenta, são estimados de acordo com o algoritmo implementado por McMillen (McMillen, 1986; Moore *et al.*, 1986; Baldocchi *et al.*, 1988; McMillen, 1988; Güsten e Heinrich, 1996). As peculiaridades deste algoritmo são: a separação das flutuações do termo médio, usando um filtro digital passa alta, com uma constante de tempo de 200 segundos; a rotação tridimensional de coordenadas; e, finalmente, a correcção para o tempo de atraso (*lag* or *delay time*), que os sinais rápidos das concentrações de ozono, do dióxido de carbono e do vapor de água apresentam em relação ao sinal instantâneo da componente vertical da velocidade do vento. As duas primeiras já foram descritas e discutidas no capítulo 4.

A correcção dos fluxos para o tempo de atraso requer necessariamente a determinação prévia do mesmo. Este foi estimado a partir do reprocessamento *off-line* dos dados instantâneos armazenados, para vários períodos de desfasamento entre os dois sinais correlacionados. O valor que maximiza a covariância entre a componente instantânea de cada um dos constituintes e a componente instantânea da velocidade vertical do vento corresponde ao tempo de atraso de uma variável em relação à outra.

Quadro 6.2

Descrição geral dos vários módulos do programa de aquisição e processamento de dados do sistema *MEDFLUX*

Programa	Descrição
<i>MeasSrv</i>	Este é o programa servidor central, que contém a memória compartilhada, as condutas nomeadas e os semáforos, usados na comunicação entre os diferentes programas. Este programa arranca antes de todos os outros, de modo a inicializar todos os dados e os recursos de comunicação. Uma tarefa especial deste programa é a contagem de altas e baixas transições das entradas digitais da placa DT23EZ. Esta característica pode ser usada para medir sinais de certos sensores de saída digital. Este programa também contém uma base de dados de valores correntes e médios. Os valores correntes podem ser visualizados em tempo real, usando o programa <i>ShowCurr</i> e os valores médios podem ser visualizados graficamente com o programa <i>ShowDB</i> . Ambos os programas de visualização estão ligados ao servidor através da conduta denominada <u>base de dados Medflux</u> .
<i>Logsolon</i>	Este programa recebe os dados do anemómetro ultra-sónico e armazena-os num <i>buffer</i> circular na secção da memória compartilhada. Durante o arranque, o programa inicializa a porta série ligada ao sónico e estabelece comunicação com esta unidade, usando os seus próprios comandos. A porta série pode ser especificada pelo utilizador através de um parâmetro na linha de comando (a porta COM:2 é a de base). O número de canais analógicos em utilização por outros sensores são também especificados na linha de comando, sendo zero o valor definido de base. A comunicação com o sónico é sempre estabelecida a 9600 bits por segundo. Além disso, o programa força o sónico a operar no modo calibrado com o fluxo de dados descontínuo e não imediato (designado por “unprompted mode” no manual do anemómetro). Este programa calcula ainda a temperatura virtual a partir da velocidade do som, antes dos dados serem colocados na memória temporária compartilhada.
<i>Eddy</i>	O programa <i>Eddy</i> proporciona todo o controlo sobre o armazenamento e o processamento matemático, relacionado com as variáveis turbulentas (ver secção seguinte). Este programa começa por ler um ficheiro de entrada, denominado <i>setup</i> , no qual se especificam uma série de parâmetros necessários para a execução das tarefas supracitadas. Outra peculiaridade deste programa prende-se com o facto de facultar a compressão dos dados instantâneos e o seu armazenamento em ficheiros binários de extensão <i>raw</i> . A rotina de compressão de dados permite uma redução superior a 75% do tamanho original. Estes ficheiros são abertos para escrever e imediatamente fechados após cada escrita. Assim, evita-se a perda de dados que poderia decorrer de qualquer falha do sistema. Os dados médios calculados são guardados num ficheiro denominado <i>Eddycorr.csv</i> . Outros valores estatísticos, relacionados com a rotação 3D dos eixos coordenados, são guardados em ficheiros com extensão <i>dat</i> .
<i>Teimon</i>	O <i>Teimon</i> é o programa que estabelece a comunicação entre o computador e o analisador 42C, via ligação RS232. Ao iniciar, o programa lê um ficheiro de comandos (um por linha), que devem ser enviados para o analisador. Os primeiros três são para obter as concentrações de NO e NO ₂ , os que se seguem depois de uma linha em branco são para obter um relatório sobre o estado de funcionamento do analisador. Os primeiros comandos são executados num intervalo de tempo definido pelo utilizador. O segundo conjunto de comandos são executados de hora a hora, permitindo assim uma verificação horária dos parâmetros de funcionamento do instrumento.
<i>Admeas</i>	Este programa possibilita a leitura dos canais analógicos da interface E/S DT23. Este programa apresenta uma interface gráfica muito amigável do utilizador. O intervalo de medição, o período médio, os coeficientes de calibração, que relacionam a saída em Volts com as unidades de medição, são facilmente introduzidos para cada tipo de sensor. Os parâmetros de entrada são armazenados no ficheiro <i>adio.par</i> e os de saída são guardados num ficheiro de texto, denominado <i>admeas.csv</i> .
<i>Gradient</i>	O <i>Gradient</i> controla a medição dos perfis de concentração de SO ₂ , NO e NO ₂ . Inicialmente lê o ficheiro de entrada designado por <i>gradient.set</i> , para depois controlar a comutação das electroválvulas, de acordo com os parâmetros introduzidos pelo utilizador. No essencial, os parâmetros definidos estabelecem o número de amostragens em cada nível de medição, durante o período médio, e o modo como esta se deve processar. A amostragem em cada nível é caracterizada por um período inicial de estabilização, durante o qual o sistema não regista os valores que estão a ser medidos pelos analisadores, e por um período de medição propriamente dito. Uma vez por dia, as válvulas são comutadas para uma posição de forma a conduzir “ar zero” (isento de SO ₂ e NO _x) até aos sistemas de medição. Os dados de saída são armazenados num ficheiro ASCII – <i>gradient.csv</i>
<i>ShowDB</i>	Este programa possibilita a visualização gráfica de variáveis armazenadas em base de dados, de uma forma rápida e simples. O utilizador selecciona a variável e o período de tempo que pretende ver graficado. O programa dispõe de outras particularidades com grande interesse prático.

Na figura 6.9 estão representados os valores, estimados para um período de 24 horas, que conduziram à maximização dos fluxos dos três constituintes. Verifica-se que o valor do tempo de atraso ± 0.1 não produz diferenças muito significativas no cálculo dos fluxos, mas demonstra claramente o quão importante é a aplicação desta correcção. A análise que aqui se apresenta foi verificada para diferentes períodos, tendo-se obtido em todos os casos valores sempre muito coerentes: para o ozono entre 0.4 e 0.45 segundos, enquanto para o CO₂ e H₂O, os valores foram de 1.7 e 1.8 segundos, respectivamente. Embora o CO₂ e o H₂O sejam amostrados pelo mesmo sistema, a natureza eléctrica das moléculas de H₂O faz com que este constituinte apresente maiores tempos de atraso (Moncrieff *et al.*, 1997).

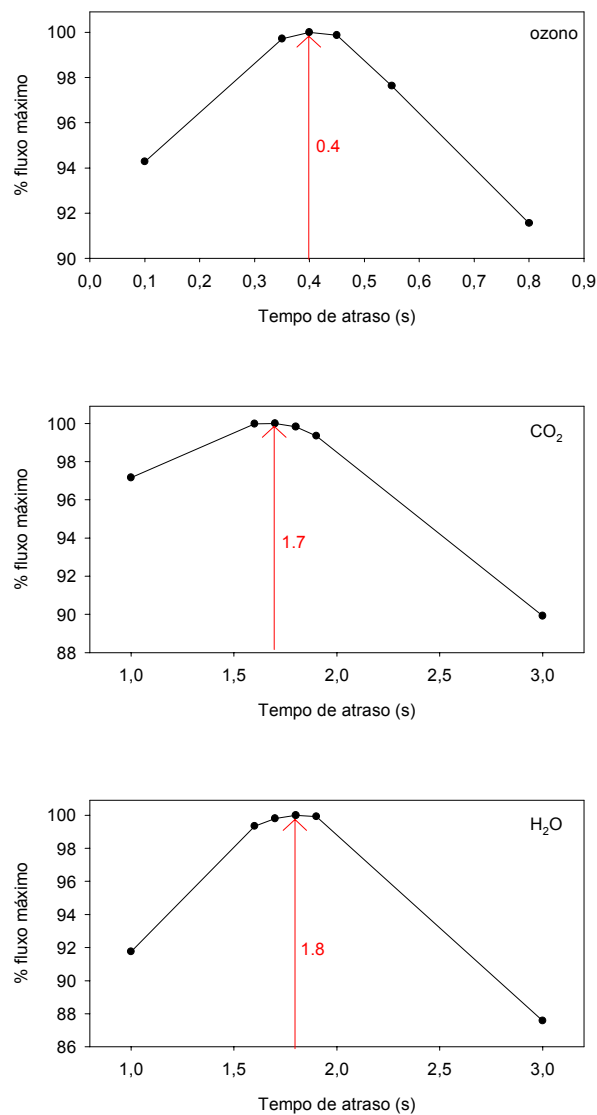


Figura 6.9. Determinação do tempo de atraso do sinal de ozono, CO₂ e H₂O relativamente à componente vertical da velocidade do vento.

6.1.2.5 Calibração *Off-line* dos Instrumentos de Medição

A calibração dos mais variados instrumentos de medição de compostos atmosféricos é uma questão chave para assegurar a qualidade dos resultados de qualquer programa experimental. É um facto inquestionável que o rigor analítico das medições é determinado pelas características técnicas do equipamento, mas, se os instrumentos não operarem dentro dos parâmetros especificados pelo fabricante, a precisão e o rigor dos registos serão seriamente afectados.

Na secção 6.1.2.2 ficou claro que alguns dos instrumentos do sistema *MEDFLUX*, como o LI-6262, o higrómetro KH2O, o sensor rápido de ozono, requerem cuidados especiais em termos de calibração, durante o período em que estão a operar. Em relação aos outros instrumentos pouco ou nada foi dito, mas a precisão e o rigor das leituras dos analisadores de dióxido de enxofre, óxidos de azoto e ozono, também foram várias vezes avaliados, recorrendo para o efeito a calibrações *off-line* levadas a cabo no laboratório. Os analisadores 43S e 42C apresentam um programa regular de manutenção/calibração, o qual foi escrupulosamente respeitado. O analisador de referência de ozono requer também um cuidado especial, não sendo necessário proceder a calibrações frequentes, mas, pelo menos, efectuar algumas verificações e, se possível, testes de intercomparação.

Em termos gerais, a calibração dos analisadores de constituintes gasosos consiste em fazer um acerto sequencial do “zero” do aparelho e de um ou mais valores fixos de concentração (“cal” ou “span”), recorrendo a uma corrente de “ar zero” e a uma ou mais misturas gasosas de composição rigorosamente conhecida, respectivamente. É este conjunto de procedimentos que permite estabelecer a relação entre a resposta do aparelho e a concentração de uma mistura gasosa.

A figura 6.10 ilustra esquematicamente o modo como procedemos à calibração dos analisadores de dióxido de enxofre e óxidos de azoto. Tal como já tínhamos referido anteriormente, aquando da descrição do LI-6262, a calibração de instrumentos de medição de constituintes gasosos requer, essencialmente, um sistema de geração de “ar zero”, isto é, ar que não contenha na sua composição (em concentrações mensuráveis) os constituintes a analisar e um sistema capaz de gerar concentrações rigorosas e conhecidas desses mesmos constituintes.

No nosso caso, em particular, o “ar zero” foi produzido com um sistema que força o ar atmosférico a passar através de uma série de reactores químicos e colunas de enchimento específico, transformando-o em ar seco e isento em SO₂, O₃, NO e NO₂. Por oferecer maiores garantias, na calibração do analisador do NO_x, usamos garrafas pressurizadas de azoto molecular, as quais apresentam uma composição adequada para acertar o “zero” dos aparelhos.

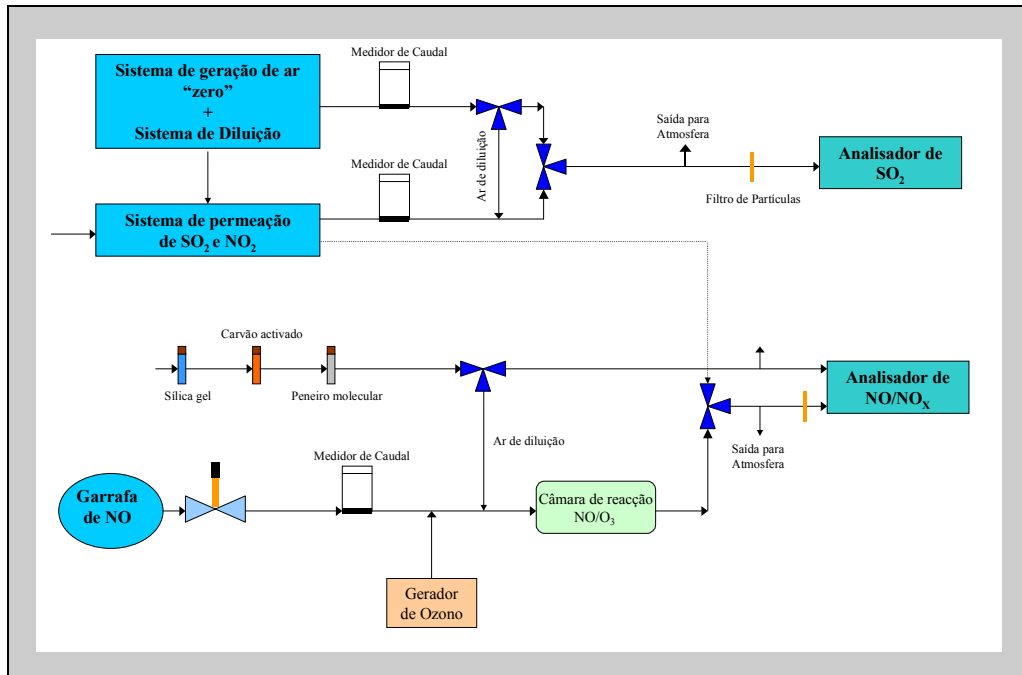


Figura 6.10. Esquema ilustrativo do processo de calibração dos analisadores de SO₂ e NO_x.

Relativamente à obtenção de concentrações “span” utilizamos, para o SO₂, o processo de permeação, o qual gera uma concentração rigorosa deste constituinte, com base no equilíbrio de fase líquido/vapor $\text{SO}_2(\text{aq.}) \xrightarrow{T=\text{const.}} \text{SO}_2(\text{g.})$. Para o NO, recorremos a uma mistura de calibração de 800 ppb de NO em azoto, e no que concerne à produção de concentrações conhecidas de NO₂, usamos dois processos distintos: uma unidade de permeação e um processo assente na reacção química entre uma quantidade rigorosa de NO e um excesso de ozono.

6.1.3 Caracterização dos Locais de Estudo

Atendendo ao objectivo deste trabalho, interessava seleccionar locais com vegetação rasteira que representassem, no seu todo, um espectro alargado de condições ambientais, principalmente no que concerne a condições climáticas e ao estado de desenvolvimento biológico da vegetação. Além disso, foi necessário ter em consideração um conjunto de requisitos indispensáveis, relacionados com as características físicas dos locais (terrenos planos, extensos e horizontalmente homogêneos), de modo a obter resultados de qualidade científica elevada. Por fim, outros aspectos não menos importantes como, por exemplo, a presença de uma fonte de energia eléctrica, a acessibilidade e as condições de segurança do local foram também factores determinantes na escolha das áreas de estudo. O uso de fontes alternativas de energia, tal como um gerador eléctrico, chegou a ser equacionado, mas, pelo facto de constituir uma fonte de poluentes e apresentar uma autonomia insuficiente para permitir a operação em contínuo do sistema de medição, fomos forçados a colocar esta hipótese de lado. Outras alternativas como baterias eléctricas, alimentadas continuamente por painéis de células solares ou geradores de energia eólica, são bastante dispendiosas e estão sempre dependentes das condições atmosféricas.

6.1.3.1 Localização Geográfica

A figura 6.11 ilustra a posição geográfica das áreas de estudo (“Poder Piloto” de Sarrazola, monte dos Baldios e herdade de Pancas), seleccionadas para a concretização do objectivo principal da presente investigação, identificando-se também o local onde foi realizado o estudo de intercomparação (aeroporto militar de Cuatro Vientos, nas imediações de Madrid). Embora estes diferentes locais não reünam as condições ideais, apresentam o mínimo de condições necessárias para a medição micrometeorológica de fluxos de deposição/emissão seca.

O “Polder Piloto” de Sarrazola foi o local mais amplamente estudado em termos de transferência gasosa. Trata-se de uma zona inserida no estuário do Baixo Vouga, a sensivelmente 7 km a Norte da cidade de Aveiro e a 9 km da costa atlântica de Portugal Continental (latitude: 40° 42' 20" N, longitude: 8° 37' 15" W). Nas proximidades deste local encontram-se ainda outras zonas urbanas e/ou industriais como a Murtosa a Nordeste, a cerca de 3 Km de distância, Estarreja a Noroeste, a sensivelmente 7 Km, e a Sudoeste, encontra-se a Vila de Cacia, bem como a indústria de transformação de celulose da Portucel a cerca de a 2.5 Km.

Os outros dois locais, que serviram de laboratório, situam-se na região Sul de Portugal, o monte dos Baldios no concelho de Montemor-o-Novo e a herdade de Pancas no concelho de Benavente. O monte dos Baldios localiza-se na região do Alto-Alentejo, a sensivelmente 10 Km, a

Sul de Montemor-o-Novo, próximo da estrada nacional 253, que liga Montemor-o-Novo a Alcácer do Sal, e a 80 Km, a Sudoeste de Lisboa ($38^{\circ} 33' 58''$ N/ $8^{\circ} 18' 22''$ W). Toda a área envolvente apresenta uma densidade populacional baixa e as indústrias são praticamente inexistentes. A agricultura é a principal actividade. A herdade de Pancas situa-se na Reserva Natural do Estuário do Tejo, a 15-20 Km, a Nordeste de Lisboa ($38^{\circ} 51' 7''$ N/ $8^{\circ} 55' 18''$ W). Num raio de 10-20 Km, principalmente no sector Oeste-Norte, existem outras zonas urbanas e industriais (Alhandra, Alverca, Vila Franca de Xira, etc.), que influenciam de sobremaneira os níveis locais de poluição atmosférica.



Figura 6.11. Localização dos locais de estudo (mapa retirado do programa *Microsoft ENCARTA 97*).

6.1.3.2 Características Climáticas

Portugal situa-se entre as latitudes de 37° e 42° Norte e as longitudes de 6° e 9° Oeste. Sito entre aquelas latitudes, o continente Português está todo incluído na zona temperada do hemisfério Norte, na vizinhança de uma região bastante peculiar em termos de circulação atmosférica. Mais concretamente, encontra-se na transição da zona dos anticlones subtropicais, particularmente o dos Açores, para a zona das depressões subpolares, zona de transição esta que é caracterizada por ventos predominantes de Oeste. A separação das duas zonas é definida pela superfície frontal polar do hemisfério norte, a qual sofre uma migração periódica durante o ano: para o lado do Pólo

durante o Verão, e para o lado do Equador durante o Inverno (Frevot e Leroux, 1976; Coutinho, 1995).

A situação anterior leva a que, durante o Verão, o território nacional esteja sob a influência das massas de ar associadas ao anticiclone subtropical dos Açores, o qual origina tempo seco e estável, e, no Inverno, sob influência das massas de ar dos sistemas frontais das depressões das latitudes médias, que produzem tempo chuvoso e instável. Estas condições características podem, no entanto, coexistir com outras bastante distintas: no Verão, podem ocorrer eventualmente situações de precipitação, se bem que a situação mais característica é a formação de neblinas matinais, principalmente junto ao Litoral, devido à acção de depressões de origem térmica; no Inverno, as situações de mau tempo (tempo chuvoso) alternam, por vezes, com períodos de bom tempo (seco e frio), resultante da acção de um anticiclone de origem térmica (Ribeiro, 1991). A Primavera e o Outono são estações de transição, não se verificando, no seu decurso, situações tão bem definidas como as observadas no Inverno e no Verão. No Outono, apesar das temperaturas médias diárias sofrerem uma diminuição, em consequência da diminuição do período de insolação, é frequente prevalecerem condições meteorológicas características do Verão. Por outro lado, nesta estação também ocorrem situações que anunciam a chegada do Inverno. Do mesmo modo, a Primavera é um prolongamento das condições de Inverno, fazendo-nos também sentir a proximidade do Verão, pela prevalência de dias de céu limpo e de temperaturas amenas, que se registam neste período do ano. Em termos médios, o território nacional caracteriza-se por um clima temperado, com temperaturas médias diárias entre os 8°C e os 18°C no Inverno e entre os 16°C e os 30°C no Verão. Em relação a eventos de precipitação, os meses mais chuvosos são, sobretudo, os de Novembro e Dezembro.

Em termos geográficos, as características dominantes do clima de Portugal oscilam entre três influências muito diversas e mesmo opostas - a atlântica, que se faz sentir mais ao Norte, sobretudo no N-O, a mediterrânica, que caracteriza a parte Sul, e a continental ou ibérica, que se sente principalmente no interior Norte de Portugal. Estas diferenças entre o Norte e o Sul, bem como entre a costa e o interior, são bastante nítidas, em determinadas épocas do ano. A Sul do Tejo fazem-se sentir as influências mediterrânicas, com Verões bastante quentes e prolongados, e Invernos curtos e de pouca pluviosidade. A proximidade de Portugal à costa atlântica coloca o território sob influência da benéfica acção dos ventos marítimos, que sopram de sudoeste ou noroeste, em especial junto da costa de 700 km de extensão. Em termos médios, a temperatura diminui geralmente de sul para Norte e do litoral para o interior, nos meses de Inverno, enquanto nos meses de Verão as temperaturas mais elevadas se fazem sentir na região do interior. A humidade do ar declina, à medida que nos afastamos da costa, à excepção do vale Norte do Tejo, onde o clima se mantém húmido e suave.

6.1.3.3 Condições Meteorológicas e Micrometeorológicas Prevalentes nos Diferentes Períodos de Medição

Tendo em conta as condições climatéricas do território nacional, descritas anteriormente, torna-se evidente que as diferentes áreas de estudo apresentam climas contrastantes e, por conseguinte, as condições meteorológicas e micrometeorológicas, observadas nos diferentes períodos de medição, devem ser um reflexo disso mesmo. Os padrões temporais das condições meteorológicas e micrometeorológicas, registadas em cada local, são apresentadas a seguir sob a forma de registos médios das variáveis mais relevantes, tais como a temperatura, a humidade relativa, a radiação global, a intensidade e direcção do vento, a velocidade de fricção e o parâmetro de estabilidade de Monin-Obukhov, na figura 6.12, a prevalência da direcção do vento, na figura 6.13, e, finalmente, a pluviosidade na figura 6.14.

Da análise das figuras anteriores constatamos que a maior parte das variáveis, representadas graficamente, exibem um comportamento diário característico e/ou um contraste sazonal bem pronunciado. Em termos espaciais, apesar de não dispormos de medições paralelas e registos de longo termo em todos os locais, observa-se claramente a influência atlântica sobre as condições meteorológicas, registadas no “Polder Piloto” de Sarrazola, estando também patente a influência mediterrânica, sobretudo sobre o local dos Baldios.

Começando por analisar os registos meteorológicos/micrometeorológicos de Sarrazola, verificamos que a temperatura do ar apresenta uma variação diária e sazonal dentro dos padrões esperados, com valores médios mínimos da ordem dos 10°C, registados no Inverno, e os valores médios máximos a subirem um pouco acima dos 25°C, no período de Verão. Esta variação está em consonância com as maiores insolações que se verificam nos meses de Verão. A humidade relativa apresenta valores máximos à noite e mínimos durante as horas solares, mas com uma amplitude de valores relativamente baixa - à noite, atinge valores próximos da saturação, diminuindo durante o dia para valores em torno dos 60-70%, durante os meses de Verão, e 80% no Inverno. O vento médio exhibe também um comportamento bem definido, quer ao longo do dia, quer em termos sazonais. Logo pela manhã, a intensidade do vento aumenta atingindo valores máximos, a meio da tarde, de aproximadamente 3 m s⁻¹, em Janeiro e Fevereiro, e 4.5 m s⁻¹ em Agosto. A partir dessa altura, diminui até valores a rondar os 2 m s⁻¹, mantendo-se nestes níveis baixos, durante o período nocturno. A periodicidade sazonal da intensidade do vento médio, traduzida por uma maior amplitude diária, durante o período estival, é uma consequência directa da forte influência que os fenómenos de brisa exercem, sobretudo, durante os meses mais quentes do ano. Este fenómeno de circulação atmosférica transporta massas de ar de Noroeste, durante o período diurno, e de Sudeste durante o período nocturno. No Inverno, este efeito não está ausente, mas não atinge as proporções

observadas no Verão e, portanto, nesta estação mais fria, a prevalência do vento é determinada, em larga extensão, pelas condições sinópticas. Tendo em consideração a variação temporal da velocidade de fricção e do comprimento de Monin-Obukhov, podemos ainda constatar que a atmosfera diurna de Sarrazola se caracteriza por uma mistura bem desenvolvida, resultante ora de efeitos térmicos, ora de efeitos mecânicos. À noite, com o arrefecimento nocturno e com a diminuição da intensidade do vento, a turbulência da camada superficial decai drasticamente, conduzindo a uma atmosfera estável, em qualquer um dos períodos.

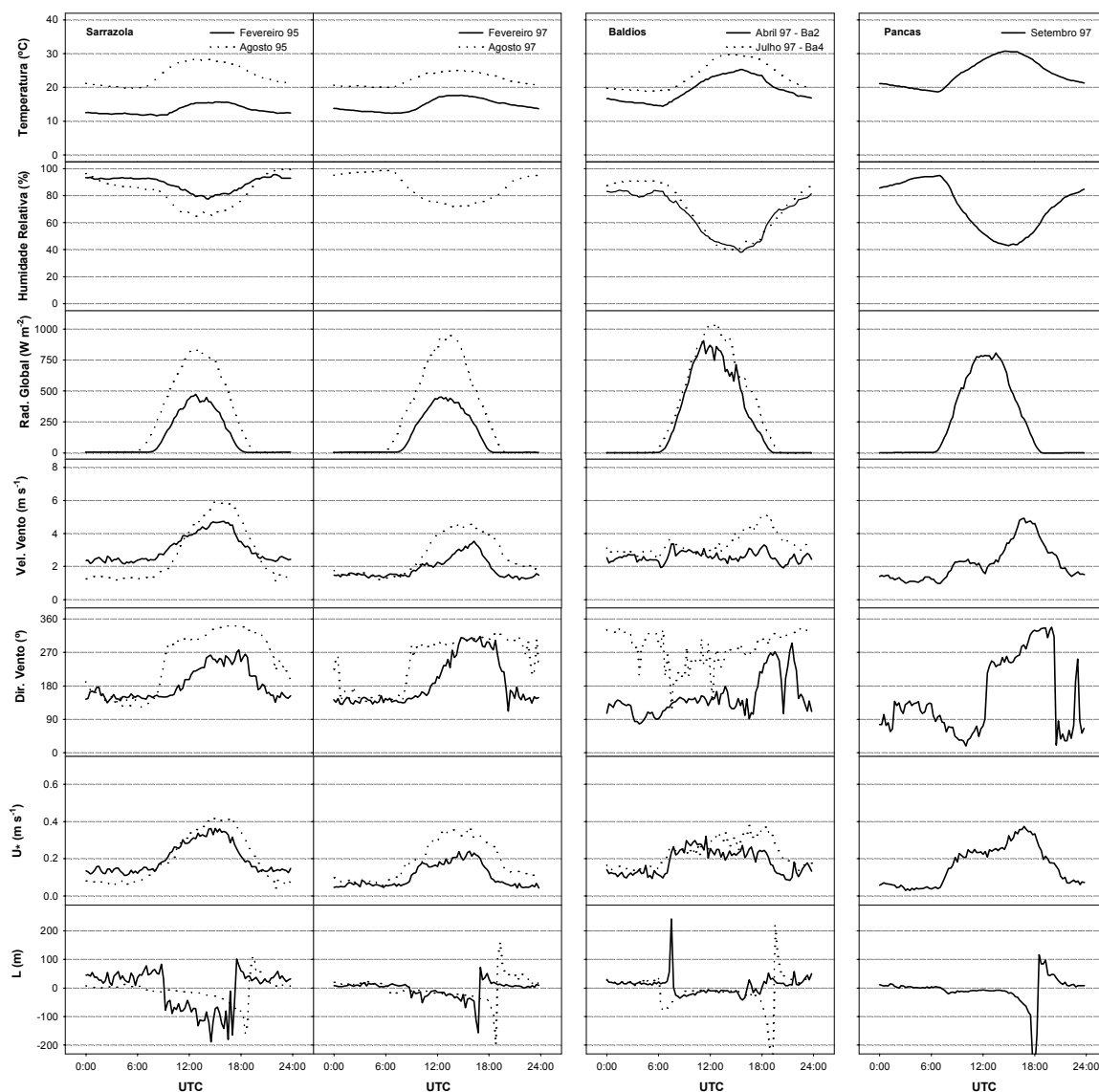


Figura 6.12. Variáveis meteorológicas e micrometeorológicas, tais como temperatura, humidade relativa, radiação global, velocidade e direcção do vento, velocidade de fricção e comprimento de Monin-Obukhov, registadas em alguns períodos de medição, levados a cabo em Sarrazola, Baldios e Pancas. Cada uma das curvas representa o perfil médio diário, derivado das séries temporais de 15 minutos.

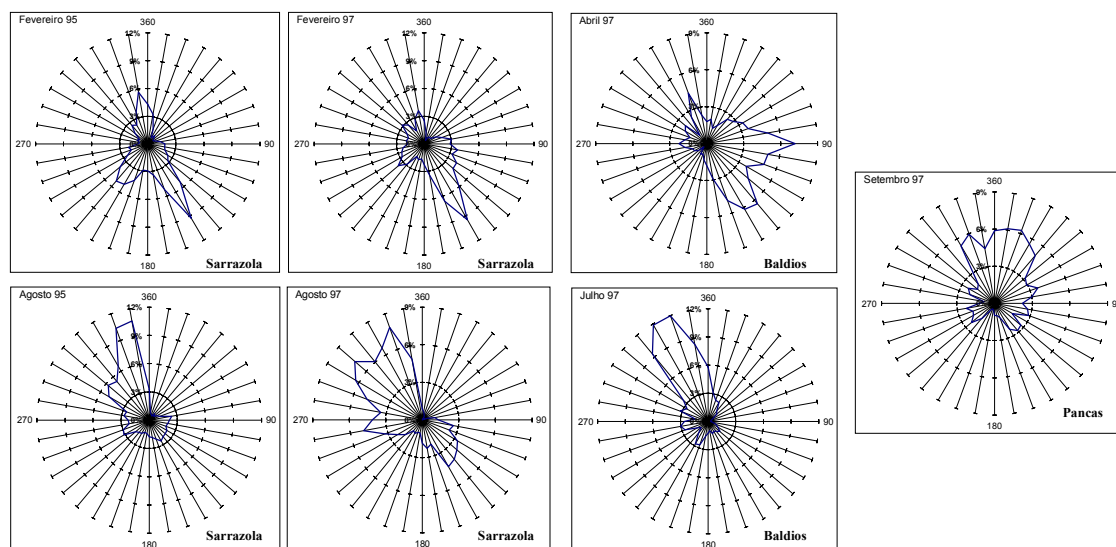


Figura 6.13. Prevalência da direcção do vento observada em Sarrazola, Baldios e Pancas, em alguns períodos de medição.

Passando agora a analisar as condições atmosféricas, que se registaram no monte dos Baldios, atestamos que, de facto, se trata de uma área caracterizada por um clima semi-árido, onde as fortes insolações, as baixas humidades atmosféricas e as elevadas temperaturas foram praticamente uma constante, ao longo dos vários períodos de medição. Comparando com as condições observadas em Sarrazola, os registos meteorológicos do monte dos Baldios denotam claramente a atenuação das características do clima atlântico, à medida que nos afastamos da costa. Talvez importe realçar que, em Março de 97, se registaram condições meteorológicas muito peculiares, com valores de temperatura superiores aos de Abril e Junho e com humidades relativas bastante inferiores às observadas nos outros meses. Em relação às massas de ar, verificamos que, em Março e Abril, predominaram as circulações de Sudeste para Noroeste, com velocidades médias de 2 a 3 m s^{-1} , enquanto em Junho e Julho as massas de ar foram maioritariamente transportadas de Noroeste para Sudeste, com velocidades médias da ordem dos 3 m s^{-1} . Face a estas condições meteorológicas, a atmosfera deste local caracteriza-se também por uma mistura bem desenvolvida, durante o dia. Porém, como a turbulência de origem térmica assume proporções mais elevadas neste local, a camada superficial caracteriza-se por condições de maior instabilidade, sobretudo durante as horas de maior aquecimento radiativo. À noite, as condições de estabilidade atmosférica são similares às observadas em Sarrazola.

As condições meteorológicas registadas na herdade de Pancas, durante o mês de Setembro, correspondem, de certa forma, a um regime de transição, onde se destacam situações tipicamente de influência mediterrânica e outras que denotam a preponderância dos fenómenos de brisa, de

origem atlântica. De um modo geral, os dias de medição foram quentes e secos, com períodos de radiação solar intensa (1000 Wm^{-2}), temperaturas médias máximas de 30°C e humidades relativas mínimas da ordem dos 45%. Durante o período nocturno e ao longo das horas da manhã, as massas de ar foram maioritariamente transportadas de Leste (quadrante Norte-Sudeste), com velocidades relativamente baixas. A partir do meio dia até ao ocaso, o vento sofreu sistematicamente mudanças de direcção, passando a soprar do quadrante Sudoeste-Norte, com intensidades bastante mais elevadas. Em termos de mistura da camada superficial, o estado da atmosfera apresenta-se mais próximo do observado no monte dos Baldios.

No que concerne aos regimes de precipitação, a discrepância espacial está também em consonância com as tendências ditadas pelos dados históricos pluviométricos. Em Sarrazola, a ocorrência de eventos de precipitação estende-se por longos períodos, exibindo geralmente valores elevados, no Outono e no Inverno, e valores bastante baixos entre Junho e Agosto. Todavia, mesmo em períodos sem registo de pluviosidade, a presença de neblinas e nevoeiro é uma situação frequente na atmosfera deste local. Os registos pluviométricos recolhidos no monte dos Baldios e na Herdade de Pancas, durante o período de medições, confirmam o alargamento do período seco, quando caminhamos do Norte para o Sul. Em ambos os locais, os eventos de precipitação foram pouco frequentes e a quantidade de chuva foi efectivamente muito baixa. Nos Baldios, o período de Abril foi aquele em que se registou maior queda de chuva, com uma contribuição de cerca de metade do total registado nos 4 períodos de medição, ou seja, cerca de 8 mm. Importa, no entanto, sublinhar que a quantidade de água precipitada excedeu o valor registado, dado que não foi possível detectar a pluviosidade associada a dois eventos de aguaceiros e trovoadas fortes, por estes terem conduzido ao disparo do disjuntor instalado no quadro de alimentação eléctrica do sistema. Em Pancas, durante os vários dias de medições, registaram-se 3 dias de chuva, dando um total de precipitação inferior a 4.5 mm.

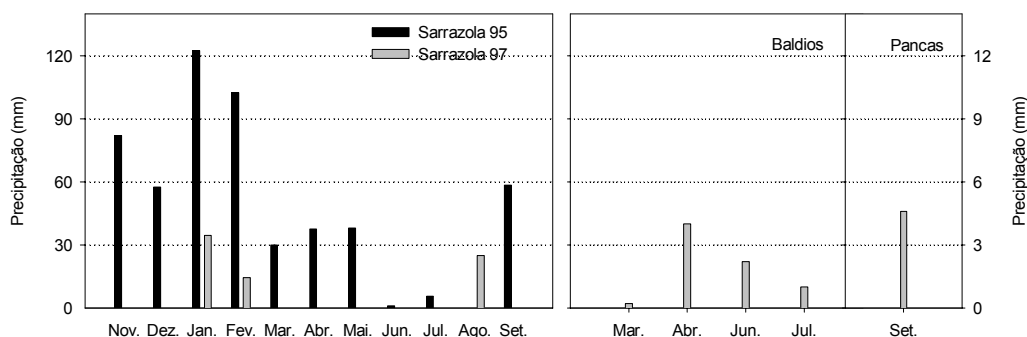


Figura 6.14. Valores de precipitação registados nos diferentes períodos de medição. Os valores de 97 não correspondem a valores mensais, mas apenas ao período em que decorreram as medições.

6.1.3.4 Caracterização Física das Áreas de Estudo

“Polder-Piloto” de Sarrazola

O “Polder Piloto” de Sarrazola é uma superfície plana, fértil, com cerca de 40 ha de prados permanentes e temporários, usados em actividades de pastoreio e/ou produção de feno. Esta área é delimitada por uma barreira de protecção, com cerca de 1 metro de altura, que serve também de via rodoviária local. Numa parte significativa do seu perímetro, a área de estudo encontra-se também rodeada de sebes de aproximadamente 1 a 2 metros de altura. Do outro lado da delimitação física do “Polder”, a superfície apresenta-se bastante heterogénea, no sector 45° - 225°, em consequência da presença de terrenos agrícolas fechados, com espécies arvóreas, de grande porte, e algumas áreas florestadas. No sector complementar, não se observam obstáculos físicos, capazes de causar grandes perturbações no escoamento atmosférico, mas as suas propriedades térmicas são completamente diferentes das da área de estudo, dado que se trata de uma área alagada, sujeita à influência das marés. Apesar da presença destas heterogeneidades físicas e térmicas, as condições de *fetch* do local são bastante razoáveis, como se pode deduzir a partir da figura 6.15a. O *fetch* mínimo varia entre 150 a 800 metros, consoante a direcção do vento.

O coberto vegetal é constituído por uma mistura de herbáceas e mantém-se bastante homogéneo durante uma grande parte do ciclo de crescimento. A abundância das diferentes espécies vegetais depende do período do ano, mas, em termos médios, a *Festuca arundinaceae* (30-50%) o *Trifolium repens* (10-65%) e o *Plantago lanceolata* (1-13%) são as espécies dominantes. No sector Sul-Noroeste predomina o *Juncus effusus* L. Em termos globais, a vegetação inicia o seu desenvolvimento ainda no final do Verão, atingindo geralmente o seu estado máximo de crescimento entre o Inverno e a Primavera. No período em que o coberto vegetal atinge o pico de desenvolvimento, pode exibir alturas da ordem dos 70-80 cm e apresentar um índice de área foliar de aproximadamente 4.5 (Elsa, 1997; Pio et al., 2000). Com o aproximar do Verão, os parâmetros estruturais e fisiológicos da vegetação diminuem drasticamente, assistindo-se ao desaparecimento de algumas espécies, mas a cobertura vegetal da superfície dificilmente exhibe um estado de completa inactividade fisiológica.

Este ciclo de crescimento típico pode, no entanto, sofrer desvios mais ou menos acentuados, em resposta às condições meteorológicas. Por exemplo, os fortes e longos períodos de chuva, que ocorreram no final de 1996 e princípios de 1997, alteraram o curso normal de desenvolvimento da vegetação; o pico de crescimento foi retardado e, nos meses de Verão os sinais de senescência não foram tão evidentes, em comparação com os observados no Verão de 1995. As fotografias do local, apresentadas na figura 6.15b-e, evidenciam as diferenças que normalmente caracterizam o estado de desenvolvimento do coberto vegetal, ao longo do seu ciclo anual.



Figura 6.15. “Polder Piloto” de Sarrazola: (a) esquema da área de estudo e localização do sistema de medição; (b) (c) (d) e (e) fotografias ilustrativas das condições de superfície em Fevereiro e Julho de 1995 e em Fevereiro e Agosto de 1997, respectivamente.

Monte dos Baldios

O monte dos Baldios é uma paisagem típica alentejana, quer pela sua superfície extensa e ondulada, quer pelo seu clima quente e árido. Os solos, à semelhança de toda a região, apresentam propriedades físico-químicas pouco propícias para a agricultura.

O sistema de monitoração foi instalado numa área de vegetação rasteira, usada geralmente para pastoreio, ou aproveitamento da vegetação para forragens. Não obstante, como as condições

ambientais não foram favoráveis ao desenvolvimento da vegetação, durante 1997, as actividades de pastoreio foram praticamente inexistentes e as ervas também não foram cortadas, para a sua subsequente utilização na alimentação dos animais herbívoros. Durante o período de medições, a cobertura da superfície era constituída por uma mistura de espécies vegetais rasteiras (*Galactites tomentosa* (cardo), *Cynodon dactylon* (grama), *Avena sterilis* L. (balanco-maior), *Trisetum paniceum* (aveia-panícea), etc.) e por grandes quantidades de material seco. Em Março e Abril a vegetação atingiu uma altura de cerca de 10 cm e o LAI das plantas verdes foi estimado em 0.47. Em Junho, a vegetação encontrava-se na sua fase terminal de crescimento, tendo-se assistido à diminuição drástica da tonalidade verde da vegetação. Durante este terceiro período de medição, a vegetação apresentava-se mais alta (20-40 cm) e com um LAI que foi estimado em 0.81. Em Julho, a superfície exibia uma coloração amarelo-acastanhada, resultante do avançado estado de senescência da vegetação e da elevada quantidade de ervas secas. A evolução do coberto vegetal pode ser visualizada na figura 6.16b.

No local existem também alguns povoamentos dispersos de sobreiros, que perturbam o escoamento (*fetch* pequeno), principalmente no sector 70-100°. Nos sectores 160°-180° e 270°-290°, encontram-se a uma distância não inferior a 200 metros, relativamente ao ponto de medição. Na fotografia aérea da figura 6.16a, estes povoamentos correspondem aos pontos mais escuros.

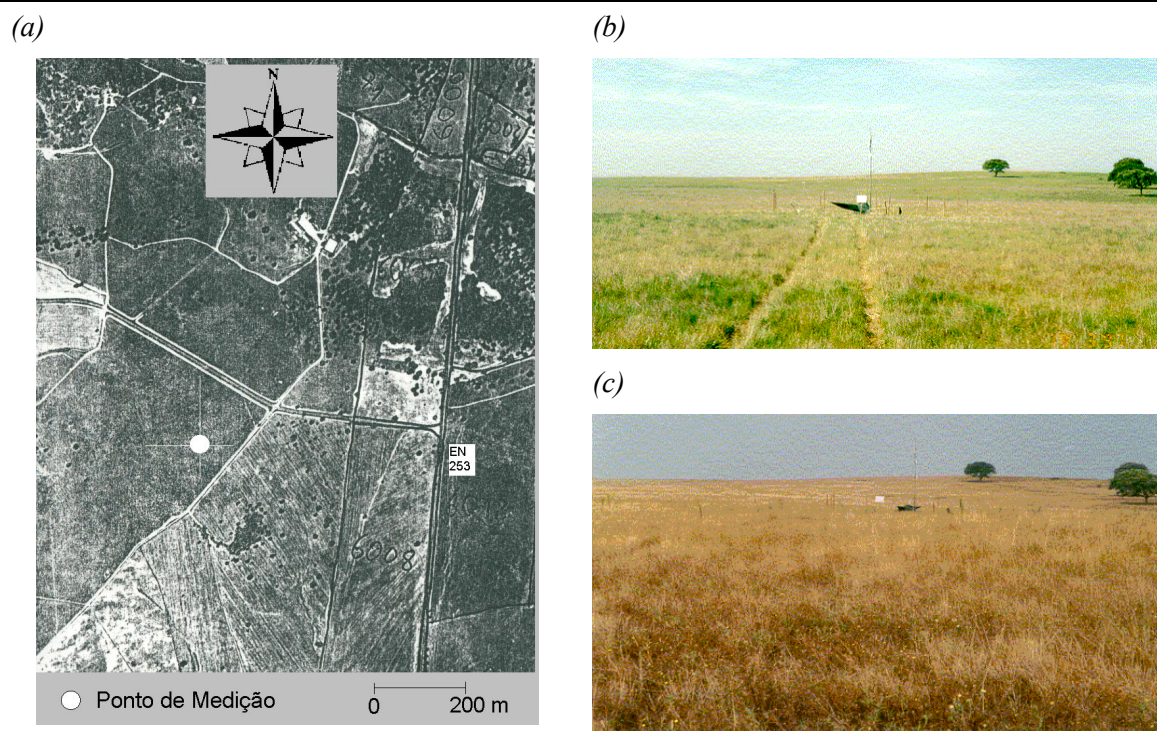


Figura 6.16. Monte dos Baldios: (a) fotografia aérea da área de estudo, onde se identifica o ponto de medição; (b) e (c) fotografias ilustrativas das condições de superfície em Março e Julho de 1997, respectivamente.

Herdade de Pancas

No que concerne ao local de Pancas, trata-se de uma área extensa de terra cultivada, destinada a uma agricultura intensiva de culturas agrícolas, tais como o trigo, cevada, girassol, etc., e à criação de gado, essencialmente bovino. Todavia, aquando da campanha experimental a maior parte das culturas já tinham sido colhidas e, por conseguinte, a cobertura da superfície consistia numa mistura de espécies vegetais espontâneas, com sinais evidentes de reduzida actividade biológica, material seco e espaços abertos sem coberto vegetal (clareiras). Os elementos de rugosidade exibiam alturas da ordem dos 20-30 cm. O sistema foi montado a cerca de 200 m de uma fonte de energia eléctrica, garantindo óptimas condições de *fetch* em todas as direcções. O enquadramento local da área de estudo e as condições da superfície estão ilustradas na figura 6.17.

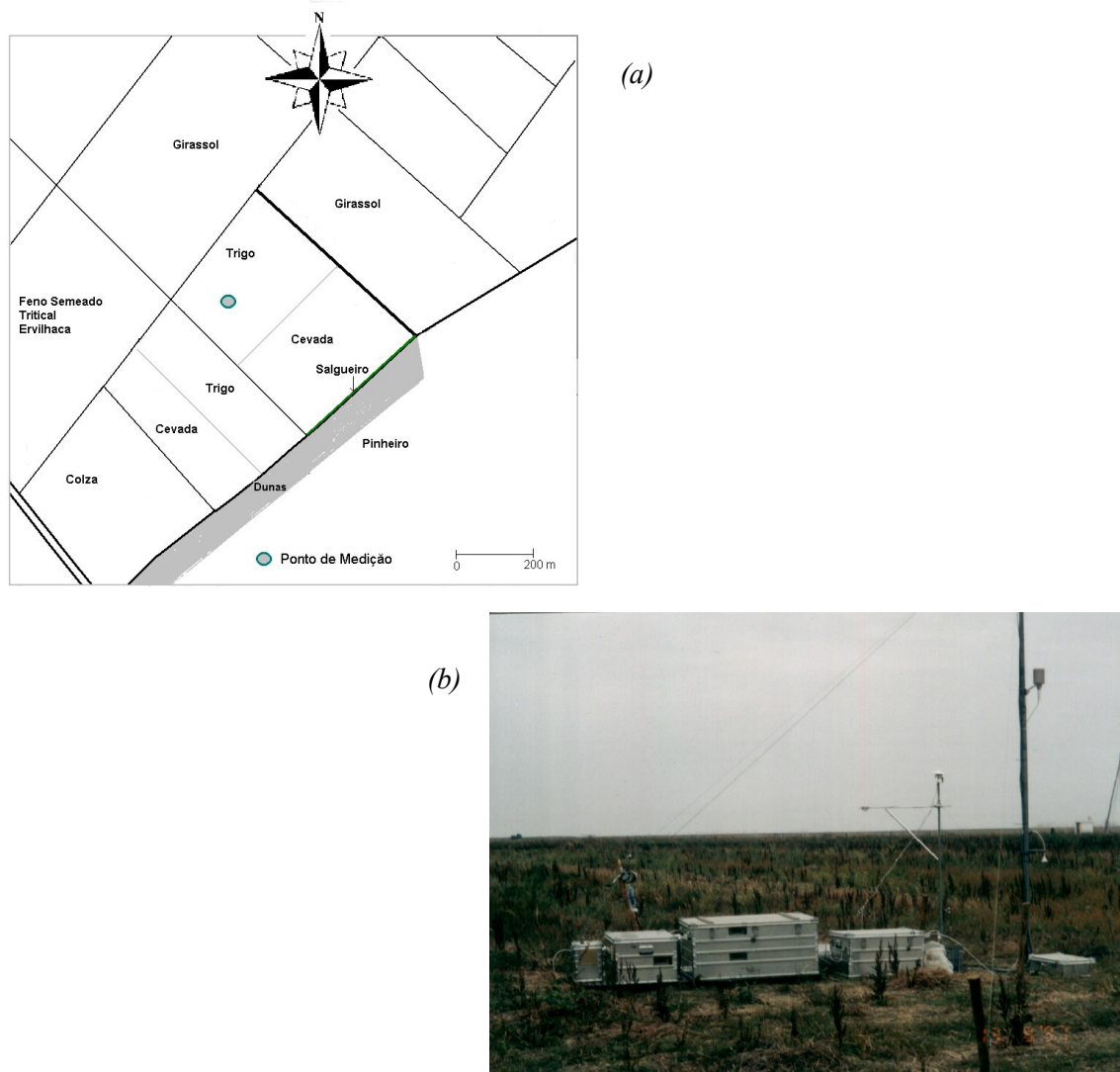


Figura 6.17. Herdade de Pancas: (a) esquema da área de estudo e localização do sistema de medição; (b) fotografia ilustrativa das condições de superfície em Setembro de 1997.

6.2 Avaliação da Qualidade dos Dados Experimentais

A avaliação da qualidade dos dados experimentais é um aspecto que deve ser sempre tomado em consideração, independentemente da área científica em que nos encontramos. Nesta área, em concreto, o estabelecimento de regras básicas a ter em conta antes, durante e após os períodos experimentais tem merecido uma especial atenção nos últimos anos. De facto, são inúmeros os factores que influenciam as medições de campo, capazes de causar desvios consideráveis nos valores dos parâmetros medidos em relação ao valores “verdadeiros”. A aplicação de metodologias de selecção é, deste modo, necessária para a eliminação ou redução de incertezas que, porventura, possam estar associadas à informação recolhida em circunstâncias ambientais (condições físicas e meteorológicas da área de estudo) ou técnicas (falhas instrumentais, manuseamento e processamento da informação recolhida, etc.), susceptíveis de colocar em risco a fiabilidade dos resultados finais.

São vários os investigadores que têm procurado dar ênfase ao estudo e aplicação de metodologias que visam a avaliação da fiabilidade dos dados experimentais. Foken e Wichura (1996) apresentam um esquema global de avaliação da qualidade de medições directas de parâmetros turbulentos. Em linhas gerais, esse esquema encerra um conjunto de aspectos, que vão desde a selecção adequada dos locais e da instrumentação, passando pelo bom funcionamento dos sistemas de medição, culminando na escolha dos dados experimentais a utilizar na avaliação do fenómeno. Vickers e Mahrt (1997) também desenvolveram um procedimento que integra um conjunto de testes susceptíveis de identificar falhas dos instrumentos, problemas na amostragem de fluxos e situações fisicamente plausíveis, mas pouco usuais. Metodologias mais complexas, assentes na análise do espectro de turbulência das propriedades do escoamento e do fluido atmosférico, têm também sido usadas com alguma frequência, revelando-se importantes na avaliação dos pressupostos que estão na base da medição correcta de fluxos pelos métodos micrometeorológicos (Wesely e Hart, 1985; Affre, 1996).

Apesar da importância de todas estas metodologias de avaliação da qualidade dos dados experimentais, a implementação da maior parte dos métodos investigados e divulgados na literatura é uma tarefa difícil, bastante morosa e, normalmente, não produz resultados conclusivos. Pois, ainda que todos esses métodos contribuam para estudar o comportamento de determinado fenómeno a partir de uma base de dados o mais isenta possível de erros, não existem metodologias capazes de distinguir inequivocamente a informação de qualidade reduzida da que apresenta uma elevada qualidade. Por exemplo, o ruído electrónico pode produzir picos de baixa amplitude confundíveis com flutuações turbulentas de amplitude similar (Vickers e Mahrt, 1997).

Deste modo, devemos ter sempre presente que se, por um lado, os procedimentos de avaliação de qualidade dos dados são uma condição absolutamente necessária para a obtenção de resultados fiáveis, por outro, a aplicação de correcções ou de critérios de selecção de dados experimentais pode ser *per se* um procedimento gerador de resultados enviesados (com desvios sistemáticos). Por conseguinte, face à influência que os procedimentos de selecção exercem sobre os resultados finais, impõe-se a criação de um conjunto de critérios uniformes, em função do objectivo de estudo, facilmente implementados numa base rotineira. Os critérios de qualidade dos dados para propósitos de investigação fundamental devem ser mais “apertados” do que os requeridos na avaliação de dados experimentais de campo que se destinam a propósitos similares aos subjacentes a esta investigação. Somente quando houver uma uniformização de metodologias de selecção de dados, será possível estabelecer comparações de informação proveniente de vários sistemas e de diferentes grupos de investigação. Enquanto isto não acontece, a escolha e/ou o desenvolvimento de procedimentos adequados, capazes de incrementar a qualidade final da base de dados, tem ficado um pouco ao critério de cada investigador.

No que concerne ao estudo que aqui se apresenta, o primeiro passo para a prossecução deste objectivo foi dado aquando da selecção criteriosa dos locais de medição, em consonância com os requisitos teóricos necessários para a aplicação correcta das técnicas micrometeorológicas. Um segundo passo, não menos importante que o primeiro, consistiu no controlo sistemático do funcionamento do sistema de monitoração em tempo real. A realização de uma campanha de intercomparação de dados foi outro aspecto crucial para a avaliação da integridade dos resultados. Finalmente, já numa fase de análise e tratamento da informação experimental, foram aplicados vários procedimentos de correcção e/ou eliminação das observações experimentais, efectuadas em condições pouco ou nada favoráveis para o estudo dos fluxos verticais de massa e de energia na interface atmosfera/biosfera. Adicionalmente, a qualidade da base de dados de estudo foi ainda averiguada a partir de alguns testes de diagnóstico. Em síntese, os procedimentos mais relevantes foram:

- a análise e avaliação de parâmetros medidos e calculados na campanha experimental de intercomparação levada a cabo em Madrid;
- a detecção e remoção de todos os dados experimentais recolhidos, durante períodos de mau funcionamento do sistema, através de uma inspecção visual dos registos temporais das diferentes variáveis;
- a correcção dos fluxos de ozono, CO₂ e H₂O em relação ao tempo de atraso;

- a escolha, aplicação e avaliação de uma série de critérios restritivos, de modo a eliminar os registos associados quer a falhas instrumentais, quer a condições que não satisfaçam os requisitos teóricos de aplicabilidade dos métodos micrometeorológicos, descritos no capítulo 4;
- e, finalmente, a aplicação de testes de diagnóstico de avaliação de qualidade dos dados, tais como a determinação do termo residual do balanço de energia da superfície e a comparação dos valores experimentais de desvios padrão adimensionais com os valores estimados por formulações empíricas existentes.

Alguns destes itens já foram explorados nas secções anteriores, enquanto outros serão objecto de discussão a seguir.

6.2.1 Estudo de Intercomparação

Durante as duas primeiras semanas de Maio de 1997 foi levada a cabo nos arredores de Madrid uma campanha experimental de campo de intercomparação, com o objectivo de avaliar o fenómeno de transferência de poluentes atmosféricos, usando para o efeito diferentes sistemas e metodologias de medição. Este exercício foi muito profícuo como teste de verificação da integridade, precisão, rigor e validade dos dados experimentais, obtidos no âmbito deste trabalho de doutoramento.

Este evento consistiu na medição em paralelo de variáveis meteorológicas, concentrações e fluxos verticais, por 4 grupos de investigação provenientes da Universidade de Aveiro, UA, da Universidade Politécnica de Madrid, UPM, da Universidade de Toulouse, CNRS, e do Centro de Investigação de Ispra, JRC, usando sistemas de monitoração independentes. Esta experiência foi conduzida numa área plana do aeroporto militar de *Cuatro Vientos*, situado a 10 km do centro de Madrid, na direcção sudoeste ($40^{\circ}23'4''N/3^{\circ}51'10''W$). Os vários sistemas de medição foram montados na parte Norte da área de estudo de forma a otimizar o *fetch* no sector compreendido entre os 100° e os 270° . Neste sector, a superfície era plana e apresentava-se coberta por vegetação rasteira. O *fetch* do sector complementar era bastante mais reduzido, devido à presença de elementos arquitectónicos (edifícios) e estruturas de apoio à operação dos sistemas de medição.

Cada sistema era constituído basicamente por uma estrutura vertical, em forma de mastro ou de torre, entre 4 a 6 metros de altura, equipada com instrumentação adequada para a medição de transferência de energia e fluxos verticais de gases vestigiais, pela técnica do gradiente de concentração e da correlação turbulenta. A medição de variáveis meteorológicas convencionais também foi assegurada. O quadro 6.3 mostra, em termos gerais, a composição dos diferentes

sistemas instalados. Cada grupo dispunha ainda de sistemas próprios de controlo, aquisição e processamento de dados. Os grupos da UA, UPM e JRC basearam o cálculo dos fluxos turbulentos, pela técnica da correlação turbulenta, no procedimento de McMillen (1988), descrito na secção 6.1.2.4. O grupo do CNRS não aplica este procedimento, determinando as flutuações, bem como as respectivas covariâncias a partir da simples média aritmética, ao longo de um intervalo de tempo específico.

Quadro 6.3

Instrumentação usada por cada grupo na medição de transferência de energia e de fluxos de poluentes e gases vestigiais

<i>Instrumentação</i>	<i>Quantidades Medidas</i>	<i>Grupos</i>			
		<i>CNRS</i>	<i>JRC</i>	<i>UA</i>	<i>UPM</i>
<i>Sensores Rápidos</i>					
<i>Kajo-Denky</i>	U', V', W', T'		▪		
<i>Solent Gill</i>	U', V', W', T'	▪		▪	▪
<i>SRT (platina)</i>	T'	▪			
<i>GFAS-OS-G2</i>	O_3'	▪	▪	▪	▪
<i>Scintrex LMA-3</i>	NO_2'		▪		
<i>LI-6262</i>	CO_2'/H_2O'			▪	
<i>Otaki</i>	CO_2'/H_2O'	▪			
<i>Higrom. KH2O Campbell</i>	H_2O'	▪	▪	▪	
<i>Sensores Lentos</i>					
<i>Thermo-Electron 43S</i>	SO_2	▪		▪	▪
<i>Thermo-Electron 42C</i>	NO/NO_x	▪		▪	▪
<i>Thermo-Electron PS</i>	O_3	▪		▪	▪

X' representa as componentes flutuante das variáveis, enquanto X corresponde aos respectivos valores médios.

Os resultados mais relevantes deste estudo intercomparativo apresentam-se a seguir. A figura 6.18 compara o registo temporal de algumas variáveis ambientais, tais como temperatura do ar, velocidade e direcção do vento, e, ainda, a concentração de NO, medidas pelos vários sistemas. Se atentarmos em todos os gráficos, verificamos que os valores obtidos pelos diferentes grupos exibem uma concordância bastante razoável. As discrepâncias que se observam pontualmente, estão associadas a falhas de energia eléctrica ou a problemas instrumentais pontuais. Os desvios sistemáticos estão geralmente associados ao uso de diferentes coeficientes de calibração, os quais foram subsequentemente redefinidos.

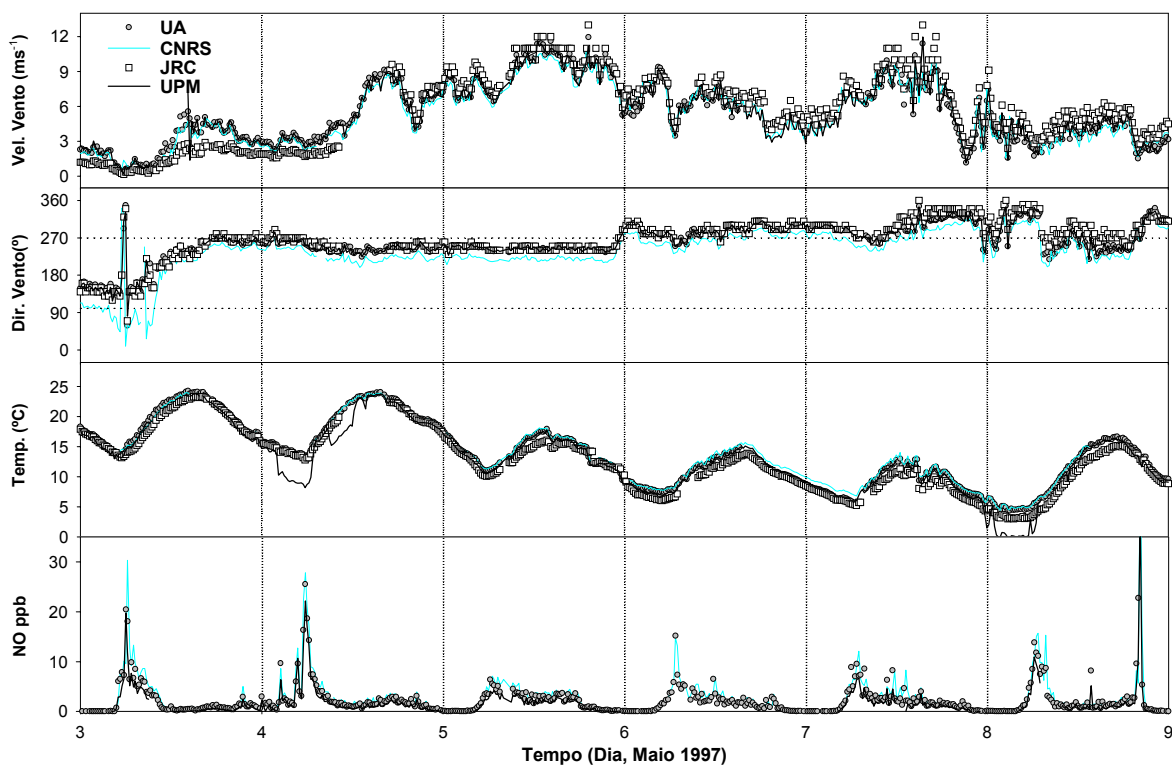


Figura 6.18. Séries temporais da velocidade do vento, direcção do vento, temperatura do ar e concentração de NO, obtidas pelos quatro grupos. As linhas horizontais ponteadas limitam o quadrante caracterizado por condições razoáveis em termos de *fetch*.

Relativamente aos termos mais relevantes do balanço de energia da superfície, representados graficamente na figura 6.19, constatamos também que os vários sistemas forneceram medições consistentes e conformes, quer no que concerne aos fluxos radiativos (expressos em termos de R_n), quer em relação aos fluxos turbulentos de energia (H e λE). O calor sensível, estimado pelo grupo de Toulouse, foi sistematicamente inferior às estimativas dos outros grupos, principalmente durante períodos de vento forte e baixa temperatura. O grupo francês calcula o fluxo a partir das flutuações registadas por um termómetro sólido de resposta rápida (SRT). Os outros grupos determinam as flutuações de temperatura com base na relação entre esta variável e a velocidade do som (ver secção 6.1.2.2.1). Embora à partida fosse de esperar que o sensor SRT pudesse ser usado como referência, a verdade é que pela avaliação do fecho do balanço de energia obtido por cada grupo, verificamos que os sistemas que medem o fluxo de calor sensível, a partir da temperatura do sónico, conduziram a erros mais pequenos. Ambos os métodos são detalhadamente discutidos em Kaimal e Finnigan (1994). Relativamente ao calor latente, verificamos uma excelente correlação entre os valores do nosso sistema e dos outros grupos e, além disso, foi possível constatar que os dois sistemas de medição de fluxos de vapor de água (LI-6262 e o higrómetro KH2O), usados no

sistema *MEDFLUX* da UA, apresentam uma elevada correlação. Este resultado não era expectável, mas o facto é que nas condições de operação deste estudo, ambos os sistemas se mostraram adequados para a medição de fluxos de vapor de água.

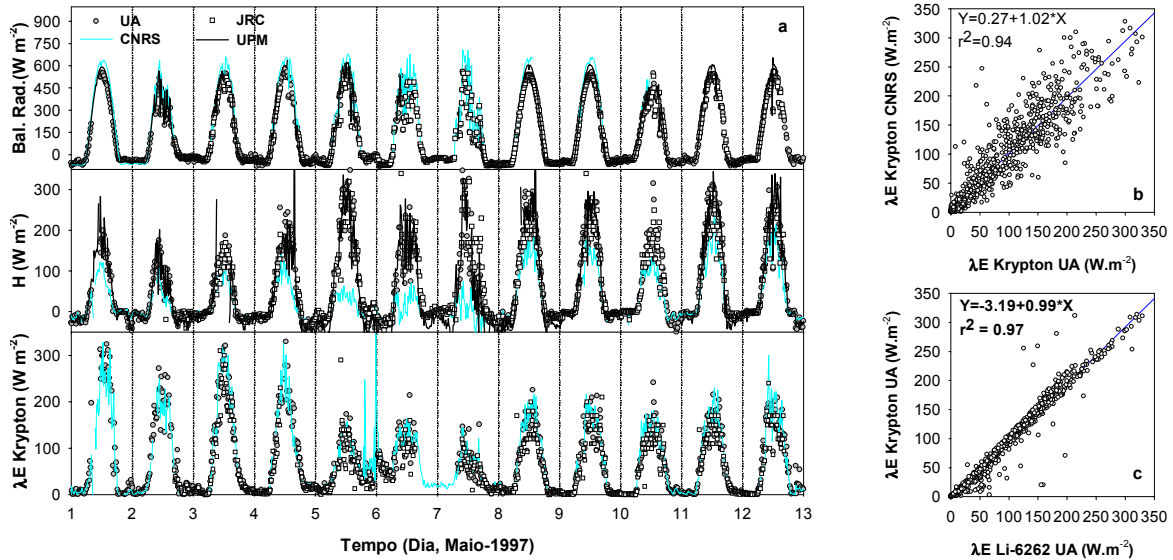


Figura 6.19. a) Comparação de séries temporais do balanço de radiação, fluxos de calor latente (λE) e calor sensível (H). b) λE Toulouse Vs. λE Aveiro. c) λE Krypton Aveiro Vs. λE LI-6262 Aveiro.

Seguidamente comparam-se os valores de velocidade de fricção, obtidos pelos vários sistemas de medição. Este parâmetro turbulento é um dos mais críticos em estudos de transferência de massa ou de energia, sendo também um dos mais sensíveis às imperfeições do sistema de medição. Analisando as diferentes correlações lineares, apresentadas na figura 6.20, verificamos que, de um modo geral, os diferentes sistemas responderam razoavelmente bem às variações de intensidade de u_* , porém apenas os valores estimados pelos sistemas de medição dos grupos da UA da UPM apresentam uma excelente correlação. Os valores u_* , medidos pelos sistemas dos outros dois grupos, reflectem a tendência temporal da turbulência de origem mecânica da camada superficial do local, mas exibem uma dispersão bastante mais acentuada. As explicações para as discrepâncias encontradas podem ser várias, contudo a mais verosímil prende-se com a geometria das torres de medição. Como era de esperar, a configuração dos sistemas dos grupos de Aveiro e de Madrid minimiza a distorção do escoamento, independentemente da direcção do vento, possibilitando desta forma uma medição mais correcta de variáveis turbulentas. Na verdade, enquanto os sistemas destes dois grupos consistem num simples mastro, nos outros sistemas a

estrutura de suporte é uma torre de secção rectangular, sobre a qual são fixadas muitas outras unidades de medição, capazes de causar perturbações consideráveis no escoamento atmosférico. O método de determinação do termo de covariância e o tipo de anemómetro sónico são também dois factores que poderão explicar, de certa forma, as diferenças exibidas pelo sistema do grupo do CNRS e do grupo da JRC, respectivamente.

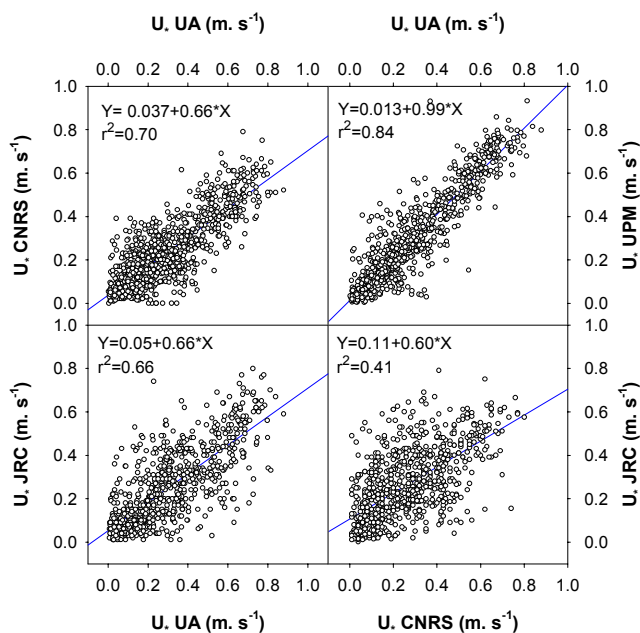


Figura 6.20. Comparação entre os valores de velocidade de fricção, u_* , obtidos pelos diferentes grupos.

Em relação aos fluxos verticais de massa, o estudo comparativo incidiu, principalmente, sobre a deposição seca de ozono. Analisando a figura 6.21, a qual compara o perfil diário médio do fluxo e da velocidade de deposição seca de ozono, estimada pelos diferentes grupos, constatamos que, mais uma vez, o sistema *MEDFLUX* da UA apresenta um comportamento excelente. A determinação dos fluxos de NO , NO_2 e SO_2 pelo método do gradiente não foi muito bem sucedida, em consequência da natureza das espécies químicas, das condições do local e das próprias limitações da técnica.

Apesar das características do local não serem totalmente ideais, concluímos que os parâmetros meteorológicos, as concentrações dos poluentes e os fluxos turbulentos, obtidos pelos diferentes sistemas, são satisfatoriamente comparáveis. Esta intercomparação de resultados permite-nos, por isso, inferir que o sistema por nós usado produz resultados fiáveis e de qualidade

suficiente para caracterizar os locais de estudo, quanto à transferência de massa e de energia. Uma análise mais detalhada dos resultados obtidos nesta campanha de intercomparação encontra-se em Pio *et al.* (1999).

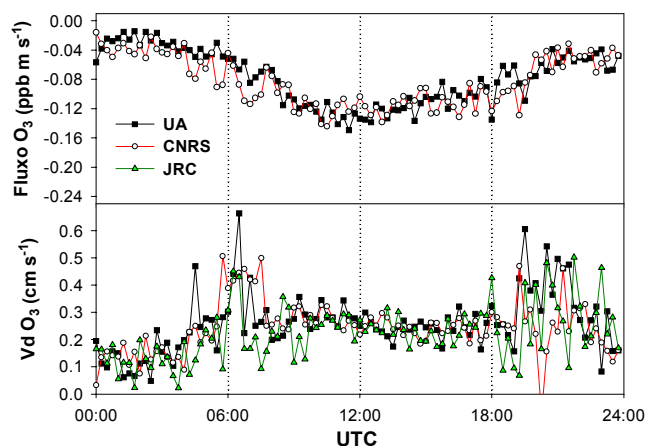


Figura 6.21. Variação diária média do fluxo e da velocidade de deposição seca de ozono.

6.2.2 Seleção de Dados para a Avaliação dos Processos de Transferência Seca

6.2.2.1 Definição de Critérios

Vimos no capítulo 4 que a correcta determinação de fluxos verticais de massa ou de energia, por meio da aplicação de métodos micrometeorológicos, depende do rigor com que se medem as variáveis instantâneas ou médias do escoamento e do fluido atmosférico e, ainda, de um conjunto de condições ambientais relacionadas com a validação da hipótese de fluxo constante. Deste modo, para assegurarmos a avaliação do fenómeno de transferência seca, a partir de uma série de medições o mais isenta possível de erros, desenvolvemos um “filtro” de selecção de dados, para cada um dos poluentes atmosféricos estudados neste trabalho.

Os “filtros” são constituídos por um conjunto de critérios restritivos, capazes de eliminar (preferencialmente) os registos experimentais recolhidos em condições desfavoráveis ao estudo da transferência vertical de ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto, na interface atmosfera/superfície. Basicamente, a aplicação dos “filtros” de selecção visa a eliminação de dados de fluxos, associados a períodos em que se registaram condições meteorológicas desfavoráveis à medição rigorosa de fluxos e de perfis verticais de concentração, sempre que a análise dos fluxos em termos de analogia de resistências gera resultados de interpretação difícil ou ambígua e quando

se detectam valores “ilegais” de variáveis relevantes. Consideram-se valores “ilegais” os dados de uma variável que são literalmente impossíveis de ocorrer, tendo em linha de conta o fenómeno em observação. Os critérios restritivos, que constituem os “filtros” de selecção desenvolvidos para este estudo, encontram-se listados no quadro 6.4, sendo a maior parte deles similares aos aplicados ou discutidos por outros autores (Garrat, 1980; Fowler e Duyzer, 1989; Baldocchi et al., 1988; Erisman et al., 1994b). Ainda que existam metodologias mais sofisticadas para detectar a presença das condições desfavoráveis acabadas de focar (Affre et al., 1996; Dutaur et al., 1999), tendo em consideração o elevado volume de informação, bem como o propósito desta investigação, impunha-se o uso de procedimentos simples e de aplicação rápida.

Quadro 6.4

Critérios de selecção de dados de fluxos de ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto

<i>Critério de Selecção</i>		O_3	NO_x	SO_2
1. Velocidade do vento	$U \geq 1 \text{ m s}^{-1}$	•	•	•
2. Hipótese de Taylor	$\sigma U \leq 0.5 U$	•	•	•
3. Velocidade de fricção	$U_* \geq 0.05 \text{ m s}^{-1}$	•	•	•
4. Coeficiente de arrasto	$C_{drag} < 0.02$	•	•	•
5. Estabilidade atmosférica	$ L > 1 \text{ m}$	•	•	•
6. Variações da direcção vento	$\sigma\theta \leq 30^\circ$	•	•	•
7. Tensão de Reynolds	$\tau \geq 0$	•	•	•
8. Fetch	$Wind.Dir = f(local)$	•	•	•
9. Sentido do fluxo	$F \leq 0$ (deposição)	•		
10. Limite de detecção	$C_i > f_1(instr., unidades)$		•	•
11. Coeficiente de Variação	$CV = \sigma_c / \bar{C} \leq 0.2$		•	•
12. Variação temporal	$\Delta C / \Delta t \leq 0.2 F / \Delta z$		•	•
13. Limites de V_d	$ V_d < 1.5 V_{d,Max}$			•

O quadro anterior mostra-nos que cada “filtro” de selecção é composto por um determinado número de critérios restritivos, variando entre um mínimo de nove para o ozono e um máximo de doze para o dióxido de enxofre, ficando pelos onze no que respeita aos óxidos de azoto. Apesar de apresentarem um número diferente de restrições, todos os filtros possuem uma base comum de oito critérios, direccionados para a rejeição de condições meteorológicas adversas, quer para a medição

rigorosa de fluxos pelos métodos micrometeorológicos, quer no que concerne à avaliação dos mecanismos reguladores subjacentes, com base na analogia de resistências. Os restantes estão relacionados com a natureza do fenómeno de transferência seca subjacente e com o método usado no registo desse mesmo fenómeno.

A rejeição de dados relativos a períodos caracterizados por baixas velocidades do vento ($< 1 \text{ m s}^{-1}$) é uma prática comum em experiências deste género. Quando ocorrem ventos fracos, a turbulência mecânica, principalmente a associada a frequências elevadas, decai substancialmente e a razão sinal/ruído do sensor de velocidade pode aumentar de forma significativa. Outro aspecto relacionado com os períodos de vento fraco é o aumento da incerteza da teoria de Monin-Obukhov e, por conseguinte, das relações fluxo/gradiente. A incerteza da teoria de Monin-Obukhov torna-se particularmente elevada nas condições estáveis que prevalecem durante a noite, e em condições fortemente instáveis, durante as quais a convecção térmica domina completamente o transporte vertical. A aplicação adicional das restrições respeitantes à velocidade de fricção e ao parâmetro de estabilidade resulta precisamente da necessidade de incrementar a eficiência de rejeição dos “filtros” em relação às condições referidas. Neste caso, as condições de extrema estabilidade ou instabilidade da atmosfera coincidem frequentemente com os períodos de vento fraco.

Outros critérios, tais como a verificação da hipótese de Taylor, as condições de *fetch* e as flutuações observadas na direcção do escoamento, foram incluídos para assegurar a detecção de medições potencialmente afectadas pelos problemas de não-estacionaridade e não-homogeneidade do escoamento atmosférico (Foken e Wichura, 1996). A condição para a validação da hipótese de Taylor foi sugerida em 1976 por Willis e Deardorff (citado em Stull, 1988), na qual está implícito que a intensidade de turbulência deve ser relativamente inferior à velocidade média do vento. A direcção do vento é o parâmetro que permite seleccionar apenas as medições, associadas a situações em que o vento sopra de quadrantes com condições razoáveis de *fetch*, eliminando deste modo os períodos em que as medições se efectuaram na zona de transição das camadas limites internas, a qual é caracterizada por um escoamento turbulento fortemente instacionário. Mas, se a inclusão deste critério foi um ponto assumido logo de início, a definição dos limites de validação foi particularmente difícil, na medida em que a rejeição de medições assentes nos pressupostos teóricos (isto é, exclusão de medições relativas a massas de ar provenientes de sectores com *fetch* inferior a 500 m) colocaria em risco o objectivo nuclear deste trabalho. Assim, antes de se estabelecerem os limites adequados para a direcção do vento, a transferência seca foi analisada por sectores de 10° , de modo a avaliar a influência das medições respeitantes a massas de ar transportadas de sectores que se apresentavam mais críticos, na magnitude e no padrão de transferência seca característicos de cada local. Face aos resultados obtidos, este critério apenas foi aplicado à base de dados recolhida no monte dos Baldios, de forma a rejeitar os períodos relativos a

massas de ar provenientes do sector compreendido entre os 70° e os 100°, para o qual o *fetch* era inferior a 100 m.

As restrições referentes ao domínio de validação dos valores do coeficiente de arrasto e dos valores da tensão de Reynolds foram incluídas pela sua eficácia na detecção de condições ambientais desfavoráveis, e pelo facto de se terem revelado dois parâmetros bastante sensíveis a anomalias várias do sistema de medição. Em ambas as situações, os valores experimentais destes dois parâmetros assumem normalmente valores ditos “ilegais”.

Além destes oito critérios, relacionados com as condições meteorológicas desfavoráveis, o “filtro” aplicado aos dados de ozono dispõe ainda de mais uma restrição, a qual visa a rejeição de todos os fluxos de sinal positivo, ou seja, fluxos de emissão. A inclusão deste critério deve-se ao facto de considerarmos que os fluxos de sinal positivo são uma consequência de imprecisões do sistema de medição, principalmente quando os fluxos de deposição de ozono são muito próximos de zero. De facto, não se conhecem fontes deste poluente, ao nível da superfície. O dióxido de enxofre é também, à partida, um poluente maioritariamente absorvido pela superfície, mas ao contrário do que se passa com o ozono, a emissão deste poluente pode ocorrer na natureza. Como discutimos no capítulo 2, a emissão de SO₂ pode resultar fundamentalmente de dois processos: da volatilização do dióxido de enxofre dissolvido (SO₂ (aq.)) e da oxidação de compostos reduzidos de enxofre emitidos pela superfície. Por esta razão, o critério 9 não se estendeu aos fluxos de dióxido de enxofre, ainda que parte dos fluxos positivos registados para este poluente possam ser eventualmente uma consequência directa de erros experimentais.

No cálculo do fluxo dos poluentes gasosos, pelo método do gradiente, aplicaram-se ainda outros critérios restritivos, de modo a assegurarmos que as observações seleccionadas correspondessem preferencialmente a períodos em que o perfil vertical de concentração fosse medido com elevado rigor e precisão. Para tal, tivemos em consideração dois importantes aspectos: o primeiro prende-se com a capacidade e a sensibilidade de resposta do instrumento de medição; o segundo com a influência da variação temporal (e implicitamente a variação espacial) dos níveis atmosféricos destas espécies gasosas na medição do gradiente.

Na determinação correcta do gradiente de concentração é imprescindível que os valores de concentração estejam bem acima do limite de detecção dos aparelhos usados. Deste modo, tendo por base as especificações técnicas dos instrumentos de medição, rejeitamos os fluxos de SO₂ derivados de concentrações inferiores a 0.5 µg m⁻³, e os fluxos de NO e NO₂, referentes a períodos em que os valores de concentração destes poluentes são inferiores a 0.2 µg m⁻³. Relativamente ao SO₂, o limite inicialmente adoptado foi posteriormente incrementado para 3 µg m⁻³, de modo a assegurar uma avaliação mais correcta dos mecanismos de deposição seca deste poluente, com base

na aproximação da analogia de resistências. Na verdade, ainda que no começo parecesse razoável excluir apenas os períodos respeitantes a concentrações inferiores a aproximadamente três vezes o limite de detecção do aparelho, verificamos que, quando as concentrações de SO₂ são inferiores a 3 µg m⁻³, os fluxos exibem uma variação aleatória, de baixa amplitude, em torno do valor zero. E, ainda que a detecção de fluxos bidireccionais de SO₂ seja perfeitamente possível, o comportamento exibido pelo fenómeno em situações de baixas concentrações de SO₂, é certamente um reflexo do ruído electrónico do aparelho. Este afecta a medição do gradiente de concentração e, conseqüentemente, os valores dos fluxos estimados, principalmente em condições de grande instabilidade da atmosfera (Mennen et al., 1997).

Os efeitos da variação temporal/espacial na determinação do gradiente vertical foram tidos em consideração pelo estabelecimento de limites para o coeficiente de variação e para a variação temporal da concentração de cada espécie, entre dois períodos médios de amostragem consecutivos. Estas restrições juntaram-se assim a outras já referidas, na tentativa de assegurarmos uma redução efectiva da fracção de medições com efeitos relevantes de advecção ou instacionaridade nas concentrações das espécies químicas. A inclusão destes critérios permitiu incrementar a margem de segurança em relação ao facto de os valores experimentais de gradiente de concentração serem única e exclusivamente resultantes da acção do transporte vertical turbulento e dos processos de destruição/produção das moléculas ao nível da superfície.

Finalmente, incluímos ainda uma última restrição, que rejeita fluxos correspondentes a estimativas de velocidades de deposição seca de SO₂ que excedam em 50% o seu valor máximo (V_{dmax} foi definido na secção 5.2.2). Acima deste limite considera-se que a medição de fluxos foi afectada por um conjunto de condições anómalas não detectadas pelos critérios anteriores.

6.2.2.2 Resultados da Selecção

Os resultados da aplicação dos critérios de selecção às medições de fluxos de ozono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto encontram-se ilustrados nas tabelas e nos gráficos que se seguem. As tabelas mostram o número inicial de medições, bem como a percentagem média de períodos remanescentes, após a aplicação sequencial de cada critério, indicando, deste modo, a importância de cada critério de acordo com a sua posição no “filtro”. Os resultados são apresentados em separado para cada poluente estudado e para cada local. A apresentação gráfica ilustra a influência global dos “filtros” na eliminação de dados de fluxos dos diferentes poluentes, para cada período mensal de 1995 e para cada campanha experimental realizada em 1997.

Tabela 6.1

Percentagem de dados remanescentes de fluxos de ozono, após a aplicação sequencial de cada um dos critérios de selecção

<i>Critérios</i>	<i>Seleccção</i>	% de Dados Remanescentes (Ozono)			
		Sarrazola 95	Sarrazola 97	Baldios 97	Pancas 97
	1.	83.43	81.61	95.82	80.83
	2.	82.22	80.77	91.87	75.29
	3.	72.07	65.20	83.30	60.50
	4.	71.70	64.86	82.78	58.74
	5.	70.95	63.94	81.16	57.50
	6.	70.95	63.84	80.57	56.58
	7.	69.62	61.91	79.36	55.22
	8.	69.62	61.91	75.33	55.22
	9.	68.83	60.78	70.25	50.59
N.º Inicial Dados		18178	5069	4564	1534

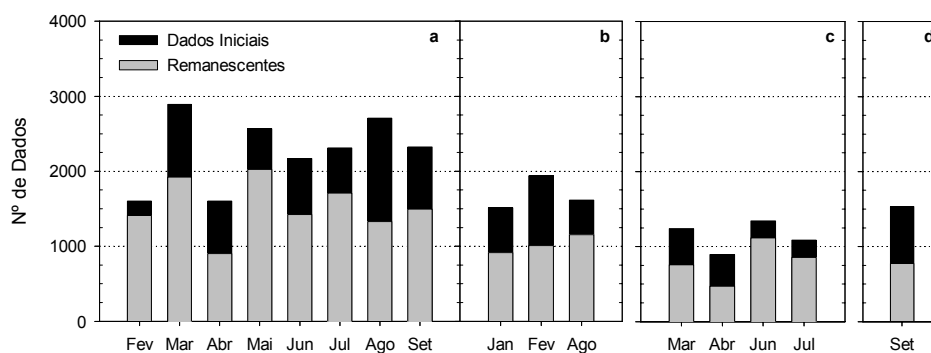


Figura 6.22. Relação entre o número inicial e o número remanescente de dados, referentes à deposição de ozono: a) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1995; b) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1997; c) para cada campanha experimental de campo efectuada no monte dos Baldios, em 1997 e d) para a campanha experimental de campo, efectuada na herdade de Pancas, em 1997.

Tabela 6.2

Percentagem remanescente de dados de fluxos de dióxido de enxofre, após a aplicação sequencial de cada um dos critérios de selecção

Critérios Seleccção	% de Dados Remanescentes (Dióxido de Enxofre)			
	Sarrazola 95	Sarrazola 97	Baldios 97	Pancas 97
1.	82.61	81.51	95.77	80.87
2.	81.65	80.68	91.75	75.26
3.	69.28	65.29	83.17	60.49
4.	68.98	64.95	82.69	58.71
5.	68.33	64.01	81.03	57.45
6.	68.22	63.91	80.49	56.53
7.	66.82	61.97	79.35	55.15
8.	66.82	61.97	75.33	55.15
9.				
10.	56.66 [28.84]	51.60 [25.54]	55.04 [19.63]	48.68 [27.77]
11.	56.00 [28.77]	36.79 [18.75]	44.16 [17.33]	33.31 [19.53]
12.	34.53 [17.82]	31.18 [16.57]	38.85 [15.13]	26.45 [15.57]
13.	28.64 [16.04]	25.52 [14.15]	29.44 [12.84]	19.06 [11.48]
N.º Inicial Dados	18892	5004	4402	1516

*Entre parêntesis rectos encontra-se a percentagem remanescente do número de medições de fluxos de dióxido de enxofre, respeitante à aplicação de $C_{SO_2} > 3 \mu g m^{-3}$ como critério n.º 10.

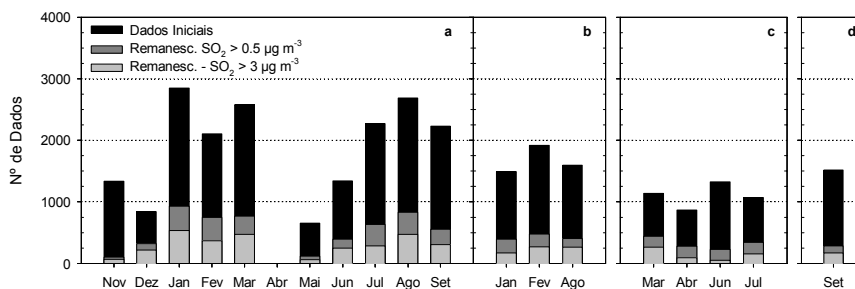


Figura 6.23. Relação entre o número inicial e o número remanescente de dados, referentes à deposição de dióxido de enxofre: a) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1995; b) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1997; c) para cada campanha experimental de campo, realizada no monte dos Baldios, em 1997 e d) para a campanha experimental de campo, efectuada na herdade de Pancas, em 1997.

Tabela 6.3

Percentagem de dados remanescentes referentes a fluxos de óxido nítrico e dióxido de azoto, após a aplicação sequencial de cada um dos critérios de selecção

Critérios Seleccção	% de Dados Remanescentes					
	Óxido Nítrico			Dióxido de Azoto		
	Sarrazola 97	Baldios 97	Pancas 97	Sarrazola 97	Baldios 97	Pancas 97
1	82.14	95.43	82.52	82.14	95.43	82.52
2	81.37	91.19	76.58	81.37	91.19	76.58
3	66.26	82.03	62.25	66.26	82.03	62.25
4	65.92	81.51	60.32	65.92	81.51	60.32
5	64.96	79.82	59.03	65.00	79.82	59.03
6	64.87	79.23	58.02	64.87	79.23	58.02
7	63.03	78.11	56.66	63.03	78.11	56.66
8	63.03	73.77	56.66	63.03	73.77	56.66
9						
10	32.96	33.51	29.94	62.51	73.77	56.66
11	29.41	30.90	25.36	52.185	68.35	51.14
12	24.98	25.56	20.13	41.37	51.43	36.39
N.º Inicial Dados	4760	4299	1396	4760	4299	1396

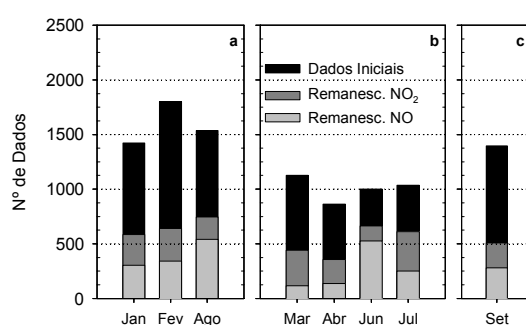


Figura 6.24. Relação entre o número inicial e o número remanescente de dados, referentes à transferência de de óxido nítrico e dióxido de azoto: a) para cada período mensal de medições levado a cabo em Sarrazola, durante 1997; b) para cada campanha experimental de campo, efectuada no monte dos Baldios, em 1997 e c) para a campanha experimental de campo, realizada na herdade de Pancas, em 1997.

Da análise dos resultados obtidos constatamos que para o ozono a rejeição de dados foi da ordem dos 30 a 50%, dependendo das condições meteorológicas prevalentes. Relativamente aos óxidos de azoto, as reduções foram bastante mais significativas, tendo-se registado reduções da ordem dos 50%-65% para o NO₂ e de cerca de 75%-80% para o NO. No que concerne ao dióxido de enxofre, a eliminação de dados atingiu em média os 72%, quando se teve em consideração a selecção de períodos em que a concentração do poluente foi superior a 0.5 µg m⁻³, tendo incrementado para valores da ordem dos 85% - 90%, quando apenas aceitámos medições associadas a valores de concentração superiores a 3 µg m⁻³. No caso dos óxidos de azoto, principalmente o óxido nítrico, e do dióxido de enxofre, os valores de concentração, quer em termos de ordem de grandeza quer em termos de variação temporal (e espacial), incrementaram consideravelmente o número de medições rejeitadas.

Em ambos os casos o número de medições, que passaram os respectivos filtros, são suficientes para permitir uma análise estatística dos padrões anuais, sazonais ou diários dos parâmetros de transferência seca de cada um dos poluentes. É um facto que as percentagens reduzidas de dados remanescentes de fluxos de SO₂ levantam questões sobre a representatividade das medições, mas uma vez que a estimativa de fluxos anuais, mensais ou para o período temporal de duração de cada campanha não constitui o principal objectivo deste trabalho, o número disponível, bem como a distribuição temporal das medições não são de todo importantes. O que importa realmente é que o conjunto de dados seleccionados seja suficiente para avaliar as principais tendências dos parâmetros de transferência seca de SO₂, nos vários locais de estudo.

6.2.2.3 Incertezas Introduzidas pela Selecção de Dados

Vimos anteriormente que a selecção de dados possibilita a avaliação do fenómeno de transferência seca a partir de uma base de dados o mais isenta possível de erros, mas, ao conduzir à rejeição preferencial de medições obtidas em determinadas condições ambientais, podem ser introduzidos desvios, mais ou menos significativos, nos valores médios dos parâmetros relevantes para o estudo deste fenómeno. Por exemplo, a exclusão de dados de deposição de ozono, maioritariamente associados a condições atmosféricas de fraco transporte vertical, corresponde a eliminar preferencialmente os fluxos de baixa magnitude que ocorrem, sobretudo, durante o período nocturno. Este efeito está ilustrado graficamente na figura 6.25, onde se mostram os padrões característicos relativos à variação diária dos fluxos de ozono, estimados a partir da base de dados respeitante aos meses de Fevereiro e Agosto de 1995, antes e depois da selecção dos respectivos dados experimentais. Da análise da figura podemos também inferir que se o estudo de

deposição seca de ozono se cingisse à simples avaliação dos fluxos ou das velocidades de deposição seca, a aplicação de critérios de rejeição seria à partida desnecessária, na medida em que as curvas respeitantes à base de dados original (sem selecção) parecem descrever de forma bastante adequada o fenómeno em questão. Todavia, como a rejeição de dados de fluxos não resulta simplesmente do facto da variável *fluxo* apresentar incertezas elevadas, mas também por lhe estarem subjacentes condições ambientais que não permitem uma interpretação correcta dos mecanismos de transferência, a partir da aproximação da analogia de resistências, impõe-se que todos os parâmetros sejam estudados a partir de uma base de dados comum. Importa ainda sublinhar que os desvios ilustrados na figura 6.25, *a priori* plausíveis, não devem ser interpretados como desvios absolutos, porque, mesmo que a curva resultante da base de dados original se aproxime mais do comportamento real do fenómeno, as medições efectuadas durante o período nocturno não estão isentas de erros.

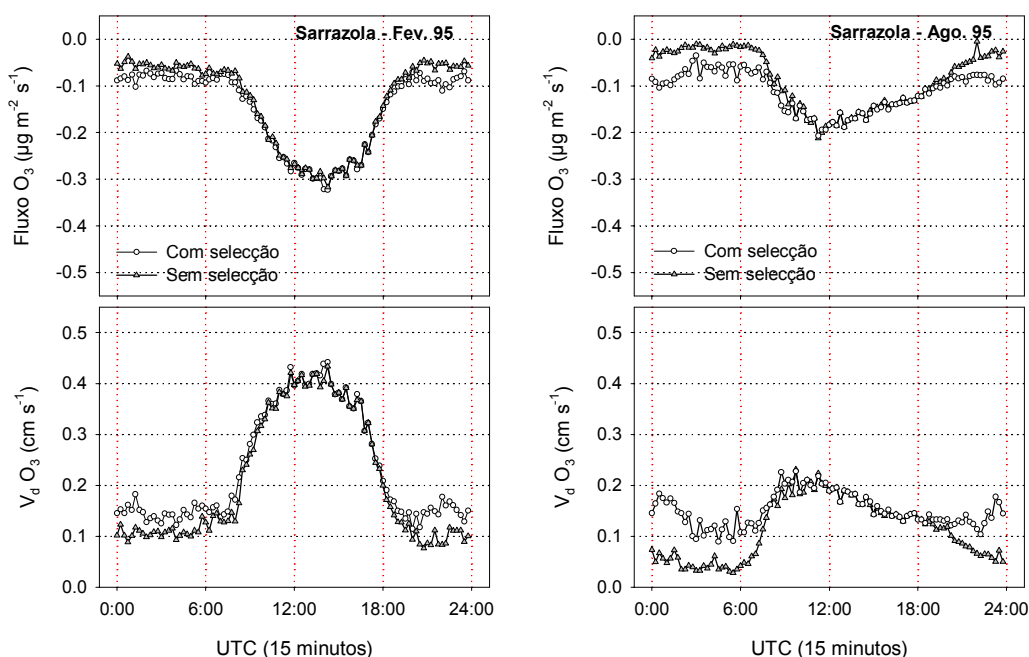


Figura 6.25. Influência dos critérios de selecção na magnitude e no padrão de variação diária dos fluxos e das velocidades de deposição seca de ozono.

Do mesmo modo, apesar de não estendermos a análise gráfica aos valores de R_a e R_b , é fácil deduzir que ambas são claramente subestimadas para o período nocturno, em resultado da aplicação dos mesmos critérios de selecção. No que concerne à resistência residual, R_c , a avaliação do efeito da selecção de dados nos valores desta variável não é tão linear. R_c é um parâmetro muito sensível a pequenas variações de V_d , R_a e R_b , que nas condições excluídas pode exibir um conjunto

de valores suficientemente elevados, de sinal positivo ou negativo, susceptíveis de alterar consideravelmente o valor médio esperado, bem como a consistência dos valores deste parâmetro. Ainda que seja perfeitamente claro que a aplicação do procedimento de selecção possa introduzir desvios nos resultados finais, constatamos que, pelo menos em relação ao ozono, os critérios de rejeição não alteraram significativamente os padrões da variação diária, mensal e sazonal de F , V_d e R_a , e revelaram-se absolutamente necessários na estimativa de R_c .

Em relação aos poluentes, cujos fluxos foram estimados pelo método do gradiente, a avaliação dos potenciais desvios introduzidos nos parâmetros de transferência seca, pela aplicação dos critérios de selecção, é bastante mais complexa, quer em termos qualitativos, quer em termos quantitativos. O aumento de dificuldade da análise em relação ao ozono advém fundamentalmente do conjunto adicional de critérios adoptados, da elevada sensibilidade das formulações empíricas usadas no cálculo dos fluxos e, sobretudo, do facto da aplicação dessas mesmas formulações não ser válida nas condições excluídas.

Procedendo a uma avaliação qualitativa, podemos ter uma noção sobre os desvios expectáveis do procedimento de selecção nos resultados finais da variável *fluxo*. Os primeiros oito critérios apresentam certamente um efeito idêntico ao ilustrado anteriormente para o ozono. Também é evidente que a exclusão de fluxos, relativos a períodos com baixas concentrações, conduz à selecção preferencial de períodos com fluxos mais elevados (ver fig. 6.22), quer durante o período nocturno, quer durante o período diurno. Em relação aos restantes critérios o efeito é menos perceptível, mas tendem a apresentar uma influência contrária, isto é, eliminam períodos normalmente caracterizados por fluxos verticais mais elevados.

A avaliação quantitativa dos potenciais desvios introduzidos é uma tarefa difícil, senão mesmo impossível. Pois, ainda que a comparação entre a média dos fluxos antes e depois da selecção possa dar também uma indicação da ordem de grandeza do eventual desvio, causado pela selecção, o facto é que não existem medições disponíveis, que possam servir como base de referência ao estudo deste fenómeno, nas condições ambientais literalmente eliminadas pela selecção de dados.

Por conseguinte, embora se tenham efectuado alguns testes, com os quais foi possível avaliar a influência das medições excluídas na magnitude e na consistência dos parâmetros de transferência seca, qualquer análise quantitativa, por mais detalhada que seja, será sempre especulativa. Por agora, deve ficar pelo menos assente que a selecção de dados é uma tarefa necessária e, ainda que possa introduzir desvios nos parâmetros de transferência seca, estamos convictos de que não conduz a interpretações enviesadas dos processos controladores do fenómeno.

6.2.3 Testes Gerais de Diagnóstico

Assumindo que as medições seleccionadas representam condições ambientais ideais, ou próximas da idealidade, é possível averiguarmos o funcionamento do sistema através de dois diferentes tipos de teste: o mais amplamente conhecido consiste na avaliação do fecho do balanço de energia da superfície; o outro envolve a comparação entre os valores experimentais e os valores estimados de alguns parâmetros de turbulência da atmosfera.

6.2.3.1 Balanço de Energia na Superfície

A avaliação do fecho do balanço de energia da superfície (ver secção 4.2.3.2.2) constitui provavelmente a única ferramenta de aferição de qualidade das medições de fluxos verticais turbulentos, visto que envolve a utilização de uma larga gama de sensores comuns à medição de fluxos de deposição/emissão seca de poluentes ou constituintes gasosos (Foken e Oncley, 1995). Relembrando o princípio da conservação de energia descrito na secção supracitada, o balanço de energia de uma superfície extensa, com vegetação homogénea, considerando apenas fluxos verticais, é traduzido pela expressão

$$R_n - G = H + \lambda E (+ \varepsilon),$$

sendo ε o termo residual, que integra uma parcela, resultante dos erros de medição das variáveis incluídas na equação anterior, e uma outra correspondente à contribuição de outros termos não contabilizados na equação de balanço. Assim, se o valor residual for pequeno, ou se, pelo menos, estiver dentro da gama de valores publicados na literatura, significa que a fiabilidade dos dados experimentais e dos fluxos calculados é razoável. Ao invés, um termo residual relativamente elevado indicia a presença de erros no sistema de monitoração ou, até certo ponto, pode indicar que as medições foram efectuadas em condições ambientais, susceptíveis de causar leituras erróneas ou ambíguas.

Tendo por base as considerações anteriormente explanadas, a avaliação do balanço de energia foi mais um teste de que nos servimos para avaliar o funcionamento do sistema e a qualidade científica dos dados experimentais ao longo dos vários períodos de medição. Como ilustração deste nosso exercício, apresentamos, a seguir, duas formas diferentes de avaliação do fecho do balanço de energia da superfície da herdade de Pancas. Na figura 6.26, os dois membros da equação anterior são relacionados linearmente, para o período diurno. Na figura 6.27 mostra-se o ciclo diário médio dos principais termos da equação de balanço, juntamente com a variação diária média do termo residual. Da análise de ambas as figuras verifica-se que o termo residual atinge um valor médio para o período diurno próximo dos 40 W m^{-2} , exibindo um máximo de 80 W m^{-2} por

volta das 12 horas (tempo universal, UTC). Numa base diária, o valor do termo residual do balanço de energia é bastante mais pequeno ($< 10 \text{ W m}^{-2}$). Deste modo, conclui-se que o sistema de medição fecha o balanço de energia na superfície com um grau de incerteza na ordem dos 10-20%, o qual é comparável com os valores publicados na literatura (Foken e Oncley, 1995; Pederson et al., 1995).

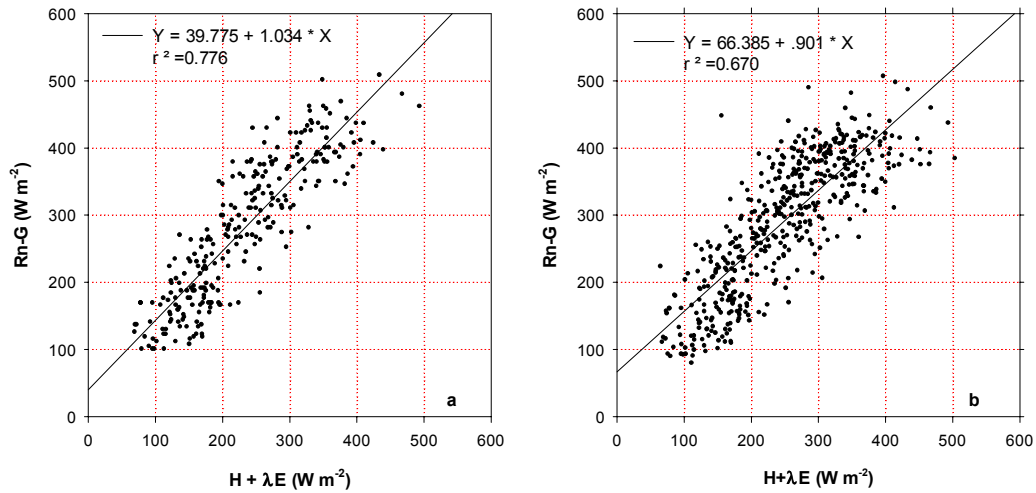


Figura 6.26. Energia disponível (R_n-G) versus soma de calor latente (λE) e calor sensível (H): a) após aplicação dos critérios de selecção e b) sem aplicação dos critérios de aplicação. Os pontos experimentais, representados no gráfico, foram obtidos na herdade de Pancas, no período compreendido entre as 10 e as 19 horas locais.

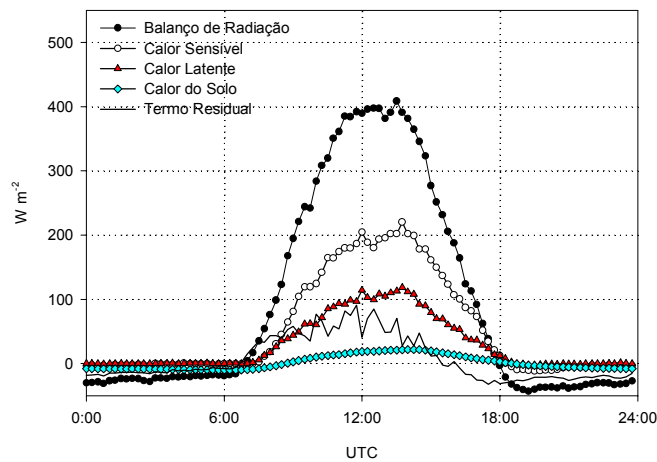


Figura 6.27. Variação média diária dos termos mais representativos do balanço de energia, juntamente com o termo residual, referente ao local sito em Pancas.

6.2.3.2 Parâmetros Adimensionais de Turbulência

O estudo estatístico das características da turbulência da camada superficial é frequentemente usado como ferramenta de diagnóstico. De acordo com a hipótese geral da teoria de similaridade de Monin-Obukhov, aplicada à camada superficial, a variabilidade da estrutura da camada limite da superfície, ou camada de fluxo constante, pode ser explicada como uma variação de fenómeno de escala. Isto significa que os resultados de duas experiências, que diferem apenas em termos de escala, serão idênticos quando expressos em termos adimensionais.

Dois dos parâmetros estatísticos de maior utilidade são a razão entre o desvio padrão da componente vertical do vento (σ_w) e a velocidade de fricção (u_*), bem como a razão entre o desvio padrão da temperatura (σ_T) e o parâmetro de escala associado (T_*). De acordo com a teoria da similaridade, estes desvios padrão adimensionais ou normalizados relacionam-se com a estabilidade atmosférica, segundo leis características, cujos desvios reflectem a presença de efeitos resultantes de heterogeneidades do terreno ou de problemas experimentais vários. Por exemplo, a produção de turbulência mecânica adicional, resultante da presença de obstáculos, ou do próprio sistema de medição, conduz a valores experimentais de desvios padrão adimensionais significativamente superiores aos estimados pelos modelos disponíveis na literatura (Moncrieff et al., 1997).

As figuras 6.28 e 6.29 ilustram as relações dos valores experimentais dos desvios padrão normalizados, σ_w/u_* e σ_T/T_* , com a estabilidade atmosférica, no domínio instável, antes e após a aplicação dos critérios de selecção, respectivamente. Se atentarmos nos diferentes gráficos verificamos que, principalmente no domínio $z/L < -0.3$, os valores de σ_w/u_* e σ_T/T_* são razoavelmente descritos por leis de potência similares às descritas na literatura, como se pode ver pela análise do quadro 6.5. Em condições instáveis, a maior parte dos estudos publicados mostram que σ_w/u_* aumenta a uma taxa proporcional a $[z/L]^{1/3}$ e σ_T/T_* exhibe normalmente uma variação proporcional a $[z/L]^{-1/3}$. No domínio $z/L > -0.3$, a concordância entre os valores experimentais e as descrições teóricas é sobretudo inequívoca para os valores de σ_w/u_* . Neste último intervalo de valores z/L , a turbulência de origem mecânica domina sobre a turbulência de origem térmica e σ_w apenas depende de u_* , ou seja, σ_w/u_* é independente da estabilidade atmosférica. Relativamente a σ_T/T_* , a situação encontrada sugere uma certa similaridade com as descrições de Foken e Wichura (1996), bem como com as de Affre et al. (1996). Na região estável, não se apresentam valores, mas as observações também estão em conformidade com os valores que vêm publicados.

Em relação aos valores de σ_w/u_* , os valores de σ_T/T_* exibem uma maior dispersão, a qual pode ser uma indicação das condições insuficientes de *fetch* em determinados sectores, mas

também pode estar relacionada com a representatividade temporal dos parâmetros. É muito natural que o uso de valores médios de 15 minutos introduza maior dispersão do que valores médios de 30 minutos ou de 1 hora. Em qualquer dos casos, a elevada concordância entre as razões obtidas experimentalmente e as “teóricas” são um bom indício do correcto funcionamento do sistema e da qualidade dos dados seleccionados.

Quadro 6.5

Leis de variação dos desvios padrão adimensionais da velocidade vertical do vento e da temperatura em função do parâmetro de estabilidade z/L

Autores	z/L	σ_w/U_*	σ_T/T_*
Affre et al. (1996)	$z/L > -0.3$	1.28	1.12 · (- z / L) ^{-1/3} sobre todo o domínio instável
	$z/L < -0.3$	1.68 · (- z / L) ^{1/3}	
Foken e Wichura (1996)	$z/L \geq -0.0625$	1.41	0.5 · (- z / L) ^{-1/2}
	$-1 \leq z/L < -0.0625$	2.00 · (- z / L) ^{1/8}	1 · (- z / L) ^{-1/4}
	$z/L < -1$	2.00 · (- z / L) ^{1/6}	1 · (- z / L) ^{-1/3}
Panofsky et al. (1977)	$z/L \geq -0.0$	1.3	
	$z/L < -0.0$	1.3 · (1 - 2 z / L) ^{1/3}	
Wesely (1988)	$z/L \geq -0.31$	1.3	1.85
	$z/L < -0.31$	1.3 · (1 - 2 z / L) ^{1/3}	1.25 · (- z / L) ^{-1/3}
Wingard et al. (1971)	$z/L \geq -0.4$	1.4	
	$z/L < -0.4$	1.9 · (- z / L) ^{1/3}	
Este estudo	$z/L > -0.3$	1.2	
	$z/L < -0.3$	1.8 · (- z / L) ^{1/3}	1.1 · (- z / L) ^{-1/3}

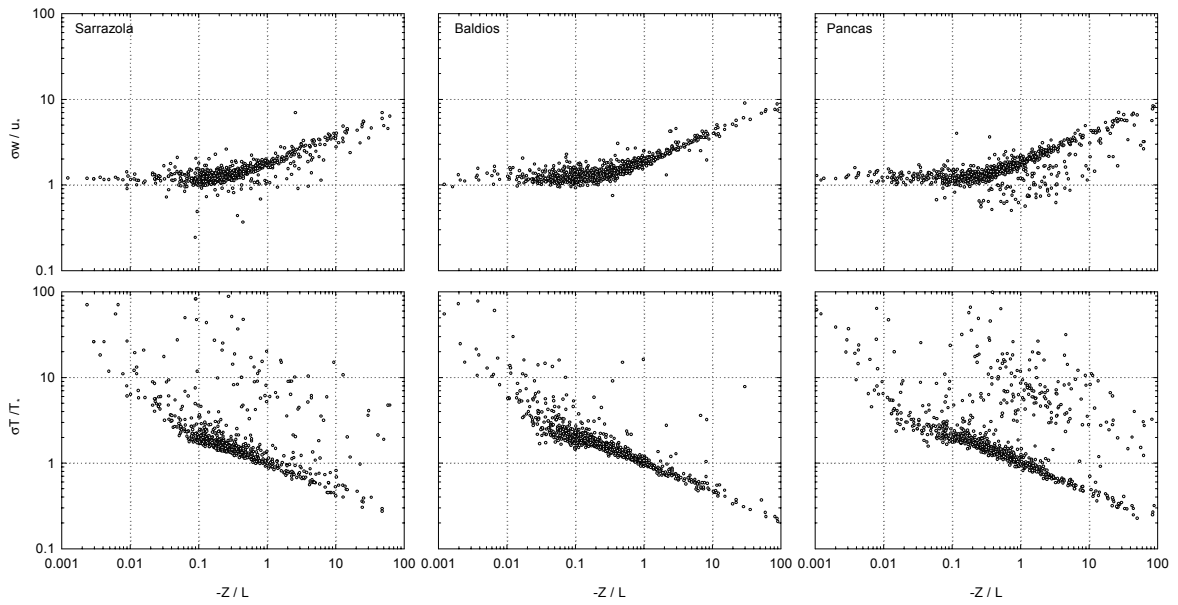


Figura 6.28. Relações entre os parâmetros turbulentos de diagnóstico (σ_w/u_* e σ_T/T_*) e a estabilidade atmosférica, obtidas sem aplicação de critérios de selecção.

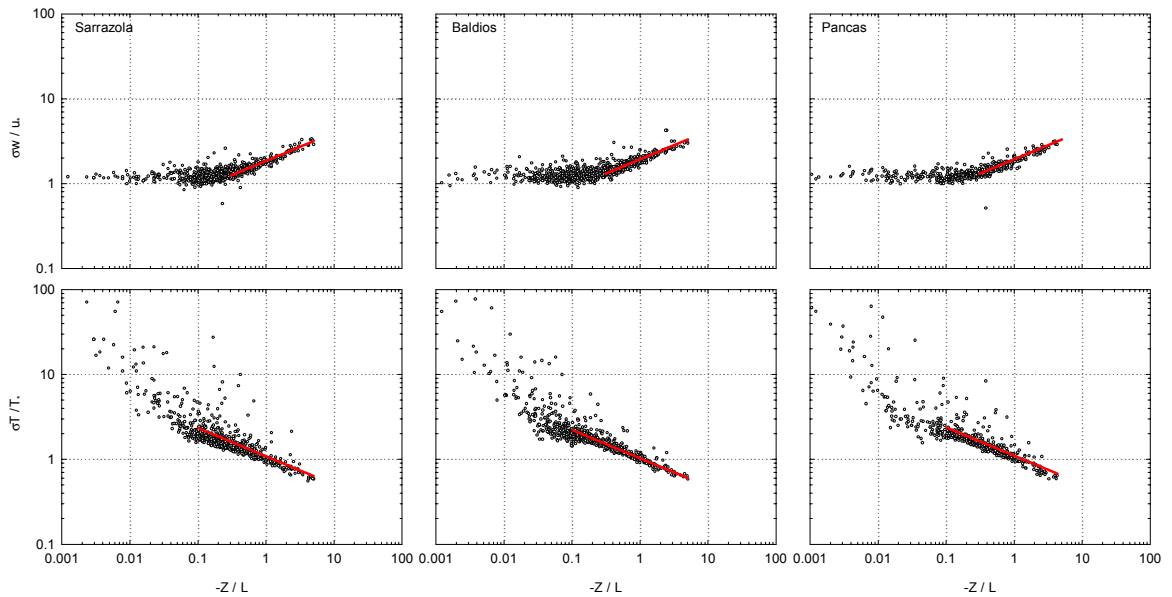


Figura 6.29. Relações entre os parâmetros turbulentos de diagnóstico (σ_w/u_* e σ_T/T_*) e a estabilidade atmosférica, obtidas após a aplicação de critérios de selecção.

6.3 Fluxos Verticais de Energia e de Dióxido de Carbono

A medição de fluxos verticais de energia, principalmente de fluxos de calor sensível e de calor latente, juntamente com a quantificação experimental da transferência de dióxido de carbono tem sido uma prática bastante frequente em estudos de transferência de poluentes gasosos, na interface atmosfera/biosfera, devido à importância que estas variáveis têm na compreensão dos processos físico-químicos e biológicos da superfície. De facto, a magnitude dos fluxos de vapor de água e de dióxido de carbono actuam como excelentes indicadores do estado fisiológico da vegetação, proporcionando uma avaliação mais correcta do papel das plantas, como fonte e/ou sorvedouro dos principais poluentes atmosféricos e, ainda, fornecem informação relevante sobre a actividade biológica do solo.

A medição paralela destas variáveis ambientais foi restrita apenas a alguns períodos experimentais, mas ainda assim a informação recolhida é suficiente para podermos firmar as principais semelhanças entre as superfícies dos diferentes locais e, deste modo, possibilitarmos uma antevisão da variação temporal e espacial dos fenómenos de transferência seca dos poluentes estudados.

Começamos a análise dos fluxos de energia com a ilustração gráfica da forma como a energia radiante foi redistribuída nos vários períodos experimentais. A figura 6.30 mostra a variação média diária de alguns termos do balanço de energia, nomeadamente do balanço de radiação, R_n , fluxo de calor sensível, H , e fluxo de calor latente, λE , e, ainda, a evolução diurna dos valores da razão de Bowen ($\beta = H/\lambda E$).

Da análise da figura 6.30 constatamos que os vários termos do balanço de energia seguem rigorosamente o padrão diário descrito pela curva da radiação solar, com valores máximos e mínimos a ocorrerem por volta do meio dia (UTC) e durante a noite, respectivamente. Outra evidência que se extrai é que a distribuição da energia disponível, em calor sensível e calor latente, não ocorreu de forma igual, nem ao longo do tempo, nem de local para local. Esta redistribuição desigual da energia radiante, facilmente visualizada pelos valores de β , é uma consequência directa das diferenças do estado da superfície, no que concerne ao estado hídrico do solo e ao estado biológico da vegetação. Normalmente, em superfícies com coberto vegetal, valores baixos de β denotam situações de grande actividade biológica da vegetação, ou então resultam da presença de elevadas quantidades de água líquida na superfície; valores elevados de β denunciam a situação contrária. Assim, analisando os valores de β podemos tirar as seguintes ilações:

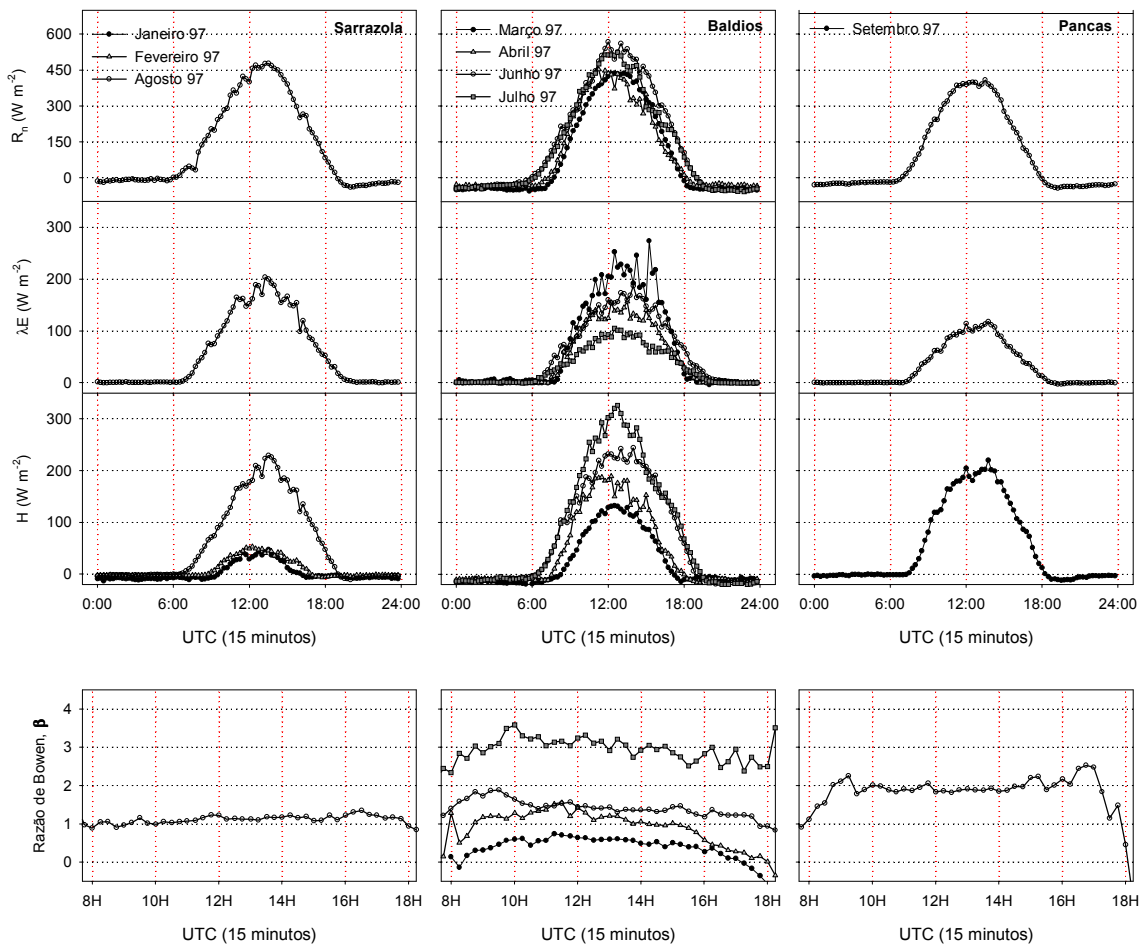


Figura 6.30. Ciclos médios diários do balanço de radiação (R_n), fluxo de calor sensível (H), fluxo de calor latente (λE), juntamente com a evolução diurna da razão de Bowen ($\beta = H/\lambda E$), estimados a partir das observações experimentais, registadas nas diferentes áreas de estudo, durante o ano de 1997. No período de Março (Baldios), a curva correspondente ao fluxo de calor latente e a estimativa dos valores médios de β referem-se mais concretamente aos últimos 5 dias do período de medição.

- Em Sarrazola, durante o período experimental efectuado em Agosto de 1997, os valores diurnos de β excederam por muito pouco a unidade. Esta situação indicia que o subsolo proporciona água suficiente às plantas para estas se manterem em actividade.
- No monte dos Baldios, os valores diurnos médios da razão de Bowen variaram entre 0.3 e 3, entre Março e Julho, respectivamente. Os valores baixos de Março indicam, à partida, condições favoráveis ao desenvolvimento vegetativo. Não obstante, é importante sublinhar que os valores mínimos de β , observados durante este período de medição, não são representativos das condições ambientais prevalecentes em toda a campanha

experimental. As estimativas de β , respeitantes a este período, referem-se apenas aos últimos 5 dias de medição, durante os quais ocorreram situações meteorológicas bastante distintas das que prevaleceram ao longo dos dias iniciais, entre elas eventos de pluviosidade que contribuíram, certamente, para a diminuição dos valores de β . Os valores diurnos de β , obtidos nos períodos de Abril e Junho, são já uma demonstração da falta de água no solo e do estado pouco vigoroso da vegetação. Em Julho, a magnitude dos valores de β denunciam claramente uma situação típica de regiões áridas ou semi-áridas.

- Na herdade de Pancas, o registo de valores de β da ordem dos 2 denota também o estado de secura do solo e da vegetação.

Em relação às medições experimentais de fluxos verticais de dióxido de carbono, efectuadas durante a época estival, nos três locais de estudo, os principais resultados estão ilustrados na figura 6.31, sob a forma de perfil médio diário das taxas de transferência vertical deste constituinte atmosférico.

Analisando essa figura verificamos que as várias curvas seguem um padrão característico, em resultado da fixação de CO_2 para a realização do processo de fotossíntese, durante o período diurno, e da emissão deste componente, durante a noite, pelos processos de respiração das plantas e dos biota do solo.

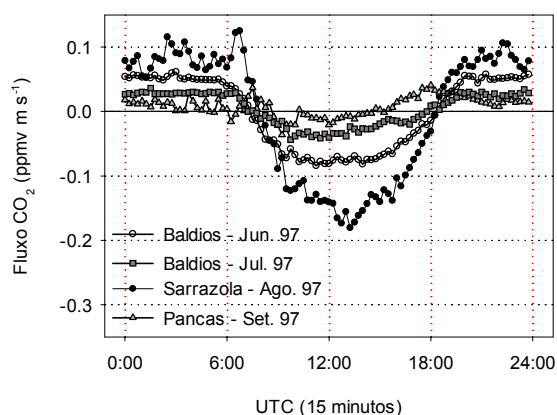


Figura 6.31. Variação média diária de transferência vertical de CO_2 prevalente em quatro diferentes períodos de medição, levados a cabo em três áreas de estudo, durante o ano de 1997.

Durante o período diurno, as taxas de transferência de CO₂ variaram entre valores máximos médios de cerca de -0.2 ppmv m s⁻¹ (\cong 0.37 mg m⁻² s⁻¹, a P=1atm e T=273°C) observados em Sarrazola (em Agosto), e valores mínimos próximos do zero, registados durante o mês de Setembro, na herdade de Pancas. No monte dos Baldios, apesar da transferência de CO₂ não ter sido medida nas duas primeiras campanhas experimentais, a absorção de CO₂ pelas plantas, entre Março e Julho, deve ter evoluído de forma idêntica à variação registada para os valores de β . Também a variação espacial encontrada nos fluxos diurnos de CO₂ evidencia claramente as dessemelhanças que os locais apresentavam, entre si, em termos de actividade biológica da vegetação.

Não obstante a vegetação estar mais activa num local do que noutra, o facto é que, comparando a magnitude dos valores obtidos com os valores publicados (Ripley e Saugier 1974; Kim e Verma, 1990), se constata que as taxas de transferência de CO₂ observadas, nos diferentes períodos, se encontram muito próximo ou dentro da gama de valores típicos para vegetação com baixos níveis de actividade biológica. Em superfícies com vegetação vigorosa, as taxas de transferência de CO₂ atingem normalmente valores bastante mais elevados. Kim e Verma (1990), a partir de uma série de medições de fluxos de CO₂, realizadas numa pradaria de vegetação alta, entre a fase em que a vegetação se encontrava no seu pico de crescimento e a fase de senescência, mostraram que as taxas de transferência de CO₂ variaram entre valores máximos diurnos de cerca de 1 mg m⁻² s⁻¹ até valores diurnos manifestamente inferiores (cerca de um factor de 2-3). Num estudo efectuado numa área coberta por vegetação rasteira (na Holanda), os valores máximos médios registados, ao longo de quase dois ciclos anuais de crescimento, foram da ordem das -0.6 mg m⁻² s⁻¹ (Hensen *et al.*, 1995).

As emissões nocturnas de CO₂ foram relativamente estáveis, entre o pôr e o nascer do Sol, mas exibiram uma variação acentuada de local para local - valores mínimos médios de 0.01 ppmv m s⁻¹ (\cong 0.018 mg m⁻² s⁻¹) em Pancas, e de 0.1 ppmv m s⁻¹ (\cong 0.18 mg m⁻² s⁻¹) em Sarrazola. Estes valores estão na região mais baixa dos valores máximos nocturnos encontradas por Kim e Verma (1990) (\cong 0.5 mg m⁻² s⁻¹), sendo também inferiores aos valores máximos médios de emissão nocturna, de aproximadamente 0.22 mg m⁻² s⁻¹, reportados em Hensen *et al.* (1995).

A magnitude dos valores nocturnos parece advir fundamentalmente da acção de dois factores: o tipo de solo, nomeadamente no que concerne ao seu conteúdo em matéria orgânica (Blet-Charaudeau *et al.*, 1990), e às condições de humidade do substracto (Sharkov, 1987; Grammerer, 1989). Ambos os factores desempenham um papel chave no controlo da produção biológica de dióxido de carbono, ao nível do solo. Esta relação causal está em parte ilustrada na

figura 6.32, a qual mostra o aumento da emissão de CO₂ para a atmosfera, após a ocorrência de um evento de precipitação. Ainda que parte do dióxido de carbono possa ser produzido quimicamente pela combinação da chuva ácida com solos calcários, sendo este preferencialmente libertado para a atmosfera, quando a superfície do solo está mais quente que as gotículas de precipitação (Norman *et al.*, 1992), o fenómeno presenciado resulta fundamentalmente do aumento da produção biológica deste constituinte ao nível do solo.

Apesar dos valores que estão a ser avaliados terem sido recolhidos durante a época estival, os fluxos de energia e de dióxido de carbono traduzem de forma coerente as condições de superfície prevalentes em cada um dos locais.

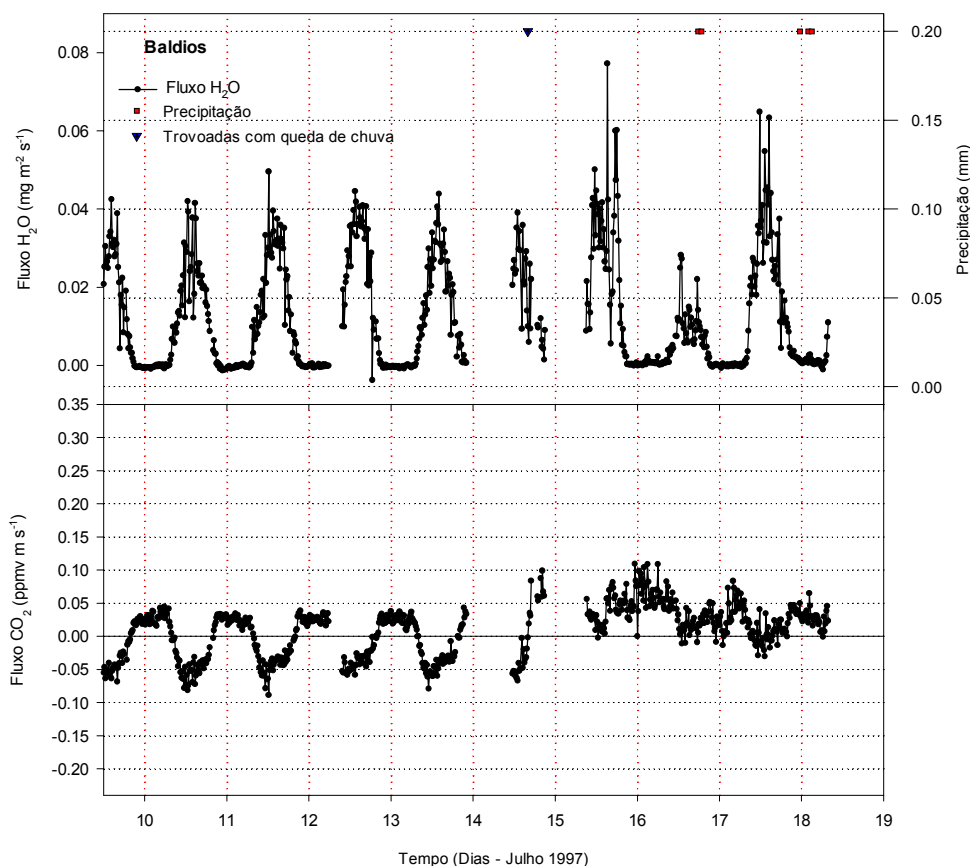


Figura 6.32. Variação temporal dos fluxos de CO₂ registada no monte dos Baldios, durante alguns dias do mês de Julho de 1997 e a sua relação com a ocorrência de eventos de precipitação, após um longo período de seca.

6.4 Deposição Seca de Ozono

6.4.1 Variação Temporal e Espacial dos Parâmetros de Deposição

A avaliação das tendências temporais e espaciais baseou-se essencialmente na determinação de parâmetros estatísticos de conjuntos específicos de dados de concentrações, de fluxos, de velocidades de deposição e de resistências. Os parâmetros estatísticos estimados foram a média aritmética, a mediana, o desvio padrão e, ainda, o parâmetro H15, obtido através da aplicação de metodologias de estatística robusta (Ripley, 1989). Este último parâmetro estatístico corresponde ao valor médio de um conjunto de valores, distinguindo-se da média aritmética pelo facto de não se dar o mesmo peso aos valores da amostra para o cálculo da média. O parâmetro H15, cuja rotina de cálculo se apresenta no Anexo C, revelou ser o mais adequado na estimativa da tendência central dos parâmetros de deposição seca, principalmente da resistência de superfície, visto ser muito menos sensível à influência da presença de valores extremos (*outliers*) do que a média aritmética. Quando estimado para os valores de R_c , o parâmetro H15 é sistematicamente superior à mediana e inferior à média aritmética, sendo os desvios mais ou menos significativos, consoante o número e a magnitude dos valores extremos. Se os valores extremos estão ausentes, o parâmetro H15 e a média aritmética convergem para um valor idêntico.

Uma das análises mais importantes envolveu a conversão das séries temporais de 15 minutos, registadas ao longo de um determinado período de tempo (conjunto específico de dados), num único ciclo de 24 horas, à semelhança do que fizemos para caracterizar as condições meteorológicas e micrometeorológicas, os fluxos de energia e a transferência de dióxido de carbono. Numa segunda análise, igualmente importante, mas mais simples de concretizar, definiram-se três subconjuntos, a partir dos valores de cada uma das variáveis que integram os mesmos conjuntos usados na análise anterior, determinando-se os parâmetros estatísticos correspondentes para cada um deles. Os três subconjuntos compreendem no seu domínio os valores diurnos, os valores nocturnos e a totalidade dos valores de uma dada variável do conjunto inicial. Considerou-se o período diurno o correspondente ao intervalo de tempo compreendido entre o nascer e o pôr do Sol.

Esta forma de apresentação dos resultados finais permite determinar a magnitude do fenómeno, avaliar as tendências temporais e espaciais e, ainda, estabelecer relações de causa e efeito entre a deposição seca e os factores ambientais mais relevantes como o comportamento biológica da vegetação, a humidade da superfície, etc. De facto, enquanto as tendências médias

reflectem os factores com maior prevalência, a escolha de séries temporais, referentes a determinados períodos, podem reflectir a tendência central, mas também podem espelhar única e exclusivamente situações esporádicas, cuja generalização conduz a interpretações erróneas ou ambíguas do fenómeno. A metodologia empregue, além de reduzir a influência das situações excepcionais na interpretação dos resultados, minora também o efeito dos erros inerentes aos valores individuais nos resultados finais. Por tudo o que foi dito, é inequívoco que o procedimento de análise adoptado oferece maior confiança na generalização dos resultados.

6.4.1.1 Concentrações e Fluxos de Deposição Seca

A magnitude e a variação temporal dos valores de concentração e de fluxos de deposição seca de ozono encontram-se ilustradas na figuras 6.33, para os locais do monte dos Baldios e herdade de Pancas, e na figura 6.34 para o local de Sarrazola.

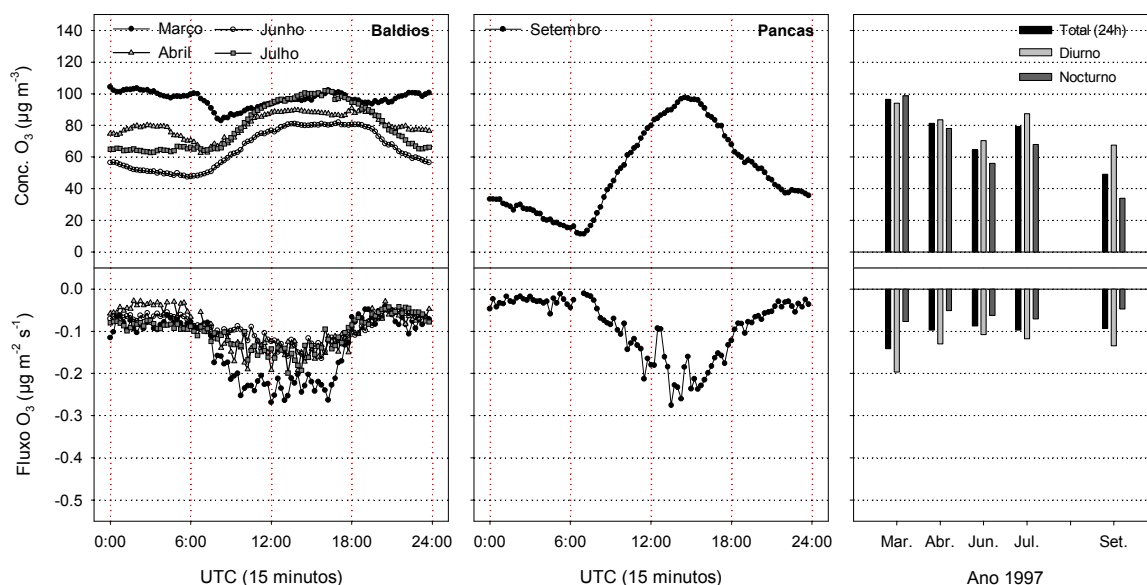


Figura 6.33. Variação temporal da concentração e dos fluxos de deposição seca de ozono, prevalente no monte dos Baldios e na herdade de Pancas, durante as várias campanhas experimentais realizadas em 1997. Nos gráficos referentes aos ciclos médios diários, o eixo das abcissas corresponde ao tempo universal (UTC: *Universal Time Coordinate*) e o eixo das ordenadas representa a média (H15) dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.

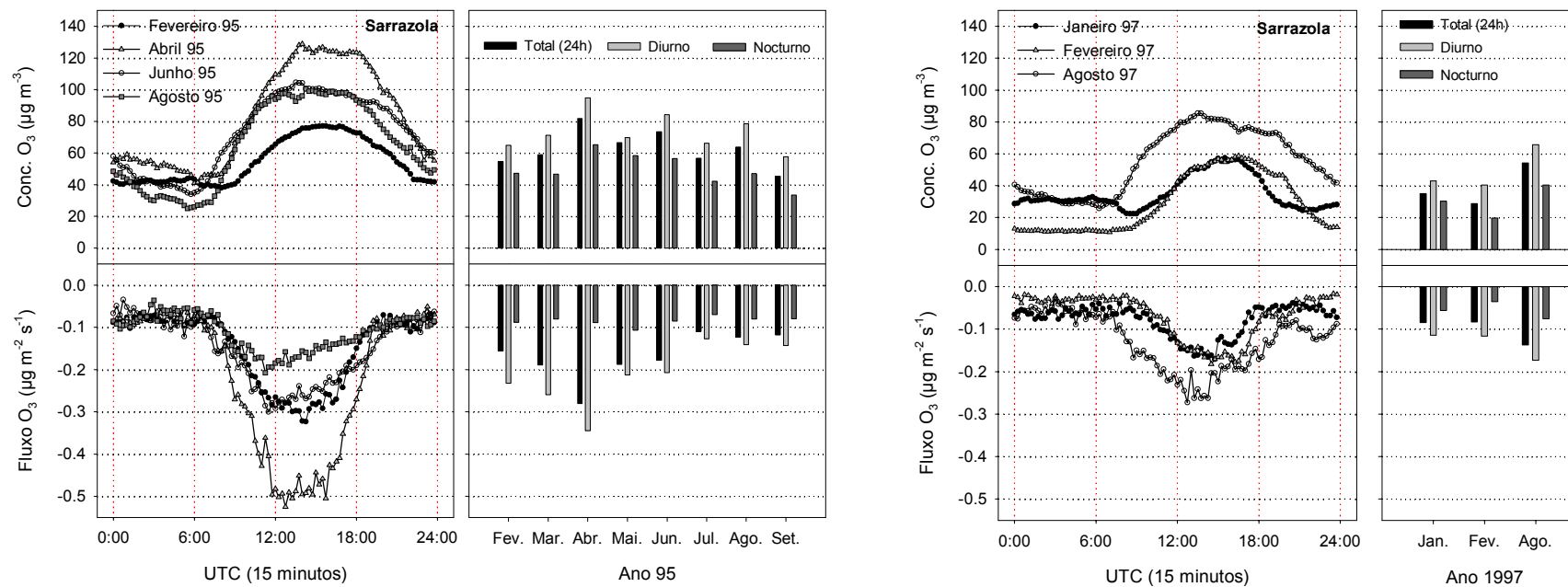


Figura 6.34. Variação temporal da concentração e dos fluxos de deposição seca de ozono, prevalente em Sarrazola durante o ano alguns meses de 1995 e de 1997. Nos gráficos referentes aos ciclos médios diários, o eixo das abcissas corresponde ao tempo universal (UTC: *Universal Time Coordinate*) e o eixo das ordenadas representa a média (H15) dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.

Relativamente às concentrações atmosféricas de ozono, verificamos que a característica dominante é a sua variação diária, consentânea com o padrão esperado. Salvo raras exceções, os níveis de ozono começam a aumentar logo após o raiar do sol, até atingirem valores máximos entre o meio-dia e as três horas da tarde, para logo a seguir voltarem a decrescer, atingindo os níveis mais baixos entre a meia-noite e o crepúsculo matutino. Este comportamento diário dos níveis de ozono demonstra a importância da produção fotoquímica e do transporte vertical da atmosfera na abundância deste poluente na baixa troposfera (Galbally *et al.* 1986; Warneck, 2000).

Concretizando melhor esta visão geral sobre o perfil diário, podemos dirigir a nossa atenção para os valores obtidos no ano de 95 em Sarrazola. Neste local, vemos que os valores mínimos nocturnos, que variaram entre as $20 \mu\text{g m}^{-3}$ e as $40 \mu\text{g m}^{-3}$, contrastaram com valores máximos diurnos compreendidos entre as $80 \mu\text{g m}^{-3}$, de Fevereiro, e as $120 \mu\text{g m}^{-3}$, de Abril. Analisando os valores médios correspondentes aos períodos diurno e nocturno, as diferenças foram relativamente inferiores, nunca superiores a $30 \mu\text{g m}^{-3}$. O perfil sazonal definido pelos valores registados ao longo deste período mostra que os níveis de ozono atingiram o seu pico nos meses de Primavera/Verão e os valores mínimos nos meses de Inverno. Esta tendência sazonal dos níveis de ozono sugere a importância de um outro factor que intervém no balanço do ozono troposférico. Este factor são as intrusões estratosféricas, que, como vimos capítulo 2 deste manuscrito, apresentam uma contribuição no período da Primavera.

Em 1997, no mesmo local, as concentrações de ozono exibiram magnitudes um pouco mais baixas, com valores máximos diários a variarem entre as $60 \mu\text{g m}^{-3}$, em Janeiro e Fevereiro, e as $80 \mu\text{g m}^{-3}$, em Agosto, mas evoluíram no tempo, segundo um padrão diário idêntico ao registado em 1995. Embora menos acentuados, os valores mínimos nocturnos atingidos em 1997 apresentaram também uma ligeira queda relativamente a 1995. Várias razões podem estar na origem do decréscimo observado nos níveis de ozono, entre elas temos a alteração dos níveis de poluição do local, em resultado do aumento de circulação de viaturas e da operação de máquinas várias, envolvidas na construção do dique do Baixo Vouga.

No monte dos Baldios, os valores de ozono descrevem um padrão muito similar ao registado em Sarrazola, distinguindo-se do anterior principalmente pelos elevados níveis nocturnos ($> 50 \mu\text{g m}^{-3}$) e, por conseguinte, pelo variação dia/noite menos acentuada. Em média a diferença entre os valores diurnos e nocturnos não foi além de $20 \mu\text{g m}^{-3}$. No mês de Março ocorreu, inclusive, uma situação em que os valores se mantiveram elevados durante as 24 horas do dia, não se discernindo qualquer diferença entre os valores nocturnos e diurnos. Esta situação está associada a condições meteorológicas bastante peculiares, que impediram a formação da camada de inversão nocturna, e

à prevalência dos baixos níveis de NO ou outros poluentes atmosféricos, capazes de destruir as moléculas de ozono.

Em Pancas, a variação diária dos níveis de ozono volta a aproximar-se mais das curvas registadas em Sarrazola, com os valores de pico, da ordem das $100 \mu\text{g m}^{-3}$, a ocorrerem a meio da tarde. Depois do sol posto, os níveis de ozono entram numa fase de abaixamento progressivo até ao crepúsculo matutino, onde os valores atingem níveis da ordem das $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Esta situação, particularmente observada em Pancas, advém provavelmente dos níveis mais elevados de poluição da atmosfera local. A ocorrência desses valores mínimos coincidem com os picos matutinos de emissão de NO, ou outros poluentes atmosféricos normalmente associados ao início das actividades industriais e à circulação de veículos automóveis.

Voltando novamente às figuras 6.33 e 6.34, mas agora para avaliar o transporte das moléculas de ozono para a superfície, inferimos que os fluxos variam diariamente segundo um padrão muito similar ao da concentração, embora nem sempre descrevendo rigorosamente o mesmo perfil. Isto significa que a magnitude dos fluxos de deposição de ozono não é unicamente determinada pelos níveis de concentração, ou seja, a relação entre estas duas variáveis não é definida por uma lei de proporcionalidade directa. Por exemplo, a relação entre as concentrações diurnas, observadas em Fevereiro e Agosto de 95, não se mantém nos valores dos fluxos, respeitantes aos mesmos meses. Além disso, mesmo quando os valores de pico dos níveis de ozono ocorrem no meio da tarde, os valores máximos dos fluxos são observados ao meio-dia. A discrepância entre a variação espacial das concentrações e dos fluxos reforça também a existência de uma relação não linear entre estas duas variáveis. A relação entre concentração e fluxo será ilustrada de forma mais clara com a análise do parâmetro velocidade de deposição, na próxima subsecção.

Começando pelo estudo dos valores obtidos em Sarrazola, constatamos que as maiores taxas de transferência de ozono da atmosfera para a superfície se registaram em Abril, com valores máximos diurnos da ordem das $-0.5 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Estes valores máximos contrastaram com os valores mínimos diurnos de $-0.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, observados em Agosto, e os nocturnos inferiores a $-0.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Neste mesmo local, em 1997, os valores máximos de aproximadamente $-0.25 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ocorreram em Agosto e os mínimos a rondar as $-0.16 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ em Janeiro e Fevereiro. À noite, os fluxos raramente alcançaram valores de $-0.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

No monte dos Baldios, a característica que merece maior destaque é a discrepância na magnitude dos valores diurnos obtidos em Março em relação aos registados para os restantes meses. Em Março os perfis diários descrevem um padrão que varia de valores nocturnos inferiores

a $-0.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a valores máximos diurnos da ordem dos $-0.25 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Nos restantes períodos os valores nocturnos foram idênticos aos registados em Março, mas os diurnos não foram além dos $-0.15 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Comparativamente aos valores máximos diurnos encontrados em Sarrazola, estes são manifestamente inferiores. Em relação aos nocturnos, os desvios não são consideráveis.

Em Pancas a situação é em tudo idêntica à descrita anteriormente, ressaltando-se os baixos valores nocturnos, muito próximos de zero, e um perfil diário definido por uma curva em forma triangular, ou seja, menos arredondada do que as observadas em Sarrazola e bem menos plana do que as observadas no monte dos Baldios. Daí, os valores máximos exibidos pela curva, de aproximadamente $-0.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, observados por volta das 14:00, serem superiores ao valor médio diurno um factor de quase três.

6.4.1.2 Velocidade de Deposição Seca e Resistências à Deposição

A avaliação dos mecanismos envolvidos na deposição seca de ozono impõe que os fluxos sejam relacionados com as resistências que lhes estão associadas. Esta análise foi efectuada e está ilustrada nas figuras 6.35 e 6.36. Na primeira mostra-se a variação temporal da velocidade de deposição, V_d , da resistência atmosférica, R_a+R_b , e da resistência de superfície, R_c , respeitante ao local de Sarrazola; na segunda é apresentada a mesma informação relativamente aos locais do monte de Baldios e da herdade de Pancas. Tal como descrito relativamente às figuras 6.33 e 6.34, os eixos das abcissas correspondem ao tempo universal (UTC) e os eixos das ordenadas representam a média, definida pelo parâmetro H15, dos valores medidos em cada intervalo de 15 minutos, ao longo de cada período mensal de 1995 e de cada campanha experimental de 1997.

Da análise das figuras 6.35 e 6.36, verificamos mais uma vez que os vários parâmetros de deposição seca apresentam uma variação diária característica, com os valores diurnos a distinguirem-se nitidamente dos valores nocturnos. Mas, enquanto os valores diurnos de velocidade de deposição são sistematicamente superiores aos valores nocturnos, os valores das resistências, quer da associada ao transporte do poluente na atmosfera, quer da respeitante à interacção deste com a superfície, denotam uma variação em sentido contrário.

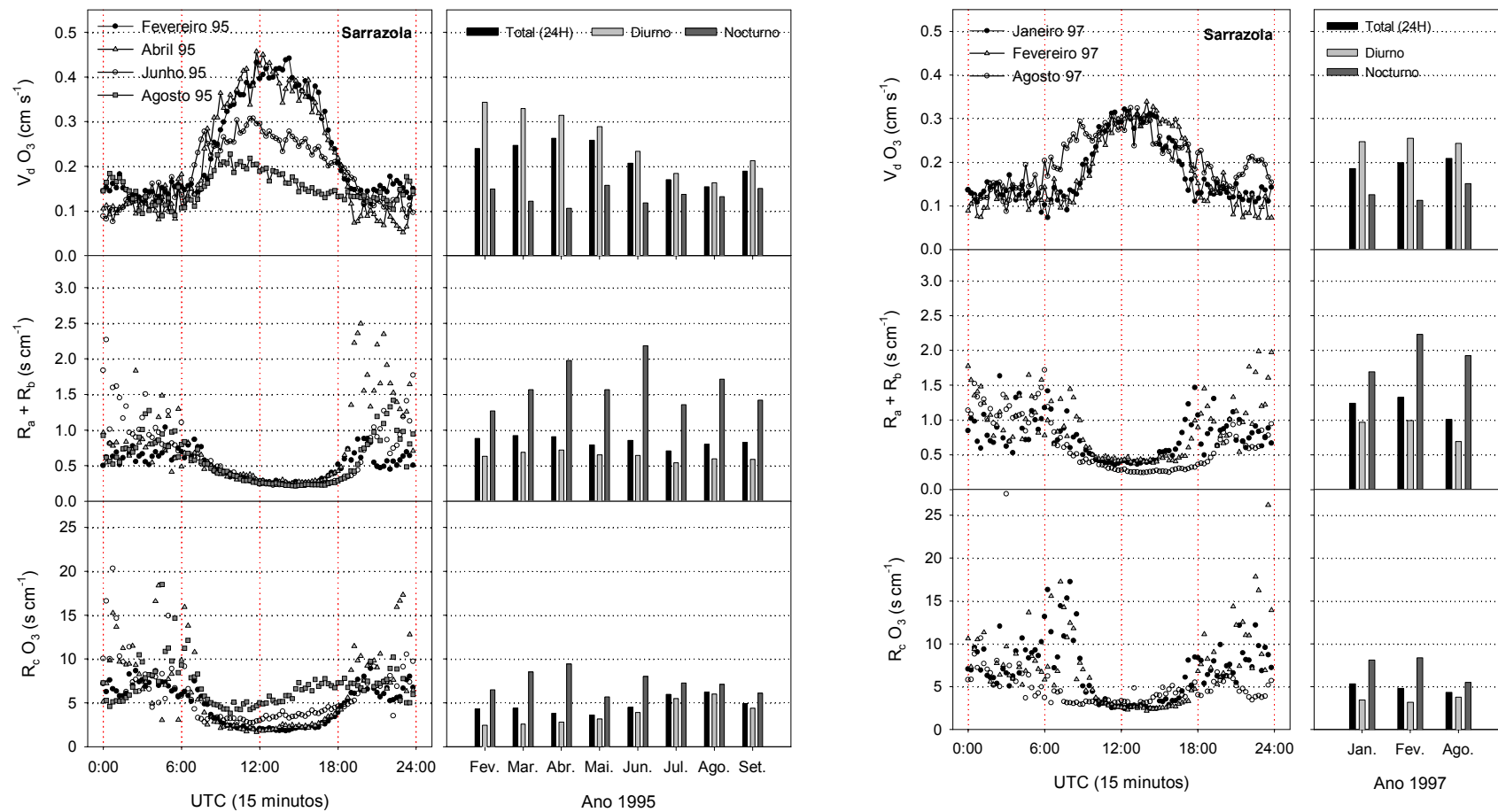


Figura 6.35. Variação temporal da velocidade de deposição seca, V_d , da resistência atmosférica, $R_a + R_b$, e da resistência de superfície, R_c , prevalente em Sarrazola durante alguns meses de 1995 e de 1997. Nos gráficos referentes aos ciclos médios diários, o eixo das abscissas corresponde ao tempo universal (UTC: *Universal Time Coordinate*) e o eixo das ordenadas representa a média (H15) dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.

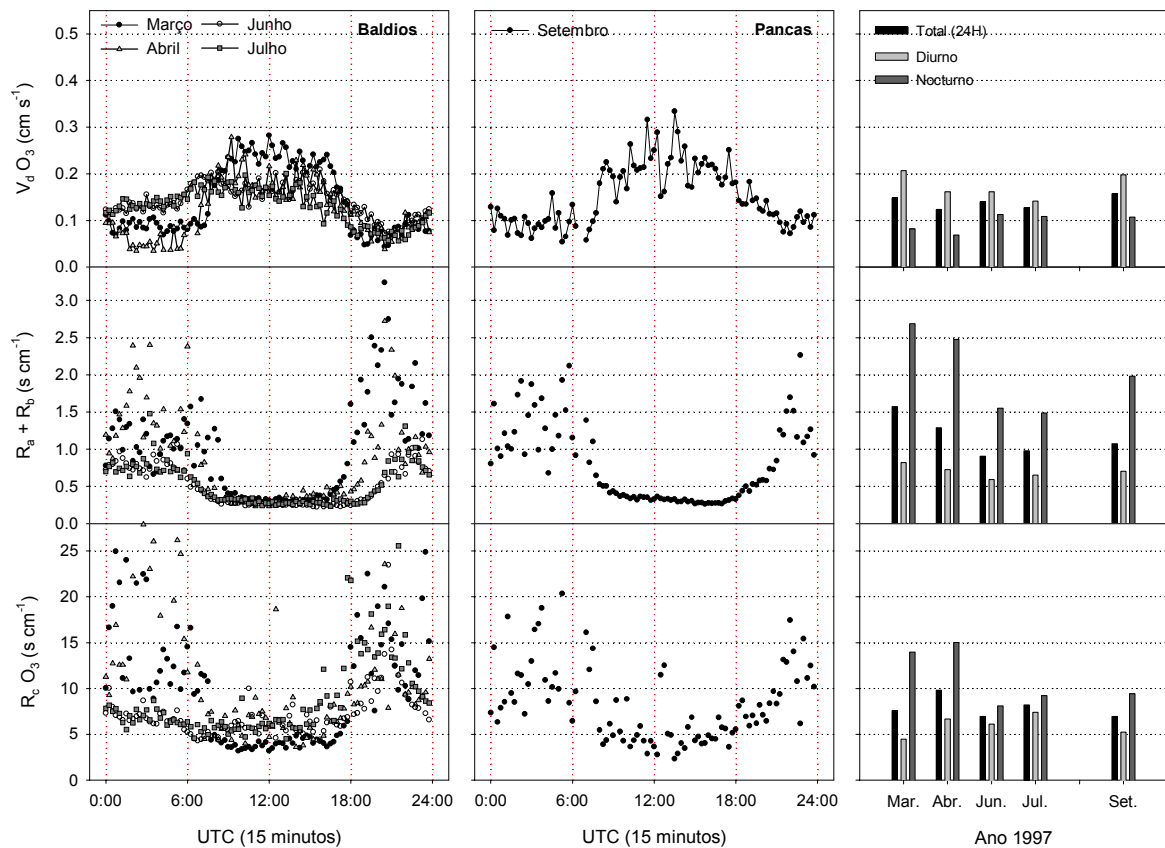


Figura 6.36. Variação diária média dos parâmetros de deposição seca de ozono prevalente em cada uma das campanhas experimentais de campo, levadas a cabo no monte dos Baldios e na herdade de Pancas. Nos gráficos referentes aos ciclos médios diários, o eixo das abcissas corresponde ao tempo universal (UTC: *Universal Time Coordinate*) e o eixo das ordenadas representa a média (H15) dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.

Em Sarrazola, a velocidade de deposição variou de valores mínimos nocturnos inferiores a 0.1 cm s^{-1} e máximos diurnos de 0.20 cm s^{-1} , em Agosto, e 0.45 cm s^{-1} , em Fevereiro e Abril. Ao invés, a resistência atmosférica, R_a+R_b , variou entre valores nocturnos superiores a 1.50 s cm^{-1} e valores diurnos mínimos de aproximadamente 0.25 s cm^{-1} . Do mesmo modo, o curso diário da resistência da superfície, R_c , descreveu uma curva com uma variação inversa à observada para a velocidade de deposição seca. Normalmente, esta resistência diminuiu de valores nocturnos superiores a 6.00 s cm^{-1} para valores mínimos diurnos de 2.00 s cm^{-1} , no Inverno/Primavera, ou 5.00 s cm^{-1} , no Verão. Comparativamente a R_a+R_b , a resistência de superfície exibiu valores bastante mais elevados e apresentou uma variação sazonal consentânea com a variação registada para os valores de V_d .

Os dados recolhidos em Sarrazola, durante as experiências de 1997, deram também origem a curvas de V_d , R_a+R_b e R_c que descrevem a mesma tendência diária, mas estão dissonantes no que

concerne à tendência sazonal. De facto, enquanto os valores diurnos dos parâmetros de deposição seca de 1995 mostram que a remoção de ozono foi bastante mais efectiva nos meses de Inverno/Primavera do que nos meses de Verão, os valores de 1997 não denotam com clareza qualquer variação na intensidade dos mecanismos controladores do fenómeno.

Na região dos Baldios, também se verifica que as moléculas de ozono são removidas de forma mais eficiente na presença de luz solar do que na sua ausência, mas existem algumas peculiaridades que conferem ao fenómeno uma certa dessemelhança em relação ao comportamento do mesmo, em Sarrazola. A principal diferença observa-se sobretudo ao nível da magnitude do fenómeno ao longo do período diurno. Os valores diurnos de V_d atingiram máximos médios da ordem dos 0.30 cm s^{-1} , em Março, enquanto nos meses de Abril, Junho e Julho os valores máximos de V_d não foram além dos $0.15 - 0.20 \text{ cm s}^{-1}$, mantendo-se praticamente a um nível constante entre as 7:00 horas da manhã e as 16:00 horas da tarde. Inversamente, a resistência da superfície variou entre valores mínimos diurnos de cerca de 4.00 s cm^{-1} , em Março, e valores máximos da ordem dos 7.00 s cm^{-1} , nos restantes períodos. Durante a noite, o cenário foi em tudo idêntico ao observado em Sarrazola. Os valores nocturnos de V_d variaram entre valores inferiores a 0.05 cm s^{-1} e valores de aproximadamente 0.15 cm s^{-1} . Os valores nocturnos de R_c foram, em média, superiores aos diurnos, tendo atingido em Março e Abril valores máximos da ordem dos 15.00 s cm^{-1} e de $8.00-9.00 \text{ s cm}^{-1}$, em Junho e Julho.

Passando agora à avaliação dos valores dos parâmetros de deposição seca de ozono na herdade de Pancas, constatamos que o perfil diário de V_d e, mais concretamente, o definido pelos valores de R_c denota que o fenómeno exibiu nitidamente uma variabilidade diurna mais acentuada do que a registada na generalidade dos períodos de medição, levados a cabo em Sarrazola e no monte dos Baldios. Em termos de magnitude, os valores de V_d aproximaram-se bastante dos observados em Sarrazola, durante o período de Verão, e dos registados em Março, no monte dos Baldios. Em termos médios, os valores de R_c estiveram relativamente abaixo dos valores máximos encontrados em Sarrazola e ligeiramente acima dos valores mínimos observados no monte dos Baldios.

6.4.2 Avaliação Qualitativa das Tendências Observadas

Em conformidade com as considerações gerais exaradas no capítulo 3, os resultados obtidos neste estudo demonstram que as moléculas de ozono são transferidas de forma mais efectiva para a superfície durante o período diurno, não apenas em resultado dos níveis mais elevados de ozono, que se registam durante o período solar, mas também devido ao facto de as resistências que se opõem ao transporte do poluente na atmosfera e à sua remoção, ao nível da superfície,

apresentarem valores manifestamente inferiores, entre o crepúsculo matutino e o ocaso. Praticamente todas as publicações sobre estudos de deposição seca de ozono efectuados em vegetação rasteira (Garland e Derwent, 1979; Droppo, 1985; Delany *et al.*, 1986; Massman, 1993; Padro *et al.*, 1994a; Cieslik e Labatut, 1995), culturas agrícolas (Wesely *et al.*, 1978 (milho); Wesely *et al.*, 1982 (rebentos de soja); Güsten *et al.*, 1991 (girassol); Padro *et al.*, 1994b (vinha); Padro, 1996 (algodão)), e em florestas (Wesely *et al.*, 1983; Padro *et al.*, 1991, 1992; Coe *et al.*, 1995) corroboram a variação diária dos valores de V_d e a relação estreita entre este parâmetro e a resistência de superfície. De um modo geral, o intervalo de valores de V_d , representativos da deposição de ozono em superfícies vegetais, compreende valores médios nocturnos normalmente inferiores a 0.10 cm s^{-1} e valores diurnos, que vão desde valores de aproximadamente 0.20 cm s^{-1} até valores da ordem de 1 cm s^{-1} . Correspondentemente, a gama mais representativa dos valores de R_c varia geralmente entre valores médios nocturnos superiores a 10.00 s cm^{-1} e valores diurnos mínimos da ordem dos 0.50 s cm^{-1} . Olhando para o intervalo de valores publicados para superfícies com vegetação, vemos que os valores máximos médios de V_d obtidos no presente estudo se situam na metade inferior do intervalo de valores publicados, enquanto os valores mínimos médios de R_c são manifestamente superiores aos valores mínimos reportados.

Todavia, talvez importe realçar que esta diferença não significa necessariamente que as condições ambientais mais favoráveis à deposição de ozono não se tenham verificado ao longo do nosso estudo. Isto porque a maior parte dos estudos experimentais, publicados em revistas ou outros documentos científicos, são geralmente relativos a períodos de medição bastante mais curtos, não representando portanto a gama alargada de condições ambientais subjacentes às nossas medições. Por conseguinte, quando assim é, os valores de V_d ou R_c podem ser excepcionalmente superiores ou inferiores aos valores médios, correspondentes a períodos mais longos. Em boa verdade, ainda que a comparação dos valores obtidos com os disponíveis na literatura possa constituir um aspecto importante de validação dos resultados, o que mais importa para o presente estudo é a leitura que cada estudioso fez com os parâmetros que obteve.

Tendo em consideração a estreita relação entre V_d e R_c , bem como os desvios entre a magnitude dos valores da resistência da superfície, R_c , e os valores da resistência atmosférica, R_a e R_b , podemos concluir que a interacção das moléculas de ozono com a superfície é, certamente, o factor mais preponderante na determinação da variação diária, sazonal e espacial do fenómeno de deposição seca deste poluente, sobretudo para o período diurno. À noite, R_c continua a apresentar valores superiores à resistência atmosférica, mas os mecanismos de superfície estão longe de constituir o único factor controlador do fenómeno. Pois, as condições de fraco transporte turbulento da atmosfera, que prevalecem durante as condições nocturnas, juntam-se aos mecanismos de

superfície para reduzir a magnitude do processo de deposição de ozono. Queremos com isto dizer que, se a influência dos processos atmosféricos no padrão sazonal e espacial do fenómeno de deposição do poluente é pouco significativa, em comparação com a influência dos processos de superfície, a variação diária é um resultado da conjugação de ambos os factores.

A identificação das vias de remoção das moléculas de ozono, ao nível da superfície, é portanto uma tarefa imperativa para o estudo da deposição seca deste poluente. À luz do conhecimento adquirido nestas últimas décadas e atendendo à variação diária, sazonal e espacial de R_c , a deposição seca de ozono parece estar, de facto, fortemente correlacionada com o comportamento de abertura e fecho dos estomas da vegetação. Mas, além dos resultados experimentais evidenciarem o papel nuclear dos estomas na remoção de ozono, denotam também, clara e inequivocamente, que as moléculas de ozono interagem com outros elementos da superfície, em proporções mais ou menos significativas. A remoção por esta via, designada não-estomática, está patente na ocorrência de fluxos nocturnos, bem como na observação de fluxos diurnos em períodos em que a vegetação não apresentava uma actividade biológica substancial.

Em consonância com o que descrevemos na secção 3.3 e em conformidade com as principais determinações extraídas de estudos de deposição seca de ozono (Leuning *et al.*, 1979; Wesely, 1983; Gao et Wesely, 1995; Cieslik e Labatut, 1997; etc.) durante as horas solares, com os estomas normalmente abertos, as moléculas de ozono difundem-se através destes orifícios das folhas e reagem rapidamente no interior da cavidade estomática. À noite, com os estomas fechados, ou quando a vegetação está biologicamente inactiva, a quantidade depositada de ozono não pode ser ignorada, mas é consideravelmente inferior. Neste último cenário, a deposição pode resultar da interacção química das moléculas de ozono com os mais variados elementos da superfície, qualquer que seja o estado em que se encontrem (Turner *et al.*, 1973; Galbally e Roy, 1980; Pul e Jacobs, 1994).

A variação sazonal dos valores de R_c observados em Sarrazola, em 1995, apresentam também uma excelente correlação com a presumível curva evolutiva das taxas de actividade biológica da vegetação, ao longo do seu ciclo de crescimento anual. Entre Fevereiro e Abril, a vegetação encontrava-se num período de elevada actividade fisiológica, enquanto que a partir de meados de Junho, sensivelmente, a vegetação entrou em fase de declínio, assistindo-se portanto a um decréscimo acentuado das trocas gasosas entre esta e a atmosfera. A partir de meados de Julho e durante uma grande parte do mês de Agosto, o coberto vegetal começou a exhibir claros sinais de senescência, com uma parte significativa das espécies vegetais completamente secas. Em resultado disso, à semelhança do comportamento do fenómeno durante a noite, a deposição diurna de ozono,

deve ter ocorrido, em larga extensão, pela acção de mecanismos não-estomáticos. Consequentemente, os valores diurnos de R_c aumentaram consideravelmente, conduzindo a uma variação dia/noite dos valores médios de R_c bastante mais ténue do que a observada nos restantes meses. O crescimento lento da curva de R_c , que se observou nestes meses de Verão por volta do meio-dia, resulta provavelmente da resposta dos estomas ao aumento do *stress* hídrico das plantas.

A baixa representatividade temporal das observações experimentais, recolhidas neste mesmo local, em 1997, não permite avaliar correctamente a variação sazonal, mas a diferença exibida pelos valores de R_c , entre o período de Janeiro/Fevereiro e o mês de Agosto, parece mais uma vez reflectir o estado biológico do coberto vegetal, prevalecente em cada uma das estações. Em 1997, a evolução temporal do coberto vegetal, quer em termos estruturais quer em termos biológicos, foi diferente da observada em 1995, devido à prevalência de condições meteorológicas que condicionaram o normal desenvolvimento das plantas. O principal factor prendeu-se com o regime de pluviosidade, ocorrido em finais de 1996 e princípios de 1997, o qual causou danos consideráveis no coberto vegetal. Deste modo, em Janeiro e Fevereiro de 1997, a vegetação não se encontrava num estado tão vigoroso como no período homólogo de 1995, assim como o estado de senescência do coberto vegetal era muito menos acentuado em Agosto de 1997 do que no mês de Agosto de 1995. Infelizmente, esta constatação não pode ser corroborada com dados experimentais, mas com base nas observações *in loco* podemos garantir, pelo menos, que é consentânea com as diferenças estruturais e de tonalidade exibidas pelo coberto vegetal.

A interpretação, que temos vindo a defender, ganha ainda mais consistência com a variação mensal observada no monte dos Baldios. Como vimos na secção 6.3, foi em Março que prevaleceram as condições ambientais mais favoráveis à ocorrência de trocas gasosas através dos estomas. A partir desse período, as condições de *stress* hídrico acentuaram-se e as plantas reduziram substancialmente as trocas gasosas de CO_2 e H_2O , necessárias para o seu desenvolvimento. Em Julho, com o coberto vegetal praticamente seco, a transferência daqueles gases tendeu para o valor zero. Ainda que não se descortine uma correlação elevada entre a variação mensal dos fluxos de ozono e dos fluxos de CO_2 , durante o período diurno, parece claro que na presença de certos níveis de actividade biológica da vegetação, a transferência de todos os gases é controlada pelo mesma via – a estomática. Abaixo de determinados índices de actividade biológica do coberto vegetal, como a que se observou entre Abril e Julho, a via paralela de remoção de ozono, a não-estomática, parece assumir um papel determinante na sua remoção da atmosfera para a superfície, a tal ponto de mascarar a contribuição da via estomática na remoção total. Se assim não fosse, os valores de R_c respeitantes ao mês de Julho seriam muito superiores aos observados em Abril ou Junho.

Baseando mais uma vez a nossa análise interpretativa na relação fluxos de dióxido de carbono/actividade biológica, a variação espacial traduzida pelos valores de R_c de ozono obtidos nos três locais, durante a estação estival (Junho e Julho de 1997 no monte dos Baldios, Agosto 1997 em Sarrazola e Setembro 1997 na herdade de Pancas), reforça também a hipótese de que os tecidos internos das plantas representam o sorvedouro mais eficiente de moléculas de ozono, porém quando a vegetação se encontra em actividade reduzida, os mecanismos não-estomáticos são os determinantes. De facto, as diferenças do estado biológico da vegetação parecem justificar os desvios entre os valores de R_c observados em Sarrazola e os registados nos outros dois locais. Nestes, apesar de conseguirmos divisar uma certa variação na amplitude das trocas gasosas através dos estomas, são, mais uma vez, os mecanismos não-estomáticos, que moldam o padrão de deposição de ozono, apresentando-se em Pancas e, em parte, durante o mês de Julho no monte dos Baldios, como os responsáveis pela remoção deste poluente.

Do exposto, concluímos que a deposição de ozono resulta de vários processos, sendo um deles a difusão através dos estomas. Porém, uma importante parte parece ocorrer por acção de outros fenómenos, especialmente em períodos estivais. Pouco se conhece acerca destes últimos. Não obstante, é de conhecimento geral que o ozono é um gás reactivo, que pode interagir quimicamente com um elevado número de elementos da superfície. A maior ou menor afinidade química depende essencialmente das características físico-químicas e biológicas dos elementos, que compõem a superfície, e de factores meteorológicos com influência directa na solubilidade/reactividade do poluente. Por exemplo, a discrepância entre os valores de R_c , obtidos na herdade de Pancas e os registados nos Baldios, durante o mês de Julho, parece resultar da diferente afinidade química das moléculas de ozono com os elementos da superfície de cada um dos locais de estudo – no monte dos Baldios, a superfície encontrava-se totalmente coberta por vegetação praticamente seca; em Pancas, a vegetação exibia um estado similar, mas não cobria totalmente a superfície (ver caracterização dos locais no cap.6, secção 6.1.3.4.). Esta hipótese ganha maior consistência, visto que a maior parte dos estudos publicados demonstram que os solos são mais eficientes na remoção de ozono do que as superfícies cuticulares (Turner *et al.*, 1973; Galbally e Roy, 1980; Pul e Jacobs, 1994). Os valores de resistência do solo à deposição de ozono são normalmente de 1.00 s cm^{-1} , em condições secas, podendo no entanto atingir valores da ordem dos 5.00 s cm^{-1} , em solos com cerca de 20-30% de humidade. Relativamente à resistência das partes externas da planta, muitos autores (Baldocchi *et al.*, 1987; Meyers e Hicks, 1988; Erisman *et al.*, 1994a) reportam valores da ordem dos 10.00 s cm^{-1} . Massman (1993) chegou também à conclusão, a partir de medições efectuadas numa superfície de vegetação rasteira pouco densa, que o ozono é substancialmente removido pelo solo e que as superfícies cuticulares secas exibem uma contribuição insignificante na remoção de ozono.

Um outro mecanismo plausível, ainda não devidamente demonstrado, prende-se com a reacção do ozono com o óxido nítrico libertado pelo solo, o qual foi emitido em maiores quantidades para a atmosfera no local de Pancas (ver secção 6.6). Assim, vemos que, à medida que a densidade da canópia vai diminuindo, é bastante provável que a deposição directa no solo, bem como o mecanismo reactivo com o NO contribuam para o aumento da remoção de ozono. Este último pode também estar na origem da variação diária exibida por R_c em ambos os locais. Porém estudos anteriores têm apontado, como explicação mais provável para esta variação, a resposta dos mecanismos a variáveis ambientais, tais como radiação global, temperatura, humidade, e outros factores que evoluem diariamente (Galbally e Roy, 1980; Coe *et al.*, 1995). Güsten *et al.* (1996), num estudo realizado num solo arenoso num deserto da Líbia, registaram um padrão diário de R_c com valores diurnos de $\approx 8.00 \text{ s cm}^{-1}$ e nocturnos da ordem dos 40.00 s cm^{-1} . Os autores atribuíram esta variação diária às mudanças de humidade das partículas de areia.

O papel da humidade da superfície tem sido talvez o que mais interesse tem suscitado, mas a informação experimental recolhida não tem proporcionado um entendimento inequívoco sobre a relação causal existente. Enquanto alguns autores encontraram uma correlação negativa entre esta variável e a remoção de ozono, justificada com base na baixa solubilidade deste poluente em água pura (Wesely *et al.*, 1978), estudos mais recentes mostram que a humidade da superfície pode aumentar substancialmente a sua deposição (Fuentes *et al.*, 1994; Grantz *et al.*, 1995; Pleijel *et al.*, 1995; Stocker *et al.*, 1995). Estes autores argumentam esta tendência com base na potencial interacção química do ozono com os compostos dissolvidos ou suspensos nas camadas ou gotículas de água.

A influência das condições meteorológicas sobre os mecanismos não-estomáticos também foi investigada neste trabalho, mas não foi encontrada qualquer correlação plausível e consistente entre essas variáveis climáticas (humidade relativa e precipitação) e a deposição não-estomática de ozono. Por exemplo, a figura 6.37 ilustra uma das raras situações em que se nota claramente uma diminuição substancial dos valores de R_c com a ocorrência de precipitação, após um longo período de estiagem. Situações contrárias também foram descortinadas, mas as mais frequentes revelam um comportamento variável de R_c , na presença de humidade da superfície, conferindo um elevado grau de imprevisibilidade ao fenómeno.

Ainda que os valores nocturnos possam conter incertezas elevadas, a variação mensal dos valores nocturnos de R_c é também um reflexo do comportamento variável do processo de remoção de ozono na presença de humidade da superfície. Se assim não fosse, teríamos necessariamente uma diminuição ou um aumento de R_c , à medida que passássemos do Inverno para o Verão.

Obviamente que não se pode deduzir que não há efeito da humidade da superfície na deposição de ozono, mas, se há efeito e se esse efeito é o esperado teoricamente, então existem outros mecanismos de efeito contrário, que mantêm os valores nocturnos de R_c aproximadamente constantes, ao longo dos vários meses do ano. Um desses mecanismos pode estar associado à evolução das características físicas e químicas da superfície, ao longo do seu ciclo de crescimento.

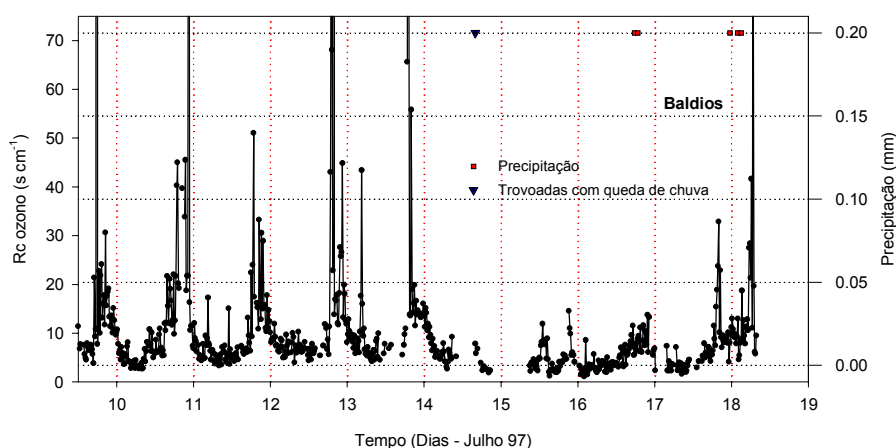


Figura 6.37. Resistência de superfície à deposição de ozono, antes e após um evento de precipitação.

6.4.3 Análise Quantitativa dos Mecanismos de Superfície

Para melhor compreendermos a complexidade do fenómeno de deposição seca de ozono e podermos determinar com maior confiança as relações de causa-efeito, defendidas anteriormente, a resistência estomática, respeitante à deposição de ozono, foi avaliada de forma quantitativa.

O exercício consistiu na determinação de estimativas da resistência estomática, R_{stom} , relativa ao ozono, através da aplicação do método directo e de Penman-Monteith, cuja formulação subjacente foi apresentada no capítulo 5 (secção 5.4.2.2.1). De modo a eliminar ou a reduzir a contribuição da evaporação da massa de água, que pudesse estar presente na superfície, R_{stom} foi estimada apenas para o período diurno compreendido entre as 11:00 e as 17:00 horas locais, de dias sem pluviosidade. Períodos associados a condições atmosféricas com humidade relativa superior a 80% também foram excluídos, de modo a reduzir as incertezas da análise. Desta forma, foi possível estabelecer relações entre a resistência total da superfície e a resistência estomática, respeitantes à

deposição de ozono, para os vários períodos em que foi possível recolher a informação experimental necessária.

Os principais resultados fornecidos por esta análise estão ilustrados, sob duas formas diferentes, nas figuras 6.38 e 6.39. A figura 6.38 relaciona, através de gráficos XY, a condutância da superfície com a condutância estomática, obtida pelo método de Penman-Monteith, para os períodos de Abril, Julho, Agosto e Setembro. A figura 6.39 mostra o perfil médio das duas condutâncias entre as 11:00 e as 17:00 locais, para os meses supramencionados. Os valores de condutância, obtidos pela aplicação do método directo, não são apresentados, pelo facto de terem exibido uma excelente concordância em relação aos estimados pelo método de Penman-Monteith.

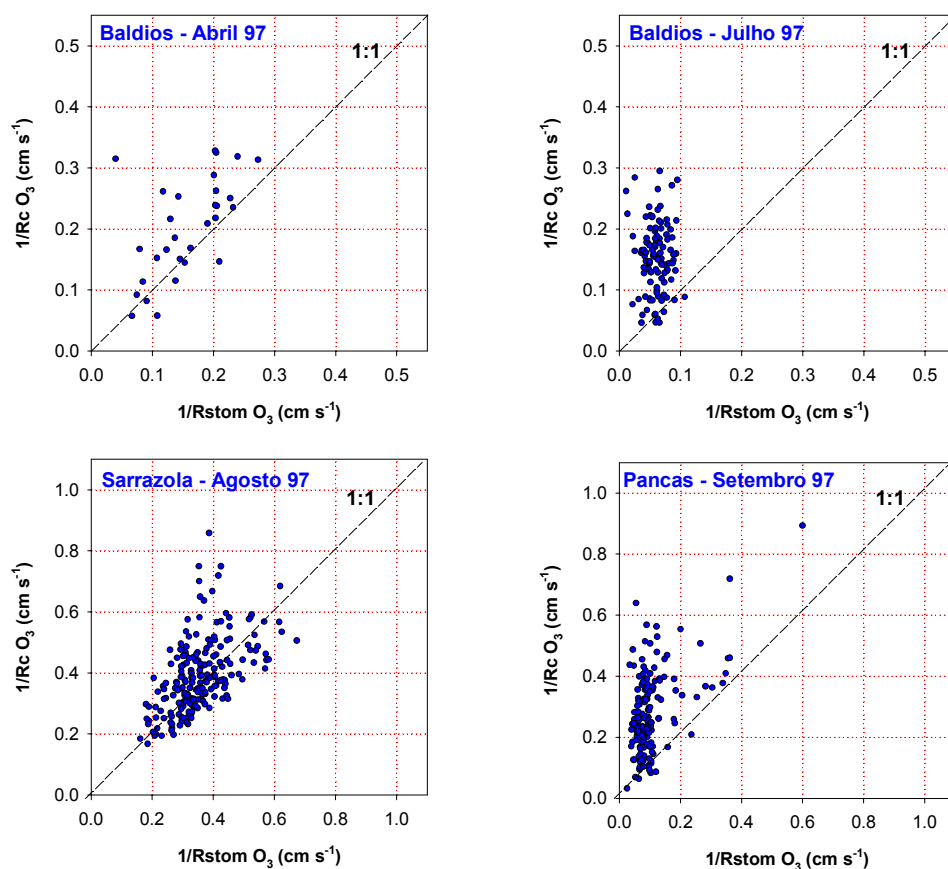


Figura 6.38. Relação entre a condutância estomática, $1/R_{stom}$, estimada pelo método de Penman-Monteith, e a condutância de superfície do ozono, $1/R_c$, para os períodos de Abril, Julho, Agosto e Setembro. Os valores representados cingem-se ao período diurno compreendido entre as 11 e as 17 horas locais.

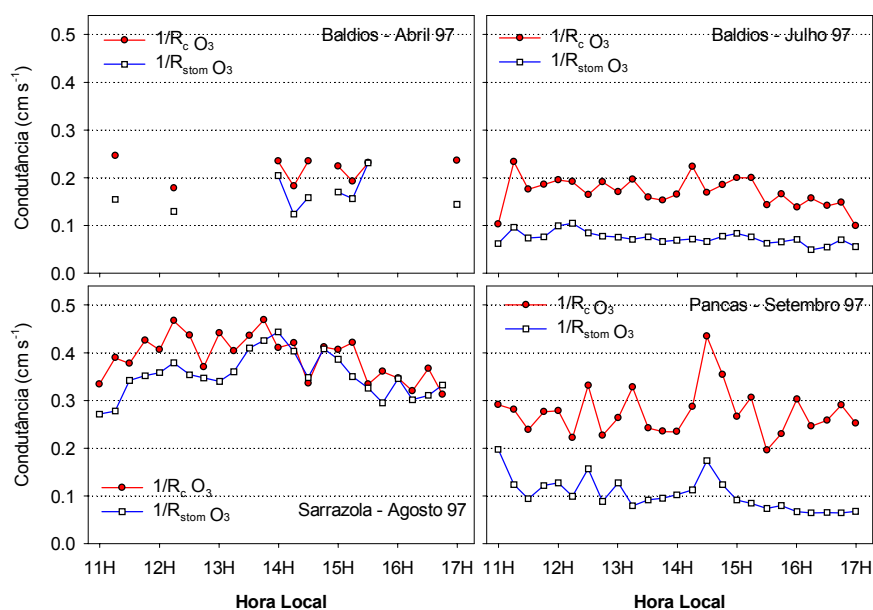


Figure 6.39. Variação diurna da condutância da canópia e da condutância estomática (estimada a partir da equação de Penman-Monteith) referente à deposição do ozono, durante quatro períodos distintos de medição.

Analisando as figuras, vemos com relativa facilidade que, durante o período diurno, as vias estomática e não-estomática actuam em paralelo na remoção de moléculas de ozono, em proporções que dependem das condições da superfície. Da correlação observada entre a condutância total e a condutância estomática, nos períodos de Abril 97/Baldios e Agosto 97/Sarrazola, bem como da similitude observada na magnitude dos seus valores, ao longo do período diurno, constatamos que a deposição de ozono foi controlada pela actividade estomática. No primeiro período, a via estomática foi responsável pela remoção de cerca de 70% das moléculas de ozono, enquanto no segundo a contribuição desta via foi normalmente superior a 80%. Em ambas as situações os valores médios diurnos de $1/R_{stom}$ ($= 1/R_c - 1/R_{stom}$) foram superiores a 15 s cm^{-1} . Em relação aos períodos de Julho 97/Baldios e de Setembro 97/Pancas, a ausência de qualquer tipo de correlação, entre a condutância total e a condutância estomática, demonstra que os mecanismos estomáticos não determinaram a variação diária do fenómeno de deposição seca de ozono. Em ambos os casos, a condutância da superfície foi substancialmente superior à condutância estomática, indicando que a maior parte do ozono foi removido pela acção de mecanismos não-estomáticos. Em Julho a contribuição média destes mecanismos na remoção total de ozono foi de cerca de 50%, enquanto em Setembro foi da ordem dos 70%. Ainda que nestes dois locais tenhamos registado uma contribuição considerável dos mecanismos não-estomáticos, os

valores médios diurnos de R_{nstom} , estimados para os dois períodos, foram relativamente elevados; de aproximadamente 10.00 s cm^{-1} , em Julho, e de cerca de 6.00 s cm^{-1} , em Setembro. Tendo em consideração que a evaporação do solo tende a causar desvios sistemáticos nas estimativas da condutância estomática, especialmente em superfícies com vegetação seca ou senescente, devemos considerar que os valores supracitados definem o limite máximo da contribuição estomática e o limite mínimo da contribuição não-estomática. cremos, no entanto, que é em Sarrazola, devido aos níveis mais elevados de humidade de superfície, que esta metodologia introduz desvios mais significativos.

Exceptuando a situação ocorrida em Setembro 97, a comparação dos valores de R_{nstom} , estimados para o período diurno, com os valores nocturnos de R_c (ver figuras 6.33 e 6.34), referentes aos mesmos períodos, denota que os mecanismos não-estomáticos nem sempre foram mais efectivos durante as horas solares do que à noite. Os valores obtidos no monte dos Baldios sugerem que R_{nstom} se manteve praticamente invariável ao longo do dia, enquanto em Agosto de 97 os mecanismos não-estomáticos removeram mais ozono à noite do que durante o dia.

Embora seja possível explicar todas estas tendências com base na influência dos diferentes factores envolvidos nos processos de remoção não-estomática, nesta fase parece-nos, contudo, que qualquer explicação justificativa da evolução temporal de R_{nstom} é meramente especulativa. Pois, a coexistência e a interligação dos mecanismos potencialmente envolvidos, bem como a resposta destes a vários factores ambientais, dificulta a determinação exacta do ou dos mecanismos mais relevantes, em cada momento. A determinação da contribuição relativa dos mecanismos estomáticos e dos não-estomáticos na remoção total de ozono, quando essas duas vias actuam em paralelo, é uma questão que tem suscitado um enorme interesse e conduzido ao desenvolvimento de várias metodologias. Mas, apesar de todas as tentativas em separar estas duas vias de remoção, não existe nenhum método capaz de fornecer resultados claros e inequívocos.

6.4.4 Descrição Matemática da Resistência de Superfície

Os valores experimentais de R_c foram usados para avaliar a aplicabilidade de um dos modelos mecanísticos mais frequentemente empregues na modelação dos mecanismos de superfície, envolvidos na remoção de moléculas de ozono. Estamos-nos a referir ao modelo de resistência de superfície de Marvin Wesely (Wesely, 1989; Wamsley *et al.*, 1996), cuja formulação de base se encontra desenvolvida no capítulo 5.

A metodologia adoptada, para a consecução desta tarefa, consistiu em ajustar o sistema de equações que descreve o modelo supramencionado, ainda que de forma simplificada, aos ciclos diários (definidos pelos valores H15 e pelos valores das medianas) da resistência da superfície, estimados para cada período mensal de 1995 e para cada período experimental de 1997. Este sistema é definido pelas equações 5-9 e 5-19. Com a adopção desta metodologia, ao invés de usarmos os valores de R_i e de $R_{n\text{stom}}$, definidos em Wesely (1989) e Wamsley *et al.* (1996) (*vide* anexo D), na simulação dos mecanismos de superfície, estes são estimados recorrendo a um procedimento de optimização não linear. Assim, é possível verificar a correcção da estrutura das formulações na descrição do processo e, ao mesmo tempo, determinar uma estimativa da ordem de grandeza dos parâmetros mais adequados para a região do Sul da Europa. O comportamento do modelo relativamente à forma como descreve os ciclos diários de R_c está ilustrado nas figuras 6.40 e 6.41.

Analisando o conjunto de cenários figurados, os quais abrangem quase a totalidade do espectro de condições ambientais prevalentes no Sul da Europa, ao longo das várias estações do ano, inferimos que o modelo descreve razoavelmente bem os valores experimentais de R_c , especialmente durante aqueles períodos em que o ozono é transferido eficientemente através dos estomas. Quando a actividade biológica da vegetação é reduzida ou nula, verificamos que o ajuste do modelo aos dados experimentais não é tão bem conseguido. Neste último cenário, o modelo falha na descrição do processo, devido a duas razões fundamentais: primeiro porque os mecanismos não-estomáticos ganham maior preponderância na determinação das taxas de transferência de ozono, exercendo o seu efeito de uma forma imprevisível ao longo do tempo; segundo porque outras variáveis ambientais, como o conteúdo de água no solo, passam a exercer uma influência nuclear no comportamento estomático e, por conseguinte, a formulação de Wesely, baseada apenas na temperatura e na radiação global é indiscutivelmente inadequada para descrever a variação diária do mecanismo de fecho e abertura dos estomas.

Apesar das limitações do modelo, enfatizadas anteriormente, os ajustes conduziram a estimativas bastante coerentes dos parâmetros, R_i e $R_{n\text{stom}}$, como se pode ver pela análise da figura 6.42. Esta figura mostra as estimativas de R_i e $R_{n\text{stom}}$, obtidas pelo ajuste do modelo aos ciclos médios diários e aos ciclos diários de medianas. Antes de avançarmos, importa sublinhar que esta metodologia parte do pressuposto de que $R_{n\text{stom}}$ não varia ao longo do período diário, sendo a sua magnitude determinada em larga extensão pelos valores nocturnos de R_c . Desta forma os valores nocturnos de R_c exercem uma influência inversa nos valores estimados do parâmetro R_i ; a sobrestimativa de $R_{n\text{stom}}$ conduz a valores de R_i inferiores, enquanto a subestimativa de $R_{n\text{stom}}$ resulta na introdução de um pequeno desvio positivo no valor de R_i .

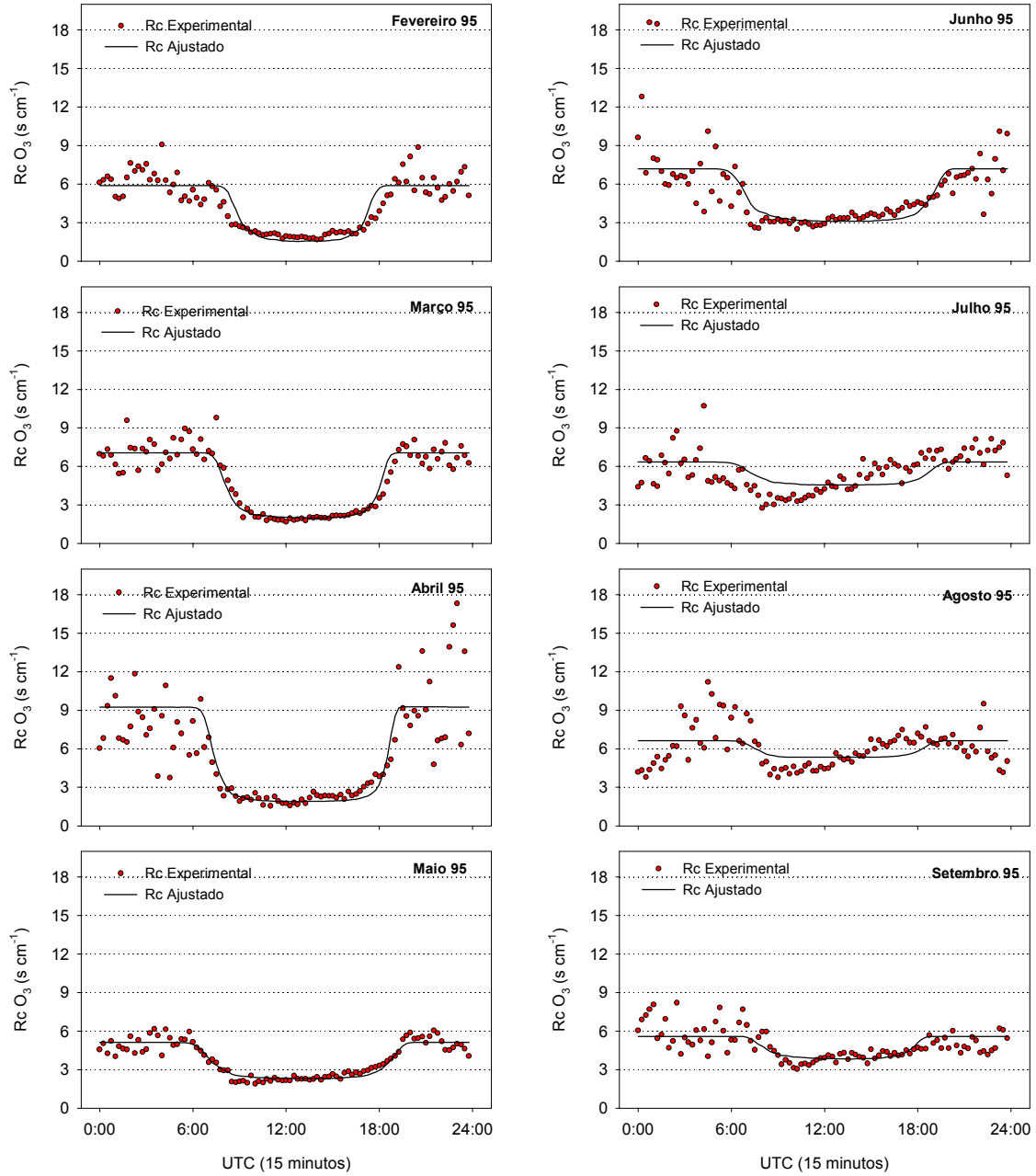


Figura 6.40. Ajuste do modelo ao ciclo diário de medianas de Rc , referentes ao período de medição de longo termo levado a cabo em 1995. O eixo das ordenadas representa o parâmetro H_{15} dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.

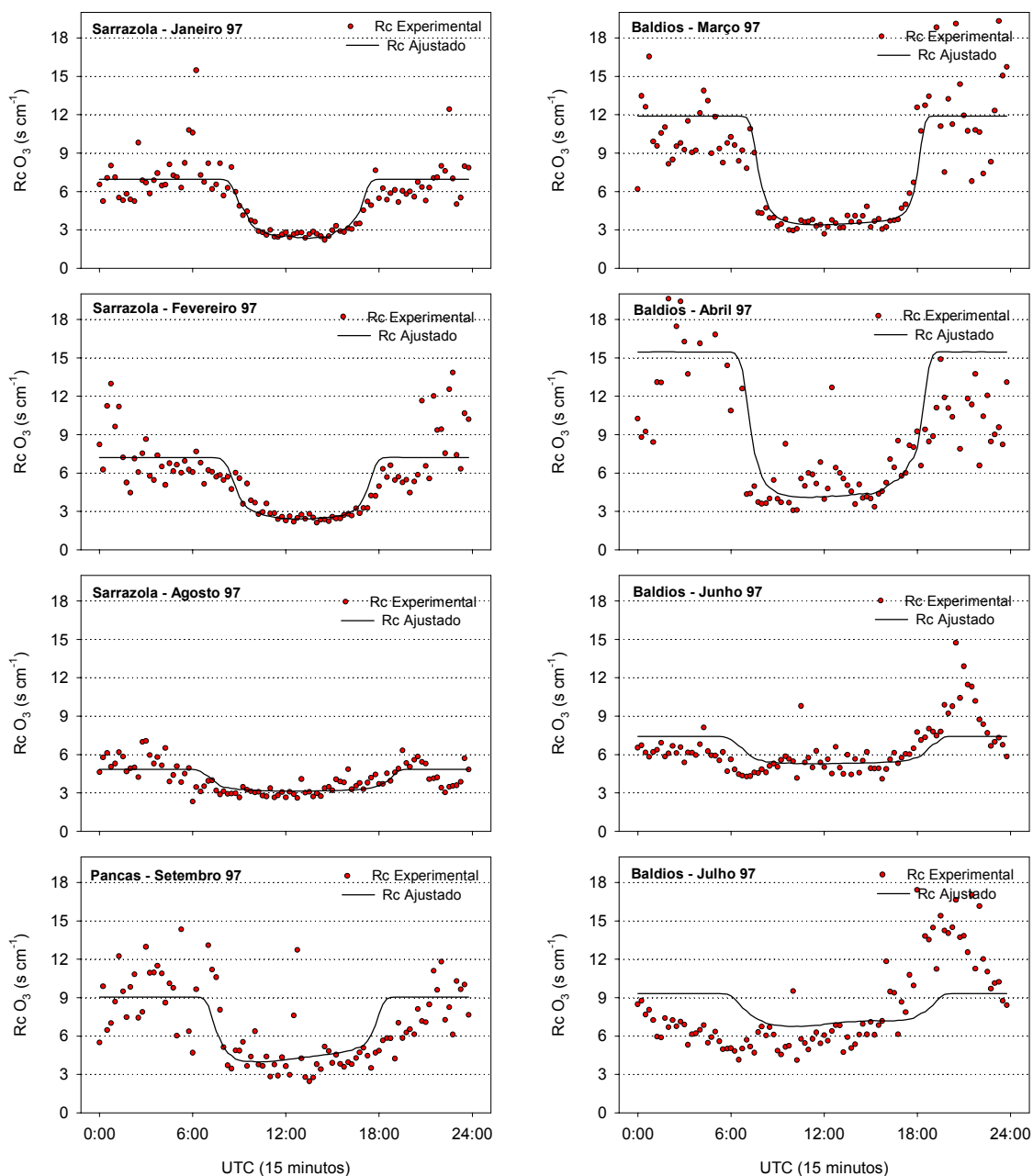


Figura 6.41. Ajuste do modelo ao ciclo diário de medianas de R_c , referentes aos períodos de medição efectuados em 1997. O eixo das ordenadas representa a mediana dos valores correspondentes a cada período de 15 minutos, entre as 0 e as 24 horas do ciclo diário, registados ao longo de cada mês de medição.

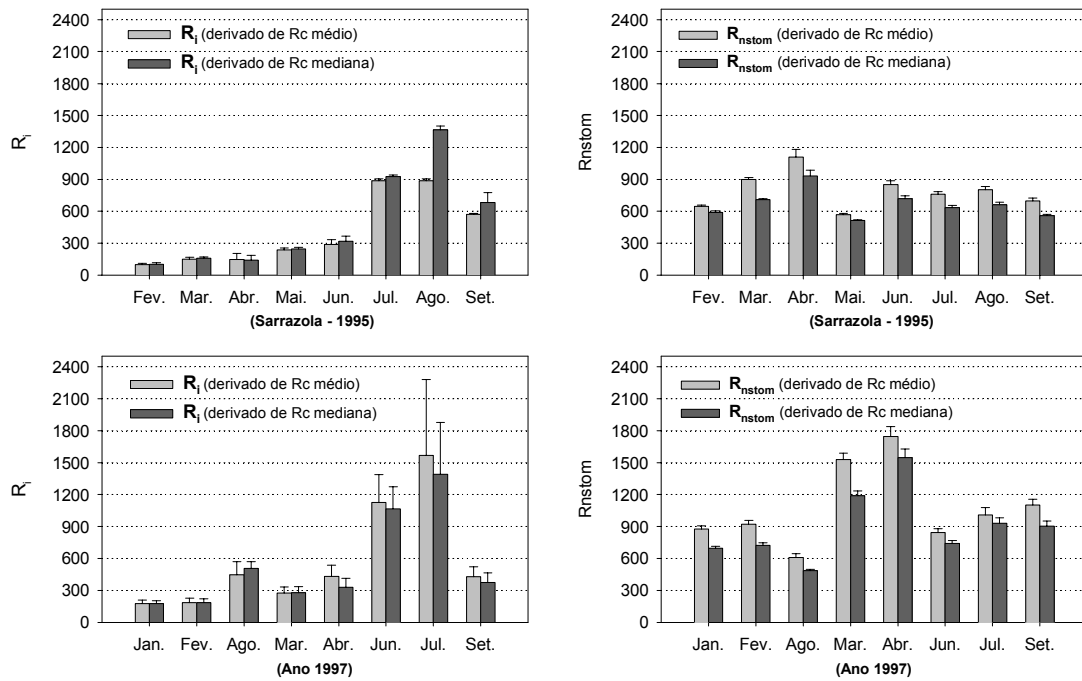


Figura 6.42. Parâmetros estimados de R_i e R_{nstom} para os períodos de medição de 1995 e de 1997. As barras representam os desvios padrão associados às estimativas dos respectivos parâmetros.

Analisando de perto os valores de R_i , vemos que a evolução temporal definida pelas estimativas deste parâmetro reflecte o comportamento biológico da vegetação ao longo do seu ciclo de crescimento anual. Por exemplo, em relação aos valores obtidos a partir das medições de 1995 vislumbramos que R_i apresenta os seus mínimos quando a vegetação estava em fase de crescimento, em máxima actividade, evoluindo gradualmente até valores máximos coincidentes com a fase de senescência da vegetação. Os valores de R_i , estimados a partir das medições de 1997, denotam, por um lado, as diferenças do estado biológico da vegetação, e, por outro lado, expõem as limitações do modelo em descrever os mecanismos de superfície correctamente. A situação mais proeminente é a que se observou na herdade de Pancas, em que o ajuste foi aparentemente razoável, apesar de o modelo se ter revelado inadequado para quantificar correctamente a magnitude dos mecanismos estomáticos em relação aos mecanismos não-estomáticos. No mês de Setembro, a vegetação existente exibia um estado de senescência acentuado, as trocas gasosas com o meio circundante foram praticamente nulas e, por conseguinte, R_i deveria assumir um valor bastante mais elevado. Para estimar correctamente fluxos de deposição seca de ozono, em situações

idênticas a esta, é necessário dispor de modelos que integrem parametrizações mais rigorosas de R_{nstom} , capazes de descrever a sua variação diária. Não obstante, como é muito provável, pelas razões já apontadas, que durante esses mesmos períodos os dados experimentais contenham maiores incertezas, devemos ter especial cuidado no desenvolvimento de parametrizações do fenómeno, a partir de observações registadas nessas condições.

Vemos assim que, de um modo geral, a estrutura do modelo de Wesely é adequada para descrever a variação diária da deposição seca de ozono, num espectro alargado de condições ambientais. Em termos de magnitude, os valores de R_i tabelados em Wesely (1989) e Walmsley *et al.*, (1996) para este tipo de superfície parecem ser correctos se tivermos em consideração as diferenças entre o estado de desenvolvimento da vegetação em Portugal e nos EUA. Em Aveiro ou noutras regiões do sul da Europa, o ciclo de crescimento da vegetação não está certamente em fase com o prevalecente em regiões de latitude superior. No que concerne aos mecanismos não-estomáticos, a avaliação é mais difícil, visto que R_{nstom} está definido no modelo para ecossistemas que comportam uma diversidade de elementos estruturais muito maior do que uma simples superfície com vegetação rasteira. Todavia, os valores estimados de R_{nstom} sugerem que a magnitude dos mecanismos não-estomáticos, prevalecentes em vegetação rasteira, é ligeiramente superior à prevista pelo modelo de Wesely, depois de integrar apenas as componentes resistivas relevantes para este tipo de superfície.

Na tentativa de validarmos o procedimento que acabamos de resumir, recorreremos ao estudo efectuado por Elsa (1997), cujo principal objectivo visou a caracterização, estrutural e fisiológica, do coberto vegetal do *Polder Piloto* de Sarrazola, ao longo de um ciclo anual de crescimento. As medições da resistência estomática das espécies vegetais dominantes, efectuadas com um sistema portátil de fotossíntese LICOR LI-6400, foram usadas juntamente com informação de distribuição da biomassa para um cálculo independente da resistência estomática da canópia.

Este diferente procedimento de cálculo da resistência estomática da canópia teve por base o modelo de Baldocchi (Baldocchi *et al.* 1987; Kim e Verma, 1991), descrito no capítulo 5. Uma forma reduzida da equação 5-16 (exclusão das funções f_3 e f_4), foi ajustada aos valores de condutância estomática, medidos para cada uma das espécies dominantes, determinando, deste modo, os valores dos parâmetros que integram a equação. Depois, usando a equação 5-18, juntamente com os dados experimentais de radiação PAR , temperatura do ar, estimativas do défice de pressão de vapor (W_D) e de LAI, obtivemos estimativas da resistência da canópia, para cada intervalo de 15 minutos. W_D foi estimado a partir dos valores experimentais de humidade relativa de acordo com um procedimento descrito em Erisman *et al.* (1994a) (*vide* Anexo E). Finalmente, a

variação diária média da resistência estomática da canópia, respeitante à deposição de ozono, foi determinada para vários meses. O procedimento aplicado encontra-se descrito com maior detalhe em Pio *et al.* (2000). Como exemplo ilustrativo deste estudo, apresentamos na figura 6.43 os resultados obtidos para o mês de Março de 1995.

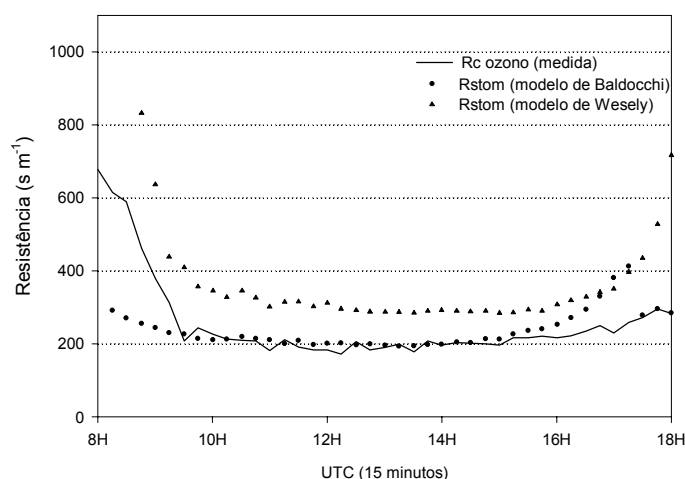


Figura 6.43. Comparação da resistência da canópia, R_c , com a resistência estomática, R_{stom} , estimada a partir de medições de condutância estomática ao nível foliar (modelo de Baldocchi) e de fluxos de superfície de ozono (modelo de Wesely).

As duas metodologias produziram valores bastante similares para a resistência estomática, pese embora o facto de as estimativas obtidas pela formulação de Wesely (1989) serem sistematicamente superiores às obtidas pelo procedimento assente no modelo de Baldocchi. Não obstante, tendo em consideração que as imprecisões em relação à distribuição de biomassa dificultam a determinação rigorosa da resistência da canópia pelo modelo de Baldocchi, as diferenças encontradas estão dentro da margem de erro esperada para cada modelo. De facto, nenhuma das metodologias aplicadas (aliás, disponíveis) produz valores exactos. Todas, sem excepção, são apenas descrições aproximadas do fenómeno em questão, cujos desvios em relação aos valores “verdadeiros” são de difícil determinação.

Assim, admitindo que os valores experimentais de R_c descrevem razoavelmente bem a acção da superfície no fenómeno de deposição seca de ozono, inferimos que o modelo de Wesely pode ser generalizado, com alguma confiança, desde que os seus parâmetros de entrada sejam devidamente reajustados.

6.5 Deposição Seca de Dióxido de Enxofre

A deposição seca de dióxido de enxofre é mais complicada de avaliar do que a deposição seca de ozono, por razões várias. Uma das mais relevantes prende-se com a natureza relativamente mais complexa dos mecanismos controladores do fenómeno de transferência vertical de SO₂, em virtude das diferentes propriedades físico-químicas do poluente. Uma outra, não menos importante do que a anterior, deve-se ao facto de não dispormos de metodologias experimentais capazes de medir com rigor os fluxos verticais de SO₂, em todo o espectro possível de condições ambientais, pondo em causa a representatividade dos resultados. De facto, como vimos na secção 6.2, de todos os valores médios de 15 minutos registados ao longo de várias centenas de dias, somente uma percentagem da ordem dos 30% foi recolhida em condições potencialmente favoráveis para a estimativa de fluxos, e destes apenas cerca de metade possibilitam uma análise, supostamente, mais correcta dos mecanismos envolvidos no processo de deposição seca de SO₂.

Assim, no sentido de ultrapassarmos as limitações impostas pela dimensão reduzida da base de dados relativamente à sua extensão temporal, os dados experimentais seleccionados para cada local foram agrupados por categorias correspondentes a períodos sazonais ou períodos caracterizados por condições ambientais distintas. Os dados recolhidos em Sarrazola foram divididos em quatro grupos sazonais, designados a partir de agora por: S-Inverno95 que compreende dados desde 1 de Novembro de 1994 a 31 de Março de 1995; S-Verão95 abrange o período que vai desde 1 de Junho a 31 de Agosto de 95; S-Inverno97 corresponde ao período de 15 Janeiro a 28 de Fevereiro; e finalmente S-Verão97 que abrange a informação recolhida entre 30 Julho e 22 de Agosto de 97. Os dados seleccionados para o monte dos Baldios foram divididos em 2 grupos, que configuram propriedades fisiológicas distintas da superfície. As primeiras 3 campanhas foram agrupadas na categoria BAL, enquanto o quarto período foi estudado em separado, denominado na análise que se segue por BA2. Em Pancas, todos os dados disponíveis foram incluídos num único grupo, designado a partir de agora por PA.

Para cada um destes períodos, as concentrações e os fluxos do poluente, bem como outros parâmetros de deposição seca, tais como velocidade de deposição, velocidade máxima de deposição e resistência de superfície, foram estimados para o período diurno e para o período nocturno. Os fluxos de superfície de SO₂ foram computados a partir das medições experimentais do gradiente vertical de concentração deste poluente e de outras variáveis micrometeorológicas, através da aplicação da teoria clássica do método aerodinâmico (*vide* capítulo 4). O cálculo dos restantes parâmetros baseou-se na aproximação da analogia de resistências.

A estratégia adoptada na avaliação da transferência seca de SO_2 diverge ligeiramente da análise preconizada para o ozono, principalmente ao nível do detalhe da evolução diária e mensal do fenómeno, mas ainda assim é suficientemente válida para proporcionar a determinação das relações causais mais proeminentes, permitindo identificar e compreender os factores mais preponderantes no controlo do fenómeno de transferência seca de dióxido de enxofre.

6.5.1 Concentrações e Fluxos de Deposição

Os níveis atmosféricos de SO_2 , prevalectes em cada um dos locais de estudo, juntamente com as taxas de transferência deste poluente entre a atmosfera e a superfície estão ilustrados na figura 6.44. Em concreto, para cada uma das variáveis apresentamos o intervalo de valores definido pelos percentis 5 e 95, indicando ainda os valores dos percentis 25, 50 e 75. Nesta mesma figura sobressaem ainda as diferenças registadas nos níveis de concentração e na magnitude dos fluxos de deposição seca de dióxido de enxofre, entre o período diurno e nocturno, em cada um dos locais de estudo. Convém realçar no entanto que, enquanto os parâmetros estatísticos respeitantes à concentração foram estimados a partir de todas as medições disponíveis antes da aplicação da selecção de dados, as amostras referentes às estimativas de fluxos contêm apenas os períodos que passaram através do “filtro de selecção”, definido na secção 6.2. Deste modo, os parâmetros estatísticos, relativos aos fluxos de superfície de SO_2 , devem ser interpretados com algum cuidado, uma vez que os valores estimados são representativos única e exclusivamente das condições ambientais subjacentes aos períodos seleccionados.

Começando por analisar os locais em termos de níveis atmosféricos de SO_2 , uma das características mais proeminentes prende-se com a similaridade entre os valores registados em Sarrazola e na herdade de Pancas e o contraste entre os valores observados nestes dois locais e os prevalectes no monte dos Baldios. A prevalência de níveis mais elevados de SO_2 em Sarrazola e na herdade de Pancas está de acordo com o expectável, dado que estes dois locais de estudo se encontram inseridos em áreas que integram importantes fontes de SO_2 antropogénico, capazes de contribuir para a elevação dos níveis de fundo e conduzir à ocorrência de situações episódicas caracterizadas por elevados níveis deste poluente.

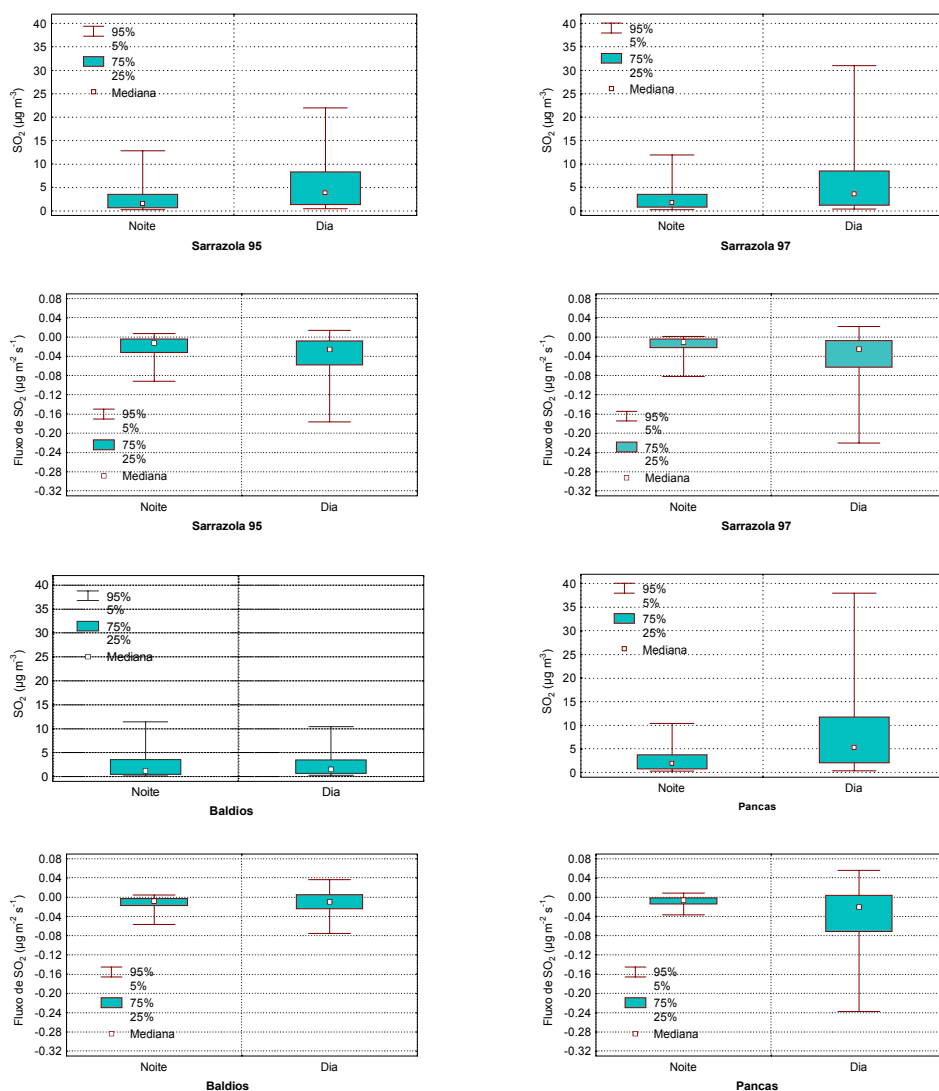


Figura 6.44. Níveis atmosféricos e fluxos de deposição seca de SO₂, prevalentes nos diferentes locais de estudo.

No que concerne aos fluxos de superfície, constatamos que a magnitude, a variação diária e a variação espacial denotam uma correlação estreita com os níveis atmosféricos de SO₂. Ainda que as taxas de transferência de SO₂ não descrevam diariamente um padrão regular, como o observado para o ozono, elas são manifestamente superiores durante o período diurno. Em termos médios, verificamos que, durante o período diurno, os fluxos verticais de SO₂ variaram entre valores próximos de zero e valores da ordem das $-0.3 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, enquanto à noite os valores dos fluxos apresentaram uma variação bastante menor, cujo valor máximo dificilmente ultrapassa as $-0.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$. A variação registada entre os três locais também se assemelha à encontrada para as concentrações atmosféricas, ou seja, as doses de SO₂ fornecidas à superfície no monte dos Baldios

foram substancialmente inferiores às doses registadas nos outros dois locais. A correlação entre a magnitude dos fluxos de superfície e as concentrações atmosféricas de SO_2 está melhor ilustrada na figura 6.45, da qual se extrai que os fluxos de deposição se tornam mais elevados com o aumento da concentração, mas numa proporção fortemente dependente das condições específicas de cada local, como analisaremos a seguir.

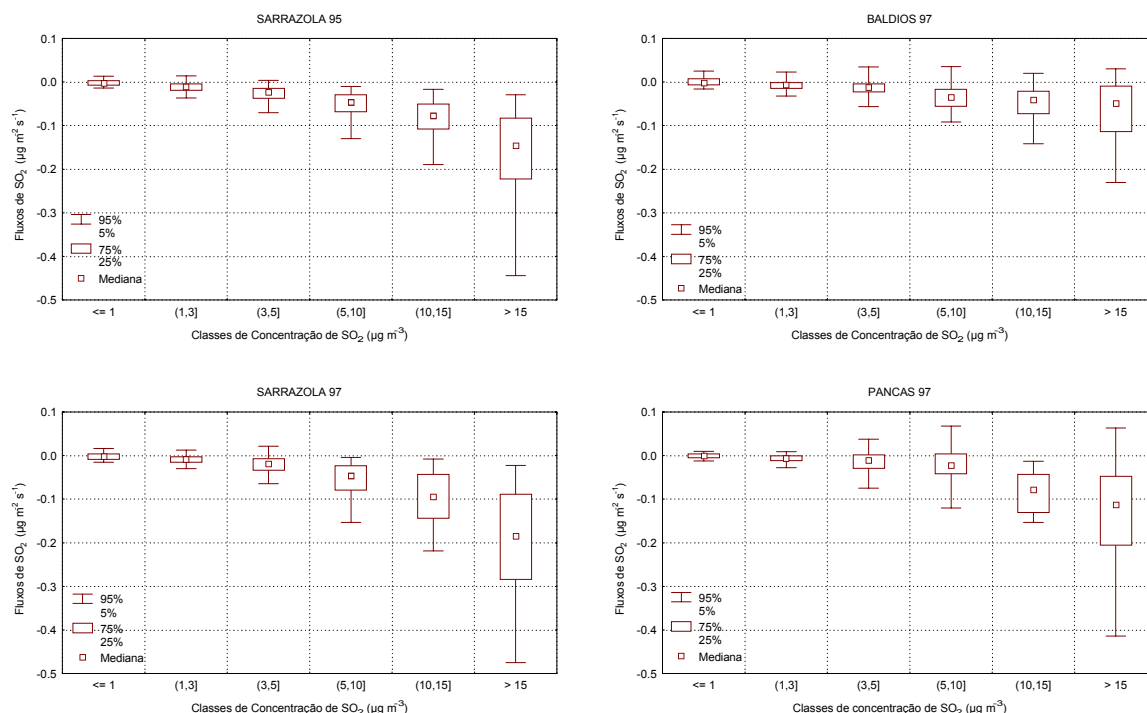


Figura 6.45. Magnitude dos fluxos verticais de SO_2 em função de classes de concentração do mesmo poluente, para os três locais de estudo. A primeira categoria inclui somente observações em que as concentrações de SO_2 se situaram no intervalo $0.5 < C_{\text{SO}_2} \leq 1 \mu\text{g m}^{-3}$.

6.5.2 Avaliação dos Mecanismos Controladores do Fenómeno

Para uma melhor avaliação dos factores que intervêm na remoção deste poluente, os fluxos de deposição foram posteriormente interpretados com base na aproximação da analogia de resistências. Como já foi referido e justificado na secção 6.2, a análise que aqui se apresenta foi concretizada a partir das medições em que $C_{\text{SO}_2} \geq 3 \mu\text{g m}^{-3}$, de modo a assegurar uma certa margem de segurança na avaliação dos mecanismos controladores do processo. Os principais resultados fornecidos por esta análise apresentam-se na figura 6.46, onde se ilustra a variação sazonal e espacial dos parâmetros de deposição seca referentes ao dióxido de enxofre - velocidade de deposição seca, V_d , velocidade máxima de deposição seca, $V_{d\text{max}}$, e resistência de superfície, R_c –

fazendo a distinção entre o comportamento do fenómeno no período diurno e no período nocturno. $V_{d,max}$ já foi definido no capítulo 5, mas talvez seja conveniente voltar a lembrar que se trata da velocidade de deposição que resultaria se a resistência de superfície fosse nula, $V_{d,Max} = 1/(R_a + R_b)$.

Independentemente do local, as velocidades de deposição seca de SO_2 registadas durante o período diurno foram superiores às observadas durante a noite. Os valores diurnos das medianas de V_d variam entre 0.6 e 0.8 $cm\ s^{-1}$, excedendo os valores nocturnos em cerca de um factor de dois. Tendo em consideração o conjunto de dados rejeitados pelos critérios de selecção, é importante sublinhar que os valores de V_d , especialmente os valores nocturnos, estão sobrestimados. Em relação à variação sazonal de V_d , observamos uma ligeira variação de estação para estação, não exibindo todavia um padrão regular. Por exemplo, em Sarrazola, verificamos que em 1995 os valores de V_d diminuíram gradualmente da estação do Inverno para a estação do Verão, enquanto em 1997 a tendência observada foi precisamente a oposta. Em termos de variação espacial, as moléculas de SO_2 foram removidas mais rapidamente em Sarrazola do que nos outros dois locais, situados na região sul de Portugal. Enquanto em Sarrazola as medianas de V_d atingiram valores da ordem dos 0.8 $cm\ s^{-1}$, nos outros dois locais as medianas desse mesmo parâmetro de deposição não foram além dos 0.6 $cm\ s^{-1}$.

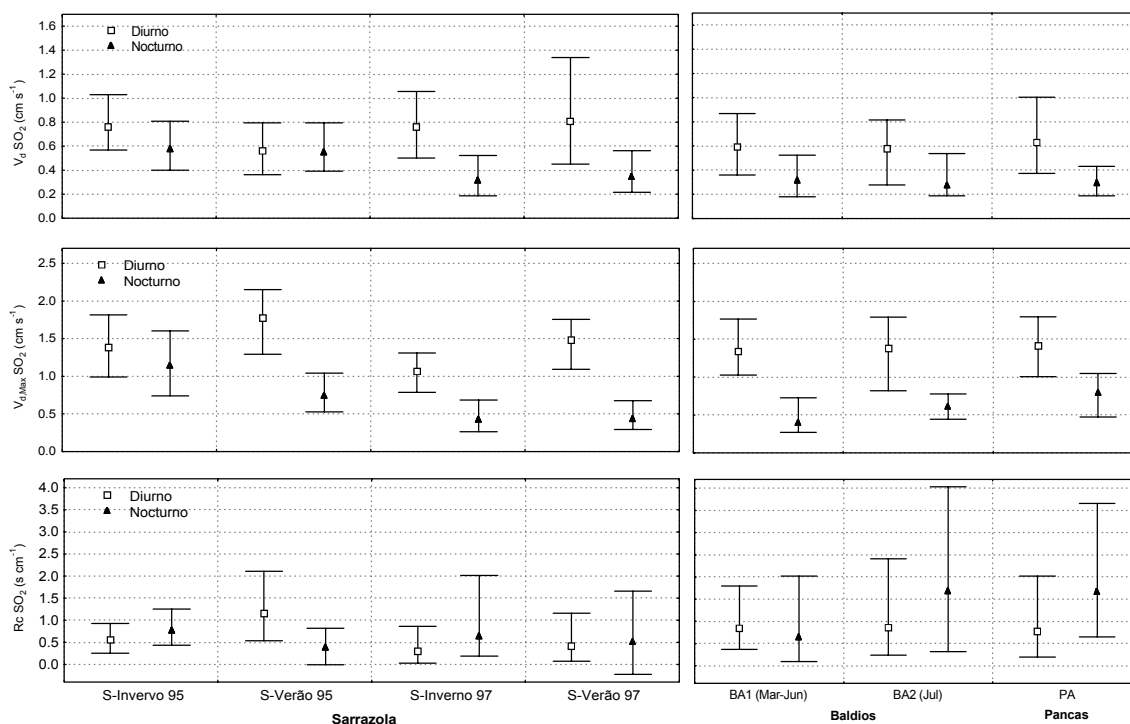


Figura 6.46. Variação sazonal e espacial dos parâmetros de deposição seca do dióxido de enxofre (velocidade de deposição, velocidade máxima de deposição e resistência de superfície), apresentada sob a forma de medianas para o período diurno e nocturno. As barras verticais variam entre o percentil 25 e o 75.

Em contraste com a variação encontrada em V_d , a resistência de superfície mostra uma variação dia/noite pouco característica. Os valores diurnos de R_c variam entre valores muito próximos de zero e valores da ordem dos 2.0 s cm^{-1} , com os valores das medianas normalmente inferiores a 1.0 s cm^{-1} . Os valores nocturnos de R_c exibem uma gama de maior amplitude e as respectivas medianas são ligeiramente superiores às estimadas para o período diurno. A variação sazonal deste parâmetro está patente nas observações experimentais realizadas em Sarrazola, onde os valores diurnos de R_c , estimados durante o período de Inverno, foram substancialmente mais baixos do que os valores estimados para os outros períodos. À noite, a tendência sazonal também é evidente, mas enquanto em Sarrazola os valores nocturnos de R_c diminuem do Inverno para o Verão, nos Baldios a variação não seguiu a mesma tendência. Em termos espaciais, o contraste observado na magnitude de R_c entre Sarrazola e os outros dois locais é também uma característica bem perceptível e importante para a avaliação dos mecanismos de deposição seca.

Comparando o comportamento temporal das três variáveis (V_d , R_c e V_{dmax}), podemos inferir que a deposição de SO_2 é uma função complexa da mistura da atmosfera e das características da superfície. Durante o período diurno, com a atmosfera em condições instáveis, as moléculas do poluente são removidas pela superfície de forma mais lenta do que a velocidade a que são transportadas da atmosfera para superfície. À noite, a turbulência da atmosfera é suprimida, o transporte do poluente através da camada superficial processa-se de forma muito mais lenta e, portanto, R_c tem geralmente uma menor influência em V_d . Assim, verifica-se que as propriedades aerodinâmicas da baixa atmosfera exercem uma importante influência na variação dia/noite presente em V_d , e que a tendência sazonal e espacial resulta essencialmente da variação das propriedades físico-químicas e biológicas da superfície. De facto, aos maiores valores de V_d observados em Sarrazola estão associados os menores valores de R_c , enquanto aos menores valores de V_d obtidos no monte dos Baldios e na herdade de Pancas correspondem valores de R_c consideravelmente mais elevados.

A magnitude e a relação entre ambos os parâmetros (V_d e R_c) encontrada neste trabalho é corroborada por grande parte dos estudos publicados na literatura para ecossistemas com vegetação rasteira (Fowler, 1978; Sehmel, 1980; Voldner et al., 1986; Erisman et al., 1993; Plantaz, 1998). O intervalo dos valores médios de V_d , observados em superfícies com coberturas similares, varia entre valores tão baixos quanto 0.1 cm s^{-1} e valores que podem ir até aos 2.5 cm s^{-1} , estando os valores nocturnos geralmente situados na zona mais baixa da gama referida (são normalmente inferiores a 1.0 cm s^{-1}). Da mesma forma, os valores médios de R_c variam geralmente entre valores próximos de zero e 5.0 s cm^{-1} , dependendo de um conjunto alargado de condições de superfície que determinam a acção dos dois mecanismos mais importante (ou vistos como tal) de remoção de SO_2 :

a absorção de SO₂ pelos estomas e a absorção de SO₂ nas superfícies aquosas (Fowler e Unsworth, 1979; Chamberlain, 1980; Erisman et al., 1993). Portanto, tendo em consideração que as nossas observações compreendem um largo espectro de condições ambientais, não é surpreendente que os valores experimentais de R_c tenham uma amplitude considerável e exibam algumas tendências menos claras e esperadas.

A avaliação das tendências temporais e espaciais, definidas por R_c, sugerem que os mecanismos não-estomáticos têm uma contribuição significativa na deposição seca de dióxido de enxofre, quando comparada com o processo de difusão de SO₂ pelos orifícios estomáticos. De facto, na ausência de mecanismos não estomáticos, R_c deveria seguir um padrão mais consentâneo com a variação diária exibida pelo comportamento de abertura e fecho dos estomas. Por exemplo, em superfícies com coberturas vegetais biologicamente activas, os valores diurnos de R_c deveriam ser bastante inferiores aos valores nocturnos. Seguindo um raciocínio idêntico, a variação sazonal de R_c, principalmente em Sarrazola durante o ano de 1995, deveria ser também um pouco mais acentuada, uma vez que a vegetação evoluiu de um estado de crescimento activo para um estado acentuado de senescência, entre o período de Inverno/Primavera e o Verão. No monte dos Baldios, a actividade biológica da vegetação também se restringiu praticamente ao período abrangido pelo grupo *BAL*, mas durante esse período de tempo, a vegetação nunca atingiu um estado viçoso, susceptível de promover trocas gasosas acentuadas através dos estomas. Outro aspecto, ilustrativo da contribuição significativa dos mecanismos não-estomáticos relativamente aos estomáticos, está patente no diminuto contraste espacial. Na verdade, este deveria ser muito mais acentuado, na medida em que a diferença do estado fisiológico da vegetação entre Sarrazola e os outros dois locais foi mais do que evidente. A remoção de SO₂ no monte dos Baldios e na herdade de Pancas ocorreu, em larga escala, em resposta à interacção físico-química deste poluente gasoso com as partes externas das folhas ou outros elementos da superfície.

A contribuição dos mecanismos não-estomáticos relativamente à tomada de SO₂ pelos estomas foi também avaliada quantitativamente. Para tal, estimamos a resistência estomática com a formulação de Wesely (eq. 5.19) para um período em que a vegetação se encontrava num estado biologicamente activo, usando o valor de 120 para o parâmetro R_i. A atribuição deste valor a R_i baseou-se nos resultados da análise efectuada para o ozono na secção anterior. O valor de R_i usado está de acordo com o valor apresentado em Wesely (1989) para o tipo de superfície designada por “*rangeland*”, mas é um factor de 2 mais elevado do que o estabelecido, pelo mesmo autor, para a classe “*agricultural*” com vegetação viçosa (*vide* anexo D). Este procedimento conduziu a estimativas mínimas de resistências globais estomáticas à deposição de SO₂ de cerca de 2.50 s cm⁻¹, donde se infere inequivocamente que os mecanismos não-estomáticos são efectivamente mais

eficientes do que a destruição das moléculas de SO_2 após a sua difusão através das aberturas dos estomas, mesmo quando estes mecanismos coexistem e actuam em simultâneo. A estimativa obtida para a resistência estomática, associada à transferência de SO_2 , parece suficientemente plausível, quando comparada com os valores de R_{stom} reportados para a transferência do vapor de água numa larga gama de herbáceas anuais em condições óptimas de crescimento (dentro da gama $0.3\text{-}3.0 \text{ s cm}^{-1}$) (Erisman et al., 1994a).

Dado que, independentemente do local, a magnitude de R_c é principalmente determinada pelos mecanismos não-estomáticos, os valores mais baixos de R_c , observados em Sarrazola, podem ser justificados pela maior propensão que as superfícies húmidas têm para remover o SO_2 atmosférico. De facto, tendo em consideração que nesta região o teor de humidade da atmosfera é elevado e que fenómenos como neblinas, nevoeiros, chuva ocorrem com elevada frequência, podemos afirmar com alguma confiança que as medições levadas a cabo neste local se efectuaram sob influência de condições bastante húmidas. Como vimos na secção 6.1.3.3, durante a noite a atmosfera de Sarrazola encontra-se praticamente saturada em vapor de água. Durante as horas solares, a humidade relativa é ligeiramente mais baixa, mas dificilmente desce abaixo dos 60-70%. Em relação a eventos de precipitação, vimos também que estes são uma constante ao longo do ano, embora sejam muito mais frequentes no Inverno do que nos meses de Verão. As condições ambientais típicas de Sarrazola, em termos de humidade da superfície, são de facto contrastantes com as condições prevalentes nos outros dois locais. Nestas duas áreas situadas na região sul de Portugal, onde a canópia e o solo se mantiveram predominantemente isentos de humidade, a afinidade entre as moléculas de SO_2 e a superfície não foi tão acentuada como a observada em Sarrazola. Não obstante, também não foi suficientemente baixa a ponto de conduzir a uma redução substancial da magnitude do fenómeno. O incremento da deposição de SO_2 , causado pela humidade de superfície, tem sido demonstrado noutras experiências de campo (Fowler e Unsworth, 1979; Erisman e Wyers, 1993). Davies e Mithcell (1983) chegaram à mesma conclusão com os resultados que obtiveram num estudo de deposição seca de SO_2 realizado num terreno com vegetação rasteira. Estes autores estimaram valores médios de R_c na gama $0.7\text{-}1.65 \text{ s cm}^{-1}$ e $0.8 - 1.10 \text{ s cm}^{-1}$ para superfícies secas e húmidas, respectivamente. Para condições mais próximas das observadas nas duas áreas situadas na região Sul de Portugal, Voldner et al. (1986) reportam valores médios de R_c de 4 s cm^{-1} (numa gama de $1\text{-}9 \text{ s cm}^{-1}$), quando a superfície comportava uma cultura agrícola em estado avançado de desenvolvimento (seca e sem folhagem) e de 2 s cm^{-1} , quando o terreno consistia numa mistura de vegetação senescente com clareiras.

Numa tentativa de proporcionar uma compreensão mais completa dos efeitos da humidade sobre a deposição seca de SO_2 , procuramos avaliar a magnitude dos mecanismos não-estomáticos

em função das condições de humidade da superfície, relacionando a resistência não-estomática com a humidade relativa, para dois períodos distintos do dia (período diurno e período nocturno). Os resultados desta análise estão ilustrados na figura 6.47. A humidade relativa não é uma medida da humidade da superfície, mas é certamente um indicador razoável da humidade da superfície, causada pela condensação do vapor de água atmosférico ou pela deliquescência dos sais sobre a superfície externa das folhas e, até certo ponto, da humidade causada pela precipitação. Outras fontes de humidade da superfície como a gutação e a destilação do solo, as quais são particularmente relevantes à noite e durante as horas da madrugada, estão também maioritariamente associadas a condições de elevada humidade atmosférica. A resistência não-estomática, $R_{n\text{stobs}}$, para o período diurno, foi calculada a partir da equação 5-9, após computar R_{stom} com a equação 5-19, usando os valores de R_i , estimados a partir do procedimento de ajuste aplicado aos ciclos diários de resistência de superfície respeitantes à deposição de ozono. A única excepção verificou-se em relação à estimativa de R_{stom} para a herdade de Pancas. Para este local o valor de R_i , determinado pelo procedimento supracitado, foi considerado irrealístico e, como tal, usamos um valor mais adequado ao estado fisiológico prevalecente durante esse período de medição. Para o período nocturno, os problemas inerentes à estimativa de $R_{n\text{stobs}}$ não se colocam, uma vez que $R_{n\text{stobs}} = R_c$.

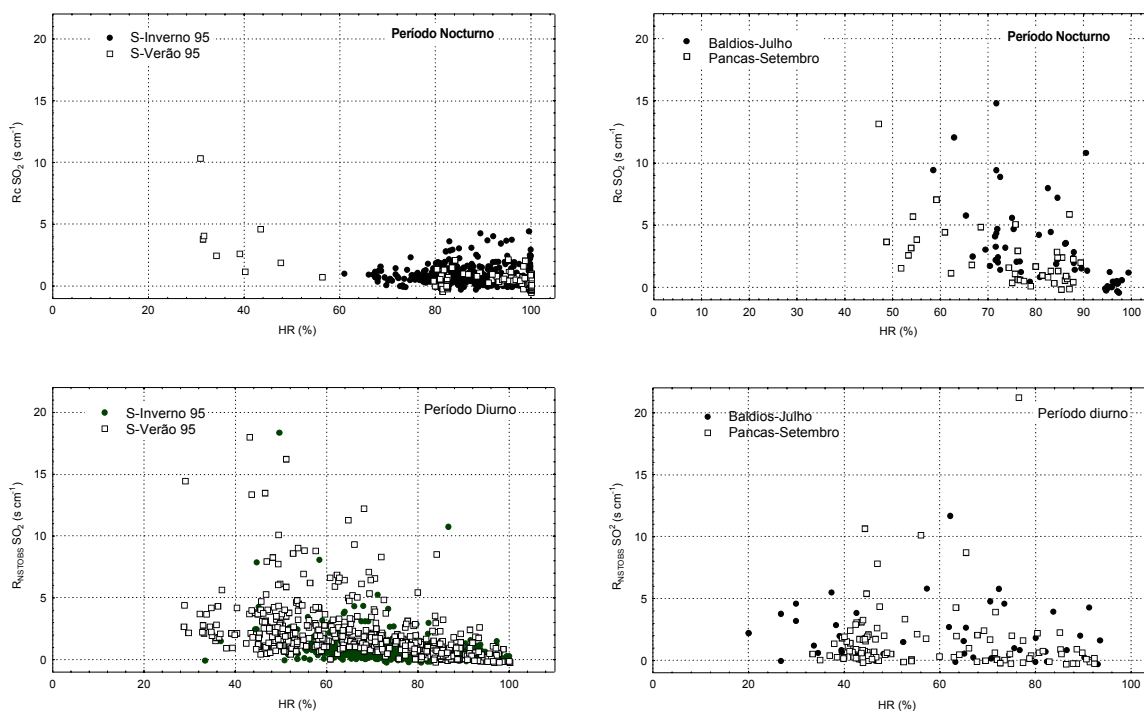


Figura 6.47. Resistência não-estomática, $R_{n\text{stobs}}$ (estimada como valor residual da equação 5-9), em função da humidade relativa.

Atentando nas várias relações apresentadas na figura 6.47, divisamos que, quando a humidade relativa é elevada (normalmente superior a 80%), os valores de R_c são geralmente mais baixos e exibem uma variação menor, em resultado da grande probabilidade da superfície estar molhada. À medida que a humidade relativa diminui, R_c aumenta substancialmente, seguindo em alguns casos uma tendência linear e noutros uma variação nitidamente exponencial consentânea com a obtida por Erisman et al. (1994a).

Apesar da análise anterior demonstrar, até certo ponto, que o SO_2 é efectivamente removido de forma mais eficiente em condições de elevada humidade, há também claras indicações de que a deposição de SO_2 não é necessariamente elevada na presença de películas ou gotículas aquosas depositadas na superfície. De facto, segundo o proposto por vários investigadores (Wesely et al., 1990; Erisman e Draaijers, 1995) e de acordo com o descrito na secção 3.3.3, o SO_2 é um gás razoavelmente solúvel em água pura, mas a absorção de SO_2 em camadas aquosas está associada a uma série de reacções fortemente dependentes da composição das soluções aquosas, em termos de componentes ácidos e oxidantes. Mesmo quando a composição química promove a remoção de SO_2 , à medida que a oxidação prossegue, a humidade superficial torna-se acídica, o SO_2 menos solúvel e, por conseguinte, para este mecanismo ser significativo a capacidade tampão da superfície aquosa deve ser suficientemente elevada. Esta dependência conduz geralmente a uma grande variabilidade dos valores de R_c nas condições experimentais de campo. Por exemplo, os baixos valores de R_c , medidos na Holanda em superfícies com vegetação rasteira, foram atribuídos ao clima húmido e aos níveis elevados de amónia prevaletentes naquele país (Erisman et al., 1993). Estas sugestões estão também em conformidade com as ideias discutidas nos estudos de Brimblecombe (1978) e Chameides (1987), os quais enfatizam a importância da presença de químicos nas camadas aquosas.

Centrando novamente a nossa atenção na figura 6.46, podemos deduzir que o comportamento sazonal dos valores nocturnos de R_c , relativos a Sarrazola, parece estar relacionado com a provável variação da composição química das superfícies aquosas do Inverno para o Verão. Esta hipótese é sustentada pelo contraste sazonal registado no regime de pluviosidade e na potencial relação entre a composição química da humidade da superfície e a sua origem. Quando a humidade da superfície é determinada pela queda de chuva ou outros eventos de precipitação, a concentração de H^+ nas gotículas de água é sobretudo influenciada pela acidez da própria água da chuva, sendo esta geralmente superior em comparação com a resultante da condensação de vapor de água nos elementos da superfície. Alguns estudos de campo, principalmente aqueles realizados nos EUA indicam que a superfície é um sorvedouro fraco de SO_2 , quando esta se encontra molhada devido a eventos de precipitação (Hicks et al., 1987; Wesely, 1989). Wesely et al. (1990)

demonstraram que, em relação à chuva, o orvalho contém concentrações mais elevadas de SO_4^{2-} , mas concentrações bastante mais baixas de H^+ . Os resultados obtidos na presente investigação demonstram que o efeito inibidor da chuva parece estar longe de atingir níveis comparados aos observados nos EUA, mas evidencia efeitos inibidores superiores aos encontrados e publicados para os países do norte da Europa, nomeadamente a Holanda, onde durante ou imediatamente após um evento de precipitação, R_c desaparece ou reduz-se a valores muito próximos de zero (Erisman e Wyers, 1993). Portanto, embora no período *S-Inverno 95* os níveis de humidade sejam superiores aos do período *S-Verão 95*, a composição química da água líquida (principalmente no que concerne ao teor de H^+) foi mais favorável à destruição química de SO_2 no segundo período. Na época estival, a humidade da superfície foi causada maioritariamente pelos processos de condensação de vapor de água, como o orvalho e deliquescência dos sais marinhos.

Quando a superfície consiste praticamente em material seco ou solo a descoberto, como nos períodos *BA2* e *PA*, a remoção de SO_2 pode ocorrer directamente a partir da interacção do poluente gasoso com os elementos secos de vegetação ou com as partículas do solo. O ataque químico do SO_2 a superfícies secas não está bem documentado, mas é mais ou menos aceite que as taxas de remoção em superfícies secas ou acídicas deverão ser mais baixas do que as observadas em superfícies molhadas ou alcalinas (Wesely, 1989). O aumento dos valores de R_c que se registou nestes dois períodos, principalmente durante o período nocturno, parece ser uma consequência directa do estado de secura em que se encontravam as duas superfícies. A ver pela similitude dos valores de R_c , observados nestes dois períodos, a natureza dos elementos de cada uma das superfícies não parece ter desempenhado um papel muito determinante na remoção deste poluente. A variação dia/noite detectada nestes dois períodos sugere que em condições secas, as variáveis meteorológicas como a radiação global e a temperatura podem afectar a destruição química devido à influência que exercem sobre o equilíbrio químico das reacções potencialmente envolvidas. A menor magnitude dos valores nocturnos de R_c do período *BA1* em relação aos prevalecentes em *BA2* e *PA*, pode ser explicada pela maior capacidade que a superfície cuticular em estado saudável tem para reter humidade (ver secção 3.3.1). Esta hipótese é corroborada pelos resultados obtidos num estudo laboratorial desenvolvido por Hove e Adema (1996).

Apesar destes mecanismos não-estomáticos terem uma contribuição importante na deposição de SO_2 , a absorção deste poluente pelos estomas parece também ter exercido uma ligeira influência na variação espacial e no padrão sazonal observado em Sarrazola. Em boa verdade, os valores mais baixos de R_c , relativos ao período de Inverno, são também um resultado das maiores taxas de absorção de SO_2 pelos estomas, dado que, durante esse período, a vegetação se apresentava no seu estado de máximo crescimento. A partir desse período, o declínio observado no crescimento da

vegetação foi acompanhado por uma diminuição gradual da actividade estomática, conduzindo a um aumento da resistência global da superfície. Durante os meses em que a vegetação está seca ou em que os estomas não abrem por qualquer motivo, a absorção de SO_2 é maioritariamente influenciada pelos mecanismos não-estomáticos, os quais são mais eficientes à noite do que durante o dia, devido à provável diferença da extensão e da espessura das camadas aquosas depositadas na superfície. Voldner et al. (1986) com base em várias investigações reportaram valores de R_c de 1.0 a 2.0 s cm^{-1} para o início e o fim da estação de crescimento, respectivamente, atribuindo esta variação ao decréscimo da actividade biológica da vegetação.

6.5.3 Simulação da Velocidade de Deposição Seca de SO_2

A partir da análise das observações experimentais obtidas neste estudo, torna-se claro que a parametrização da resistência de superfície à deposição de SO_2 , não é uma tarefa fácil. É que apesar de termos identificado algumas correlações, mais ou menos plausíveis, entre a magnitude de R_c e algumas variáveis ambientais, o fenómeno de deposição seca de SO_2 exhibe uma variação de curto termo difícil de descrever matematicamente. Esta variação advém sobretudo do papel expressivo dos mecanismos não-estomáticos na destruição das moléculas deste poluente.

Ainda que cientes das dificuldades inerentes à modelação do fenómeno de deposição seca de SO_2 , os valores de V_d foram simulados com o modelo de Erisman (Erisman et al., 1994a, ver secção 5.4), no sentido de avaliarmos os potenciais erros resultantes da sua aplicação em condições ambientais completamente distintas das que lhe serviram de validação. Deste modo, iniciámos esta análise com a modelação dos valores de R_c , a partir da aplicação das equações 5-9, 5-19 e 5-20. Como informação de entrada usámos os valores, correspondentes a cada intervalo médio de 15 minutos, das variáveis independentes das equações supramencionadas (radiação global, temperatura, humidade relativa e precipitação), bem como os valores do parâmetro R_i determinados com base no estudo apresentado na secção 6.4.4. A utilização de dados de precipitação no cálculo de R_{nstom} (eq. 5-20) foi somente tomada em consideração nos períodos de 1997, uma vez que em 1994/1995 os valores de precipitação foram registados numa base diária. Como consequência, os valores parametrizados de R_c , referentes ao período de medição de 1994/95, foram portanto ligeiramente sobrestimados; em termos médios é expectável que os desvios sejam apenas significativos para aqueles períodos em que os eventos de pluviosidade ocorreram com elevada frequência. Depois de termos modelado os valores de R_c , estes foram usados, juntamente com valores de R_a e R_b , na simulação dos valores de V_d . Finalmente, concluímos o estudo com a

comparação entre os valores simulados e os valores experimentais de V_d e R_c . Esta análise comparativa encontra-se ilustrada na figura 6.48, sob a forma de uma série de gráficos xy, e na tabela 6.4, onde a comparação se apresenta em termos de valores médios e de medianas de longo termo.

Tabela 6.4

Parâmetros estatísticos dos valores simulados e experimentais de V_d e R_c , estimados para duas regiões marcadamente distintas e para dois períodos diferentes do dia. Dentro dos parêntesis rectos apresentam-se os erros padrão e as gamas dos quartis, respectivamente. A gama do quartil é a diferença entre o percentil 75 e o percentil 25

		Média [STE]		Mediana [Gama do Quartil]	
		Diurno	Nocturno	Diurno	Nocturno
Sarrazola	$N.^\circ$ pontos	2528	994	2528	994
	R_c ($s\ cm^{-1}$)				
	Experimental	1.23 [.044]	1.05 [.049]	0.72 [1.13]	0.71 [1.00]
	Modelado	1.56 [.041]	0.51 [.063]	1.07 [1.52]	0.06 [.60]
	V_d ($cm\ s^{-1}$)				
	Experimental	0.76 [.0086]	0.60 [.011]	0.68 [.52]	0.53 [.42]
	Modelado	0.66 [.0085]	0.76 [.014]	0.56 [.44]	0.67 [.51]
Baldios +	$N.^\circ$ pontos	335	209	335	209
	R_c ($s\ cm^{-1}$)				
	Experimental	1.59 [.14]	5.14 [.29]	0.78 [1.71]	3.52 [7.25]
	Modelado	2.29 [.21]	1.81 [.17]	1.24 [2.61]	0.54 [2.37]
	V_d ($cm\ s^{-1}$)				
	Pancas	Experimental	0.70 [.026]	0.33 [.15]	0.59 [.53]
	Modelado	0.34 [.016]	0.38 [.016]	0.28 [.24]	0.35 [.37]

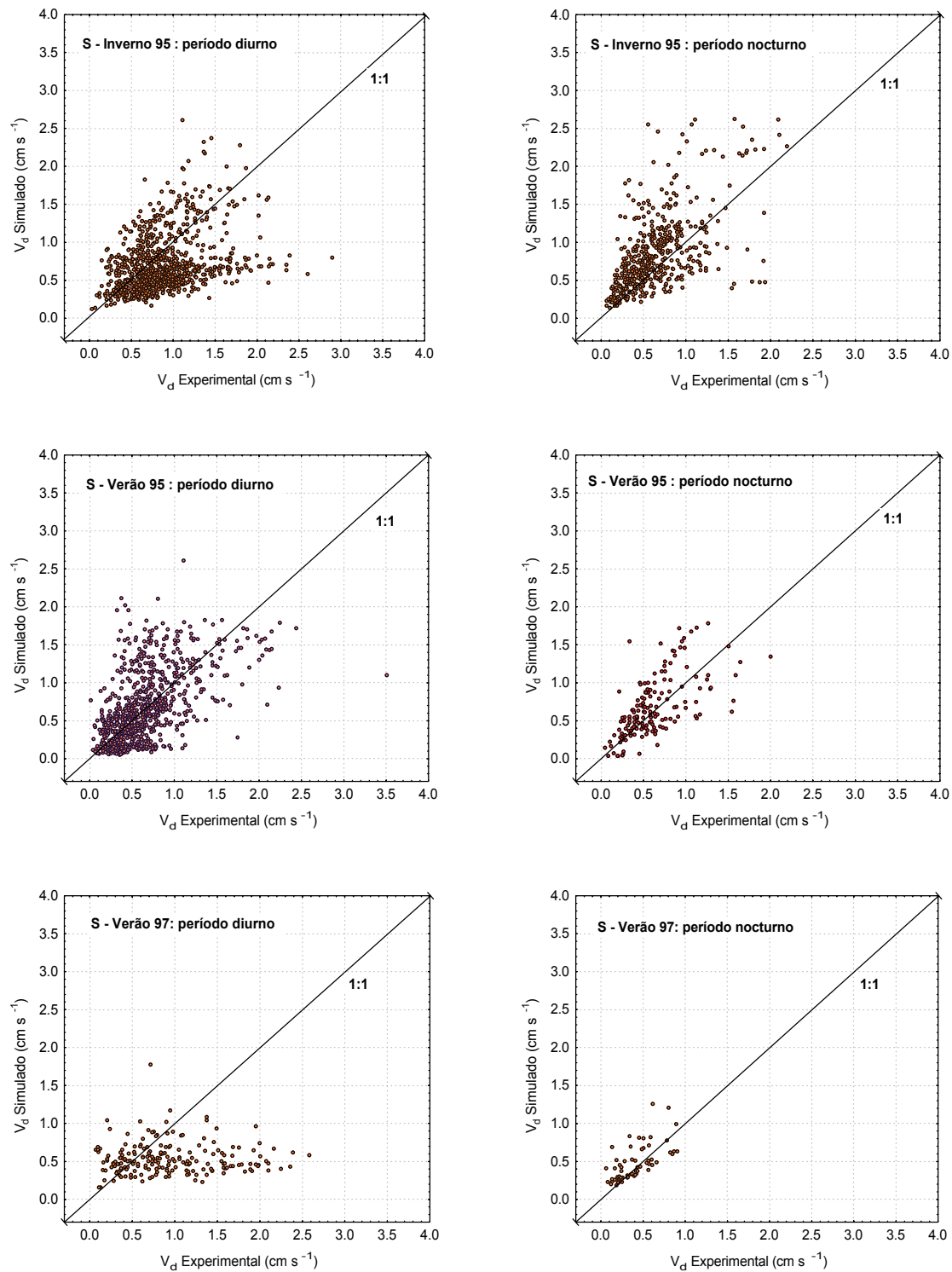


Figura 6.48a. Comparação entre os valores simulados de velocidades de deposição, V_d Simulado, e os valores obtidos experimentalmente, V_d Experimental, para o local de Sarrazola.

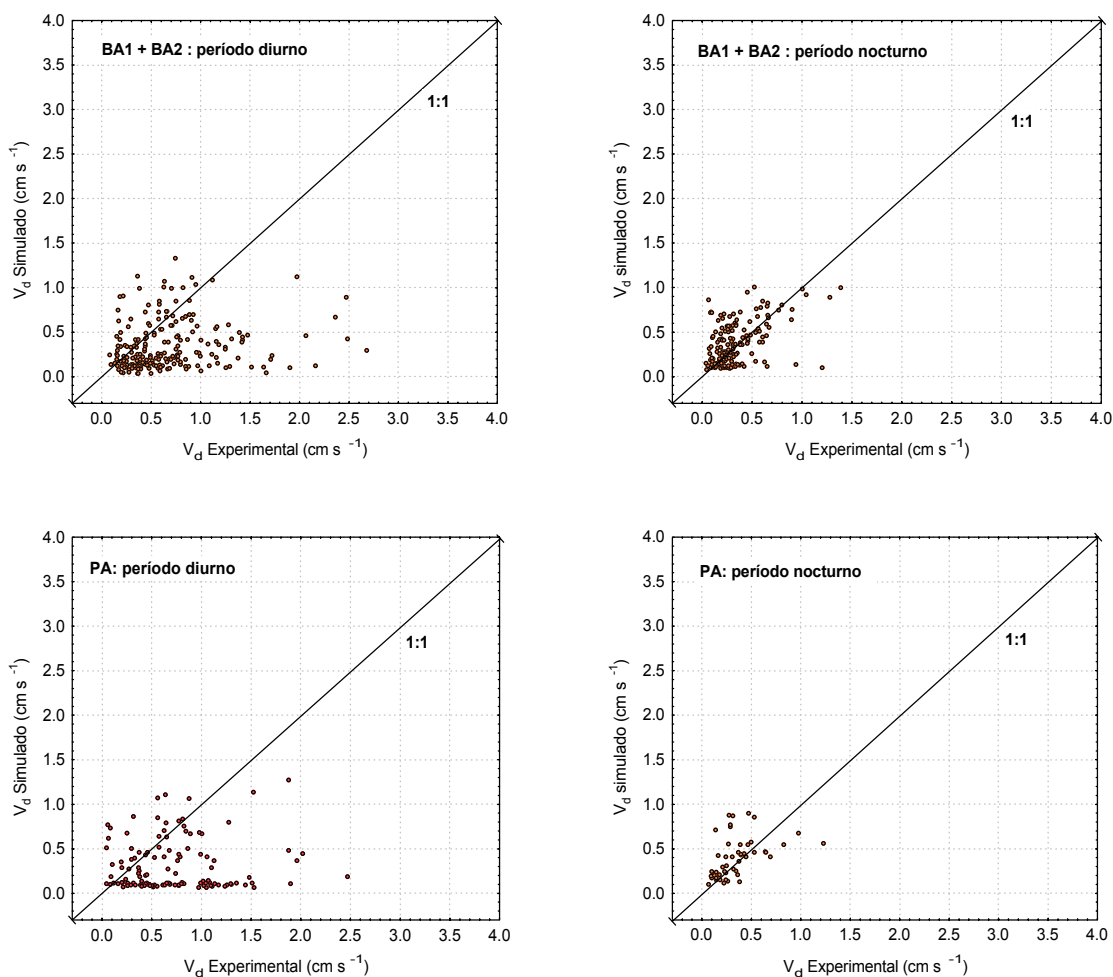


Figura 6.48b. Comparação entre os valores simulados de velocidades de deposição, $V_{d \text{ Simulado}}$, e os valores obtidos experimentalmente, $V_{d \text{ Experimental}}$, para os locais do monte dos Baldios e herdade de Pancas.

A primeira ilação a tirar dos resultados prende-se com o facto do modelo estar longe de descrever adequadamente as variações de curto-termo do fenómeno, quaisquer que sejam as condições ambientais subjacentes. Quer nas condições húmidas de Sarrazola, quer nas condições secas do monte dos Baldios ou da herdade de Pancas, as relações entre os valores simulados de V_d e os respectivos valores experimentais afastam-se bastante da relação $y=x$ e exibem uma dispersão assaz elevada. Durante a noite, os valores de $V_{d \text{ Simulado}}$ aproximam-se mais dos valores de $V_{d \text{ Experimental}}$, porque a deposição seca de SO_2 é determinada, em larga extensão, pelo transporte atmosférico deste poluente para a superfície. Comparando os valores de V_d para escalas temporais mais longas, verificamos que a simulação do processo proporciona estimativas muito próximas das obtidas directamente a partir das medições, mas ainda assim se detectam desvios mais ou menos

significativos, dependendo do período do dia e das condições ambientais prevalecentes. Para o período nocturno, verificamos que o modelo prevê valores de deposição seca entre 15 a 25%, superiores aos registados experimentalmente. Para o período diurno, o modelo subestima os valores diurnos de deposição seca de SO_2 , tendo-se registado desvios de aproximadamente um factor de dois, nas condições prevalecentes nos locais do monte dos Baldios e da herdade de Pancas. Verificamos assim que, para uma avaliação mais correcta da deposição seca de SO_2 , a resistência não-estomática da parametrização do Erisman, desenvolvida a partir de informação experimental recolhida numa região bastante húmida e com elevados níveis de produção de amónia, deverá ser reformulada, principalmente se se pretender generalizá-la a regiões com climas mais secos, como as regiões mediterrânicas.

6.6 Transferência Vertical de Óxidos de Azoto

Como ficou explicitado nos capítulos anteriores, apesar dos muitos esforços aplicados no estudo da transferência seca de óxidos de azoto (óxido nítrico e dióxido de azoto), ainda não dispomos de uma compreensão clara dos mecanismos envolvidos nos processos de remoção destes poluentes gasosos. Esta lacuna no conhecimento advém da conjugação de uma série de obstáculos que têm dificultado a obtenção de resultados experimentais fiáveis. Uma das principais dificuldades resulta do facto de as actividades metabólicas das plantas e dos microorganismos do solo poderem causar um fluxo de NO_x da superfície para a atmosfera, conferindo uma natureza bidireccional à transferência destes dois poluentes. Outro importante obstáculo que se coloca prende-se com a medição rigorosa das concentrações destas espécies químicas gasosas. Por exemplo, como já referimos, o ácido nítrico, bem como outras espécies químicas oxidadas de azoto, podem interferir significativamente com o método de medição de NO_2 , usado no presente estudo. O facto destes poluentes reagirem na atmosfera com escalas de tempo inferiores ou comparáveis à escala de tempo do transporte turbulento, fazendo com que os fluxos verticais inferidos das técnicas micrometeorológicas não correspondam exactamente às taxas de transferência que ocorrem ao nível dos elementos de rugosidade, representa um outro entrave ao estudo do fenómeno de transferência destas espécies químicas (Fitzjarrald e Lenschow, 1983; Kramm et al., 1995; Galmarini et al. 1997a). Este aspecto pode assumir especial importância, quando o método usado assenta na medição do gradiente de concentração, pelo efeito que as reacções têm no perfil vertical de concentração de ambas as espécies e no próprio coeficiente de difusividade turbulenta, como vimos no capítulo 4. Tem havido algumas tentativas para compreender o efeito das reacções químicas no fenómeno de transferência seca destas duas espécies azotadas e contemplar esses efeitos na formulação do método do gradiente de concentração, mas, em boa verdade, apesar dos vários estudos experimentais e de modelação disponíveis na literatura, o papel das reacções químicas ainda não foi descrito de forma precisa e rigorosa. Talvez seja por esta razão que a teoria K clássica continue a ser empregue no cálculo de fluxos de superfície de NO e NO_2 , a partir de medições de perfis verticais de concentração (Duyzer, 1995; Eugster e Hesterberg, 1996; Taylor et al., 1999; etc.).

Na presente investigação, a informação experimental foi também, numa primeira fase, analisada com a teoria clássica do gradiente de concentração. Somente, *a posteriori*, os efeitos induzidos pelas reacções químicas, que ocorrem entre a tríade $\text{NO-NO}_2\text{-O}_3$ (ciclo de Leighton), sobre o fluxo turbulento destas espécies químicas foi avaliado, com base nos mesmos perfis verticais de concentração e utilizando várias metodologias assentes nos pressupostos descritos na secção 4.2.4. Neste âmbito, num primeiro exercício, aplicámos o procedimento designado por

factor de correcção e, numa segunda fase, avançámos para metodologias mais complexas, que envolveram a resolução numérica do sistema de equações diferenciais, que descrevem a variação vertical da concentração e do fluxo de cada uma das espécies químicas.

6.6.1 Variação Temporal e Espacial Resultante da Aplicação da Teoria Clássica do Gradiente

A variação temporal e espacial dos fluxos verticais de NO e NO₂, obtidos pela teoria clássica do gradiente, encontra-se ilustrada graficamente, nas figuras 6.49 (a e b), sob a forma de perfis médios diários correspondentes a cada uma das campanhas intensivas, levadas a cabo nos diferentes locais de estudo. À semelhança do que fizemos em relação ao estudo da deposição seca de ozono, os eixos das abcissas correspondem ao tempo universal (UTC) e os eixos das ordenadas representam a média, definida pelo parâmetro H15 (*vide* secção 6.3.1), dos valores medidos em cada intervalo de 15 minutos, ao longo de cada campanha experimental de 1997. Informação idêntica, apresentada em termos de médias (H15) e desvios padrão para cada um dos períodos experimentais, é dada pela tabela 6.5. Os níveis atmosféricos de NO e NO₂ medidos a 5 metros de altura também estão apensos, de modo a ficarmos com uma ideia das concentrações atmosféricas, subjacentes aos fluxos verticais, e compreendermos melhor as relações entre estas duas variáveis. Além disso, a avaliação das concentrações de NO e NO₂ constitui ainda um meio de inferência da resposta do nosso sistema de medição aos níveis atmosféricos destas espécies químicas.

Tabela 6.5

Valores médios (H15) e desvios padrão das concentrações e dos fluxos de NO e NO₂, estimados para as várias campanhas experimentais. A amostra de dados que deu origem aos parâmetros estatísticos respeitantes aos fluxos de NO_x ($FNO_x = FNO + FNO_2$) contém somente os períodos seleccionados para os quais dispúnhamos de valores de FNO e FNO₂. O n.º total de medições encontra-se entre parêntesis curvos

		Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Fluxo ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)		
		NO	NO ₂	FNO	FNO ₂	FNO _x
Sarrazola	<i>Janeiro</i>	0.935 ± 1.288 (1422)	14.716 ± 10.635 (1422)	0.0062 ± 0.0064 (304)	-0.0324 ± 0.0300 (586)	-0.0336 ± 0.0359 (249)
	<i>Fevereiro</i>	1.374 ± 2.010 (1801)	15.308 ± 12.088 (1801)	0.0136 ± 0.0120 (345)	-0.043 ± 0.0428 (645)	-0.0561 ± 0.0632 (292)
	<i>Agosto</i>	0.489 ± 0.505 (1537)	10.384 ± 8.850 (1537)	0.0450 ± 0.0309 (543)	0.0323 ± 0.0607 (745)	0.0912 ± 0.0898 (399)
Baldios	<i>Março</i>	0.131 ± 0.078 (1128)	6.390 ± 3.335 (1128)	0.0016 ± 0.0046 (120)	-0.0248 ± 0.0410 (450)	-0.0486 ± 0.0715 (107)
	<i>Abril</i>	0.192 ± 0.105 (863)	6.972 ± 2.855 (863)	0.0040 ± 0.0061 (137)	-0.0443 ± 0.0570 (358)	-0.0817 ± 0.0775 (128)
	<i>Junho</i>	0.267 ± 0.088 (1001)	3.047 ± 1.730 (1001)	0.0020 ± 0.0051 (526)	-0.00298 ± 0.0150 (662)	-0.0013 ± 0.0193 (410)
	<i>Julho</i>	0.201 ± 0.114 (1037)	5.225 ± 2.398 (1037)	0.0093 ± 0.0108 (250)	0.00454 ± 0.0212 (618)	0.0230 ± 0.0412 (203)
Pancas	<i>Setembro</i>	0.612 ± 0.786 (1396)	22.629 ± 15.584 (1396)	0.0110 ± 0.0274 (285)	-0.0026 ± 0.0826 (515)	0.0345 ± 0.1376 (222)

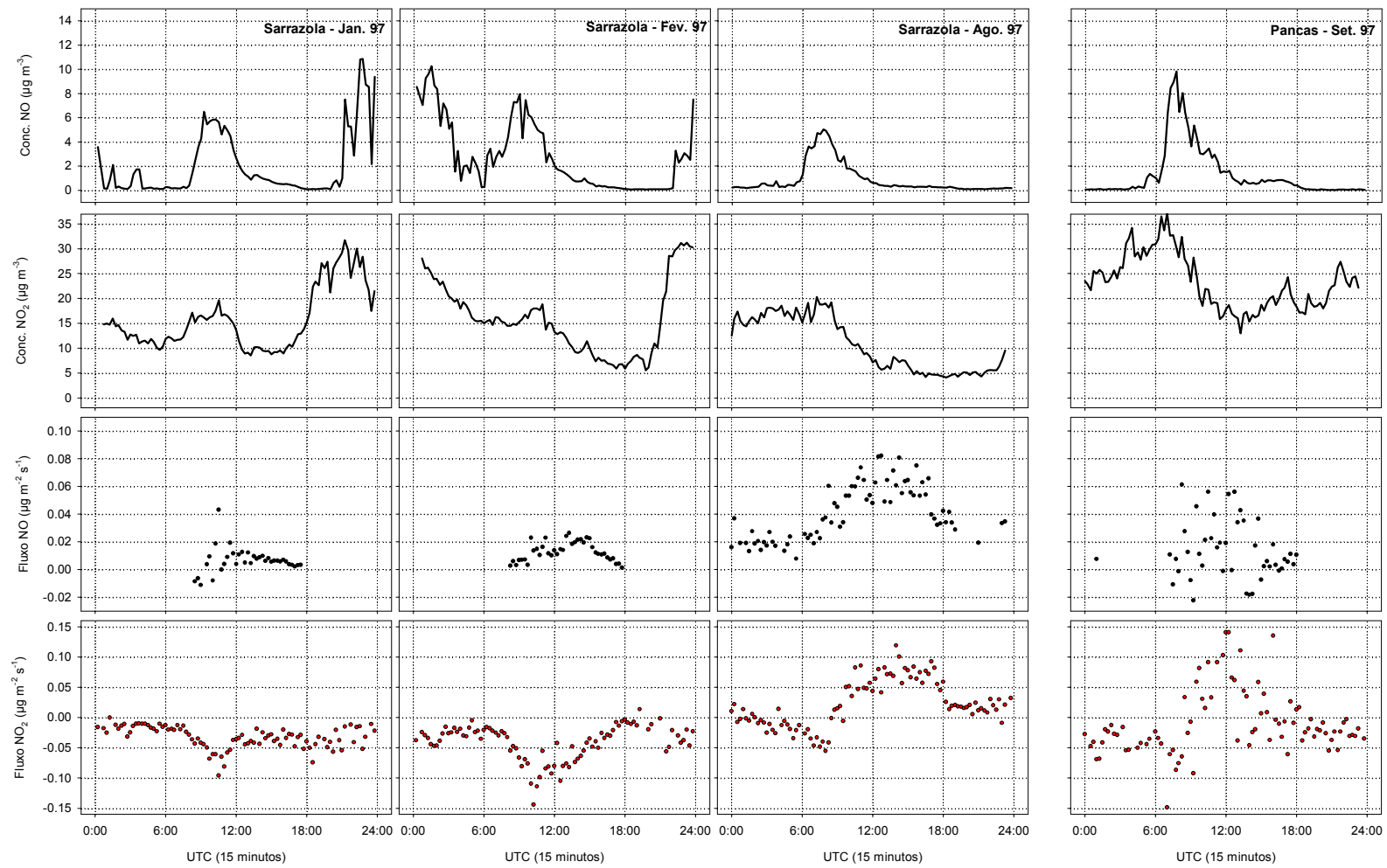


Figura 6.49a. Evolução média diária dos níveis atmosféricos e da transferência vertical de NO e NO₂, prevalentes nos meses de Janeiro, Fevereiro e Agosto de 1997, em Sarrazola, e no mês de Setembro do mesmo ano, na herdade de Pancas.

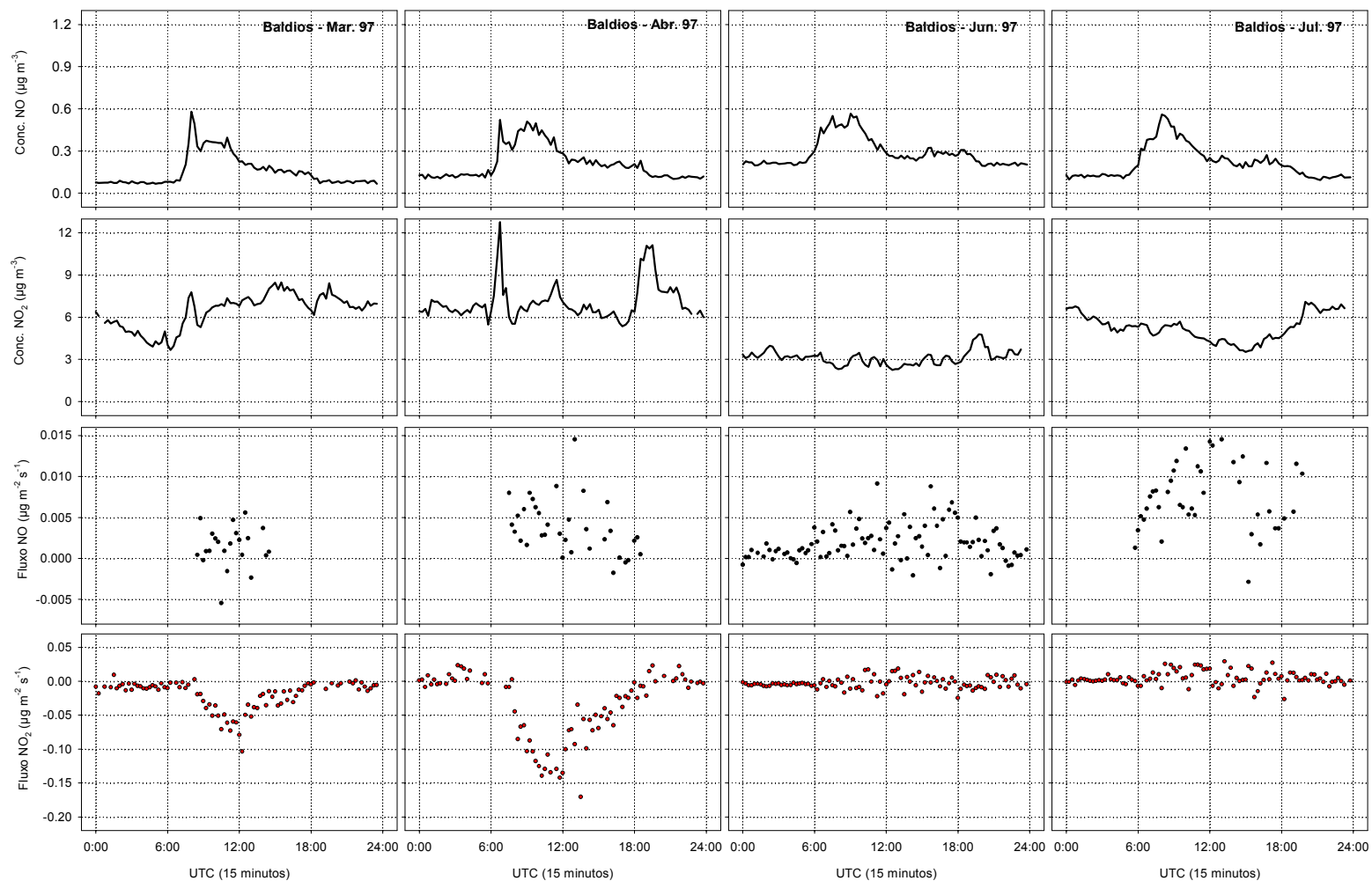


Figura 6.49b. Evolução média diária dos níveis atmosféricos e da transferência vertical de NO e NO₂, observados no monte dos Baldios, durante os meses de Março, Abril, Junho e Julho do ano de 1997.

6.6.1.1 Níveis Atmosféricos de NO_x

Óxido nítrico

Da análise dos níveis de óxido nítrico, sumariados na figura 6.49 (a e b) e na tabela 6.5, verificamos que as concentrações atmosféricas de NO foram relativamente baixas nas diferentes áreas de estudo: na herdade de Pancas, durante o mês de Setembro, as concentrações foram da ordem das $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$; em Sarrazola, os níveis médios variaram entre valores de cerca de $1.00 \mu\text{g m}^{-3}$, nos meses de Inverno, e valores de aproximadamente $0.50 \mu\text{g m}^{-3}$, no período de Verão. Na região alentejana, além das concentrações médias de NO terem sido substancialmente inferiores ($\cong 0.20 \mu\text{g m}^{-3}$) às observadas nos outros dois locais, a variação sazonal também se caracterizou por uma tendência contrária à verificada em Sarrazola; os valores prevalecentes em Março e em Abril foram inferiores aos registados em Junho e Julho, em cerca de um factor de 2.

Os níveis de NO obtidos nas diferentes áreas situam-se um pouco acima do limite inferior reportado para uma atmosfera rural limpa ($0.05 \text{ ppbv} \rightarrow 1 \text{ ppbv NO} = 1.25 \mu\text{g NO m}^{-3}$, a 20°C), mas são substancialmente inferiores aos valores assinalados para áreas urbanas poluídas ($> 100 \text{ ppbv}$) (Logan, 1983; Dunfield e Knowles, 1998). De um modo mais preciso, e confrontando os valores obtidos com as concentrações típicas, apresentadas em Duyzer, (1995) para o continente europeu, podemos afirmar que a região dos Baldios exibiu níveis próximos do limite superior apresentado para áreas remotas ($0.086 - 0.21 \mu\text{g m}^{-3}$), enquanto nas outras áreas de estudo foram registados níveis médios típicos de áreas poluídas ($0.21 - 1.5 \mu\text{g m}^{-3}$).

A variação espacial obtida é perfeitamente compreensível, dado que as áreas de estudo de Sarrazola e de Pancas estão integradas em regiões, onde se concentram importantes fontes antropogénicas de NO. A influência destas, na abundância e na distribuição dos níveis atmosféricos de NO, nota-se sobretudo no período compreendido entre o nascer do sol e o meio-dia, durante o qual se estimaram valores máximos médios de $10 \mu\text{g m}^{-3}$, na herdade de Pancas, e de 5 a $8 \mu\text{g m}^{-3}$, em Sarrazola. Os veículos motorizados são *a priori* a principal fonte de NO, contido nas massas de ar que atravessam os locais, durante este período matinal. O facto de estes máximos médios diurnos terem diminuído do Inverno para o Verão, em Sarrazola, aponta também no sentido das emissões automóveis constituírem a principal fonte deste poluente (Helas *et al.*, 1987). Pois, ainda que as emissões do tráfego automóvel se façam sentir durante todo o ano, nos meses de férias a curva diária da intensidade de tráfego rodoviário é manifestamente diferente da observada nos restantes meses. É óbvio que as diferenças entre estas duas estações do ano, quer em termos de predominância dos ventos, quer no que concerne aos níveis atmosféricos de ozono e de outros fotooxidantes podem também estar na origem do padrão sazonal observado. No monte dos Baldios,

as emissões automóveis podem também estar na origem do máximo médio matinal de aproximadamente $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$; porém, como a influência antropogénica é muito reduzida, os processos naturais de produção de NO assumem um papel mais importante na abundância e na variação temporal deste poluente.

Os níveis elevados de NO observados em Sarrazola, no período nocturno dos meses de Inverno, denunciam também os efeitos das emissões que advêm do aquecimento doméstico; os valores nocturnos detectados foram mais elevados, porque à noite é muito provável que uma maior fracção do NO emitido subsista à reacção com o ozono à medida que vai sendo transportado pelo vento médio. Na verdade, durante o período nocturno, os níveis de ozono são relativamente baixos e mesmo que se detectassem níveis elevados de ozono, a reacção é normalmente menos efectiva em consequência do baixo estado de mistura da atmosfera.

Dióxido de Azoto

As concentrações de NO_2 exibem um nítido contraste espacial, no qual os níveis observados no monte dos Baldios se demarcam dos observados nos outros locais pela sua baixa magnitude e por ilustrarem um padrão diário distinto. Em Sarrazola e em Pancas, as concentrações de NO_2 sofreram sistematicamente um decréscimo acentuado, normalmente entre o nascer do sol e o meio-dia, atingindo níveis relativamente baixos até ao final da tarde e, por vezes, até algumas horas após o ocaso. Já no monte dos Baldios as diferenças entre o período diurno e nocturno foram praticamente imperceptíveis, exceptuando no mês de Julho, no qual se verificou também uma ligeira redução das concentrações durante o período diurno. Em termos médios, na herdade de Pancas as concentrações médias de NO_2 atingiram valores da ordem das $23 \mu\text{g m}^{-3}$. Em Sarrazola, os níveis médios variaram entre valores da ordem das $15 \mu\text{g m}^{-3}$, nos meses de Inverno, e valores de aproximadamente $10 \mu\text{g m}^{-3}$, no período de Verão. Por sua vez, a região alentejana foi atravessada por massas de ar substancialmente mais limpas, com as concentrações de NO_2 a atingirem valores médios de cerca de $6-7 \mu\text{g m}^{-3}$, em Março e Abril, de aproximadamente $3 \mu\text{g m}^{-3}$, em Junho, e de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ no mês de Julho. Em termos comparativos, os níveis de NO_2 medidos nas três áreas de estudo enquadram-se perfeitamente no conjunto de valores reportados para áreas rurais do continente europeu (Duyzer, 1995; Eugster e Hesterberg, 1996; Walton *et al.*, 1997a).

As concentrações de NO_2 prevalentes em qualquer uma das áreas de estudo foram substancialmente superiores às de NO, representando em média mais de 90% dos níveis de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). A elevada relação NO_2/NO detectada está, de certa forma, relacionada com o distanciamento considerável das áreas de estudo em relação a fontes antropogénicas relevantes, tais como vias rodoviárias com tráfego automóvel intenso, indústrias, zonas urbanas e áreas residenciais. Como vimos no capítulo 2, à medida que nos afastamos da fonte, as concentrações de

NO vão diminuindo em detrimento do aumento de concentração de NO₂ e de outras espécies oxidadas de azoto como o HNO₃. Importa, no entanto, sublinhar que as concentrações de NO₂ podem estar sobrestimadas, dado terem sido obtidas pela diferença entre os sinais de NO_x e de NO de um analisador que converte previamente todo o NO₂ em NO com um conversor de molibdénio (ver secção 6.1.2.2.2). Como já tivemos oportunidade de referir anteriormente, este além de converter o NO₂ a NO, converte também outras espécies azotadas incluídas no grupo NO_y, tais como PAN, HNO₃, etc., introduzindo desvios positivos nas concentrações de NO₂.

A evolução diária exibida pelos níveis de NO₂ é difícil de discernir e interpretar, visto que este poluente tem uma origem secundária, cuja abundância está dependente das emissões de NO e de um conjunto de processos químicos complexos. Como podemos ver pela análise da figura 6.50, na qual se ilustra a variação ao longo do período diurno dos valores de NO₂ obtidos experimentalmente e os previstos pelo equilíbrio fotoestacionário (ciclo de Leighton), a produção/destruição das moléculas de NO₂ atmosférico envolve um mecanismo reaccional distinto do que o simples esquema reactivo formado pela tríade NO-NO₂-O₃.

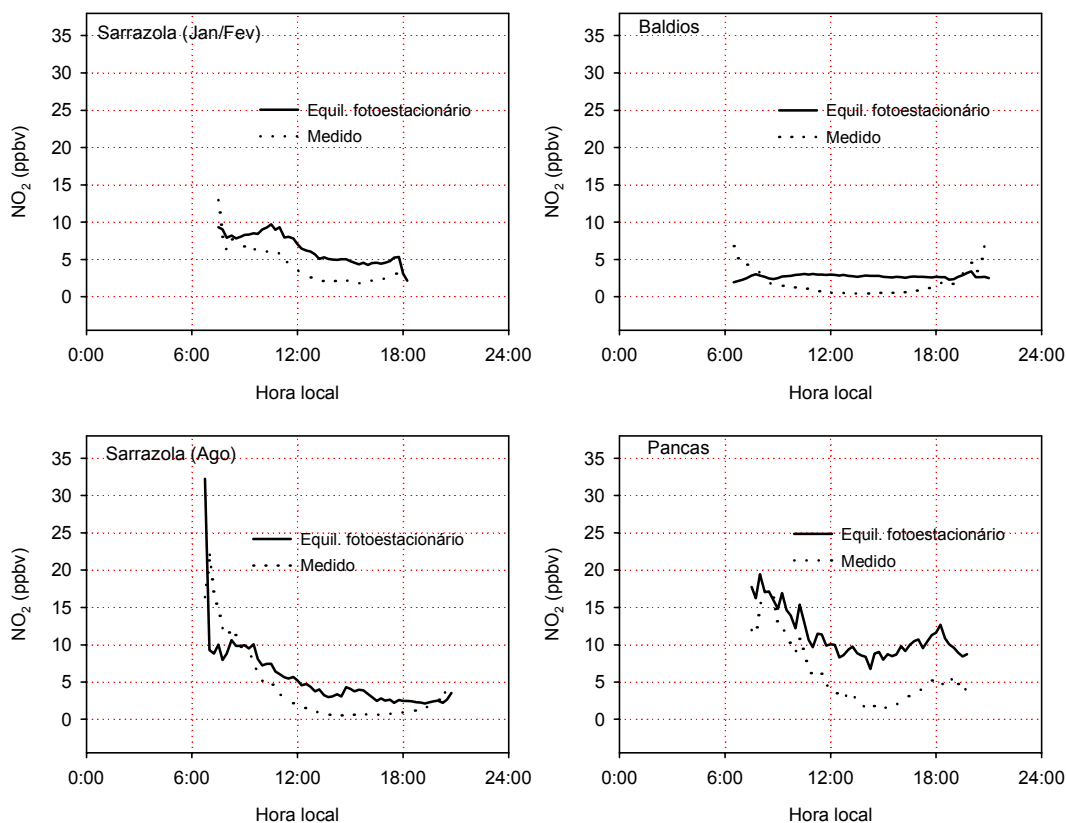


Figura 6.50. Relação entre as concentrações de NO₂ medidas e as previstas pelo equilíbrio fotoestacionário estabelecido entre a tríade NO-NO₂-O₃, ao longo do período diurno.

A variação diária, sobretudo a encontrada em Sarrazola e em Pancas, denota um aumento das concentrações de NO_2 , resultante do pico matinal de emissão de NO , seguido de um decréscimo acentuado, em resultado dos processos fotoquímicos de destruição desta molécula, tais como a sua fotólise e/ou a conversão desta espécie em ácido nítrico pelos radicais hidróxilo. Com a perda de relevância dos processos fotoquímicos a partir do ocaso, os níveis de NO_2 aumentam substancialmente como consequência directa das emissões vespertinas e nocturnas de NO . No monte dos Baldios, a destruição fotolítica das moléculas de NO_2 ou a conversão do NO_2 em HNO_3 não foi perceptível, principalmente nos três primeiros períodos. Não temos de momento explicação inequívoca para este facto, mas a constância dos valores ao longo do ciclo diário pode ser um indício do sinal de NO_x do analisador corresponder a uma leitura de NO_y . A detecção deste efeito no monte dos Baldios é perfeitamente compreensível, dado que neste local as espécies interferentes atingem provavelmente proporções mais elevadas. Seinfeld e Pandis (1998) ressaltam esta questão.

O padrão sazonal observado em Sarrazola pode ser explicado com base nas emissões mais elevadas de NO e da menor dispersão atmosférica verificada nos meses de Inverno. Porém, o aumento da intensidade luminosa e o aumento dos radicais hidróxilo (OH) durante os meses de Verão constituem outros factores que podem *per si* determinar o padrão sazonal dos níveis de NO_2 . Aliás, este é talvez o único mecanismo que justifica o padrão sazonal observado no monte dos Baldios.

6.6.1.2 Fluxos Verticais de Óxido Nítrico (NO)

Os registos temporais dos fluxos de NO , sumariados na tabela 6.5 e nas figuras 6.49 (a e b), demonstram que, tal como sucedeu com os outros poluentes estudados, a transferência vertical desta espécie química gasosa variou fortemente de local para local, evoluiu diariamente segundo um padrão mais ou menos regular e exibiu uma nítida tendência sazonal. Não obstante, verificamos que a relação entre concentrações e fluxos difere substancialmente das obtidas para o ozono e para o dióxido de enxofre.

Começando por avaliar o padrão de transferência prevalecente em Sarrazola, constatamos que a superfície desta área de estudo actuou como uma fonte natural de óxido nítrico, cuja intensidade variou ao longo do ciclo diário e ao longo do ano. Ainda que a transferência nocturna de NO nem sempre tenha sido devidamente caracterizada, os valores dos fluxos registados para este poluente denotam a prevalência de um padrão diário mais ou menos regular, muito idêntico aos que têm sido obtidos na maior parte dos estudos disponíveis na literatura (Hargreaves et al.,

1992; Taylor et al., 1999). Em termos gerais, vemos que as taxas de emissão nocturnas, muito próximas de zero, começam a aumentar logo após o raiar do sol, até atingirem valores máximos entre o meio-dia e as três horas da tarde, para logo a seguir voltarem a decrescer até ao ocaso. Os valores máximos médios das taxas de emissão foram de aproximadamente $0.02 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, nos meses de Inverno, e de cerca de $0.08 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, em Agosto.

Em relação ao padrão de transferência de NO registado nos outros dois locais, sítios na região sul de Portugal, a situação apresenta-se ligeiramente diferente. Em boa verdade, se bem que nestes dois locais seja notório que ambas as superfícies apresentam uma maior propensão para emitir este poluente, sobretudo durante o período diurno, o comportamento diário do fenómeno de transferência vertical de NO evidencia também a capacidade das mesmas em remover esta espécie química. Embora este padrão tenha uma menor representatividade ao nível dos estudos publicados, a bidireccionalidade dos fluxos de NO é uma característica que tem sido observada em quase todos os estudos publicados, ora nos que se serviram de métodos de caixa (Galbally e Roy, 1978, 1981; Johansson e Granat, 1984), ora nos que se basearam na aplicação de métodos micrometeorológicos (Delany et al., 1986; Taylor et al., 1999).

A natureza bidireccional do fenómeno de transferência seca de NO encontra-se melhor ilustrada na figura 6.51, a qual mostra a distribuição dos registos individuais dos fluxos verticais deste poluente por um conjunto de classes de igual amplitude, para cada um dos locais de estudo. Analisando a figura, vemos que, de facto, o fenómeno apresentou algumas diferenças de local para local, principalmente ao nível do rácio entre a ocorrência de fluxos de emissão e de fluxos de deposição. Enquanto na herdade de Pancas e no monte dos Baldios o número de medições correspondentes a deposição desta espécie química foi considerável, em Sarrazola não representaram mais de 5% do n.º total de medições, tendo a superfície actuado apenas ocasionalmente como sorvedouro de óxido nítrico. Por esta razão, é preciso ter alguma cautela na interpretação dos valores médios. Por exemplo, ainda que em Pancas e em Sarrazola se tenham observado taxas de emissão da mesma ordem de grandeza, as diferenças foram bastante significativas em termos de valores médios: em Sarrazola, a superfície constituiu uma fonte natural de NO, cuja capacidade de emitir este poluente variou entre valores da ordem das $0.010 \mu\text{g NO m}^{-2}\text{s}^{-1}$, nos meses de Inverno, e das $0.045 \mu\text{g NO m}^{-2}\text{s}^{-1}$, no Verão; na herdade de Pancas, a transferência líquida de NO, num mês do período estival, ocorreu a uma taxa média de $0.011 \mu\text{g NO m}^{-2}\text{s}^{-1}$. No monte dos Baldios, a superfície actuou sistematicamente como uma fonte de menor intensidade, cujas taxas médias de emissão foram inferiores a $0.050 \mu\text{g NO m}^{-2}\text{s}^{-1}$, entre Março e Junho, tendo-se aproximado de cerca de $0.010 \mu\text{g NO m}^{-2}\text{s}^{-1}$ no mês de Julho.

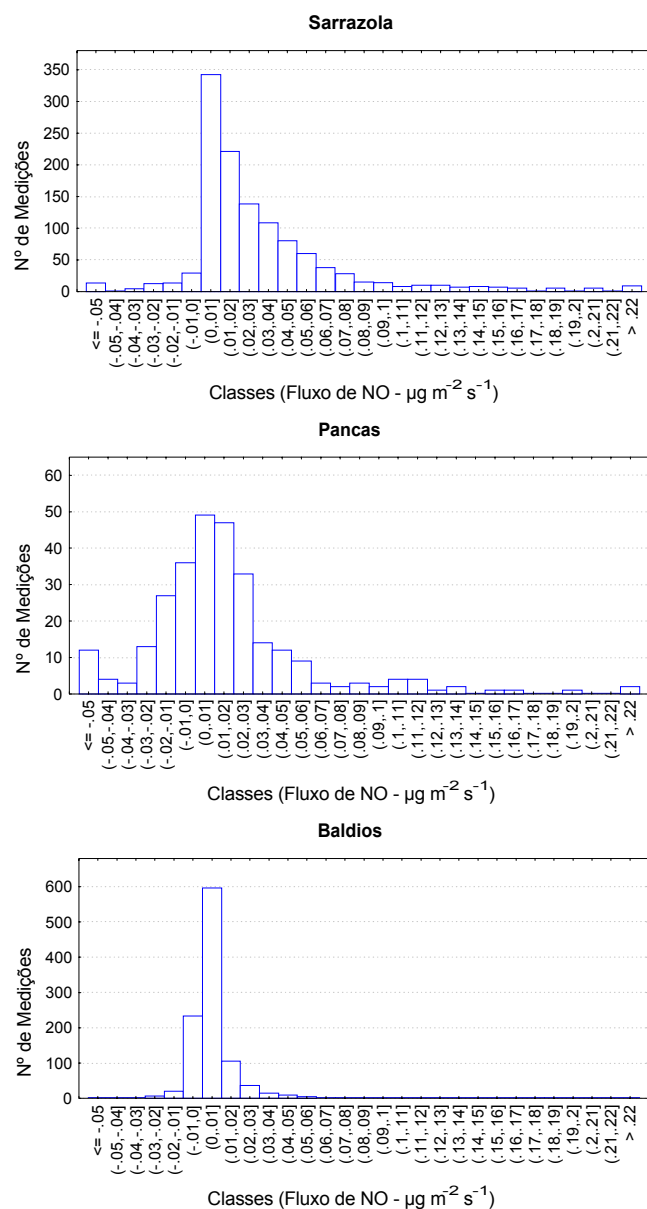


Figura 6.51. Distribuição de frequências dos fluxos de NO obtidos em cada um dos locais de estudo. Os dados de fluxos foram distribuídos em 29 classes, com uma amplitude de $0.01 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Face à grande variabilidade dos factores potencialmente envolvidos na transferência desta espécie química, a comparação dos valores em termos de magnitude não é linear. Todavia, verificamos pelo menos que a ordem de grandeza dos fluxos estimados neste estudo se encontra dentro da gama das taxas de emissão de NO ($0.002\text{-}0.20 \mu\text{g NO m}^{-2} \text{s}^{-1}$) medidas em superfícies naturais ou cultivadas (Johansson, 1989). Da mesma ordem de grandeza é o intervalo de valores

médios anuais reportado em Bouwman (1990), para terrenos cultivados e fertilizados, em climas temperados - entre $0.0075 \mu\text{g NO m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $0.083 \mu\text{g NO m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Como vimos no capítulo 5 e em conformidade com as principais constatações reportadas na maior parte dos estudos publicados (Slemr e Seiler, 1991; Skiba et al., 1994), o padrão de variação dos fluxos de NO, caracterizado por períodos de emissão e deposição, reflecte a existência de um ponto de compensação, i.e., a concentração de NO ao nível da superfície, C_0 , não é nula. Isto significa que a emissão deste poluente ocorre sempre que as concentrações de NO ao nível da superfície são superiores aos níveis atmosféricos desta espécie química. Ao invés, se C_0 for inferior à concentração atmosférica, o fluxo ocorre no sentido da atmosfera para a superfície. O estabelecimento de pontos de compensação tem sido uma prática frequente para se compreender a dinâmica do processo, mas o problema é que estes dependem do tipo de sistema solo/planta e apresentam normalmente uma variação temporal e espacial elevada. Consequentemente, a sua determinação a partir de dados experimentais de campo é uma tarefa difícil, senão mesmo impossível, complicando portanto a avaliação do fenómeno. Admitindo que a concentração à superfície se mantém mais ou menos constante seria de esperar que, à medida que os níveis atmosféricos deste poluente aumentassem, o processo de deposição se tornasse mais preponderante, aumentando de magnitude de forma proporcional aos níveis atmosféricos. Neste caso, a relação entre os valores dos fluxos e as respectivas concentrações seria traduzida por uma recta, cuja abcissa na origem corresponderia à concentração do ponto de compensação. Com o propósito de fundamentar esta hipótese, procedeu-se a uma análise detalhada dos dados experimentais recolhidos, porém não obtivemos qualquer correlação que demonstrasse inequivocamente a hipótese formulada anteriormente.

Apesar da dificuldade em conhecermos a evolução temporal e a variação espacial das concentrações do ponto de compensação, torna-se perfeitamente claro que estas se mantiveram acima das concentrações atmosféricas, durante a maior parte do tempo. Em Sarrazola, foram mesmo sistematicamente superiores às concentrações atmosféricas. Este registo é consentâneo com o estado actual de conhecimento, o qual estabelece que os pontos de compensação são normalmente superiores aos valores de concentração atmosférica de NO, podendo variar entre 1 a 1500 ppbv (Johansson e Galbally, 1984; Johansson e Granat, 1984; Remde et al., 1989; Baumgärtner e Conrad, 1992; Kim et al., 1994; Dunfield e Knowles, 1998). Note-se que o facto de as concentrações do ponto de compensação serem superiores aos níveis atmosféricos não significa que o poluente não tenha sido removido pela superfície, indica apenas que nesse local os processos de produção/emissão de NO, ao nível da superfície, foram mais efectivos do que os mecanismos de remoção.

Tendo em consideração a descrição exarada na secção 3.4 sobre os processos de produção/emissão de NO pelas superfícies, a emissão pode ser vista essencialmente como a perda desta espécie química durante os processos de oxidação do NH_4^+ a NO_3^- (nitrificação) e de redução química do NO_3^- a N_2 (desnitrificação) (Firestone *et al.*, 1979; Johansson e Galbally, 1984). Estes dois processos dependem essencialmente do tipo de solo, da temperatura do solo, do teor de água do solo, da quantidade de matéria orgânica do solo, do teor de azoto mineral e das práticas de cultivo (Williams *et al.*, 1988; Wesely *et al.*, 1989b; Hanson e Lindeberg, 1991). A nitrificação é um processo que ocorre predominantemente em condições de aerobiose, sendo considerado a fonte dominante de NO, até os solos se tornarem bastante húmidos (Poth e Focht, 1985; Skiba *et al.*, 1992). Um solo bem arejado, além de promover o processo de nitrificação, propicia também a difusão dos produtos gasosos para a atmosfera através dos seus poros. Em relação à desnitrificação, estima-se que as taxas de produção de NO sejam cerca de duas vezes superiores às observadas na nitrificação, mas a libertação do NO para a atmosfera é fortemente influenciada pela difusividade do poluente através do solo. Em condições propícias à desnitrificação, como são os solos alagados (anaeróbicos), ainda que o NO possa ser produzido em maiores quantidades, a elevada quantidade de água no solo constitui uma resistência considerável à sua libertação para a atmosfera. Nestes casos, uma grande parte do NO produzido é consumido, antes de ser emitido para a atmosfera, pelos microorganismos desnitrificadores (Byrnes *et al.*, 1990).

Assim, depois das moléculas de óxido nítrico serem produzidas maioritariamente pelos processos biológicos do solo, são libertadas para a zona da canópia, onde podem ser absorvidas pelas plantas, ora através dos estomas, ora por absorção cuticular (Hanson e Lindberg, 1989 e referências citadas por estes autores). As moléculas de NO difundem-se através dos estomas como qualquer outro gás, porém a sua destruição ao nível dos tecidos internos da planta é muito menos efectiva. O controlo estomático sobre a deposição de NO foi documentada por Saxe (1986). Estudos como o de Kissler-Priesack *et al.* (1987) sugerem também que a absorção cuticular de NO não deve ser desprezada. No entanto, ainda que parte do NO emitido possa ter sido consumido pela vegetação, pelo menos em Sarrazola, o NO remanescente ao nível da superfície foi suficientemente elevado para manter as concentrações do ponto de compensação sistematicamente superiores às concentrações atmosféricas. É, de facto, este mecanismo global, controlado por três factores relevantes – produção biológica/emissão de NO, remoção deste poluente pela vegetação e concentrações atmosféricas –, que deve ser ponderado na avaliação do fenómeno de transferência de NO. Em locais como Sarrazola, onde as concentrações atmosféricas se mantêm em níveis relativamente baixos, durante uma parte significativa do período diurno, a produção biológica deste poluente ao nível do solo foi certamente o factor mais preponderante na determinação da forma do perfil diário e sazonal obtido. Ainda que não tenhamos recolhido informação experimental sobre as

características físicas e químicas do solo, é nossa convicção que as condições ambientais, bem como o tipo e a composição do solo da área de estudo de Sarrazola são assaz propícias à actividade dos microorganismos que intervêm na decomposição do azoto inorgânico.

Parece-nos evidente que a variação diária, bem marcada, traduz a relação directa que existe entre a intensidade destes processos e a temperatura do solo, a qual evolui diariamente de forma muito similar à temperatura do ar. O padrão sazonal, traduzido pelo aumento das emissões do período de Inverno para o Verão, também parece dimanar, em larga extensão, da menor eficiência da nitrificação durante o período de Inverno, em resultado das temperaturas mais baixas e, sobretudo, do estado do solo em termos de humidade. Durante a estação invernal, o solo encontra-se por vezes bastante alagado, retardando a libertação do poluente para a atmosfera, independentemente deste ser, ou não, produzido em quantidades substanciais. Ainda assim, mesmo nestas condições em que emissões de NO foram baixas, apenas durante as horas da manhã, quando as concentrações de NO foram, por vezes, elevadas se vislumbrou a ocorrência de fluxos de deposição deste poluente. Os outros factores directamente relacionados com o mecanismo global, formulado anteriormente, também contribuíram para o acentuar do contraste sazonal das taxas de emissão seca de NO, observado em Sarrazola. De facto, os níveis atmosféricos de NO diminuíram dos meses de Inverno para o Verão e é muito provável que a remoção de NO tenha sido mais efectiva durante os meses de Inverno, principalmente em Fevereiro, mês em que a vegetação apresentava um estado mais viçoso e uma maior densidade de biomassa foliar. A vegetação tem ainda um efeito indirecto nas emissões de NO, pelo facto de poderem competir directamente com os microorganismos pela utilização do azoto inorgânico do solo.

Apesar de haver uma ampla evidência experimental que demonstra que o NO foi predominantemente emitido pelos processos biológicos do solo, não podemos excluir a hipótese da existência de outros mecanismos biológicos e não-biológicos capazes de produzir NO. Uma possibilidade defendida por alguns investigadores prende-se com a conversão do NO₂ em NO, quando o primeiro é depositado em superfícies molhadas (Nishimura *et al.*, 1986; Helas *et al.*, 1987). Na secção 3.4, apresenta-se uma sùmula dos mecanismos mais relevantes.

Nos outros locais o comportamento do fenómeno foi ligeiramente diferente do observado em Sarrazola, denotando a ocorrência de uma competição mais activa entre os processos de produção e os processos de remoção de NO. Por exemplo, em Pancas, atendendo ao baixo teor de água no solo e às concentrações de NO ligeiramente mais elevadas do que em Sarrazola, pensámos inicialmente que a deposição seria o processo de transferência dominante. Porém, tal não aconteceu, pois, apesar de termos detectado fluxos de deposição com alguma frequência e de magnitude considerável, também registámos taxas de emissão de NO bastante elevadas, similares às observadas em

Sarrazola. A explicação para este facto não é linear, até porque não dispomos de informação adicional relevante, mas, ainda assim, acreditamos que se trata de um comportamento perfeitamente possível. Pois, se, por um lado, a falta de água pode ter actuado como um factor limitador da produção biológica de NO, o facto de o local de estudo apresentar uma área de solo a descoberto relativamente grande pode ter exercido um efeito contrário. Além disso, a principal via de remoção de NO pela vegetação praticamente não existia. Todos estes factores conduzem ao incremento das concentrações do ponto de compensação.

No monte dos Baldios, o comportamento do fenómeno apresenta-se mais conforme ao padrão esperado, tendo em atenção as condições ambientais e o tipo de solo deste local. Longe de áreas que integram fontes antropogénicas de NO, não são esperados fluxos de deposição significativos, na medida em que nestes locais maioritariamente rurais, os processos biológicos do solo são susceptíveis de gerar concentrações C_0 mais elevadas do que as concentrações atmosféricas. Todavia, por outro lado, em condições pouco favoráveis à produção e exalação de NO para a atmosfera, a absorção do NO pela vegetação, ou por outros elementos da superfície pode tornar-se perceptível, como sucedeu no monte dos Baldios. Apesar de não termos efectuado medições de parâmetros relacionados com a composição do solo, os solos alentejanos são considerados pobres para fins agrícolas e, por conseguinte, os processos biológicos do solo dificilmente atingem uma expressão tão significativa quanto a observada em Sarrazola ou em Pancas. É um facto que têm sido observados fluxos de emissão em qualquer tipo de solo arável, mas é inquestionável que os solos férteis tendem a produzir mais NO que os solos pouco férteis (Wesely et al., 1989b). A somar a este facto, temos ainda a escassez de água que se fez sentir durante o período global de medições. Este factor limitou fortemente a actividade dos microorganismos do solo. Em conformidade com o que ficou estabelecido na descrição dos factores, que regulam a produção/emissão pelos solos (*vide* secção 3.4), as emissões de NO são baixas quando o teor de água no solo é baixo, aumentando para um máximo em solos arejados e húmidos e diminuem novamente em solos que se tornam alagados. A figura 6.52, onde se mostra a evolução temporal das taxas de transferência de NO, antes e após a ocorrência de períodos de chuva, ilustra precisamente o papel crucial que a água exerce sobre a actividade biológica do solo. Esta relação causal foi discutida na secção 3.4, tendo também sido demonstrada na secção 6.3, aquando da avaliação dos fluxos de CO₂. Davidson et al. (1993) também usaram as medições de fluxos de dióxido de carbono para demonstrar que a actividade microbiológica começa imediatamente a seguir a um período de humidade de solo muito seco e que as emissões de NO são provavelmente biológicas.

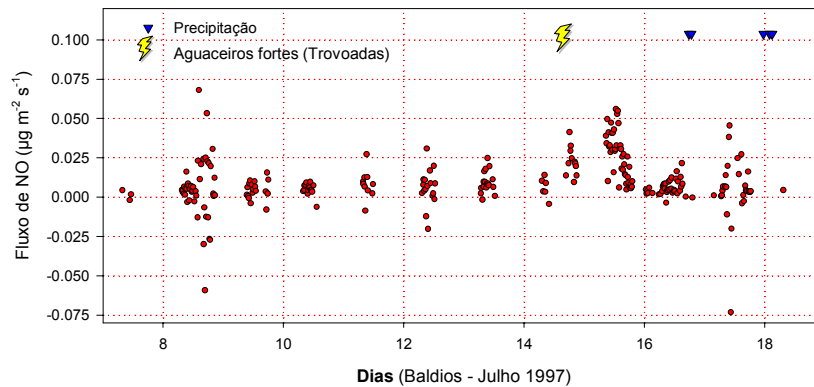


Figura 6.52. O efeito de um evento de precipitação na produção biológica de NO.

Importa salientar ainda que, apesar de termos aplicado um conjunto de critérios de selecção com o propósito de eliminarmos os potenciais erros associados às medições, não devemos excluir a hipótese dos resultados obtidos, principalmente neste local, reflectirem em parte a inabilidade da instrumentação em medir rigorosamente os gradientes de concentração. De facto, nesta área de estudo os níveis atmosféricos de NO foram relativamente baixos e, como vimos na figura 6.51, os fluxos situaram-se maioritariamente no intervalo $]-0.01; 0.01]$ $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Finalmente, como já foi aflorado em vários pontos desta dissertação, os fluxos de espécies reactivas como o NO podem variar substancialmente com a altura devido ao efeito das reacções químicas rápidas a que estas espécies estão sujeitas. Isto implica que os fluxos calculados com base em formulação, assente na hipótese da camada de fluxo constante (teoria clássica do gradiente), podem não corresponder aos fluxos de superfície. Segundo alguns estudos realizados neste domínio, os fluxos de emissão de NO diminuem com a altura, não sendo de esperar desvios superiores a 10-20%, relativamente aos obtidos pela teoria clássica (Duyzer, 1995; Galmarini *et al.*, 1997b). Esta questão será objecto de estudo na secção 6.6.2.

6.6.1.3 Fluxos Verticais de Dióxido de Azoto (NO₂)

Numa primeira análise dos fluxos verticais de NO₂, apresentados na tabela 6.5 e nas figuras 6.49 (a e b), constatamos que um dos aspectos mais proeminentes é a variação sazonal, caracterizada por dois padrões diários completamente distintos: um que demonstra a propensão da superfície para remover este poluente, ao longo de todo o dia; e um o outro que mostra a capacidade da mesma em poder emitir esta espécie química em quantidades substanciais, principalmente durante o período diurno.

Como podemos ver pela análise dos ciclos médios diários, o primeiro padrão referido anteriormente foi detectado nos primeiros 4 períodos de amostragem, efectuados entre Janeiro e Abril de 1997, em Sarrazola e no monte dos Baldios. Nestes períodos de medição, o dióxido de azoto foi predominantemente depositado, tendo os fluxos evoluído diariamente de valores nocturnos muito próximos de zero até valores máximos médios que variaram de -0.075 a $-0.15 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, em Sarrazola, e de -0.06 a $-0.10 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, no monte dos Baldios. O padrão definido nestes períodos é o que tem maior expressão na literatura (Hargreaves et al., 1992; Walton et al. 1997a). As medições reportadas em Hargreaves et al. (1992) para um terreno de pastagens, sito no sudeste de Inglaterra, mostram uma variação dos fluxos de NO_2 de valores nocturnos muito próximos de zero até valores máximos diurnos da ordem das $-0.09 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Nos períodos de amostragem que se seguiram, a transferência de NO_2 , na interface atmosfera/superfície, exibiu um comportamento diário menos claro. No período de medição de Junho, levado a cabo no monte dos Baldios, o perfil diário denota, pela primeira vez, a natureza bidireccional dos fluxos deste poluente gasoso, característica que tem sido também observada por muitos outros investigadores (Hicks et al., 1983; Hargreaves et al., 1992; Pilegaard et al., 1995; Walton et al., 1997a). Em comparação com o mês de Abril, assistimos a um decréscimo acentuado das taxas diurnas de deposição de NO_2 , em resultado da diminuição da eficiência dos processos de remoção ou, simplesmente por existir um equilíbrio entre estes e os potenciais mecanismos de produção/emissão de NO_2 ao nível da superfície. Neste mesmo local, mas durante o mês de Julho, o padrão diário foi muito similar ao do mês anterior, mas a emissão de NO_2 prevaleceu ligeiramente sobre a sua deposição. Finalmente, a transferência de NO_2 , nos meses de Agosto (em Sarrazola) e Setembro (na herdade de Pancas), demarcou-se ainda mais do padrão típico de deposição, pelo facto de exhibir proeminentes taxas de emissão diurnas. Por exemplo, no mês de Agosto, da meia-noite até cerca das 9:00 da manhã, os fluxos de NO_2 ocorreram no sentido da atmosfera para a superfície, atingindo taxas máximas médias de deposição de cerca de $-0.05 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$. A partir dessa altura, em que a curva da radiação solar e da temperatura entraram numa fase de crescimento, a transferência vertical de NO_2 sofreu uma inversão de sentido, evoluindo para valores máximos de emissão da ordem das $0.10 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, alcançadas sensivelmente a meio da tarde. Em seguida, com a diminuição da radiação solar, os fluxos também diminuíram de intensidade, chegando a valores próximos de zero, a partir do ocaso. Em Pancas, durante o mês de Setembro, a situação assemelha-se à anterior, na medida em que o padrão de transferência de NO_2 se caracterizou pela ocorrência de um pico de emissão coincidente com o máximo de intensidade de radiação solar. Todavia, o período em que se divisaram fluxos de emissão do poluente foi substancialmente inferior. Além disso, o comportamento do fenómeno também se caracterizou por uma maior dispersão ao longo do dia. O perfil diário registado, quer em Agosto, quer em Setembro,

não tem a representatividade do encontrado nos 4 primeiros períodos, mas tem sido reportado por vários investigadores (Delany et al., 1986; Skiba et al., 1992; Pilegaard et al., 1995). O estudo de Delany et al. (1986) é particularmente interessante visto que as medições de NO₂ foram efectuadas pela técnica da correlação turbulenta, tendo obtido um padrão de transferência com dominância de deposição de NO₂, durante as horas da manhã, e emissão durante a tarde.

Para nos ajudar na análise e na compreensão do fenómeno de transferência de NO₂, os dados de fluxos desta espécie química foram também distribuídos por classes de igual magnitude. Os principais resultados encontram-se ilustrados na figura 6.53. Comparativamente à informação dada pelos ciclos médios diários, a análise dos histogramas permite-nos inferir que, apesar dos fluxos de deposição terem prevalecido nuns períodos e os fluxos de emissão noutros, o comportamento bidireccional do fenómeno foi uma característica comum a todos os períodos de medição.

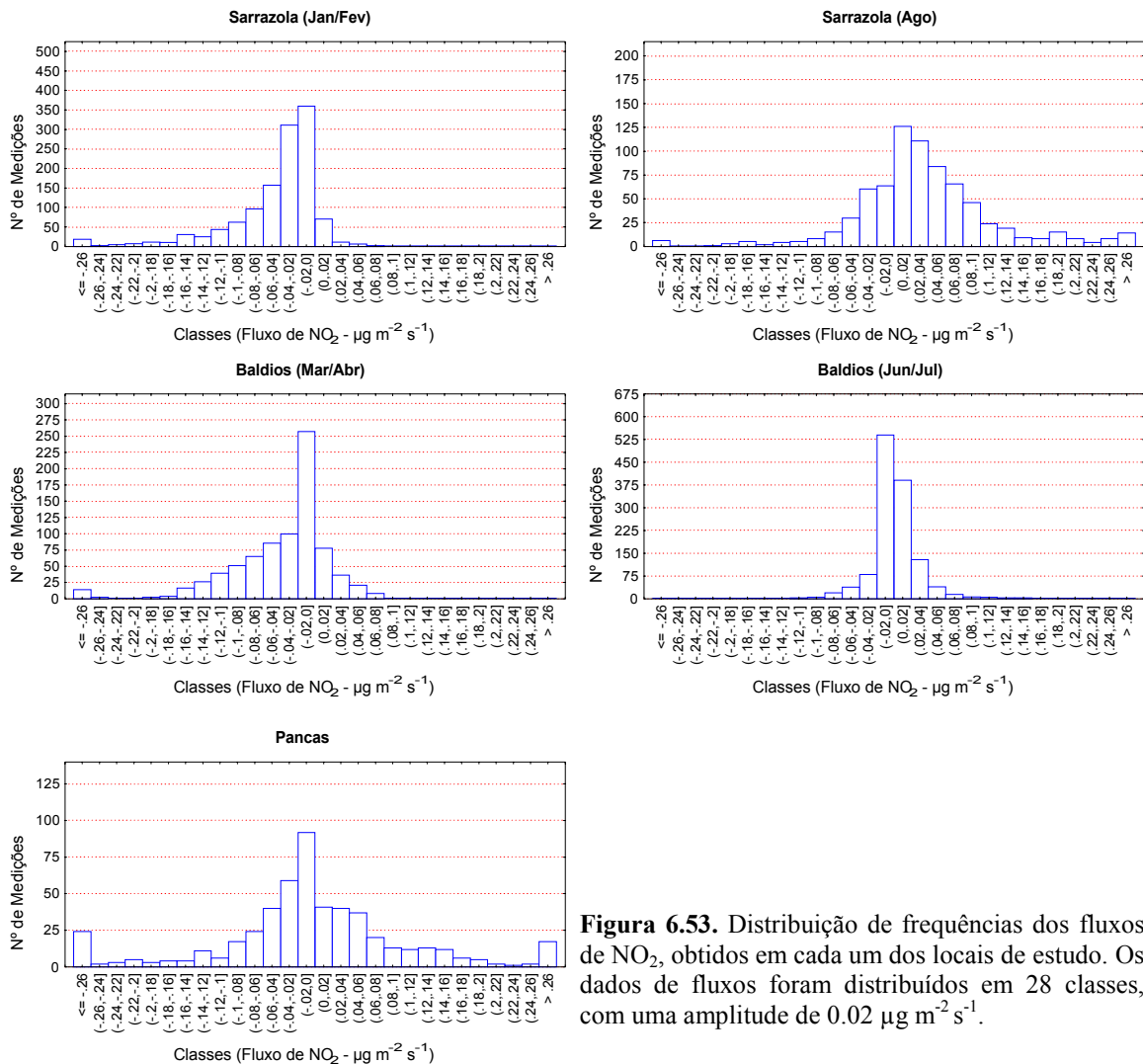


Figura 6.53. Distribuição de frequências dos fluxos de NO₂, obtidos em cada um dos locais de estudo. Os dados de fluxos foram distribuídos em 28 classes, com uma amplitude de 0.02 $\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

À semelhança do que sucede com o óxido nítrico, a observação de fluxos bidireccionais de NO_2 sugere também que a transferência de NO_2 é regulada pela existência de um ponto de compensação, ou seja, implica a existência de um equilíbrio entre o(s) mecanismo(s) de remoção e o(s) mecanismo(s) de produção desta espécie química, ao nível da superfície. Todavia, a variação temporal e o padrão espacial dos fluxos verticais de NO_2 indicam que o fenómeno de transferência desta espécie azotada é controlado por factores distintos e, tendo em consideração o estado de conhecimento actual, estes são bem mais complexos de interpretar do que os subjacentes ao fenómeno de transferência das moléculas de óxido nítrico. Pois, como vimos no capítulo 5 (secção 5.2.2), a natureza bidireccional da transferência de NO_2 tem sido evidenciada num vasto conjunto de estudos, porém a questão específica de produção de NO_2 , ao nível da superfície, e a subsequente emissão para a atmosfera ainda não se encontra totalmente esclarecida na literatura existente.

Segundo alguns investigadores (Smith e Chalk, 1980; Delany *et al.*, 1986), a emissão de NO_2 pelo sistema solo/vegetação pode resultar, ora da actividade biológica, ora de processos de quimiodesnitrificação em resultado da acidificação dos nitritos. Slemr e Seiler (1984) também formularam a hipótese da produção de NO_2 se dever a mecanismos não-biológicos. Estes autores verificaram que, enquanto os fluxos de emissão de NO se correlacionaram com a temperatura, os fluxos de emissão de NO_2 exibiram uma excelente correlação com a radiação global. Não obstante, ainda que estes processos biológicos ou não-biológicos possam gerar esta espécie química, ao nível da superfície, dificilmente permitem justificar a magnitude e as tendências temporais dos fluxos de emissão, encontradas neste e noutros estudos. Por exemplo, Galbally e Roy (1978) apresentaram emissões de NO_2 inferiores a 3% em relação às emissões de NO . Johansson e Granat (1984), usando um método dinâmico da caixa e um esquema mais rigoroso que os investigadores anteriores, chegaram a resultados similares; concluíram que as emissões de NO_2 representavam menos de 10% das emissões de NO .

Não havendo evidência experimental que permita justificar as emissões encontradas, com base na produção biológica e/ou não-biológica pelo sistema solo/vegetação, a hipótese que surge como a mais provável prende-se com a possibilidade do NO_2 se formar no interior da canópia, a partir da oxidação do NO pelas moléculas de ozono, ou dos seus produtos de ozonólise. Para sermos mais precisos, o óxido nítrico gerado pelos processos biológicos do solo, ao atingir o topo da superfície, pode ser rapidamente oxidado pelo ozono, formando NO_2 . Como é muito provável que a fotodissociação, bem como outros processos de destruição fotoquímica das moléculas de NO_2 , formadas na subcanópia, atinja menores proporções do que a destruição das mesmas em níveis acima da canópia, as concentrações tendem a diminuir em altura, pelo menos nos primeiros metros acima da superfície. Consequentemente, gera-se um fluxo ascensional desta espécie, cuja

intensidade depende da diferença entre as concentrações atmosféricas e as do ponto de compensação, bem como da magnitude do transporte turbulento. Este mecanismo foi descrito e ilustrado na secção 5.2.2 e tem sido ponderado por vários autores para explicar os fluxos de emissão obtidos em diferentes tipos de canópias (Delany et al., 1986; Hicks e Matt, 1988; Stocker et al., 1993 e 1995; Walton et al., 1997a, entre outros). A eficiência deste mecanismo reaccional não é de fácil avaliação, mas é óbvio que está dependente de todos os factores que intervêm directa ou indirectamente na cinética da reacção, e com a abundância das espécies reagentes. Normalmente, como os níveis de ozono, ao nível da canópia, são muito superiores aos níveis de NO, este último constitui o factor limitante na produção de NO₂. Outros factores como a altura e a densidade da canópia exercem também um papel crucial, ainda que controverso. Com efeito, os resultados obtidos em alguns estudos (Coe, 1993; Walton et al., 1997a) sugerem que as canópias muito abertas exercem uma influência mais reduzida na produção de NO₂ em comparação com o efeito das canópias mais densas, pelo facto das primeiras possibilitarem taxas mais elevadas de destruição fotoquímica das moléculas de NO₂. Porém, os resultados do modelo de Duyzer (Duyzer et al., 1995) prevêem que para uma redução do índice de área foliar haverá um aumento da emissão de NO₂, devido à diminuição da absorção desta molécula pela canópia.

Tal como referimos para o NO, o conceito de ponto de compensação, definido ao nível da canópia, é muito importante para a compreensão da natureza bidireccional do fenómeno, mas a sua complexa dependência do sistema solo/vegetação e de outras variáveis ambientais tornam difícil a sua determinação. Ainda que alguns autores tenham estimado valores a partir das suas observações experimentais, essas estimativas são geralmente bastante grosseiras. Um exemplo flagrante é o valor da ordem dos 4 ppbv ($\cong 8 \mu\text{g m}^{-3}$) reportado por Walton et al. (1997a) para uma plantação de macieiras, situada numa área rural do Reino Unido, pese embora o facto de ser consistente com o obtido pela formulação subjacente ao conceito de ponto de compensação introduzido por Duyzer et al. (1995). Estes autores, com o propósito de parametrizar a potencial natureza bidireccional dos fluxos de NO₂, em resultado da produção química deste poluente no interior de uma canópia florestal e da sua potencial emissão em ambientes com concentrações atmosféricas de NO₂ relativamente baixas, relacionaram as concentrações de ponto de compensação com a resistência da superfície à deposição de ozono, com os fluxos de emissão do solo de NO e, ainda, com um parâmetro adimensional relacionado com a estrutura da canópia (Walton et al., 1997a-b). Assim, é de esperar que em regiões com baixas concentrações de NO₂, na presença de elevadas resistências à deposição de ozono (consequentemente de NO₂), de emissões proeminentes de NO e com taxas de fotólise mais acentuadas na atmosfera acima da canópia do que no seu interior, seja muito provável que a superfície actue como fonte de NO₂. Numa situação inversa, a deposição desta espécie química será certamente o fenómeno predominante.

Tendo por base os factores, que potencialmente intervêm no fenómeno de transferência de NO₂, poderíamos eventualmente esboçar uma justificação para cada uma das situações ilustradas na figura 6.49. No entanto, não pretendendo incorrer em interpretações com elevada probabilidade de constituírem meras conjecturas, procuraremos apenas estabelecer a relação causal subjacente à característica dominante do fenómeno - a variação sazonal bem marcada, caracterizada por dois padrões diários completamente distintos. O padrão diário concernente às primeiras 4 campanhas experimentais (Janeiro, Fevereiro, Março e Abril), traduzido pela predominância de fluxos de deposição, resulta do facto de as condições ambientais terem sido mais propícias para a remoção deste poluente do que para a sua produção/acumulação ao nível da canópia. Na verdade, ainda que a análise baseada nos valores dos fluxos não seja um procedimento de todo adequado para identificar os mecanismos de superfície, a variação diária exibida pelas taxas de deposição de NO₂, com valores diurnos superiores aos nocturnos, evidencia de certa forma a contribuição estomática na remoção deste poluente. Esta constatação é consistente com a maior parte dos estudos levados a cabo em áreas rurais do Reino Unido, onde o registo predominantemente de fluxos de deposição de NO₂ é atribuído essencialmente à sua difusão pelos estomas das plantas (Hargreaves et al., 1992). As concentrações de NO₂ prevaletentes nesses estudos realizados nas Ilhas Britânicas variam entre os 10 e os 60 µg m⁻³. É enorme o número de estudos que demonstram que este poluente se deposita numa grande variedade de espécies vegetais, sendo a absorção regulada exclusivamente pela difusão das moléculas de NO₂ através desses orifícios das plantas (Rogers et al., 1979; Wesely et al., 1982; Okano et al., 1988; Hanson et al., 1989; Neubert et al., 1993; Duyzer, 1995; Walton et al., 1997a). Segundo estes autores, o NO₂ sofre um conjunto de transformações no interior da cavidade estomática que à partida não limitam a sua remoção (*vide* secção 3.3). Não obstante, se durante o período das horas solares, as moléculas de NO₂ se difundem pela abertura dos estomas, à noite com os estomas fechados, a remoção de NO₂ é determinada pela influência de outros processos. A deposição nas partes exteriores das folhas ou noutras partes das plantas foi durante algum tempo ignorada, mas segundo alguns autores o NO₂ também pode ser removido por estes elementos da superfície (Kisser-Priesack et al., 1987; Lenzian e Kerstiens, 1988; Neubert et al., 1993). As taxas de deposição reportadas para esta via são, no entanto, normalmente 1 a 2 ordens de grandeza inferiores às reportadas para a deposição estomática (Hanson e Lindberg, 1989).

Como é evidente, em face dos argumentos aduzidos, o contraste espacial definido por aqueles 4 períodos de medição, pode ser explicado pela maior probabilidade de em Sarrazola as concentrações do ponto de compensação serem mais elevadas do que no monte dos Baldios. Em comparação com a área alentejana, na área de estudo de Sarrazola as emissões de NO atingiram magnitudes bastante mais elevadas, susceptíveis de conduzirem a concentrações superiores de NO₂ ao nível da canópia. Mais curioso e de difícil explicação é o aumento dos fluxos diurnos de

deposição de Março para Abril. Nestes dois períodos as concentrações atmosféricas e os fluxos de emissão de NO foram similares, as condições de transporte turbulento também não divergiram substancialmente e, portanto, atendendo ao facto de que a vegetação sofreu um decréscimo da sua capacidade de efectuar trocas gasosas através dos estomas, a tendência deveria ser mais consentânea com o observado para o ozono.

Nos últimos 4 períodos (Junho, Julho, Agosto e Setembro), as medições foram conduzidas em condições completamente diferentes no que concerne aos principais factores envolvidos no fenómeno. Por um lado, a destruição das moléculas de NO₂ pelos estomas decresceu substancialmente em resultado do estado de senescência da vegetação e, por outro, as temperaturas mais elevadas, o acréscimo da destruição pelos processos fotoquímicos das moléculas de NO₂ nas camadas de ar acima da canópia, bem como o aumento das emissões naturais de NO promoveram a produção de NO₂ no interior da vegetação. O caso mais evidente foi observado em Sarrazola, visto que nesta área de estudo houve a conjugação de todos estes factores que promovem a produção/emissão de NO₂. Não obstante a vegetação ter efectuado trocas gasosas com o meio circundante, inclusive de NO₂, a remoção deste poluente foi relativamente mais lenta do que a sua produção, resultante da oxidação do NO pelo ozono, principalmente durante o período diurno. Em Pancas, a situação observada foi muito similar, tendo-se observado emissão diurna, durante o período coincidente com as horas em que as concentrações atmosféricas foram mais baixas.

Convém frisar ainda que a interferência do HNO₃ e de outras espécies oxidadas de azoto na medição dos níveis de NO₂ conduz a sobrestimativas dos fluxos de deposição de NO₂ ou a subestimativas dos fluxos de emissão. Como o ácido nítrico é uma espécie depositante que apresenta maior deposição do que o NO₂ (Hanson e Lindberg, 1991), a interferência do primeiro na medição do segundo, introduz um fluxo adicional que se confunde com deposição de NO₂. Duyzer *et al.* (1983) já tinham alertado para este problema. Tendo em consideração a hipótese levantada na secção 6.6.1, onde se equacionou a possibilidade da interferência do HNO₃ ser mais acentuada no monte dos Baldios do que nos outros dois locais, devemos ponderar o facto das taxas de transferência apresentarem desvios mais significativos na área de estudo alentejana.

À semelhança do que foi exposto para o NO, apesar de haver uma certa consistência nos resultados obtidos, não nos devemos esquecer, contudo, que a teoria clássica do gradiente pode não ser adequada no cálculo de fluxos de superfície de NO₂. Este poluente intervém em reacções químicas rápidas na atmosfera, as quais podem introduzir alterações mais ou menos significativas no perfil vertical destes constituintes, havendo mesmo alguns estudiosos que sugerem que até a direcção dos fluxos pode mudar entre a altura de medição/observação e a superfície. Esta última

questão motivou uma incursão profunda por este domínio, cujos principais resultados se apresentam na secção que se segue.

6.6.2 Influência das Reacções Químicas nos Fluxos Verticais de NO e NO₂

Com o propósito de averiguar o efeito das reacções químicas na divergência dos fluxos de NO e NO₂ e vermos até que ponto a emissão de NO₂ resulta do facto de a atmosfera actuar preferencialmente como fonte ou sorvedouro deste poluente, algures entre o ponto de medição e a superfície, as taxas de transferência destas espécies químicas foram estimadas pela aplicação de metodologias, cujos pressupostos teóricos foram descritos no capítulo 4. Estas metodologias contemplam apenas o efeito das reacções do ciclo de Leighton, ou seja, as reacções que envolvem a tríade NO, NO₂ e O₃ (*vide* secção 4.2.4), o que representa uma simplificação muito grosseira do problema. Não obstante, como apenas dispúnhamos de informação experimental respeitante a estas três espécies químicas, não foi possível estender o estudo a outras espécies que intervêm na química rápida dos óxidos de azoto.

Num primeiro exercício, aplicámos o procedimento designado por factor de correcção (FC) desenvolvido por Duyzer (Duyzer, 1995); este procedimento estabelece de uma forma bastante simples uma relação entre os fluxos de superfície e os estimados pela teoria clássica. Numa segunda fase, avançámos para uma metodologia mais complexa, a qual envolveu a resolução numérica do sistema constituído por seis equações diferenciais, que descrevem a variação vertical da concentração e do fluxo de cada uma das espécies químicas envolvidas. Esta metodologia permite obter a variação vertical dos fluxos e das concentrações de cada uma das espécies, entre as alturas $\delta = z_0 + d$ e z_2 , usando como dados de entrada os gradientes de concentração de NO e NO₂, as concentrações e os fluxos de O₃, e ainda um conjunto de outras variáveis turbulentas e meteorológicas necessárias para o cálculo dos coeficientes de reacção e dos coeficientes de difusividade turbulenta ou das relações fluxo/gradiente de concentração. Estas últimas foram estabelecidas, ora pela teoria K (usada na teoria clássica do gradiente), ora pelo método modificado do gradiente, que se baseia num fecho de 2^a ordem das equações de conservação das espécies químicas envolvidas. Todavia, num teste inicial, em que comparámos os resultados obtidos pela teoria K reactiva com os obtidos pelo método modificado do gradiente, constatámos que para o domínio estudado, a influência das reacções químicas no coeficiente de difusão turbulenta pode ser negligenciado (ver figura 6.54). A conclusão idêntica chegou Hamba (1993). Este autor comparou também diferentes formas de relacionar o fluxo vertical com o gradiente de concentração, desde a teoria K a fechos de 2^a ordem, tendo verificado que as diferenças apenas se

tornavam significativas a partir dos 100 metros de altura. Num estudo idêntico de modelação, McDonald-Buller *et al.* (1999) reportaram resultados similares para os primeiros 10 metros acima da superfície. Por esta razão, o método modificado do gradiente foi abandonado e, por conseguinte, utilizámos apenas a metodologia baseada na teoria K reactiva, que será a partir de agora designada **MFC99**. Alguns detalhes relacionados com a resolução numérica do sistema de equações diferenciais apresentam-se no Anexo B.

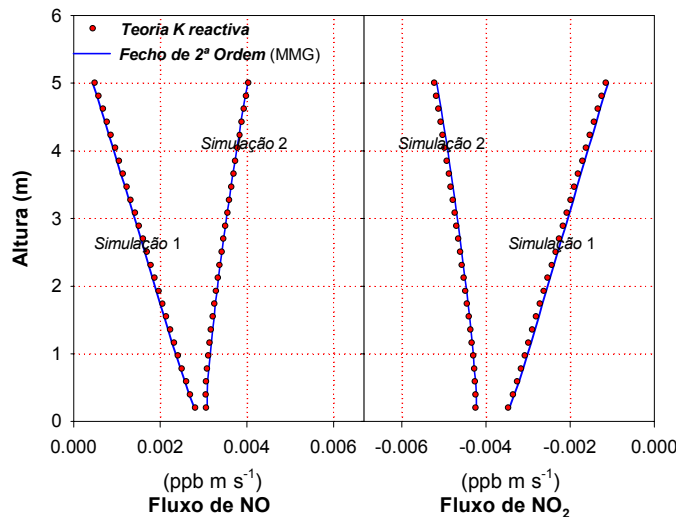


Figura 6.54. Comparação entre a teoria K reactiva e o método modificado do gradiente.

Os resultados obtidos pelas metodologias **FC** e **MFC99** são comparados na figura 6.55 com os fluxos estimados pela teoria clássica do gradiente, realçando-se também a sensibilidade de ambas as metodologias aos desvios das razões experimentais de NO/NO_x em relação às que resultariam do equilíbrio fotoestacionário – $(NO/NO_x)_{eq} [(NO/NO_x)_{eq} = (1 + k_2O_3/J_{NO_2})^{-1}]$. Numa primeira análise verificamos que as correcções impostas pelo procedimento **FC** foram relativamente baixas e, portanto, os fluxos de superfície, resultantes da aplicação deste método não divergiram, substancialmente dos fluxos calculados pela teoria clássica do gradiente. Em termos médios, os fluxos de superfície obtidos pelo método **FC** mostram que a teoria clássica do gradiente subestimou os fluxos de NO e sobrestimou os fluxos de NO₂ em valores inferiores a 10%. Esta constatação não resulta simplesmente da comparação que se apresenta na figura 6.55, dado que este procedimento, pela sua simplicidade, foi aplicado a todos os dados seleccionados de fluxos. No que concerne aos resultados da metodologia **MFC99** verificámos que os fluxos de superfície estimados nem sempre foram concordantes com os fluxos obtidos pelo procedimento **FC**. Em situações em que as razões experimentais de NO/NO_x foram idênticas a $(NO/NO_x)_{eq}$ ou, quando o gradiente de concentração do NO₂ foi positivo ($C_{z2} > C_{z1}$), independentemente da razão NO/NO_x, os dois métodos conduziram a resultados similares. Em situações em que a diminuição das concentrações de NO₂

com a altura coincidiu com o registo de valores NO/NO_x bastante inferiores às previstas pelo equilíbrio fotoestacionário de Leighton, os dois métodos divergiram substancialmente, quer em termos de magnitude, quer em termos do sinal da divergência dos fluxos. Tendo em consideração estudos de modelação que contemplam a influência de mecanismos químicos mais completos e mais próximos das condições reais, divergências acima dos 20% durante o dia e de 40% à noite podem denotar a aplicação de procedimentos que se baseiam em suposições erradas (Duyzer, 1995). Um dos poucos estudos em que se procedeu à medição directa de fluxos de NO_2 , a 4 e a 2 metros de altura acima da canóia, usando dois sistemas de correlação turbulenta, foi o realizado por Walton *et al.* (1997a); estes autores registaram divergências do fluxo geralmente pouco significativas, tendo a maior diferença correspondido a um período em que se mediu um fluxo de $-0.21 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e de $-0.096 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, a 4 e a 2 metros, respectivamente. Todavia, esta diferença pode ser simplesmente o resultado de erros pontuais dos instrumentos de medição. Além disso, como a função *footprint* associada a cada um dos sistemas não é a mesma, as diferenças obtidas não traduzem somente o efeito das reacções químicas.

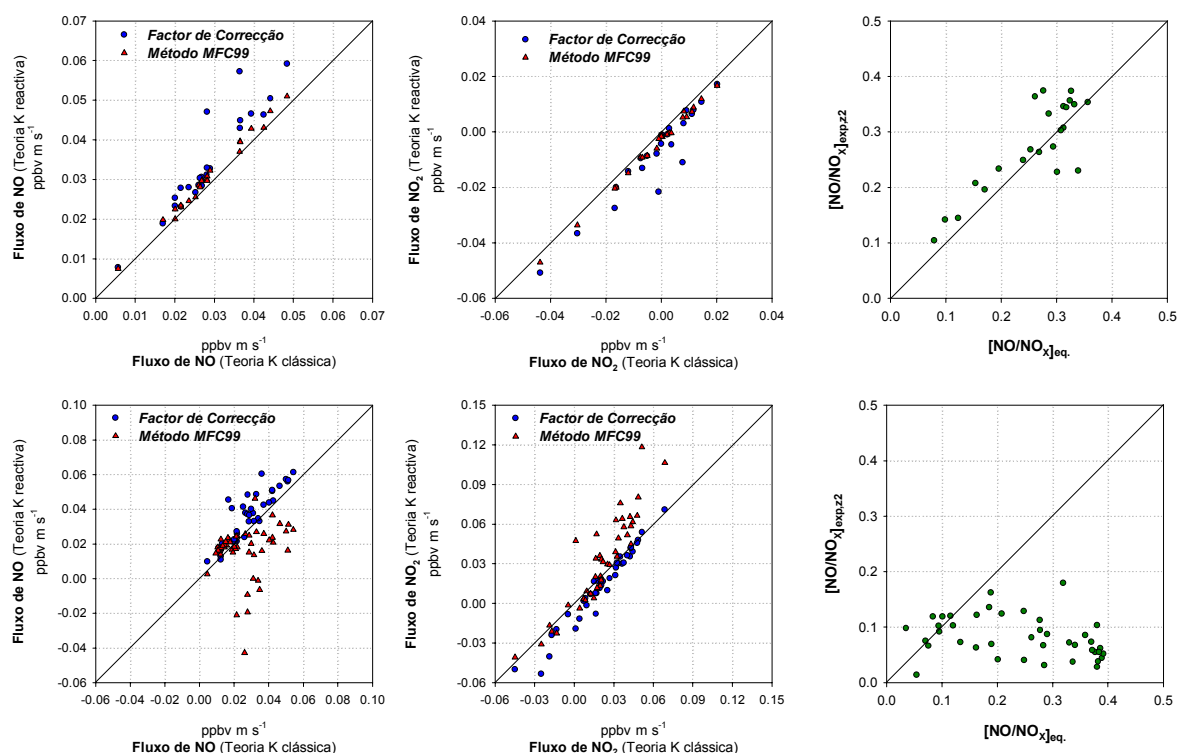


Figura 6.55. Fluxos de NO e NO_2 obtidos pelos métodos FC e MFC99 *versus* fluxos de NO e NO_2 obtidos pela teoria clássica (teoria conservativa), para 2 períodos com diferentes razões NO/NO_x .

As discrepâncias encontradas entre as duas metodologias não são de todo inesperadas, porque são vários os autores que em estudos de modelação, envolvendo as reacções do ciclo de Leighton, têm mostrado a importância das razões NO/NO_x na determinação dos fluxos de superfície das espécies químicas envolvidas (Fitzjarrald e Lenschow, 1983; Vilà-Guerau de Arellano e Duynkerke, 1992). O procedimento FC não denota qualquer sensibilidade às razões NO/NO_x nem ao sinal do gradiente de concentração de NO₂, dado que esta metodologia assume que a divergência do fluxo se aproxima de zero no nível z_2 .

Para complementar a análise anterior, na figura 6.56 ilustra-se a variação vertical dos fluxos e das concentrações de NO, NO₂ e O₃, entre as alturas $\delta = z_0 + d$ e z_2 , estimadas pelo método MFC99. A nossa atenção centrou-se no mês de Agosto, uma vez que estávamos interessados em tentar averiguar se a emissão de NO₂ seria o resultado da inversão do fluxo entre a altura de medição e a superfície. Uma das características mais evidentes é de facto a panóplia de perfis verticais de fluxos de NO e NO₂ obtidos. O gráfico D mostra uma situação em que o NO₂ se deposita e emite simultaneamente, com a deposição a ocorrer nos níveis mais baixos e a emissão nas camadas superiores. Nestas condições, os fluxos de emissão de NO₂ resultam do efeito das reacções químicas que ocorrem acima da canópia. Todavia, ainda que esta situação pudesse explicar simultaneamente os fluxos de emissão obtidos na presente investigação e os fluxos de deposição predominantemente observados em estudos que se basearam em métodos da caixa, o facto é que este tipo de variação apenas aconteceu ocasionalmente. A tendência mais frequente está ilustrada nos gráficos A e B, a qual indicia a existência de uma fonte de NO₂, abaixo do nível $\delta = z_0 + d$, capaz de competir com os fluxos de deposição de NO₂ das camadas superiores. Nestas condições, a metodologia MFC99 prevê um aumento em altura dos fluxos de emissão de NO, mostrando, por vezes, uma inversão dos fluxos em altura desta espécie química. Este tipo de variação vertical torna difícil a compreensão do fenómeno de transferência de NO, conferindo-lhe mesmo uma natureza que se afasta do comportamento que é tido como mais frequente. Vemos assim que, apesar das diferenças entre ambas as metodologias, o facto é nem uma nem outra demonstram a possibilidade de o NO₂ resultar da oxidação do NO pelo O₃ acima da canópia e, por conseguinte, tal como a teoria clássica, estas também sugerem que NO₂ emerge do interior da canópia. De facto, se esporadicamente a emissão detectada pela teoria clássica do gradiente se converte num fluxo de deposição, o facto é que na maioria dos casos a divergência encontrada não alterou substancialmente os padrões temporais e espaciais estimados pela teoria K clássica.

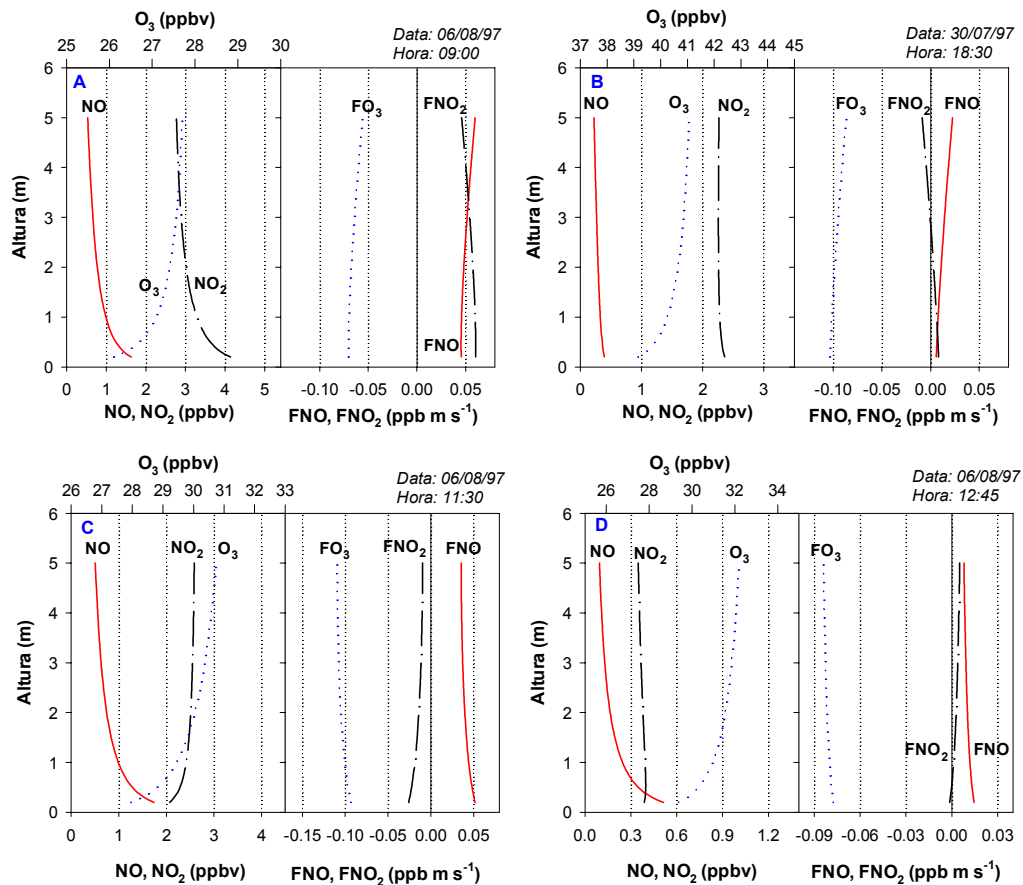


Figura 6.56. Variação vertical da concentração e do fluxo de NO, NO₂ e O₃ obtida pela aplicação da teoria K, com inclusão do termo de reações químicas (MFC99).

Uma outra alternativa às metodologias anteriores consistiu na aplicação de um procedimento similar ao descrito em Padro *et al.* (1998). Neste exercício, ao invés de usarmos apenas dados experimentais para inferir os fluxos de NO, NO₂ e O₃, estes são simulados a partir das concentrações atmosféricas das três espécies, registadas no nível z_2 , e dos fluxos destas mesmas espécies obtidos para a altura $\delta = z_0 + d$, com um modelo *Big-Leaf* adequado, considerando que a divergência do fluxo é nula na camada quasi-laminar. Esta metodologia encontra-se também descrita e explicada com maior detalhe no anexo B. Com esta metodologia modelámos a variação vertical dos fluxos para vários cenários de condições de superfície. Em concreto, estudámos a influência dos fluxos de emissão de NO provenientes do solo, bem como das resistências de superfície das três espécies químicas. Os resultados obtidos não são apresentados, mas mostraram que a emissão de NO pode mudar significativamente os fluxos de NO₂. No entanto, mesmo experimentando uma larga gama de emissões de NO do solo, o modelo não proporcionou uma clara e plausível explicação para os perfis de concentração de NO₂, tendo sido necessário introduzir um fluxo de emissão de NO₂ ao nível da canóia para descrever as emissões observadas deste poluente.

Apesar da incursão profunda que se fez neste domínio de conhecimento, não foi possível determinar com rigor os desvios subjacentes aos fluxos obtidos pela teoria clássica, dado que as diferenças obtidas entre as duas metodologias que contemplam o efeito das reacções químicas sugerem que nenhuma delas é adequada para o cálculo correcto dos fluxos de espécies reactivas, podendo mesmo, em alguns casos, introduzir desvios mais elevados nos valores reais, do que a própria teoria clássica. O método FC conduziu a divergências de fluxos relativamente pequenas e aceitáveis, mas devemos sublinhar que em média, os nossos dados experimentais não reúnem as condições subjacentes à sua aplicação. Por isso, os resultados obtidos não representam certamente os fluxos reais destas espécies azotadas. O método MFC99 conduziu a divergências de fluxos consideráveis para o NO e o NO₂, em resultado das baixas razões NO/NO_x e dos gradientes negativos de NO₂ medidos nos diferentes locais de estudo. Nestas circunstâncias, concluímos que o esquema de reacção deve integrar um conjunto adicional de reacções, incluindo estas e outras espécies reactivas para uma correcta avaliação dos fluxos de superfície de NO e NO₂. Principalmente, na região sul da Europa, os fotooxidantes responsáveis pela oxidação do NO em NO₂, além do ozono, parecem exercer uma importante influência na divergência do fluxo das espécies azotadas.

Em suma, vemos que a estratégia experimental adoptada não permite avaliar de forma inequívoca os fluxos de NO e NO₂ na interface atmosfera/biosfera, mas cremos que o comportamento do fenómeno descrito pelos fluxos, calculados pela teoria K conservativa, dá uma imagem muito próxima do fenómeno real. Não obstante, para que as incertezas que se levantaram se dissipem, é necessário desenvolver novas estratégias experimentais para estudar o fenómeno de transferência vertical destas espécies químicas reactivas. Por exemplo, medições paralelas de gradiente de concentração e de fluxos de correlação turbulenta das espécies mais relevantes da química do NO_x podem conduzir a uma melhor compreensão desta questão nova, incerta e controversa.

7 Conclusões

A presente investigação inseriu-se no âmbito do programa ambiental da União Europeia, tendo emergido da necessidade imperativa de responder a questões relacionadas com os processos de deposição seca de alguns poluentes gasosos com repercussões nefastas ao nível do equilíbrio dos ecossistemas naturais e da saúde do Homem. Em concreto, iniciámos o trabalho que se apresenta nesta dissertação com o propósito de incrementar e melhorar a informação sobre a transferência de ozono, dióxido de enxofre e de óxidos de azoto (NO_x), na interface atmosfera/biosfera, em regiões do Sul da Europa, onde a elevada falta de dados experimentais de fluxos de deposição seca, dificilmente permitiria a validação dos esquemas de generalização propostos por alguns grupos europeus envolvidos no programa BIATEX (Duyzer, 1992; Sutton et al., 1992; Lövblad et al., 1993). De um modo bastante geral, esses esquemas derivados de informação experimental, recolhida em regiões do Norte da Europa, estabeleciam que o ozono e o NO_2 eram dois poluentes cuja deposição seca ocorria sob controlo estomático e que a deposição do dióxido de enxofre era fortemente influenciada pela presença de camadas aquosas.

No sentido de responder a estas questões da forma mais correcta possível, procurámos levar a cabo um longo trabalho de recolha de dados experimentais, de qualidade suficientemente elevada, que nos possibilitasse a avaliação do comportamento de curto e longo termo do fenómeno de deposição seca dos poluentes gasosos supracitados, para uma larga gama de condições ambientais prevalentes em Portugal. Este processo de recolha de informação envolveu um número elevado de actividades, tais como a escolha dos locais de estudo, o desenvolvimento e implementação do sistema de medição, o manuseamento, a análise e a validação dos dados recolhidos, bem como ainda o tratamento e a interpretação dos resultados, que no seu todo constituíram uma tarefa bastante árdua, senão mesmo hercúlea. De facto, ainda que o actual conhecimento da tecnologia disponibilize meios sofisticados para lidar com as várias tarefas envolvidas, deparámo-nos constantemente com problemas em cada um daqueles passos, nem sempre fáceis de ultrapassar.

Apesar de todas estas dificuldades inerentes ao estudo dos processos de deposição seca de poluentes gasosos, a presente investigação proporcionou a aquisição de um amplo conjunto de dados experimentais de fluxos verticais, na interface atmosfera/superfície, de ozono e de dióxido de enxofre, tendo também contribuído para uma recolha significativa de informação respeitante à

transferência de óxidos de azoto. Todavia, apenas uma fracção do vasto número de dados inicialmente recolhidos foi usada para extrair informação sobre os processos de transferência vertical daqueles poluentes. Na verdade, em estudos desta natureza é absolutamente necessário adoptar um esquema de selecção de dados capaz de eliminar ou reduzir as incertezas que, porventura, possam estar associadas aos dados recolhidos em circunstâncias ambientais (condições físicas e meteorológicas da área de estudo) ou técnicas (falhas instrumentais, manuseamento e processamento da informação recolhida, etc.), pouco ou nada favoráveis à medição e à interpretação dos fluxos verticais. Na presente investigação, a filtração de dados foi assegurada com a aplicação de um conjunto de critérios básicos de rejeição de dados, tendo este conduzido a reduções da ordem dos 30%, 70%, 75% e 60% para o O₃, SO₂, NO e NO₂, respectivamente. Estas elevadas reduções podem à partida indiciar uma perda de representatividade das medições, mas na verdade os períodos seleccionados apresentam uma qualidade mais elevada e continuam a abranger um espectro alargado das condições ambientais prevaletentes na região sul da Europa. A implementação destes procedimentos de selecção de dados é, sem dúvida, um dos pontos mais críticos em estudos de avaliação dos fenómenos de transferência seca na interface atmosfera/superfície e cremos que neste âmbito tudo fizemos para garantir a qualidade dos dados experimentais e dos resultados finais em comparação com a maior parte dos estudos publicados. Os vários testes efectuados de avaliação da qualidade dos dados experimentais, desde a realização de uma campanha experimental de intercomparação, ao emprego de procedimentos matemáticos de análise das medições, permitiram-nos concluir que o sistema de monitoração funcionou razoavelmente bem para as medições de correlação turbulenta e de perfis verticais de concentração, pese embora o facto de o esquema usado na técnica do gradiente de concentração, com medição a dois níveis, poder conduzir a incertezas mais elevadas e difíceis de quantificar. Isto não significa que o incremento do número de níveis de medição elimine as incertezas associadas à medição do gradiente, mas possibilita certamente uma interpretação melhor e mais segura do perfil vertical de concentração.

No que concerne à informação extraída sobre os processos de transferência seca dos diferentes poluentes estudados estamos, portanto, em condições de afirmar que os dados seleccionados foram suficientemente representativos para avaliar as quantidades, as tendências e os principais mecanismos controladores do fenómeno de transferência vertical de cada um dos poluentes em questão.

De entre todos os poluentes estudados, o ozono é aquele cuja deposição seca parece ser a mais fácil de descrever em função das condições ambientais. A variação temporal e espacial encontrada para os parâmetros de deposição do ozono revelam que o tipo e as condições da superfície são determinantes na remoção deste poluente. De um modo geral, ficou demonstrado que

a deposição seca de ozono se correlaciona com a actividade fisiológica das plantas, quer ao longo do dia, quer ao longo do ciclo de crescimento anual. Verificámos ainda que, além da difusão de ozono através da abertura dos estomas, existem mecanismos adicionais de remoção, resultantes da interacção química das moléculas de ozono com a cutícula, material seco, solo, etc. A remoção de ozono por esta via não-estomática foi bastante menos eficiente, mas em ecossistemas como os do Alentejo, onde a vegetação rasteira dificilmente atinge um estado de viço elevado, a sua contribuição não deve ser desprezada.

Relativamente ao dióxido de enxofre, verificámos que a sua transferência para a superfície é bastante mais complicada de avaliar do que a transferência de ozono, devido à diferente natureza dos mecanismos de superfície que lhe estão subjacentes. Os principais resultados mostraram que a deposição seca de SO_2 é uma função complexa que envolve factores meteorológicos e de superfície, sendo os meteorológicos particularmente relevantes na determinação da forma do perfil diário, enquanto a enorme variedade dos factores de superfície intervém nas variações do fenómeno ao longo do dia, do ano e de local para local. A aplicação da analogia de resistências levou-nos a concluir que a remoção de SO_2 ocorre em larga extensão pela interacção físico-química deste poluente com as partes externas das plantas ou com outros elementos da superfície, tais como material seco e o próprio solo que suporta a vegetação. Estes mecanismos não-estomáticos parecem mais eficientes quando a superfície se encontra molhada. Porém na presença de camadas aquosas, a deposição deste poluente não é necessariamente elevada, na medida em que depende da composição química da superfície aquosa. Em situações em que a superfície se apresenta isenta de humidade, os valores de R_c são ligeiramente superiores, mas não suficientemente elevados para causar uma inibição/redução do transporte vertical deste poluente. Demonstrou-se também que a absorção pelos estomas apresentou uma baixa contribuição na remoção total deste poluente, principalmente quando esta via coexistiu com factores ambientais favoráveis à formação de camadas aquosas, susceptíveis de promover uma rápida e prolongada absorção/oxidação das moléculas de SO_2 . A remoção de SO_2 pela superfície ocorreu portanto de forma mais efectiva do que a do ozono. Em resultado do clima mais seco, as taxas de deposição de SO_2 em regiões do Sul da Europa são mais moderadas do que as observadas em países de latitude superior.

No que concerne à transferência das espécies azotadas estudadas nesta investigação, os resultados demonstraram que estas espécies químicas tanto podem ser depositadas na superfície como serem emitidas por esta para a atmosfera. A observação de fluxos bidireccionais de NO e de NO_2 sugerem que a transferência destas espécies químicas na interface atmosfera/superfície é regulada pela existência de um ponto de compensação, ou seja, pelo equilíbrio entre o(s) mecanismo(s) de remoção e o(s) mecanismo(s) de produção destes poluentes gasosos, ao nível da superfície. Porém, ainda que neste aspecto os processos de transferência destas espécies azotadas

denotem alguma semelhança, a transferência de dióxido de azoto é controlada por factores distintos e bem mais complexos de interpretar do que os subjacentes ao fenómeno de transferência das moléculas de óxido nítrico. Em termos globais, podemos afirmar com alguma segurança que, nas condições estudadas, o óxido nítrico é uma espécie gasosa predominantemente emitida pela superfície, com taxas de emissão fortemente dependentes das condições ambientais e dos factores edáficos que intervêm directa ou indirectamente nos processos de nitrificação e desnitrificação efectuados pelos microorganismos do solo. Ao invés, a transferência de dióxido de azoto exibiu uma variação sazonal, caracterizada por dois padrões diários completamente distintos: um que demonstra a propensão da superfície para remover este poluente, ao longo de todo o dia; e o outro que mostra a capacidade da mesma em poder emitir esta espécie química em quantidades substanciais, principalmente durante o período diurno. Não havendo evidência experimental que permita justificar as emissões encontradas, com base na produção biológica e/ou não-biológica pelo sistema solo/vegetação, a emissão de NO_2 foi explicada com base num mecanismo que envolve a sua formação no interior da canópia, a partir da oxidação do NO pelas moléculas de ozono e/ou dos seus produtos de ozonólise.

Ainda em relação ao NO_x , apesar de termos obtido um conjunto de evidências experimentais interessantes e consentâneas com as observações experimentais publicadas por outros investigadores, as questões que se levantam quanto à medição correcta do gradiente de concentração e quanto à correcção das metodologias de cálculo dos fluxos destas espécies reactivas colocam entraves na extracção de conclusões inequívocas sobre os mecanismos envolvidos nos processos de remoção destes poluentes gasosos. Em boa verdade, se a teoria clássica do gradiente de concentração pode não ser adequada para o cálculo dos fluxos de superfície de espécies que reagem com escalas de tempo similares às associadas ao transporte turbulento na atmosfera, o emprego de metodologias de cálculo que incluem o efeito das reacções químicas no gradiente vertical de concentração destas espécies pode também conduzir a interpretações erróneas. No presente estudo, a avaliação do efeito das reacções químicas restrita ao esquema definido pela tríade O_3 , NO e NO_2 , revelou ser uma aproximação grosseira do problema, com repercussões graves ao nível dos resultados finais. O esquema reactivo a incluir nas metodologias de cálculo ou de simulação deve integrar um conjunto adicional de reacções. Principalmente na região Sul da Europa os fotooxidantes, além do ozono, responsáveis pela oxidação do NO em NO_2 , parecem exercer uma importante influência na divergência do fluxo das espécies azotadas.

A avaliação correcta das medições do gradiente de concentração deverá passar pelo desenvolvimento de novas estratégias experimentais, que combinem as medições de gradiente de concentração com a medição directa do perfil vertical dos fluxos destas espécies químicas e de outras com relevância na química do NO_x . Só assim, será possível obter uma melhor clarificação

desta questão que tantas dúvidas tem suscitado. Todavia, devemos ter ainda presente que a medição da correlação turbulenta a várias alturas não corresponde necessariamente a uma medida directa da divergência do fluxo, na medida em que os erros experimentais e as diferentes funções *footprint* respeitantes a cada uma das medições podem conduzir *per si* a diferenças da mesma ordem de grandeza ou superior aos valores esperados para o termo de divergência.

Do exposto, concluímos que o fenómeno de deposição seca no Sul da Europa é influenciado de sobremaneira pelas características da superfície e, como tal, a previsão dos padrões temporais e espaciais do fenómeno requer o conhecimento preciso da evolução temporal dessas características. De um modo geral, vemos que os fenómenos de deposição seca de ozono, dióxido de enxofre e de dióxido de azoto são regulados, em larga extensão, pelos mesmos mecanismos reportados na literatura (Wesely, 1989; Erisman et al., 1994a; Duyzer, 1995, entre outros). De facto, salvo uma ou outra excepção, não vislumbramos diferenças significativas que indiciem a participação de mecanismos que não tenham sido já identificados ou conjecturados por outros investigadores. Porém, ainda que os padrões encontrados tenham sido explicados com base no conhecimento adquirido com estudos realizados em regiões de latitude superior, o certo é que a região do Sul da Europa difere, quer em termos climáticos, quer em termos de uso do solo, conferindo, portanto, características peculiares ao fenómeno de transferência de massa na interface atmosfera/superfície. Mesmo em Portugal foi notório o contraste observado entre o comportamento do fenómeno num local com características atlânticas e num local com características tipicamente mediterrânicas.

Consequentemente, a descrição matemática destes processos é uma tarefa complexa, sendo ainda difícil inferir acerca da aplicabilidade dos modelos de deposição seca existentes nas condições do Sul da Europa, principalmente para o SO₂ e o NO_x. A deposição seca de espécies predominantemente removidas pelos estomas, como o ozono, pode ser estimada com um rigor razoável usando os modelos existentes, porém os parâmetros do modelo devem ser reformulados de modo a descrever adequadamente o crescimento e o estado fisiológico da vegetação. Modelos de deposição seca, cujos parâmetros são definidos em função da estação e do uso do solo (Wesely 1989), devem ser cuidadosamente aplicados, uma vez que o crescimento de espécies vegetais de ciclo anual é fortemente dependente de outros factores como fertilidade do solo, humidade do solo, espécies vegetais, etc. Nas regiões tipicamente mediterrânicas, onde a remoção de ozono ocorre em grande parte por acção de mecanismos não-estomáticos, a modelação da deposição seca deste poluente é certamente mais difícil, principalmente no que concerne à descrição das variações de curto termo.

Para o SO₂, ainda que os factores identificados coincidam com os assinalados em estudos realizados em países de latitude superior, a descrição matemática desenvolvida por Erisman

(Erisman et al., 1994a) não parece muito adequada para a descrição das variações de curto termo do fenómeno. Para escalas temporais de menor resolução, os valores modelados de V_d aproximaram-se bastante dos valores experimentais. As discrepâncias entre os valores modelados e experimentais de V_d resultam essencialmente da dificuldade em parametrizar os mecanismos não-estomáticos, os quais têm uma contribuição importante na remoção de SO_2 e dependem de um conjunto de variáveis difíceis de identificar e monitorar. A importante dependência dos mecanismos de deposição de SO_2 de uma variedade enorme de factores físico-químicos requer a realização de experiências em que as variáveis potencialmente envolvidas sejam devidamente controladas.

No que concerne ao NO_x , sobretudo ao NO_2 , apesar de todas as incertezas que rodeiam o fenómeno de transferência deste poluente, parece crível que a modelação da deposição seca destas espécies azotadas deve contemplar uma avaliação integrada dos processos de remoção/produção de NO e de NO_2 ao nível da superfície e das transformações químicas rápidas que estas espécies químicas sofrem na atmosfera. Este é um ponto que representa um desafio interessante para os experimentalistas e modeladores que estão preocupados em desenvolver modelos com uma descrição adequada do processo de deposição seca destas espécies reactivas.

Estamos certos de que este trabalho de longo termo, que constitui a base de dados mais importante obtida para a Península Ibérica e, certamente, uma das mais relevantes da região Sul da Europa, permitirá uma melhor avaliação dos algoritmos de deposição seca existentes, conduzindo a uma melhor quantificação dos fluxos de oxidantes, ácidos e nutrientes nos ecossistemas do Sul da Europa. Esta informação, juntamente com os mapas de cargas críticas, permitirá determinar as áreas mais sensíveis relativamente aos efeitos induzidos pelos poluentes estudados. As estratégias de redução de emissões de compostos de enxofre, azoto e compostos orgânicos voláteis poderá ser, também, optimizada.

Mas, ainda que esta investigação represente um passo em frente ao nível do conhecimento dos processos de deposição seca de poluentes gasosos, ficam ainda muitas questões em aberto, cujas respostas passam pela continuação da realização de trabalhos neste domínio. Se possível, estes novos trabalhos devem envolver uma componente multidisciplinar, independentemente de sabermos que *a priori* podem surgir outros problemas de difícil resolução. A verdade é que o tipo de questão com que nos debatemos actualmente requer informação recolhida em paralelo por cientistas de diferentes disciplinas. Um único investigador continuará a fazer boa ciência, mas muitas das questões levantadas ao longo desta dissertação requerem de longe mais informação do que aquela que pode ser recolhida, gerida, analisada e interpretada por uma única pessoa ou por um grupo de pessoas com formação na mesma área científica.

Pequeno Excurso

Em 1993, recebi com muito agrado o convite que me foi dirigido para iniciar uma actividade de investigação no domínio da poluição atmosférica. Apesar de nessa época estar mais sensibilizado para outras áreas do âmbito das ciências do ambiente era, certamente, difícil resistir a tão pertinente e interessante desafio. Por um lado, porque a poluição atmosférica é uma disciplina que tem vindo progressivamente a ocupar um lugar de destaque no seio da comunidade científica, estâncias políticas e sociedade em geral e, por outro, porque era muito gratificante e honroso desenvolver um estudo sobre deposição de poluentes gasosos, integrado numa equipa de investigação de mérito reconhecido, em Portugal e no estrangeiro.

Esta motivação inicial foi bastante importante para ultrapassar as dificuldades e as múltiplas vicissitudes com as quais me fui deparando ao longo da execução deste trabalho de investigação. Não obstante, apesar de todos os reveses que surgiram e de nem sempre ter sido fácil corresponder a todas as exigências subjacentes a uma investigação desta natureza, considero que desenvolvemos um trabalho cientificamente válido e de grande utilidade para a prossecução das medidas que visam a melhoria da qualidade do ar e a protecção dos ecossistemas em geral. Importa agora que os modeladores tenham, num futuro próximo, em consideração estes valores experimentais, ao invés de usarem parâmetros que na maior parte dos casos não se adequam à realidade geográfica desta região.

Apesar da conclusão desta dissertação me ter causado uma especial satisfação, esta elevar-se-á a níveis bastante superiores se o trabalho realizado servir como ferramenta de apoio ao desenvolvimento de novos estudos experimentais ou de modelação atmosférica. Convém pois não esquecer que, apesar dos efeitos da poluição sobre os seres vivos e mais especificamente sobre as plantas terem vindo a ser estudados entusiasticamente por todo o mundo, e muito embora se tenham tornado conhecidas e explicadas muitas relações causais, é ainda necessário elucidar e compreender muitos factores e mecanismos que facilitem a compreensão destes fenómenos tão complexos. Também não é menos verdade que, embora a qualidade do ar esteja a melhorar em alguns aspectos, noutros continua a deteriorar-se. Os efeitos da poluição do ar sobre a saúde humana e o ambiente são problemas graves em todo o globo terrestre e exigem um esforço continuado de todos, sem excepção, de modo a cumprir e a fazer cumprir as normas e as convenções que estabelecem os limites para as emissões de substâncias poluentes ou precursoras de poluentes.

... nisi utile est quod facimus, stulta est gloria.

... se o que fazemos não é útil, é vã a glória.

Fedro

Τέλος

Referências Bibliográficas

- Abeles F.B., Craker L.E. Forrence L. E. e Leather G.R., 1971. Fate of air pollutants: removal of ethylene, sulfur dioxide, and nitrogen dioxide by soil. *Science* 173, 914-916.
- Académie des Sciences, 1993. *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*. Academie des Sciences, rapport n° 30, Paris.
- Adema E. H., Heers P. e Hulskotte J., 1986. On the dry deposition of NH₃, SO₂ e NO₂ on wet surfaces in a small scale wind tunnel. Em: *Proceedings 7th World Clean Air Congress 2* (Ed. H. F. Hartmann), pp. 1-8. The Clean Air Society of Australia and New Zealand.
- Adema E. H., Heers P., 1995. Dry deposition of sulphur dioxide and ammonia on wet surfaces and the surface oxidation kinetics of bisulphite. *Atmospheric Environment* 29, 1091-1103.
- Affre C., 1996. *Méthodologie de la mesure (aéroportée et au sol) des flux turbulents. Application à l'ozone aux échelles locale et régionale*, PhD. Thesis, University of Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Affre C., Carrara A., Fontan J., Druilhet A. e Lopez A., 1996. On turbulent flux of trace constituent measurements in the surface layer. Part I: tests on vertical velocity stationary. *Physics and chemistry of the Earth* 21, 357-360.
- Affre C., Carrara A., Lefebvre F., Druilhet A., Fontan J. e Lopez A., 1999. Aircraft measurement of ozone turbulent flux in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 33, 1561-1574.
- Aldaz L., 1969. Flux measurements of atmospheric ozone over and water. *Journal of Geophysical Research* 74, 6934-6946.
- Anderson E. C., e Levine J. S., 1986. Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers, and nitrate respirers. *Applied and Environmental Microbiology* 51, 938-945.
- Aneja V. P., 1990. Natural sulfur emissions into atmosphere. *Journal Air Waste Management Association* 40 (4), 469-476.
- Aneja V. P., Claiborn C. S., Li Z. e Murthy A., 1994. Trends, seasonal variations, and analysis of high-elevation surface nitric acid, ozone, and hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment* 28, 10, 1781-1790.
- Aneja V. P., Holbrook B.D. e Robarge W. P., 1997. Nitrogen oxide flux from an agricultural soil during winter fallow in the upper coastal plain of North Carolina, USA. *Journal Air Waste Management Association* 47, 800-805.
- Aphalo P. J. e Jarvis P. G., 1991. Do stomata respond to relative humidity. *Plant, Cell and Environment* 14, 127-132.
- Ascher U., Christiansen, J. e Russell R. D., 1981. Collocation software for boundary-value odes. *ACM Transactions on Math Software* 7, 209-222.
- Ashmore M., Bell N. e Rutter J., 1985. Forest damage in West Germany and the role of ozone. *Ambio* 14, 81-87.
- Atkinson R., e Carter W.P.L., 1984. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Reviews* 84, 437-470.
- Avissar R., Avissar P., Mahrer Y. e Bravdo B.A., 1985. A model to simulate response of plant stomata to environmental conditions. *Agricultural and Forest Meteorology* 34, 21-29.
- Badr O. e Probert D., 1993. Oxides of nitrogen in the earth's atmosphere: trends, sources, sinks and environmental impacts. *Applied Energy* 46, 1-67.

- Bahe F. C., Schurath U. e Becker K. H., 1980. The frequency of NO₂ photolysis at ground level recorded by a continuous actinometer. *Atmospheric Environment* 14, 711-718.
- Baird C., 1999. *Environmental Chemistry*, W. H. Freeman & Company, New York, USA.
- Bakwin P. S., Wofsy S. C. e Fan S. M., 1992. Measurements of NO_x e NO_y concentrations and fluxes over Arctic tundra. *Journal of Geophysical Research* 97, 16 547- 16 557.
- Baldocchi D. D., 1988. A multi-layer model for estimating sulfur dioxide deposition to deciduous Oak Forest canopy. *Atmospheric Environment* 22, 5, 869 - 101.
- Baldocchi D. D., Hicks B. B. e Camara, P., 1987. A canopy resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces, *Atmospheric Environment* 21 (1), 91-101.
- Baldocchi D. D., Hicks B. B. e Meyers T. P., 1988. Measuring biosphere-atmosphere exchanges of biologically related gases with micrometeorological methods. *Ecology* 69 (5), 1331-1340.
- Baldocchi D. D., Verma S. B. e Rosenberg N. J., 1981. Mass and energy exchanges of a soybean under various environmental regimes. *Agronomy Journal* 73, 706-710.
- Bates D. V., 1989. Ozone myth and reality. *Environmental Research* 50, 230-237.
- Bates T. S., Lamb B. K., Guenther A., Dignon J. e Stoiber R. E., 1992. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 325-337.
- Baumgärtel H., Grünbein W. e Hensel F., 1999. *Global Aspects of Atmospheric Chemistry. Topics in Physical Chemistry*. Vol. 6, Springer, New York.
- Baumgärtner M. e Conrad R. , 1992. Effect of soil variables and season on the production and consumption of nitric oxide in oxic soils. *Biology and Fertility of Soils* 14, 166-174.
- Benkovitz C. M., Berkowitz C. M., Easter R. C., Nemesure S., Wagner R. e Schwartz S. E., 1994. Sulfate over the North Atlantic and adjacent continental regions: evaluation for October and November 1986 using a three-dimensional model driven by observation-derived meteorology. *Journal of Geophysical Research* 99, 20 725- 20 756.
- Benkovitz C. M., Scholtz M. T., Pacyna J., Tarrason L., Dignon J., Voldner E. C., Spiro P. A., Logan J. A. e Graedel T. E., 1996. Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulphur and nitrogen. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 101 (D22), 29 239-29 253.
- Bennet J. H., Hill A. C. e Gates D. M., 1973. A model for gaseous pollutant sorption by leaves. *Journal of Air Pollution Control Association* 23, 957-962.
- Berkowicz, R., Prahm, L. P., 1982. Evaluation of the profile method for estimation of surface fluxes of momentum and heat. *Atmospheric Environment* 16 (12), 2809-2819.
- Blackmer A. M. e Bremner J. M., 1976. Potential of soil as a sink for atmospheric nitrous oxide. *Geophysical Research Letters* 3, 739-742.
- Blet-Charaudeau C., Muller J. e Laudelout H., 1990. Kinetics of carbon dioxide evolution in relation to microbial biomass and Temperature. *Soil Science Society American Journal* 54, 1324-1328.
- BLWTL, 1999. *Extratropical wind climates*. The Boundary Layer Wind Tunnel Laboratory, The university of Western Ontario, Canada. Web site: <http://www.blwtl.uwo.ca/climate/>.
- Bohn H. L., 1972. Soil absorption of air pollutants. *Journal of Environmental Quality* 1, 372-375.
- Bouwman A. F., 1990. Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. Em: *Soils and Greenhouse Effect* (Ed. A. F. Bouwman), pp. 61-127. John Wiley & Sons, Chichester.
- Boxel J. H. van, 1986. *Heat balance investigations in tidal areas*. PhD. Thesis, Free University Amsterdam.
- Bremner J. M. e Blackmer A. M., 1981. Terrestrial nitrification as a source of atmospheric nitrous oxide. Em: *Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitrous Oxide* (Ed. C.C. Delwiche), pp. 151-170. John Wiley & Sons, New York.
- Brimblecombe P., 1978. Dew as a sink for sulphur dioxide. *Tellus* 30, 151-157.

- Brook J. R., Di-Giovanni F., Cakmak S. e Meyers T. P., 1997. Estimation of Dry deposition velocity using inferential models and site-specific meteorology-Uncertainty due to siting of meteorological towers, *Atmospheric Environment* 33 (23), 3911-3919.
- Brutsaert W., 1982. *Evaporation into the atmosphere: theory, history and applications*, D. Reidel Publishing company, Dordrecht, Holland.
- Bull K. R., 1991. The critical loads/levels approach to gaseous pollutants emission control. *Environmental Pollution* 69, 105-108.
- Businger J. A. e Delany A. C., 1990. Chemical sensor resolution required for measuring surface fluxes by three common micrometeorological techniques. *Journal of Atmospheric Chemistry* 10, 399-410.
- Businger J. A. e Onkley S. P., 1990. Flux measurement with conditional sampling. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 7, 349-352.
- Businger J. A., 1986. Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 25, 1100 -1124.
- Businger J. A., Wyngaard J. C., Izumi Y. e Bradley E. F., 1971. Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. *Journal of the Atmospheric Sciences* 28, 181-189.
- Byrnes B. H., Christianson C. B., Holt L. S. e Austin E. R., 1990. Nitrous oxide emissions from nitrification of nitrogen fertilisers. Em: *Soils and Greenhouse Effect* (Ed. A. F. Bouwman), pp. 489-495, Wiley, Chichester.
- CAMPBELL, 1993. *MP300 Temperature and Relative Humidity Probe*. User Guide. U.K., Shepshed (LE), Campbell Scientific Ltd.
- CCE, 2000. *Proposta Alterada de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa ao ozono no ar ambiente*. Comissão das Comunidades Europeias, Bruxelas.
- Cerqueira M. A., 1999. *Origem e distribuição do enxofre na atmosfera costeira de Portugal continental*. Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Aveiro, Portugal.
- Chamberlain A. C., 1980. Dry deposition of sulfur dioxide. Em: *Atmospheric Sulfur Deposition: Environmental Impact and Health Effects*, (Eds. D. S. Shriner, C. R. Richmond e S. E. Lindberg), pp. 185-198. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, USA.
- Chamberlain A. C., 1986. Deposition of gases and particles on vegetation and soils. Em: *Air Pollutants and their Effects on Terrestrial Ecosystem* (Eds. A. H. Legge e S. V. Krupa), pp. 189-209. Advances in Environmental Science and Technology 18, John Wiley & Sons, USA.
- Chameides W. L., 1987. Acid dew and the role of chemistry in the dry deposition of reactive gases to wetted surface. *Journal of Geophysical Research* 92, 11895 – 11908.
- Chang J. S., Brost R. A., Isaksen I. S. A., Madronich S., Middleton P., Stockwell W. R. e Walcek C.J., 1987. A three-dimensional Eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation. *Journal of Geophysical Research* 92, 14 681-14 700.
- Charlson R. J., Anderson T. L. e McDuff R. E., 1994. The sulphur cycle. Em: *Global Biogeochemical Cycles* (Eds. S. S. Butcher, R. J. Charlson, G. H. Orians e G. H. Wolfe G. H.), pp. 285-300, (2ª ed.), Academic Press.
- Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O., e Warren S. G., 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655-661.
- Chevone B. I. e Linzon S. N., 1988. Tree decline in North America. *Environmental Pollution* 50, 87-99.
- Chin M. e Jacob D. J., 1996. Antropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: a global model analysis. *Journal of Geophysical Research* 101 (D13), 18 691 – 18 699.
- Cieslik S. e Labatut A., 1997. Ozone and heat fluxes over a mediterranean pseudosteppe, *Atmospheric Environment* 31 (SI), 177-184.

- Cinderby S., Cambridge H. M., Herrera R. Hicks W. K., Kuylenstiema J. C. I., Murray F. e Olbrich K., 1998. *Global assessment of terrestrial ecosystem sensitivity to acidic deposition*. Stockholm Environment Institute, 20p. ISBN: 91 88714586. Web site: <http://www.york.ac.uk/Inst/SEI/>.
- Clarke J. F., Edgerton E. S. e Martin B. E., 1997. Dry deposition calculations for the clean air status and trends network. *Atmospheric Environment* 31, 3667- 3678.
- Cleemput O. van, e Baert, 1976. Theoretical considerations on nitrite self-decomposition reactions in soils. *Soil Science Society of America Journal* 40, 322-324.
- Coe H., 1993. *The exchange of nitrogen dioxide and ozone between vegetation and the atmosphere*. PhD Thesis, University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester, UK.
- Coe H., Gallagher M. W. e Chourlaton T. W., 1993. NO_x and O₃ exchange above forest canopy in southern Scotland. Em: *Air Pollution Research Report 47 (Eds. J. Slanina, G. Angeletti e S. Beilke)*, pp. 189-200, Aveiro, Portugal.
- Coe H., Gallagher T. W. and Choularton T. W., Dore C., 1995. Canopy scale measurements of stomatal and cuticular O₃ uptake by Sitka Spruce. *Atmospheric Environment*, 29, 12, 1413 -1423.
- Colbeck I. e Harrison R. M., 1985. Dry deposition of ozone: some measurements of deposition velocity and of vertical profiles to 100 metres. *Atmospheric Environment* 19 (11), 1807-1818.
- Colbeck I. e Mackenzie A. R., 1994. *Air pollution by photochemical oxidants*. Air Quality Monographs, Vol. 1, Elsevier Science B. V., Amsterdam, Holland.
- Coutinho M., 1995. *As circulações atmosféricas de mesoscala na costa portuguesa: aplicação da teoria transiliente da turbulência*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento. Aveiro, Portugal.
- Davidson E. A. e Schimel J.P., 1995. Microbial processes of production and consumption of nitric oxide, nitrous oxide and methane. Em: *Biogenic Trace gases: measuring emissions from soil and water*, (Eds. P.A. Matson e R.C. Harriss), pp.327-357. Methods in Ecology, Blackwell Science Ltd.
- Davidson E. A., 1992. Sources of nitric oxide and nitrous oxide following wetting of dry soil. *Soil Science Society of American Journal* 56, 95-102.
- Davidson E. A., Matson P. A. e Vitousek P. M., 1993. Processes regulating soil emissions of NO and N₂O in a seasonably dry forest. *Ecology* 74, 130-139.
- Davies T. D. e Mitchell J. R., 1983. Dry deposition of sulphur dioxide onto grass in rural eastern England with some comparisons with other forms of sulfur deposition. Em: *Precipitation Scavenging, Dry deposition and Resuspension (Eds. H. R. Pruppacher, R. G. Semonin e W. G. N. Slinn)*, pp. 795-806. Elsevier, New York.
- DeKok L. J., 1990, Sulphur metabolism in plants exposed to atmospheric sulphur. Em: *Sulphur Nutrition and Sulphur Assimilation in Higher Plants (Eds. H. Rennenberg et al.)*, pp. 11-130. SPB Academic Publishers, The Hague.
- Delany A. C. e Davies T. D., 1983. Dry deposition of NO_x to grass in rural East Anglia. *Atmospheric Environment* 17, 1391-1394.
- Delany A. C., Fitzjarrald D. R., Lenschow D. H., Pearson R. Jr., Wendel G. J. e Woodruff B., 1986. Direct measurements of nitrogen oxides and ozone fluxes over grassland. *Journal of Atmospheric Chemistry* 4, 429-444.
- Demore W. B., Molina M. J., Watson R. T., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J. e Ravish-Ankara A. R., 1983. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. *Evaluation* 6, J.P.L. Publisher. pp. 83-62.
- Denmead O. T., 1969. Comparative micrometeorology of a wheat field and a forest of Pinus radiata. *Journal of Agricultural Meteorology* 6, 357-371.
- Denmead O. T., 1983. Micrometeorological methods for measuring gaseous losses of nitrogen in the field. Em: *Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil System*, pp. 133-157. W. Junk, Amsterdam.

- DETR, 1999, An economic analysis of the national air quality strategy, an Interim Report, UK Department of the Environment, Transport and the Regions. Web site: <http://www.environment.detr.gov.uk/airq/naqs/ea/>.
- Droppo J. G. Jr., 1985. Concurrent measurements of ozone dry deposition using eddy correlation and profile flux measurements. *Journal of Geophysical Research* 90, 2111-2118.
- Dunfield P. F. e Knowles R., 1998. Organic matter, heterotrophic activity, and NO consumption in soils, *Global Change Biology* 4, 199-207.
- Dutaur L., Cieslik S. Carrara A. e Lopez A., 1999. The importance of stationarity in the determination of deposition fluxes. Em: *Proceedings of Eurotrac Symposium '98* (Eds. P. M. Borrel e P. Borrel), pp 171-176. WITpress, Southampton.
- Duyzer J. e Fowler D., 1994. Modelling land atmosphere exchange of gaseous oxides of nitrogen in Europe. *Tellus* 46B, 353-372.
- Duyzer J. H., 1994. *Deposition of ozone and nitrogen dioxide to european forest*, IMW-TNO Report R94/060.
- Duyzer J. H., Meyer G. M. e van Aalst R. M., 1983. Measurement of dry deposition velocities of NO, NO₂ and O₃ and the influence of chemical reactions. *Atmospheric Environment* 17 (10), 2117-2120.
- Duyzer J. H., Walton S., Gallagher M. e Pilegaard K., 1995. A multilayer model to describe the above and below canopy exchange of NO_x and O₃ with forests. Em: *Dry deposition of Ozone and Nitrogen Oxides over Europe*, Vol. 2. TNO Report TNO-MW R 95/148.
- Duyzer J., 1992. Modelling dry deposition of nitrogen oxides. Em: *Proceedings Workshop on Deposition*, 3-6 November (1992), Göteborg, Sweden.
- Duyzer J., 1995. *Dry deposition of nitrogen compounds to semi-natural ecosystems*. PhD. Thesis, University of Utrecht, Holanda.
- Dyer A. J., 1974. A review of flux-profile relationships. *Boundary Layer Meteorology* 7, 363-372.
- Dyer A. J. e Hicks B. B., 1970. Flux gradient relationships in the constant flux layer. *Quarterly Journal Royal Meteorological Society* 96, 715-721.
- EEA, 1995. *Europe's environment: the Dobbris assessment*. D. Stanners e P. Bourdeau (Eds.), European Environmental Agency, Copenhagen, Denmark, 616pp.
- Elsa P. S., 1997. *Caracterização do coberto vegetal: contribuição para a modelização da deposição seca de poluentes atmosféricos*. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento. Aveiro, Portugal.
- Enders G., Teichmann U e Kramm G., 1989. Profiles of ozone and surface layer parameters over a mature spruce stand. Em: *Mechanisms and Effects of Pollutants-Transfer into forests* (Ed. H. -W. Georgii), pp. 21-35, Kluwer Academic Publishers.
- Erismán J. W. e Draaijers G. P. J., 1995. *Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication*. Studies in Environmental Science 63, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- Erismán J. W. e Wyers G. P., 1993. Continuous measurements of surface exchange of SO₂ and NH₃: implications for their possible interaction in the deposition process. *Atmospheric Environment* 27A (13), 1937-1949.
- Erismán J. W., 1992. *Atmospheric deposition of acidifying compounds in the Netherlands*, PhD. Thesis, University of Utrecht, The Netherlands.
- Erismán J. W., 1994. Evaluation of a surface resistance parameterization of sulphur dioxide. *Atmospheric Environment* 28 (16), 2583-2594.
- Erismán J. W., Leeuw F. A. A. M. e Aalst, R. M., 1989. Deposition of the most acidifying components in the Netherlands during the period 1980-1986. *Atmospheric Environment* 23 (5), 1051-1062.
- Erismán J. W., Pul W. A. J. van, e Wyers P., 1994a. Parametrization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone. *Atmospheric Environment* 28 (16), 2595-2607.

- Erismán J. W., van Elzakker B. G., Mennen M. G., Hogenkamp J., Wart E., van Den Beld L., Römer F. G., Bobbink R., Heil G., Raessen M., Duyzer J. H., Verhage H., Wyers G. P., Otjes R. P. e Möls J. J., 1994b. The Elspeetsche veld experiment on surface exchange of trace gases: Summary of Results. *Atmospheric Environment* 28, 487-496.
- Erismán J.W., Versluis A.H., Verplanke T.A.J.W., Haan D., Anink D., Elzakker B.G. van, Mennen M.G., e Aalst R.M., 1993. Monitoring the dry deposition of SO₂ in the Netherlands: results for grassland and heather vegetation. *Atmospheric Environment* 27A (7), 1153-1161.
- Erismán J. W., Mennen M. G., Hogenkamp J., Kenkers E., Goedhart D. Pul A. van, Draaijers G., Duyzer J., Wyers P., 1997. Dry deposition monitoring of SO₂, NH₃ and NO₂ over coniferous forest. Em: *Transport and Chemical Transformation in Polluted Troposphere 4 (Ed. Slanina)*, pp. 251-255. Springer, Berlin, Germany.
- Erismán J. W., Hogenkamp J., van-putten E. M., Uiterwijk J. W., Kenkers E., Wiese C. J. e Mennen M. G. 1999. Long-term continuous measurements of SO₂ dry deposition over Speulder forest. *Water, Air and Soil Pollution* 109 (1-4), 232-262.
- Eugster W., Hesterberg R., 1996. Transfer resistances of NO₂ determined from eddy correlation flux measurements over a litter meadow at a rural site on the Swiss plateau. *Atmospheric Environment* 30 (8), 1247-1254.
- Fall R., 1999. Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. Em: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere (Ed. C. N. Hewitt)*, pp. 41-96. Academic Press, San Diego, CA.
- Fehsenfeld F., 1995. Measurement of chemically reactive trace gases at ambient concentration. Em: *Biogenic Trace Gases: Measuring emissions from soil and water (Ed. P.A. Matson e R.C. Harriss)*, pp.206-258. Methods in Ecology, Blackwell Science Ltd.
- Ferenbaugh R.W., Gaud W. S., e State J. S., 1979. Pollutant sorption by desert soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 22, 681-684.
- Fernandez I. J., 1985. Acid deposition and forest soils: potential impacts and sensitivity. Em: *Acid deposition Environmental, Economic, and Policy Issues (Eds. D. D. Adams e W. P. Page)*, pp. 223-239. Plenum, New York.
- Fevrot C. e Leroux G., 1976. *Meteorologia*. Almedina, Coimbra.
- Finlayson-Pitts J. B. e Pitts J. N. Jr, 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*. Academic Press, San Diego (CA).
- Firestone M. K., Firestone R. B. e Tiedje J. M., 1979. Nitric oxide as an intermediate in denitrification: evidence from nitrogen-13 isotope exchange. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 91, 10-16.
- Firestone M.K. e Davidson E.A., 1989. Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in Soil. Em: *Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere (Eds. M. O. Andreae e D. S. Schimel)*, pp. 7-21. John Wiley & Sons, U.K.
- Fitzjarrald D. R. e Lenschow, D. H., 1983. Mean concentration and flux profiles for chemically reactive species in the atmospheric surface layer. *Atmospheric Environment* 17 (12), 2505-2512.
- Foken T. e Oncley S., 1995. Workshop on instrumental and methodical problems of land surface flux measurements. *Bulletin of the American Meteorological Society* 76 (7), 1191-1193.
- Foken T. e Wichura B., 1996. Tools for quality assessment of surface-based flux measurements, *Agricultural and Forest Meteorology* 78, 83-105.
- Foken, T., Dugli, R. e Kramm, G., 1995. On the determination of dry deposition and emission of gaseous compounds at the biosphere-atmosphere interface. *Meteorol. Zeitschrift*, N.F. 4, 91-118.
- Fontan J., Minga A., Lopez A. e Druilhet A., 1992. Vertical ozone profiles in a pine forest. *Atmospheric Environment* 26, 863-869.
- Fowler D. 1978. Dry deposition of SO₂ on Agricultural Crops. *Atmospheric Environment* 12, 369-373.

- Fowler D. e Cape J. N., 1983, Dry deposition of SO₂ onto scotch pine forest. Em: *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension* (Eds. H. R. Pruppacher, R. G. Semonin e W. G. N. Slinn), pp. 763-773. Elsevier, New York.
- Fowler D. e Duyzer J., 1989. Micrometeorological techniques for the measurement of trace gas exchange. Em: *Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere: report of the Dahlem Workshop*, (Eds. M. O. Andreae e D. S. Schimel), pp. 189-207. Chichester, John Wiley.
- Fowler D. e Leith I.D., 1985. Biophysical mechanisms in the uptake of air pollutants. *Reinhaltung der luft* 45 (6), 253-256.
- Fowler D. e Unsworth M. H., 1979. Turbulent transfer of sulphur dioxide to a wheat crop. *Quarterly Journal Royal Meteorology Society* 105, 767-783.
- Foy C. D., 1987. Acid soil tolerance of two wheat cultivars related to soil pH, KCl extractable aluminum and degree of aluminum saturation. *Journal Plant Nutrition* 10, 609-623.
- Fritschen L. J. e Simpson J. R., 1989. Surface energy and radiation balance systems: general description and improvements. *Journal of Applied Meteorology* 28, 680-689.
- Fuentes J. D., Gillespie T. J. e Bunce N. J., 1994. Effects of foliage wetness on the dry deposition of ozone onto red maple and poplar leaves. *Water, Air and Soil Pollution* 74 (1-2), 189-210.
- Galbally I. E. e Roy C. R., 1978. Loss of fixed nitrogen from soils by nitric oxide exhalation. *Nature* 275, 734-735.
- Galbally I. E. e Roy C. R., 1980. Destruction of ozone at the earth's surface. *Quarterly Journal Royal Meteorology Society* 106, 599-620.
- Galbally I. E. e Roy C. R., 1981. Ozone e nitrogen oxides in the southern Hemisphere troposphere. Em: *Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium*, Boulder, Colorado, August 1980, 431-438.
- Galbally I. E., 1971. Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer. *Quarterly Journal Royal Meteorology Society* 97, 18-29.
- Galbally I. E., Miller A. J., Hoy R. D., Ahmet S., Joynt R. C. e Attwood D., 1986. Surface ozone at rural sites in the Latrobe Valley and Cape Grim, Australia. *Atmospheric Environment* 20, 2403-2422.
- Galbally I. E., 1989. Factors controlling NO_x Emissions from Soils. Em: *Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere* (Eds. M.O. Andreae e D.S. Schimel), pp. 23-37. John Wiley & Sons, U.K.
- Galmarini S., 1997. *Turbulent Transport of nitrogen oxides in the atmospheric boundary layer*. University of Utrecht, Holland.
- Galmarini, S., Vilà-Guerau de Arellano, J. e Duynkerke, P. G., 1997b. Scaling the turbulent transport of chemical compounds in the surface layer under neutral and stratified conditions, *Quarterly Journal Royal Meteorology Society* 123, 223-242.
- Galmarini S., Vilà-Guerau de Arellano J., e Duyzer J., 1997a. Fluxes of chemically reactive species inferred from mean concentration measurements. *Atmospheric Environment* 31 (15), 2371-2374.
- Gao W. e Wesely M. L., 1994. Numerical modeling of the turbulent fluxes of chemically reactive trace gases in the atmospheric boundary layer. *Journal of Applied Meteorology* 33, 835-847.
- Gao W., 1995. Modeling gaseous dry deposition over regional scales with satellite observations-II. Deriving surface conductances from AVHRR data. *Atmospheric Environment* 29 (6), 739-747.
- Gao W., e Wesely M.L., 1995. Modeling gaseous dry deposition over regional scales with satellite observations-I. Model development. *Atmospheric Environment* 29, 727-737.
- Gao W., Wesely M.L. e Doskey P.V., 1993. Numerical modeling of the turbulent diffusion and chemistry of NO_x, O₃, Isoprene, and other reactive trace gases in and above a forest canopy. *Journal of Geophysical Research* 98 (D10), 18 339-18 353.

- Gao W., Wesely M.L., Cook D.R., e Martin T.J., 1996. Eddy correlation measurements of NO, NO₂, e O₃ fluxes. Em: *Proceedings of an International Speciality Conference, Measurement of Toxic and Related Air Pollutants*, pp. 146-150. Air Waste Management Assoc., Pittsburgh, PA.
- Garland J. A. e Derwent R. G., 1979. Destruction at the ground and the diurnal cycle of concentration of ozone and other gases. *Quarterly Journal Royal Meteorological Society* 105, 169-183.
- Garland J. A., 1977. The dry deposition of sulphur dioxide to land and water surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London A* 354, 245-268.
- Garland J. A., 1978. Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 349-362.
- Garland J.A., e Branson J.R., 1977. The deposition of sulphur dioxide to pine forest assessed by a radioactive tracer method. *Tellus* 29 (5), 445-454.
- Garratt J. R., 1980. Surface influence upon vertical profiles in the atmosphere near surface layer. *Quarterly Journal Royal Meteorological Society* 106, 803-819.
- Garrec J.P., 1994. Cuticular characteristics in the detection of plant stress due to air pollution: new problems in the use of these cuticular characteristics. Em: *Air Pollutants and the leaf cuticles em NATO ASI Series G Ecological Sciences, Vol. 36* (Eds. K. E. Percy, J. N. Cape, R. Jagels e C. J. Simpson), pp. 113-122. Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.
- GILL, 1992. *Solent research anemometer, product specification*. Issue 4.1. Lymington, Gill Instruments Ltd., UK
- Gouw J. A., Howard C. J., Custer T. G. e Fall R., 1999. Emissions of volatile organic compounds from cut grass and clover are enhanced during the drying process. *Geophysical Research Letters* 26 (7), 811-814.
- Grammerer K., 1989. *Respiration of soil and vegetation in Grassland*. M. S. Thesis, Department Agronomy, University of Nebraska, Lincoln.
- Granat L. e Johansson C., 1983. Dry deposition of NO₂ and NO_x in winter. *Atmospheric Environment* 17, 181-192.
- Granat L., e Richter, 1995. Dry deposition to pine of sulphur dioxide and ozone at low concentration. *Atmospheric Environment* 29, 14, 1677-1683.
- Grant D. R., 1975. Comparison of evaporation measurements using different methods. *Quarterly Journal Royal Meteorological Society* 101, 543-550.
- Grantz D. A., 1990. Plant response to atmospheric humidity. *Plant, Cell and Environment* 13, 667-679.
- Grantz D. A., Zhang X.J., Massman W.J., Hartog G. den, Neumann H.H. e Pederson J.R., 1995. Effects of stomatal conductance and surface wetness on ozone deposition in field-grown grape. *Atmospheric Environment* 29 (21), 3189- 3198.
- Gravenhorst G. e Bottger A., 1982. Field measurements of NO and NO₂ fluxes to and from the ground. Em: *Acid Deposition* (Eds. S. Beilke e A. J. Elshout), pp. 172-184. D. Reidel, Dordrecht.
- Grosjean D. e Harrison J., 1985. Response of Chemiluminescence NO_x analysers and ultraviolet ozone analysers to organic air pollutants. *Environmental Science Technology* 19, 862-865.
- Güsten H., Ernest N., Heinrich G., 1991. Continuous eddy flux measurements of ozone over agricultural land. Em: *Air Pollution Research Report 39, Proc. COST 611/BIATEX Meeting*, Delf (October 1991).
- Güsten H., Heinrich G., Mönnich E., Sprung D., Weppner J., Ramadan A. B., Ezz El-Din M. R. M., Ahmed D. M. e Hassan G. K. Y., 1996. On-line measurements of ozone surface fluxes: Part II. Surface-Level ozone fluxes onto the Sahara Desert. *Atmospheric Environment* 30, 911-918.
- Güsten H., Heinrich G., Schmidt R. W. H., Schurath U., 1992. A novel ozone sensor for direct eddy flux measurements. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 73-84.
- Güsten, H. e Heinrich, G., 1996. On-line measurements of ozone surface fluxes: Part I. Methodology and Instrumentation. *Atmospheric Environment* 30 (6), 897-909.

- Guzy M. R. e Heath R.L., 1993. Responses to ozone of varieties of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *New Phytologist* 124, 617-626.
- Hallgren J. E., Linder S., Richter A., Troeng E. e Granat L., 1982. Uptake of SO₂ in shoots of Scots pine: field measurements of net flux of sulphur in relation to stomata conductance. *Plant, Cell and Environment* 5, 75-83.
- Halloway P.J., 1970. Surface factors affecting the wetting of leaves. *Pesticide Science* 1, 156-163.
- Halloway P.J., 1994. Plant cuticles: physiochemical characteristics and biosynthesis. Em: *Air Pollutants and the Leaf Cuticles, NATO ASI Series G: Ecological Sciences, Vol. 36* (Eds. K. E. Percy, J. N. Cape, R. Jagels e C. J. Simpson), pp. 1-13. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.
- Hamba F., 1993. A modified K model for chemically reactive species in the planetary boundary layer. *Journal of Geophysics Research* 98, 5173-5182.
- Hamming R. W., 1983. *Digital filters*. Prentice-Hall, New Jersey, USA.
- Hanson P. J. e Lindberg S., 1991. Dry deposition of reactive nitrogen compounds: a review of leaf, canopy and non-foliar measurements. *Atmospheric Environment* 25A (8), 1615-1634.
- Hanson P. J., Rott K., Taylor Jr G. E., Gunderson C. A., Lindberg S. E. e Ross-Todd B. M., 1989. NO₂ deposition to elements representative of a forest landscape. *Atmospheric Environment* 23, 1783-1794.
- Hargreaves K. J., Fowler D., Storeton-West R. L. e Duyzer J. H., 1992. The exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone between pasture and the atmosphere. *Environmental Pollution* 75, 53-59.
- Harley R. A., Russell A. G., McRae G. J., Cass G. R. e Seinfeld J. H., 1993. Photochemical modeling of the Southern California air quality study. *Environmental Science and Technology* 27, 378-388.
- Hass H., Jakobs H. J. e Memmesheimer M., 1995. Analysis of a regional Model (EURAD) near Surface Gas Concentration Predictions Using Observations from Networks. *Meteorology and Atmospheric Physics* 57, 173-200.
- Haynes R.J., 1986. Nitrification. Em: *Mineral Nitrogen in the Plant-Soil System* (Ed. R. J. Haynes), pp. 127-165. Academic Press,
- Heck W. W., 1990. Impacts of Air Pollution on Agriculture in North America. Em: *Ecological Risks: Perspectives from Poland and the United States* (Eds. W. Grodzinski, E. B. Cowling, e A. I. Breymer), pp. 171-195. National Academy Press, Washington, DC.
- Heck W. W., Taylor O. C. e Tingey D. T., 1988. Assessment of crop loss from air pollutants. Em: *Proceedings of an International Conference*, Raleigh, NC 25-29 October 1988.
- Helas G., Broll A., Rumpel K. e Warneck P., 1987. On the origins of night-time NO at rural site. *Atmospheric Environment* 21, 2285-2295.
- Hendrey G. R., 1985. Acid deposition: a natural problem. Em: *Acid Deposition Environmental Economic, and Policy Issues* (Eds. D. D. Adams e W. P. page), pp. 1-16. Plenum, New York.
- Hensen A., Kiesknap W. M., Vermeulen A. T., Van Den Bulk W. C. M., Bakker D. F., Beemsterboer B., Möls J. J., Veltkamp A. C. e Wyers G. P., 1995. *Determination of the relative importance of sources and sinks of carbon dioxide*, NRP-Proj. n° 852076, ECN, The Netherlands.
- Hicks B. B. e Matt D. R., 1988. Combining biology, chemistry and meteorology in modelling and measuring dry deposition. *Journal of Atmospheric Chemistry* 6, 117-131.
- Hicks B. B. e McMillen R. T., 1984. A simulation of eddy accumulation method for measuring pollutant fluxes. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 23, 637-643.
- Hicks B. B., 1988. Some introductory notes to an issue of boundary layer meteorology dedicated to Arthur James Dyer. *Boundary Layer Meteorology* 42, 1-8.
- Hicks B. B., Baldocchi D. D., Meyers T. P., Hosker Jr R. P. e Matt D. R., 1987. A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water Air and Soil Pollution* 36, 311-330.

- Hicks B. B., Matt D. R., McMillen R. T., 1989. A micrometeorological investigation of surface exchange of O₃, SO₂ and NO₂: a case study. *Boundary Layer Meteorology* 47, 321-336.
- Hicks B. B., Matt D. R., McMillen R. T., Womack J. D. e Shetter R. E., 1983. Eddy fluxes of nitrogen oxides to a deciduous forest in complex terrain. Em: *Transactions of the Meteorology of Acid Deposition* (Ed. P. J. Samson), pp. 189-201. APCA Conference.
- Hicks B. B., Wesely M. L., Coulter R. L., Hart R. L., Durham J. I., Speer R. e Stedman D. H., 1986. An experimental study of sulfur and NO_x fluxes over grassland. *Boundary Layer Meteorology* 34, 103-121.
- Hicks, B. B., 1985. Differences in dry and wet deposition parameters between North America and Europe. Em: *Proceedings of II US-Dutch International symposium – Aerosols*, Williamsburg, Virginia, 19-24 May.
- Hill A. C. e Bennet J. H., 1970. Inhibition of apparent photosynthesis by nitrogen oxides. *Atmospheric Environment* 4, 341-348.
- Hill A. C., 1971. Vegetation: a sink for atmospheric pollutants. *Journal of Air Pollution Control Association* 21, 341-346.
- Hoffmann M.R. e Calvert J.G., 1985. *Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models*, Volume II: *the aqueous phase chemistry*. National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado.
- Holland E. A. e Lamarque J. F., 1997. Modeling bio-atmospheric coupling of the nitrogen cycle through NO_x emissions and NO_y deposition. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48, 7-24.
- Horst T. W. e Weil J. C., 1992. Footprint estimation for a scalar flux measurements in the atmospheric surface layer. *Boundary Layer Meteorology* 59, 279-296.
- Horst T. W., 1999. The footprint for estimation of atmosphere-surface exchange fluxes by profile techniques. *Boundary Layer Meteorology* 90, 171-188.
- Horst W. e Weil J. C., 1994. How far is far enough? The fetch requirement for micrometeorological measurements of surface fluxes. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 11 (4), 1018-1025.
- Horváth L., Nagy Z. e Weidinger T., 1998. Estimation of dry deposition velocities of nitric oxide, sulfur dioxide, and ozone by gradient method above short vegetation during the TRACT campaign. *Atmospheric Environment* 32, 1317-1322.
- Hosker R. P. e Lindberg S. E., 1982. Review: atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles. *Atmospheric Environment* 16, 889-910.
- Hove L. A. W. e Adema E. H., 1996. The effective thickness of water films on leaves. *Atmospheric Environment* 30 (16), 2933-2936.
- Huntingford C., Allen S. J. e Harding R. J., 1995. An intercomparison of single and dual-source vegetation-atmosphere transfer models applied to transpiration from Sahelian savanna. *Boundary Layer Meteorology* 74, 397-418.
- Iqbal M., Abdin M. Z., Mahmooduzzafar, Yunus M. e Agrawal M., 1996. Resistance mechanisms in plants against air pollution. Em: *Plant Response to Air Pollution* (Eds. M. Yunus e M. Iqbal), pp.195-240. John Wiley & Sons Ltd, England.
- Jagels R., 1994. Effects of air pollutants on leaf wettability. Em: *Air Pollutants and the leaf cuticles em NATO ASI Series G Ecological Sciences, Vol. 36* (Eds. K. E. Percy, J. N. Cape, R. Jagels e C. J. Simpson), pp. 97-105. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany.
- Jarvis P. G. e Morison J. I. L., 1981. Stomatal control of transpiration photosynthesis. Em: *Stomatal Physiology* (Eds. P. G. Jarvis e T. A. Mansfield), pp. 247-279. Society for Experimental Biology, Seminar Series, Cambridge University.
- Jensen N. O. e Hummelshoj P., 1995. Derivation of a canopy resistance for water vapour fluxes over a spruce forest, using a new technique for the viscous sublayer resistance. *Agricultural and Forest Meteorology* 73, 339-352.

- Johansson C e Granat L., 1984. Emission of nitric oxide from arable land. *Tellus* 36B, 25-37.
- Johansson C. e Galbally I. E., 1984. Production of nitric oxide in loam under aerobic and anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 47, 1284-1289.
- Johansson C., 1987. Pine Forest: a negligible sink for atmospheric NO_x in rural Sweden. *Tellus* 39B, 426-438.
- Johansson C., 1989. Fluxes of NO_x above soil and vegetation. Em: *Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere* (Eds. M. O. Andreae e D. S. Schimel), pp. 229-246. John Wiley & Sons, UK.
- Johansson C., e Sanhueza E., 1989. Emission of NO from savanna soils during rainy season. *Journal Geophysical Research* 93, 14 193-14 198.
- Judeikis H. S. e Wren A. G., 1978. Laboratory measurements of NO and NO₂ depositions onto soil and cement surfaces. *Atmospheric Environment* 12, 2315-2319.
- Kaimal J. C. e Finnigan J. J., 1994. Atmospheric boundary layer flows. Their structure and measurements, Oxford University Press.
- Kanemasu E. T., Wesely M. L., Hicks B. B. e Heilman J. L., 1979. Techniques for calculating energy and mass fluxes. Em: *Modification of the Aerial Environment of Crops* (Eds. B. L. Barfield e J. F. Gerber), pp. 156-182. American Society of Agricultural Engineering, Michigan, USA.
- Kangasjärvi J., Talvinen J., Utriainen M. e Karjalainen R., 1994. Plant defense systems induced by ozone, *Plant, Cell and Environment* 17, 783-794.
- Katsoulis B. D. e Whelpdale D. M., 1990. Atmospheric sulfur and nitrogen budgets for southeast Europe, *Atmospheric Environment* 24A (12), 2959-2970.
- Kickert R. N. e Kruppa S. V., 1990. Forest responses to tropospheric ozone and global climate change: an analysis. *Environmental Pollution* 68, 29-65.
- Killham K., 1986. Heterotrophic nitrification. Em: *Nitrification* (Ed. J. I. Prosser). *Special Publication of the Society for General Microbiology, Vol. 20*, pp. 117-126. IRL Press, Oxford.
- Kim D. S., Aneja V. P. e Robarge W. P., 1994. Characterization of nitrogen oxides fluxes from soil of a fallow field in the Central Piedmont of North Carolina. *Atmospheric Environment* 28, 1129-1137.
- Kim J. e Verma S. B., 1990. Carbon dioxide exchange in a temperate grassland ecosystem. *Boundary Layer Meteorology* 52, 135-149.
- Kim J. e Verma S. B., 1991. Modelling canopy stomatal conductance in a temperate grassland ecosystem, *Agricultural and Forest Meteorology* 55, 149-166.
- Kisser-Priesack G. M., Scheunert I e Gnatz G., 1987. Uptake of ¹⁵NO₂ and ¹⁵NO by plant cuticles. *Naturwissenschaften* 74, 550-551.
- Kley D., Geiss H. e Mohnen V. A., 1994. Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and Europe. *Atmospheric Environment* 28, 1, 149-158.
- Knapp A.K., e Smith, W.K., 1990. Stomatal and photosynthetic responses to variable sunlight. *Physiologia Plantarum* 78, 160-165.
- Kramm G., 1989. A numerical method for determining the dry deposition of atmospheric trace gases. *Boundary Layer Meteorology* 48, 157-176.
- Kramm G., Beier N., Foken T., Müller H., Schörder P. e Seiler W., 1996. A SVAT scheme for NO, NO₂ and O₃: model description and test results. *Meteorology and Atmospheric Physics* 61, 89-106.
- Kramm G., Dlugi R., Dollard G. J., Foken T., Molders N., Müller H, Seiler W. e Sievering H., 1995. On the dry deposition of ozone and reactive nitrogen species, *Atmospheric Environment* 29 (21), 3209-3231.
- Kramm G., Müller H., Fowler D., Höfken K. D., Meixner F. X., Schaller E., 1991. A modified profile method for determining the vertical fluxes of NO, NO₂, ozone and HNO₃ in the atmospheric surface layer. *Journal of Atmospheric Chemistry* 13, 265-288.

- Kristensen L. e Fitzjarrald D. R., 1984. The effect of line averaging on scalar flux measurements with a sonic anemometer near the surface. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 1 (2), 138-146.
- Kruppa S. V. e Manning W. J., 1988. Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation. *Environmental Pollution* 50, 101-137.
- Lamb R. G., 1973. Note on the application of K-theory to diffusion problems involving nonlinear chemical reactions. *Atmospheric Environment* 7, 257-263.
- Laurila T. e Lättilä H., 1994. Surface ozone exposures measured in Finland. *Atmospheric Environment* 28 (1), 103-114.
- Lea P. J., Rowland-Bamford A. J. e Wolfenden J., 1996. The effects of air Pollutants and elevated carbon dioxide on nitrogen metabolism. Em: *Plant Response to Air Pollution (Eds. M. Yunus e M. Iqbal)*, pp. 319-352. John Wiley & Sons Ltd., England.
- Leclerc M. Y. e Thurlthell G. W., 1990. Footprint prediction of scalar fluxes using a markovian analysis. *Boundary Layer Meteorology* 52, 247-258.
- Lee D. S., Kholer I., Grobler E., Rhorer F., Sausen R., Gallardo-Klenner L., Olivier J. J. G. e Dentener F. J., 1997. Estimation of Global NO_x emissions and their uncertainties. *Atmospheric Environment* 31 (2), 1735-1749.
- Lee D. S., Kingdon R. D., Jenkin M. E. e Webster A., 2000. Modelling the contribution of different sources of sulphur to atmospheric deposition in the United Kingdom. *Environmental Modeling and Assessment* 5, 105-118.
- Lee Y. N., e Schwartz S. E., 1981. Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid water. *Journal of Geophysical Research* 86, 11971-11983.
- Lee Y. N., Shen J., Klotz P. J., Schwartz S. E. e Newman L., 1986. Kinetics of hydrogen peroxide-sulfur(IV) reaction in rainwater collected at a northeastern U. S. site. *Journal of Geophysical Research* 91, 13 264-13 274.
- Leighton P. A., 1961. *Photochemistry of air pollution*, Academic Press, New York.
- Lenzian K. J. e Unsworth M. H., 1983. Ecophysiological effects of atmospheric pollutants. Em: *Encyclopedia of plant Physiology (Eds. O. L. Lange, P. S. Nobel, C. B. Osmond e H. Zeigler)*, 12 D, pp. 465-501. Springer, Berlin.
- Lenzian K.J., e Kerstiens G., 1988. Interactions between plant cuticles and gaseous air pollutants. Em: Association of Applied Biologists. *Environmental Aspects of Applied Biology* 17, part 2, 97-104. Wellesbourne, UK.
- Lenschow D. H. e Kristensen L., 1985. Uncorrelated noise in turbulence measurements. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 2 (1), 68-81.
- Lenschow D. H., 1982. Reactive trace species in the boundary layer from a micrometeorological perspective. *Journal of Meteorological Society of Japan* 60, 473-480.
- Lenschow D. H., 1995. Micrometeorological techniques for measuring biosphere-atmosphere trace gas exchange. Em: *Biogenic Trace gases: measuring emissions from soil and water, (Eds. P.A. Matson e R.C. Harriss)*, pp.126-163. Methods in Ecology, Blackwell Science Ltd.
- Leucken D.J., Berkowitz C.M. e Easter R.C., 1991. Use of a Tree-dimensional cloud-chemistry model to study the transatlantic transport of soluble sulfur species. *Journal of Geophysical Research* 96, 22 477- 22 490.
- Leuning R., Unsworth M. H., Neumann H. N. e King K. M., 1979. Ozone fluxes to tobacco and soil under fiels conditions. *Atmospheric Environment* 13, 1155 -1163.
- LI-COR, 1996. *Some recomendations for using LI-COR gas analysers in eddy correlation measurements*. Topics discussed at the "Ameriflux" Workshop, october 29, 1996.
- Linzon S. N. e Tabatabai M. A., 1986. Synthesis on soil-air pollutant interactions. Em: *Air Pollutants and their Effects on the Terrestrial Ecosystem (Eds. A. H. Legge e S. V. Krupa)*, pp. 441-446. Series in Advances in Environmental Sciences and Technology 18, John Wiley & Sons, USA.

- Lippmann M., 1989. Health effects of ozone: a critical review. *Journal of Air Pollution and Control Association* 39, 672-695.
- Lipschultz F., Zafiriou C., Wofsy S. C., McElroy M. B., Valois F. W. e Watson S. W., 1981. Production of NO and N₂O by soil nitrifying bacteria. *Nature* 294, 641-644.
- Liu S. C., Trainer M., Fehsenfeld F. C., Parrish D. D., Williams Z. J., Fahey D. W., Hubler G. e Murphy P. C., 1987. Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *Journal of Geophysical Research* 92, 4191-4207.
- Livingston, G. P. e Hutchinson, G. L., 1995. Enclosure-based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error. Em: *Biogenic Trace gases: measuring emissions from soil and water*, (Eds. P.A. Matson e R.C. Harriss), pp.14-51. Methods in Ecology, Blackwell Science Ltd., University Press, Cambridge, UK.
- Lloyd C. R., Shuttleworth W. J., Gash J. H. C. e Turner M., 1984. A microprocessor system for eddy-correlation. *Agricultural and Forest Meteorology* 33, 67-80.
- Logan J. A., 1983. Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets. *Journal Geophysical Research* 88, 10 785-10 807.
- Logan J. A., 1985. Tropospheric ozone: seasonal behaviour, trends, and antropogenic influence. *Journal of Geophysical Research* 90, 10 463-10 482.
- Lövblad G., Erisman J. W., 1992. Deposition of nitrogen in Europe. Em: *Proceedings on critical loads for nitrogen*, report n° Nord 1992:41, Lökeberg, Sweden, 6-10 April 1992, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
- Lövblad G., Erisman J. W., e Fowler D., 1993. Models and methods for the quantification of atmospheric input to ecosystems. Report n.º Nord 1993:573 Göteborg, Sweden, 3-7, November 1992, Nordic council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
- Lumley J. L. e Panofsky H. A., 1964. The structure of atmospheric turbulence, Interscience Publishers, John Wiley & Sons.
- MacDowall F. D. H., 1974. Importance of soil in the absorption of ozone by a crop. *Canadian Journal of Soil Science* 54, 239.
- MacRobbie, E. A. C., 1988. Control of ion fluxes in stomatal guard cells. *Botanic Acta* 101, 140-148.
- Magalhaes A. M. T., Chalk, P. M., Rudra, A. B. e Nelson, D.W., 1985. Formation of methyl nitrite in soil treated with nitrous acid. *Soil Science Society America Journal* 49, 623-25.
- Mansfield T.A. e Feer-Smith R. P., 1984. The role of stomata in resistance mechanisms. Em: *Gaseous Air Pollutants and Plant Metabolism* (Eds. M. J. Koziol e F. R. Whatley), pp. 133-146. Butherworths, London.
- Marschner H., Häussling M. e George E., 1991. Ammonium and nitrate uptake rates and rhizosphere pH in non-mycorrhizal roots of Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.]. *Trees* 5, 14-21.
- Marston G., 1999. Atmospheric Chemistry. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C: Physical Chemistry* 95, 235-276.
- Martin L. R. e Good T. W., 1991. Catalyzed oxidation of sulphur dioxide in solution: the iron-manganese synergism. *Atmospheric Environment* 25A, 2395-2399.
- Massman W. J., 1993. Partitioning ozone fluxes to sparse grass and soil and the inferred resistances to dry deposition. *Atmospheric Environment* 27A (2), 167-174.
- Massman W. J., Macpherson J. I., Delany A., Hartog G. den, Neumann H.H., Oncley S. P., Pearson R. Jr., Pederson J. e Shaw R.H., 1995. Surface conductances for ozone uptake derived from aircraft eddy correlation data. *Atmospheric Environment* 29 (21), 3181-3188.
- Massman W. J., Pederson J., Delany A., Grantz D., den Hartog G., Neumann H. H., Oncley S. P., Pearson R. Jr. e Shaw R. H., 1994. An evaluation of the regional acid deposition model surface module for ozone uptake at three sites in the San Joaquin Valley of California. *Journal of Geophysical Research* 99, 8281-8294.

- Matt D. R. e Meyers T. P., 1993. On the use of the inferential technique to estimate dry deposition of SO₂. *Atmospheric Environment* 27A, 493-501.
- Matt D. R., McMillen R. T., Womack J. D. e Hicks B. B., 1987. A comparison of estimated and measured SO₂ deposition velocities. *Water, Air, and Soil Pollution* 36, 331-347.
- McDonald-Buller, E. C. , Liljestrang, M. H. e Sepehrnoori, K., 1999. Numerical modeling of dry deposition coupled to photochemical reactions. *Atmospheric Environment* 33, 1491-1502.
- McKenney D. J., Shuttleworth K. F., Vriesacker J. R. e Findlay W. I., 1982, Production and loss of nitric oxide from denitrification in anaerobic Brookston clay. *Applied and Environmental Microbiology* 43, 534-541.
- McLaughlin S. B., Blasing T. J., Mann L. K. e Duvick D. N., 1983. Effects of acid deposition and gaseous pollutants on forest productivity: a regional scale approach. *Journal of Air Pollution and Control Association* 33 (11), 1042-1049.
- McMillen R. T., 1986. *A basic program for eddy correlation in non-simple terrain*. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-147 Silver Spring (Maryland).
- McMillen R. T., 1988. An eddy correlation technique with extended applicability to non-simple terrain, *Boundary Layer Meteorology* 43, 231-245.
- Mennen M. G., Erisman J. W., van Putten E. M., van Hellemond J., Hogenkamp J. E. M., Zwart H. J. M. A. e Elzakker B. G., 1997. *A system for monitoring SO₂ dry deposition fluxes to low vegetation*. Report n° 722108003, RIVM.
- Metcalfe S. E., Derwent R. G., Whyatt J. D. e Dyke H., 1998. Nitrogen deposition and strategy for the control of acidification and eutrophication across Great Britain. *Water, Air, and Soil Pollution* 107 (1-4), 121-145.
- Meyers T. P. e Baldocchi D. D., 1988. A comparison of models for deriving dry deposition fluxes of O₃ and SO₂ to a forest canopy. *Tellus* 40B, 270-284.
- Meyers T. P. e Hicks B. B., 1988. Dry deposition of O₃, SO₂ and HNO₃ to different vegetation in the same exposure environment. *Environmental Pollution* 53, 13-25.
- Meyers T.P., 1987. The sensivity of modeled SO₂ fluxes and profiles to stomatal and boundary layer resistances. *Water, Air, and Soil Pollution* 35, 261-278.
- Milne J. W., Roberts D. B. e Williams D. J., 1979. The dry deposition of sulphur dioxide – field measurements with a stirred chamber. *Atmospheric Environment* 13, 571-585.
- Minocha R., Shortle W. C., Coughlin D. J. Jr., e Minocha S. C., 1996. Effects of aluminum on growth, polyamine metabolism, and inorganic ions in suspension cultures of red spruce (*Picea rubens*). *Canadian Journal of Forest Research* 26, 550-559.
- Miyamoto S. A., Warrick A.W., e Bohn H. L., 1974. Land disposal of waste gases: I. Flow analysis of gas injection systems. *Journal of Environmental Quality* 3, 49.
- Moncrieff J. B., Massheder J. M., de Bruin H., Elbers J., Friborg T., Heusinkveld B., Kabat P., Scott S., Soegaard H. e Verhoef A., 1997. A system to measure surface fluxes of momentum, sensible heat, water vapour and carbon dioxide. *Journal of Hydrology* 188-189, 589-611.
- Monteith J. L., 1973. *Principles of environmental physics*. E. A. Arnold, London, England.
- Moore C. J., 1986. Frequency response corrections for eddy correlation systems. *Boundary Layer Meteorology* 37, 17-35.
- Mortensen N. G. e Larsen S. E., 1994. Flow response characteristics and temperature sensitivity of the Solent Sonic anemometer. *Annales Geophysics* 12 (Suppl. II). C539.
- Mosier A. R., 1989. Chamber and isotope techniques. Em: *Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere* (Eds. M. O. Andreae e D. S. Schimel), pp. 175-187. John Wiley & Sons, U.K.

- Mudd J. B., 1996. Biochemical basis for the toxicity of ozone. Em: *Plant Response to Air Pollution* (Eds. M. Yunus e M. Iqbal), pp.267-283. John Wiley & Sons Ltd, England.
- Murray A. J. S., 1984. Light affects the deposition of NO₂ to the flacca mutants of tomato without affecting the rate of transpiration. *New Phytologist* 98, 447-450.
- Musselman R. C. e Massman W. J., 1999, Ozone flux to vegetation and its relationship to plant response and ambient air quality standards. *Atmospheric Environment* 33, 65-73.
- Nelson D.W., 1982. Gaseous losses of nitrogen other than through denitrification. Em: *Nitrogen in Agricultural Soils* (Ed. F. J. Stevenson), pp. 327-364. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.
- Neubert A., Kley D., Wildt J., Segschneider H. J.e Förstel H., 1993. Uptake of NO, NO₂, and O₃ by sunflower (*helianthus annuus* L.) and tobacco plants (*nicotiana tabacum* L.): dependence on stomatal conductivity. *Atmospheric Environment* 27A (14), 2137-2145.
- Neuman N. H. e Den Hartog G., 1985. Eddy-correlation of atmospheric fluxes of ozone, sulfur and particulates during the Champaign intercomparison study. *Journal of Geophysical Research* 9, 2097-2110.
- Nicholson K. W. e Davies T. D., 1988. The dry deposition of sulphur dioxide at a rural site. *Atmospheric Environment* 22 (12), 2885-2889.
- Nilsson J. e Grennfelt P., 1988. *Critical loads for sulphur and nitrogen*. Miljörappport 1988:15, Nordic Council of Ministers.
- Nishimura H., Hayamizu T. e Yanagisawa Y., 1986. Reduction of NO₂ to NO by rush and other plants. *Environmental Science and Technology* 20, 413-416.
- Nobel P. S., 1991. *Physicochemical and Environmental Plant Physiology*. Academic Press, United Kingdom.
- Norman J. M., Garcia R. e Verma S. B., 1992. Soil surface CO₂ fluxes and the carbon budget of a grassland, *Journal of Geophysical Research* 97 (D17), 18 845-18853.
- Nussbaum S., von Ballmos P., Gfeller H., Schlunegger U. P., Fuhrer J., Rhodes D. e Brunold C., 1993. Incorporation of atmospheric ¹⁵N₂O-nitrogen into free amino acids by norway spruce *Picea abies* (L.) Karst. *Oecologia* 94, 408-414.
- Okano K., Machida T. e Totsuka T., 1988. Absorption of atmospheric NO₂ by several herbaceous species: estimation by the ¹⁵N dilution method. *New Phytologist* 109, 203-210.
- Oke, T. R., 1987. *Boundary layer climates*. 2^a edition, Routledge, London.
- Padro J, Hartog G. D., Neumann H. H., 1991. An investigation of the ADOM dry deposition module using summertime O₃ measurements above deciduous forest. *Atmospheric Environment* 25A, 1689-1704.
- Padro J. e Edwards G. C., 1991. Sensitivity of ADOM dry deposition velocities to input parameters: A comparison with measurements for SO₂ and NO₂ over three land-use types. *Atmosphere-Ocean* 29, 667-685.
- Padro J., 1993. Seasonal contrasts in modelled and observed dry deposition velocities of O₃, SO₂ e NO₂ over three surfaces. *Atmospheric Environment* 27A, 807-814.
- Padro J., 1994. Observed characteristics of the dry deposition velocity of O₃ and SO₂ above a wet deciduous forest. *The Science of the Total Environment* 146/147, 395-400.
- Padro J., 1996. Summary of ozone dry deposition velocity measurements and model estimates over vineyard, cotton, grass and deciduous forest in summer. *Atmospheric Environment* 30 (13), 2363-2369.
- Padro J. Massman W. J., Shaw R. H., Delany A. e Oncley S. P., 1994a. A comparison of some aerodynamic resistance methods using measurements over cotton and grass from the 1991 California Ozone Deposition Experiment. *Boundary Layer Meteorology* 71, 327-339.
- Padro J., Massman W. J., Den Hartog G. e Neumann H. H., 1994b. Dry deposition velocity of O₃ over a vineyard obtained from models and observations: the 1991 California ozone deposition experiment, *Water, Air and Soil Pollution* 75 (3-4), 307-323.

- Padro J., Neumann H. H. e Den Hartog G., 1992. Modelled and observed dry deposition velocity of O₃ above a deciduous forest in the winter. *Atmospheric Environment*, 26A (5), 775-784.
- Padro J., Zhang L. e Massman W. J., 1998. An analysis of measurements and modelling of air-surface exchange of NO-NO₂-O₃ over grass. *Atmospheric Environment* 32 (8), 1365-1375.
- Panofsky H. A., e Dutton J. A., 1984. *Atmospheric Turbulence*. John Wiley, New York.
- Panofsky H. A., Tennekes H., Lenschow D. H., Wyngaard J. C., 1977. The characteristics of turbulent velocity components in the surface layer under convective conditions. *Boundary layer Meteorology* 11, 355-361.
- Papen H., von Berg R., Hinkel I., Thoene B. e Rennenberg H., 1989. Heterotrophic nitrification by *Alcaligenes faecalis*: NO₂⁻, NO₃⁻, N₂O, and NO production in exponentially growing cultures-*Applications of Environmental Microbiology* 55, 2068-2072.
- Parkin T.B., 1987. Soil microsites as a source of denitrification variability. *Soil Science Society of America Journal* 51, 1194-1199.
- Pasquill F. e Smith F. B., 1983. *Atmospheric diffusion: study of the dispersion of windborne material from industrial and other sources*. Ellis Horwood Series in Environmental Science, 3^{ed.}, England.
- Pattey E., Desjardins R. L., Boudreau F., Rochette P., 1992. Impact of density fluctuations on flux measurements of trace gases: implications for the relaxed eddy accumulation technique. *Boundary Layer Meteorology* 59, 195-203.
- Pederson J. R., Massman W. J., Mahrt L., Delany A., Oncley S., Den Hartog G., Neumann H. H., Mickle R. E., Shaw R. H., Paw U. K. T., Grantz D. A., Macpherson J. I., Desjardins R., Schuepp P.H., Pearson Jr. R. e Arcado T. E., 1995. California ozone deposition experiment: methods, results and opportunities. *Atmospheric Environment* 29 (21), 3115-3132.
- Peters L. K., Berkowitz C. M., Cartmichael G. R., Easter R. C., Fairweather G., Ghan S. J., Hales J. M., Leung L. R., Pennell W. R., Potra F. A., Saylor R. D. e Tsang T. T., 1995. The current status and future direction of Eulerian models in simulating the tropospheric chemistry and transport of trace species: A review. *Atmospheric Environment* 29, 189-222.
- Pham M., Müller J. F., Brasseur G. P., Granier C. e Mégie G., 1995. A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research* 100 (D12), 26 061 – 26 092.
- Pilegaard K., Jensen N. O. e Hummelshøj P., 1995. Deposition of nitrogen oxides and ozone to Danish forest sites. Em: *Acid Rain Research: Do you have enough answers?* (Eds. G.J. Heij e J. W. Erisman), Elsevier, Holland.
- Pio C. A., Feliciano M. S. 1996. Dry deposition of ozone and sulphur dioxide over low vegetation in moderate southern European weather conditions. Measurements and Modelling. *Physics and Chemistry of the Earth* 21 (5-6), 373-377.
- Pio C. A., Feliciano M. S., San José R., Lopez A., Carrara A., Cieslik S., Dutaur L., Vermeulen A. e Slanina J. 1999. Dry deposition of trace contaminants: Results from Madrid Intercomparison Campaign. Em: *Proceedings of Eurotrac Symposium '98* (Eds. P. M. Borrel e P. Borrel), pp. 213-217. WITpress, Southampton,
- Pio C. A., Feliciano M. S., Vermeulen A. T. e Sousa E. C., 2000. Seasonal variability of ozone dry deposition under southern European climate conditions, in Portugal. *Atmospheric Environment* 34, 195-205.
- Plantaz M. A. H. G., 1998. *Surface/atmosphere exchange of ammonia over grazed pasture*. PhD. Thesis, University Wageningen, The Netherlands.
- Platt U., 1978. Dry deposition of SO₂. *Atmospheric Environment* 12, 363-367.
- Pleijel H., Karlsson G. P., Danielsson H. e Selldén G., 1995. Surface wetness enhances ozone deposition to a pasture canopy. *Atmospheric Environment* 29 (22), 3391-3393.
- Pleijel H., Wallin G., Karlsson P.E., Skärby L. e Selldén G., 1994. Ozone deposition to an oat crop (avent sativa l.) grown in open-top chambers and in the ambient air. *Atmospheric Environment* 28 (12), 1971-1979.

- Pleim J. E., Venkatram A. E Yamartino R., 1984. *ADOM/TADAP Model Development Program*. Vol. 4, The Dry Deposition Module, Ont. Min. of the Environ., Rexdale, Canada.
- PORG, 1997. *Ozone in the United Kingdom*. Fourth Report of the DoE Photochemical Oxidants Review Group. Department of Environment, England.
- Poth M. e Focht D. D., 1985. ^{15}N kinetics analysis of N_2O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. *Applied and Environmental Microbiology* 49, 1134-1141.
- Prather R.J., Miyamoto S., e Bohn H. L., 1973. Nitric oxide sorption by calcareous soils: I. Capacity, rate, and sorption products in air dry soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 37, 877-879.
- Pruit W. O., Morgan D. L. e Lourence F. J., 1973. Momentum and mass transfer in the surface boundary layer. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 99, 370-386.
- Pul W. A. J. van e Jacobs A. F. G., 1994. The conductance of a maize crop and the underlying soil to ozone under various environmental conditions. *Boundary Layer Meteorology* 69, 83-99.
- Pul W. A. J. van, 1992. *The flux of ozone to a maize crop and the underlying Soil during a growing season*. PhD. Thesis, Wageningen Agricultural University, The Netherlands.
- Pul W. A. J. van, Erisman J. W., van Jaarsveld J. A., e Leeuw F. A. A. M., 1993. Methodology for mapping acidifying components over Europe. Em: *Air Pollution Research Report 47* (Eds. J. Slanina, G. Angeletti e S. Beilke), pp. 95-115. Aveiro, Portugal.
- Radojevic M. e Harrison R. M., 1992. *Atmospheric acidity: sources, consequences and abatement*, Environmental Management Series, Elsevier, London.
- Ramanathan V. , Cicerone R. J., Singh H. B. e Kiehl J. T., 1985. Trace gas trends and their potential role in climate change. *Journal of Geophysical Research* 90 (D3), 5547-5566.
- Ramge P., Badeck F. W., Plöchl M. e Kohlmaier G. H., 1993. Apoplastic antioxidants as decisive elimination factors within the uptake process of nitrogen dioxide into leaf tissues. *New Phytologist* 125, 771-785.
- Remde A., Slemr F. e Conrad R., 1989. Microbial production and uptake of nitric oxide in soil. *FEMS Microbiology Ecology* 62, 221-230.
- Rennenberg H. e Herschbach C., 1996. Responses of plants to atmospheric sulphur, Em: *Plant Response to Air Pollution* (Eds. M. Yunus e M. Iqbal), pp.285-293. John Wiley & Sons Ltd, England.
- Rennenberg H., 1984. The fate of excess sulphur in higher plants. *Annual Review Plant Physiology* 35, 121-153.
- RGAR, 1997. *Acid deposition in the United Kingdom 1992-1994*. Fourth Report of the Review Group on Acid Rain, DoE Publications, London, England.
- Ribeiro O., 1991. *Portugal, o Mediterrâneo e o Atlântico*. Sá da Costa, Lisboa.
- Rich S., Waggoner P. E. e Tomlinson H., 1970. Ozone uptake by bean leaves. *Science* 169, 79-80.
- Ripley B., 1989. Robust statistics. How not to reject outliers, Part1. Basic concepts. *Analyst* 114, Analytical Methods Committee.
- Ripley E. e Saugier B, 1974. Energy and mass exchange of a native grassland in Saskatchewan. Em: *Proceedings of the 1974 International Seminar on Heat and Mass Transfer in the Environment of Vegetation*, pp. 311-325. Dubrovnik.
- Ritchie G. A. F., e Nicholas D. J. D., 1972. Identification of the sources of nitrous oxide produced by oxidative and reductive processes in *Nitrosomonas europaea*. *Biochemical Journal* 126, 1181-1191.
- Roberts J., Cabral M. R. e de Aguiar L.F., 1990. Stomatal and boundary-layer conductances in an Amazonian Terra Firme rain forest. *Journal of Applied Ecology* 27, 336-353.
- Rogers H. H., Jeffries H. E. e Witherspoon A. M., 1979. Measuring air pollutant uptake by plants: nitrogen dioxide. *Journal of Environmental Quality* 8, 551-557.
- Rondón A. e Granat L., 1994. Studies on the dry deposition of NO_2 to coniferous species at low NO_2 concentrations. *Tellus* 46B, 339-352.

- Rondón A., Johansson C. e Granat L., 1993. Dry deposition of nitrogen dioxide and ozone to coniferous forests. *Journal of Geophysical Research* 98, 5159-5172.
- Rorison I.H., 1980. The effects of soil acidity on nutrient availability and plant response. Em: *Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems* (Eds. T.C. Hutchinson e M. Havas), pp. 283-304.
- Rosswall T., 1982. *Ecology of Arable Land. The role of Organisms in Nitrogen Cycling*. Progress Report 1981, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Runeckles V. C., 1986. Photochemical oxidants. Em: *Air Pollutants and their Effects on Terrestrial Ecosystem* (Eds. A. H. Legge e S. V. Krupa), pp. 265-303. Advances in Environmental Science and Technology 18, John Wiley & Sons, USA.
- SAI, 1996. *User's Guide to the Variable-Grid Urban Airshed Model (UAM-V)*. SYSAPP-96-95/27r, Systems Applications International, San Rafael, CA.
- Sánchez M. L., Rodríguez R. e López A., 1997. Ozone dry deposition in a semi-arid steppe and in a coniferous forest in southern Europe. *Journal Air and Waste Management Association* 47, 792-799.
- Saxe H., 1986. Effects of NO, NO₂ and CO₂ on net photosynthesis, dark respiration and transpiration of pot plants. *New Phytologist* 103, 185-197.
- Schmid H. P. e Oke T. R., 1990. A model to estimate the source area contributing to turbulent exchange in the surface layer over patchy terrain. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 116, 965-988.
- Schmid H. P., 1994. Source areas for scalars and scalar fluxes. *Boundary Layer Meteorology* 67, 293-318.
- Schmid H. P., 1997. Experimental design for flux measurements: matching scales of observations and fluxes. *Agricultural and Forest Meteorology* 87, 179-200.
- Schmidt R. W. H., Jochum A. M. e Entstrasser N., 1991. Airborne ozone flux measurement using a new fast response detector. Em: *Seventh symposium on Meteorological Observations and Instrumentation*, pp. 243-246. American Meteorological society, Boston.
- Schotanus P., Nieuwstadt F. T. M. e Bruin H. A. R., 1983. Temperature measurement with sonic anemometer and its application to heat and moisture fluxes. *Boundary Layer Meteorology* 26, 81-93.
- Schütz C., Tworek T., Morgenstern K., Falk M., Ibrom A., Oltchev A, Contantin J. e Gravenhorst G., 1996. An eddy-correlation-system for measuring CO₂ and water vapour flux. XXI EGS General Assembly, The Hague, Netherlands.
- Schuepp P. H., Leclerc M. Y., MacPherson J. I. e Desjardins R. L., 1990. Footprint prediction of scalar fluxes from analytical solutions of the diffusion equation. *Boundary Layer Meteorology* 50, 355-373.
- Schulze E.D. e Hall A. E., 1982. Stomatal responses, water loss and CO₂ assimilation rates of plants in contrasting environments. Em: *Encyclopedia of Plant Physiology* (Eds. L. Lange, P. S. Nobel, P. S. Osmond e C. B. Zeigler), 12 B, pp. 181-230. Springer H., Berlin.
- Sehmel G. A., 1980. Particle and gas dry deposition: a review. *Atmospheric Environment* 14, 983-1011.
- Seinfeld J. H. e Pandis S. N., 1998. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, New York.
- Sharkey T.D., Loreto F., 1993. Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emissions and photosynthesis of Kudzu leaves. *Oecologia* 95, 328-333.
- Sharkov I. N., 1987. An improved absorption method for measuring CO₂ evolution from soil under field conditions. *Pochvovedeniye* (tradução inglesa) 1, 127-133.
- Shaw G. E., 1983. Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle. *Climate Change* 5, 297-303.
- Shepherd J. G., 1974. Measurements of the direct deposition of sulphur dioxide onto grass and water by the profile method. *Atmospheric Environment* 8, 69-74.
- Shepherd M. F., Barzetti S. e Hastie D. R., 1991. The production of atmospheric NO_x and N₂O from fertilized agricultural soil. *Atmospheric Environment* 25, 1961-1969.

- Shieh C. M., Wesely M. L. e Walcek C. J., 1986. *A dry deposition module for regional acid deposition*, EPA/600/3-86/0837, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Singh H. B., Ludwig F. L. e Johnson W. B., 1978. Tropospheric ozone: concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. *Atmospheric Environment* 12, 2185-2196.
- Skiba U., Fowler D. e Smith K., 1994. Emissions of NO and N₂O from soils. *Environmental Monitoring and Assessment* 31, 153-158.
- Skiba U., Hargreaves K. J., Fowler D., e Smith K. A., 1992. Fluxes of nitric and nitrous oxides from agricultural soils in a cool temperate climate. *Atmospheric Environment* 26A (14), 2477-2488.
- Slemr F. e Seiler W., 1984. Field measurements of NO and NO₂ emissions from fertilized and unfertilized soils. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2 (1), 1-24.
- Slemr F. e Seiler W., 1991. Field study of environmental variables controlling the NO emissions from soil and the NO compensation point. *Journal of Geophysical Research* 96, 13017-113031.
- Smith R. I., Fowler D., Sutton M. A., Flechard C. e Coyle M., 2000. Regional estimation of pollutant gas dry deposition in the UK: model description, sensitivity analyses and outputs. *Atmospheric Environment* 34, 3757-3777.
- Smith C. J. e Chalk P. M., 1980. Fixation and loss of nitrogen during transformations of nitrite in soils. *Soil Science Society of America Journal* 44, 288-291.
- Speer R. E., Peterson K. A., Ellestad T. G. e Durham J. L., 1985. Test of a prototype eddy accumulator for measuring atmospheric vertical fluxes of water vapor and particulate sulphate. *Journal of Geophysical Research* 90, 2119-2122.
- Srivastava H. S., e Ormrod D. P., 1989. Nitrogen dioxide and nitrate reductase activity and nitrate content of bean leaves. *Environmental and Experimental Botany* 29, 433-438.
- Stedman J. R., Campbell G. W. e Vincent K. J., 1997. *Estimated high resolution maps of background air pollutant concentrations in the UK in 1994*. National Environmental Technology Centre, United Kingdom.
- Stocker D. W., Stedman D. H., Zeller K. F., Massman W. J. e Fox D. G., 1993. Fluxes of nitrogen oxides and ozone measured by eddy correlation over short grass prairie. *Journal of Geophysical Research* 98, 12619- 12630.
- Stocker D. W., Zeller K. F. e Stedman D. H., 1995. O₃ and NO₂ fluxes over snow measured by eddy correlation. *Atmospheric Environment* 29 (11), 1299-1305.
- Stull R., 1988. *An introduction to boundary layer meteorology*. Kluwer Academic Publishers. United States of America.
- Sutton M. A., Asman W. A. H. e Schjorring J. K., 1992. Dry deposition of reduced nitrogen. Em: *Proceedings Workshop on Deposition*, 3-6 November, Göteborg, Sweden.
- Sutton M. A. e Fowler D., 1993. A model for inferring bi-directional fluxes of ammonia over plant canopies. Em: *proceedings of the WMO conference on the measurement and modelling of atmospheric composition changes including pollutant transport (Sofia 4-8 October 1993)*. World Meteorological Organization, Geneva, pp. 179-182.
- Sutton M. A., Asman W. A. H. e Schjørring J. K., 1994. Dry deposition of reduced nitrogen. *Tellus* 46B, 255-273.
- Tanner B. D., Swiatek E. e Greence J. P., 1993. Density fluctuations and use of the krypton hygrometer in surface flux measurements. *Management of Irrigation and Drainage Systems*, Irrigation and Drainage Div./ASCE (July 21-23, 1993), Park City, Utah.
- Tanner C. B., 1960. Energy balance approach to evapotranspiration from crops. *Soil Science Society of America Proceedings* 24, 1-9.
- Taylor G. E., e Tingey D. T., 1983. Sulfur dioxide flux into leaves of *Geranium carolinianum* L.: Evidence for a nonstomatal or residual resistance. *Plant Physiology* 72, 237-244.

- Taylor N. M., Wagner-Riddle C., Thurtell G. W. e Beauchamp E. G., 1999. Nitric oxide fluxes from an agricultural soil using a flux gradient method. *Journal Geophysical Research* 104 (D10), 12213-12220.
- TEI, 1996a. *Model 43 C, Trace Level Pulsed Fluorescence SO₂ analyser*. Instruction manual. Franklin (MA), USA, Thermo Environmental Instruments Inc.
- TEI, 1996b. *Model 42 C, Trace Level Chemiluminescence NO-NO₂-NO_x analyser*. Instruction manual. Franklin (MA), USA, Thermo Environmental Instruments Inc.
- Terraglio F. P., e Manganelli R. M., 1966. The influence of moisture on the adsorption of atmospheric sulfur dioxide by soil. *International Journal of Air and Water Pollution* 10, 783-786.
- Thom A. S., 1972. Momentum, mass and heat exchange of plant communities. *Quarterly Journal of Royal Meteorological Society* 98, 124-134.
- Tiedje J.M., 1988. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. Em: *Biology of anaerobic microorganisms* (Ed. J. B. Zehnder), pp. 179-244. John Wiley & Sons. New York.
- Tingey D. T. e Taylor G. E. Jr., 1982. Variation in plant response to ozone: a conceptual model of physiological events. Em: *Effects of Gaseous Pollutants in Agriculture and Horticulture* (Eds. M. D. Unsworth e D. P. Ormrod), pp. 111-138. Butterworths, London.
- Tingey D.T., Standley C. e Field R.W. 1976. Stress ethylene evolution: a measure of ozone effects on plant. *Atmospheric Environment* 10, 969-974.
- Treshow M. e Anderson F., 1989. *Plant stress from air pollution*. John Wiley & Sons, Great Britain.
- Turner N. C., Rich S., e Waggoner P. E., 1973. Removal of ozone by soil. *Journal of Environmental Quality* 2, 259-264.
- U. S. EPA, 1994. *Development and testing of a dry deposition algorithm (revised)*, Office of Air Quality Planning and Standards Research Triangle Park, NC., U. S. Environmental Protection Agency, EPA-454/R-94-015.
- U. S. EPA, 1996. *Air quality criteria for ozone and other photochemical oxidants*. Office of Health and Environmental Assessment. Research Triangle Park, NC, EPA-600/8-84-020aF.5v.
- U. S. EPA, 1989. *Review of the National Ambient Air Quality Standards for Ozone assessment of scientific and technical information*. EPA-450-2-92-001, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC.
- Ulrich B., 1985. Interaction of indirect and direct effects of air pollutants in forests. Em: *Air Pollution and Plants* (Ed. C. Troyanowski), pp. 149-181. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany.
- UN/ECE, 2000. The 1999 Protocol to abate acidification, eutrophication and ground level ozone. United Nations Economic Commission for Europe. Web site: <http://www.unece.org/env/lrtap/>.
- Verma S. B., 1990. Micrometeorological methods for measuring surface fluxes of mass and energy. *Remote Sensing Reviews* 5 (1), 99-115.
- Vermeulen A. T., 1998. *Development of an automatic deposition monitoring system*. MEDFLUX Report, Netherlands Energy Research Foundation (ECN), 28 pp.
- Vickers D. e Mahrt L., 1997. Quality control and flux sampling problems for tower and aircraft data. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 14, 512-526.
- Viezee W., Johnson W. B. e Singh H. B., 1983. Stratospheric ozone in the lower troposphere – II. Assessment of downward flux and ground level impact. *Atmospheric Environment* 17, 1979-1993.
- Vilà-Guerau de Arellano J. e Duynkerke P. G., 1992. Influence of chemistry on the flux-gradient relationships for the NO-O₃-NO₂ system. *Boundary Layer Meteorology* 61, 375-387.
- Vilà-Guerau de Arellano J. e Duynkerke P. G., 1995. Atmospheric surface layer similarity theory applied to chemically reactive species. *Journal of Geophysical Research* 100 (D1), 1397-1408.

- Vilà-Guerau de Arellano J., Duynkerke, P. G. e Builtjes P. J. H., 1993. The divergence of the turbulent diffusion flux in the surface layer due to chemical reactions: the NO-O₃-NO₂ system. *Tellus* 45B, 23-33.
- Voldner E. C., Barrie, L. A. e Sirois, A., 1986. A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in north America. *Atmospheric Environment* 20 (11), 2101-2123.
- Volz A. e Kley D., 1988. Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. *Nature* 332, 240-242.
- Walcek C.J., Brost R.A., Chang J.S. e Wesely M.L., 1986. SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data. *Atmospheric Environment* 20, 949-964.
- Walmsley J. L. e Wesely M. L., 1996. Modification of coded parameterisations of surface resistances to gaseous dry deposition. *Atmospheric Environment* 30, 1181-1188.
- Walton S., Gallagher M.W., Choularton T.W., e Duyzer J., 1997a, Ozone and NO₂ exchange to fruit orchards. *Atmospheric Environment* 31 (17), 2767-2776.
- Walton S., Gallagher M.W. e Duyzer J.H., 1997b, Use of a detailed model to study the exchange of NO_x and O₃ above and below a deciduous canopy. *Atmospheric Environment* 31 (18), 2915-2931.
- Wang W. C. Wuebbles D. J. Washington W. M. Isaacs R. G. e Molnar G., 1986. Trace gases and other potential perturbation to global climate. *Review of Geophysics* 24 (1), 110-140.
- Warneck P., 2000. *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, San Diego (CA).
- Wayne W. S., Wehrle P. F. e Carrol R. E., 1967. Oxidant pollutant and athletic performance. *Journal of America Medical Association* 199, 901-904.
- Webb K., Pearman G. I. and Leuning R. 1980. Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer. *Quarterly Journal Royal Metereological Society* 106, 85-100.
- Weber P., e Rennenberg H., 1996. Dependency of nitrogen dioxide (NO₂) fluxes to wheat (*triticum aestivum* L.) leaves from NO₂ concentration, light intensity, temperature and relative humidity determined from controlled dynamic chamber experiments. *Atmospheric Environment* 30 (17), 3001-3009.
- Weber P., Nussbaum S., Fuhrer J., Gfeller H., Schlunegger U. P., Brunold C. e Renneberg H., 1995. Uptake of atmospheric ¹⁵NO₂ and its incorporation into free amino acids in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Physiologia Plantarum* 94, 71-77.
- Weidensaul T.C. e McClenahan, 1986. Soil-air pollutant interactions. Em: *Air Pollutants and their Effects on Terrestrial Ecosystem* (Eds. A. H. Legge e S. V. Krupa), pp.397-414. Advances in Environmental Science and Technology 18, John Wiley & Sons, USA.
- Wellburn A. R., 1990. Why are atmospheric oxides of nitrogen usually phytotoxic and not alternative fertilizers? *New Phytologist* 115, 395-429.
- Wesely M. L. e Hart R. L., 1985. Variability of short term eddy-correlation estimates of mass exchange. Em: *The Forest- Atmosphere Interaction: Proceedings of Forest Environmental Measurements* (Eds. B. A. Hutchinson e B. B. Hicks), pp. 591-612, D. Reidel, Dordrecht.
- Wesely M. L. e Hicks B. B., 1977. Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases to vegetation. *Journal of Air Pollution and Control Association* 27, 1110 - 1116.
- Wesely M. L. e Lesht B. M., 1989. Comparison of RADM dry deposition algorithms with a site-specific method for inferring dry deposition. *Water, Air, and Soil Pollution* 44, 273-293.
- Wesely M. L., 1970. *Eddy correlation measurements in the atmospheric surface layer over agricultural crops*, Ph.D. Thesis, Univ. of Wisconsin, Madison, USA.
- Wesely M. L., 1983. Turbulent transport of ozone to surfaces common in the eastern half of the United States. Em: *Trace atmospheric constituents: properties, transformations, & fates* (Ed. S. E. Schwartz), pp. 345-370, John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Wesely M. L., 1988. Use of variance techniques to measure dry air-surface exchange rates. *Boundary Layer Meteorology* 44, 13-31.
- Wesely M. L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment* 23 (6), 1293-1304.
- Wesely M. L., Cook D. R. e Hart R. L., 1983. Fluxes of gases and particles above a deciduous forest in wintertime. *Boundary Layer Meteorology* 90, 237-255.
- Wesely M. L., Eastman J. A., Cook D. R. e Hicks B. B., 1978. Day time variations of ozone eddy fluxes to maize. *Boundary Layer Meteorology* 15, 361-373.
- Wesely M. L., Eastman J. A., Stedman D. H. e Yalvac E. D., 1982. An eddy correlation measurement of NO₂ flux to vegetation and comparison to O₃ flux. *Atmospheric Environment* 16, 815-820.
- Wesely M. L., Lenschow D. H. e Denmead O. T., 1989a. Flux Measurement techniques. Em: *Report of the Workshop on Measurements of surface Exchange and Flux divergence of Chemical species in the global Atmosphere* (Eds. D. H. Lenschow e B. B. Hicks), pp. 31-46. National Center For Atmospheric Research Report.
- Wesely M. L., Sisterson D. L., Hart R. L., Drapcho D. L., e Lee I.Y., 1989b. Observations of nitric Oxide fluxes over grass. *Journal of Atmospheric Chemistry* 9, 447-463.
- Wesely M. L., Sisterson D. L. e Jastrow J. D., 1990. Observations of the chemical properties of dew on vegetation that affect the dry deposition of SO₂. *Journal of Geophysical Research* 95 (D6), 7501-7514.
- Wesely M.L. e Hicks B.B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry. *Atmospheric Environment* 34, 2261-2282
- Whelpdale D. M., Summers P. W. e Sanhueza E., 1997. A global overview of atmospheric acid deposition fluxes. *Environmental Monitoring and Assessment* 48, 217-247.
- Wieringa J., 1993. Representative roughness parameters for homogeneous terrain. *Boundary Layer Meteorology* 63, 323-363.
- Wildt J., Kley D. L., Rockel P., Segschneider H.J., 1997. Emission of NO from several higher plant species. *Journal of Geophysical Research* 102, 253-258.
- Williams E. J. e Fehsenfeld F. C., 1991. Measurement of soil nitrogen oxide emissions at three North American ecosystems. *Journal of Geophysical Research* 96, 1033-1042.
- Williams E. J. Guenther A. e Fehsenfeld F. C., 1992a. An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States. *Journal of Geophysics Research* 92, 7511-7519.
- Williams E. J. Hutchinson G. L. e Fehsenfeld F. C., 1992b. NO_x and N₂O emissions from soil. *Global Biogeochemical Cycles* 6, 351-388.
- Williams E. J. Parrish D. D. e Fehsenfeld F. C., 1987. Determination of nitrogen oxide emissions from soils: results from grassland site in Colorado, United States. *Journal Geophysical Research* 92, 2173-2179.
- Williams E. J., Parrish D. D., Bruhr M. P., Fehsenfeld F. C. e Fall R., 1988. Measurement of soil emissions in central Pennsylvania. *Journal Geophysical Research*, 93, 9539-9546.
- Willis G. E. e Deardorff J. W., 1976. On the use of Taylor's translation hypothesis for diffusion in the mixed layer. *Quarterly Journal Royal Meteorological Society* 102, 817-822.
- Winner W. E., Lefohn A. S., Cotter I. S., Greitner C. S., Nellesen J., McEvoy L. R., Olson R. L., Atkinson C. J. e Moore L. D., 1989. Plant responses to elevational gradients of O₃ exposures in Virginia. *Proceedings of the National Academy of sciences USA* 86, 8828-8832.
- Wong S. C., Cowan I. R., e Farquhar G. D., 1979. Stomatal conductance correlates with photosynthetic capacity. *Nature* 282, 424-426.
- Wyngaard J. C., 1988. Flow-distortion effects on scalar flux measurements in the surface layer: implications for sensor design. *Boundary Layer Meteorology* 42, 19-26.

- Wyngaard J. C., 1990. Scalar Fluxes in the Planetary Boundary Layer-Theory, Modelling and Measurement, *Boundary Layer Meteorology* 50, 49-75.
- Wyngaard J. C., Cote O. R., Izumi Y., 1971. The budgets of turbulent kinetic energy and temperature variance in the atmospheric surface layer. *Journal of Atmospheric Science* 28, 190-201.
- Xu Y. e Wesely M. L., 1999. Modeling of dry deposition over regional scales with use of satellite data. Em: *Interdisciplinary Issues in Atmospheric Chemistry*, American Meteorological Society, pp. 58-61.
- Yamartino R.J., Scire J.S., Carmichael G.R. e Chang Y.S., 1992. The CALGRID mesoscale photochemical grid model-I. Model evaluation. *Atmospheric Environment* 26A, 1493-1512.
- Yee M. S., Bohn H. L., e Miyamoto S., 1975, Sorption of sulfur dioxide by calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 39, 268.
- Yunus, M., Singh, N. e Iqbal, M., 1996. Global Status of Air Pollution: An Overview. Em: *Plant Response to Air Pollution (Eds. M. Yunus e M. Iqbal)*, pp.1-34. John Wiley & Sons Ltd, England.
- Zafiriou O.C., e McFarland, M., 1981. Nitric oxide from nitrite photolysis in the central equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research* 86, 3173-3182.
- Zeiger E., Farquhar G. D., e Cowan I. R., 1987. *Stomatal function*. Stanford University Press, California, 503 pp.
- Zhang L., Padro J. e Walmsley J. L., 1996. A multi-layer model vs single-layer models and observed O₃ dry deposition velocities. *Atmospheric Environment* 30 (2), .339-345.