

António José Ragageles Valente

HIDROCARBONETOS NATURAIS NA ATMOSFERA

**CONTRIBUIÇÃO PARA A COMPREENSÃO DOS FLUXOS DE
EMISSÃO DE HIDROCARBONETOS NÃO METANO PELO *Pinus*
pinaster EM PORTUGAL**

**Universidade de Aveiro
1995**

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
II - FLUXOS DE HIDROCARBONETOS BIOGÉNICOS NÃO METANO (HBNM)	4
II.1 - Síntese e fluxo de terpenos nas plantas	4
II.1.1 - Origem dos precursores	6
II.1.2 - Reacções de ciclização	8
II.1.3 - Razão C/N e H ₂ O	10
II.1.4 - Fenologia	10
II.1.5 - Compartimentação	10
II.1.5.1 - Estruturas secretoras nas agulhas	12
II.1.5.2 - Estruturas secretoras nos ramos e tronco	13
II.1.6 - Catabolismo	13
II.1.7 - Fluxo de terpenos na planta	14
II.1.8 - Composição de terpenos na planta	19
II.2 - Emissão de terpenos para a atmosfera	19
II.2.1 - Factores de emissão	25
II.2.1.1. - Tensão de vapor dos compostos terpénicos	25
II.2.1.2 - Temperatura	25
II.2.1.3 - Luz	26
II.2.1.4 - Humidade	29
II.2.1.5 - Concentração atmosférica em CO ₂ e poluentes	30
II.2.1.6 - Variações diárias e sazonais	31
II.2.2 - Emissões como resposta a estímulos ou agressões externas. As práticas de resinagem em Portugal	32
II.2.3 - A elaboração de inventários de emissões biogénicas de COV não metano	33
II.3 - Os terpenos na atmosfera	39
II.3.1 - Concentrações na atmosfera	41
II.3.2 - Química da troposfera. Influência dos terpenos	44

III - MEDIÇÃO DE EMISSÕES DE HBNM	53
III.1 - Sistemas fechados - o método do saco	53
III.2 - Sistemas abertos	55
III.2.1 - Métodos micrometeorológicos	55
III.2.2 - Técnica de medição por um elemento traçador ou "tracer" atmosférico	57
III.3 - Factores de biomassa vegetal e índices foliares	64
III.3.1 - Métodos de avaliação de biomassa florestal	64
III.3.2 - Densidade florestal	66
III.3.3 - Medição de área foliar	67
III.3.4 - Índice de área foliar	68
IV - MÉTODOS ANALÍTICOS E EXPERIMENTAIS	69
IV.1 - Análise de terpenos	69
IV.1.1 - Limite de detecção	74
IV.1.2 - Eficiência de adsorção do Tenax-TA	74
IV.1.3 - Regeneração do Tenax-TA	80
IV.2 - Análise de SF ₆	83
IV.2.1 - Limite de detecção	85
IV.3 - Amostragem de terpenos atmosféricos	87
IV.4 - Amostragem de terpenos emitidos pela prática da resinagem	88
IV.5 - Amostragem de SF ₆	90
IV.6 - Medição de factores de biomassa e índices foliares	92
IV.6.1 - Folhas planares	92
IV.6.2 - Folhas aciculares	93
V - EMISSÕES DE TERPENOS RESULTANTES DA PRÁTICA DA RESINAGEM	96
V.1 - Organização das campanhas	96
V.2 - Locais de amostragem	96
V.3 - Resultados experimentais	97
V.3.1 - Composição de terpenos na resina	97

V.3.2 - Emissão de terpenos para a atmosfera	99
V.3.2.1 - Composição de terpenos nas emissões	99
V.3.2.2 - Taxas de emissão	101
V.3.2.3 - Variação diária	106
V.3.2.4 - Variação sazonal	109
V.3.2.5 - Efeito da velocidade do vento nas taxas de emissão para a atmosfera	111
V.3.3 - Concentrações atmosféricas em povoamentos resinados	115
V.3.3.1 - Composição terpénica	115
V.3.3.2 - Variação diária	116
V.3.3.3 - Variação sazonal	119
VI - EMISSÕES DE TERPENOS PELO <i>Pinus pinaster</i> . APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MEDIÇÃO POR "TRACER" ATMOSFÉRICO	121
VI.1 - Local de amostragens	121
VI.2 - Organização das campanhas	121
VI.3 - Resultados experimentais	126
VI.3.1 - Inventário florestal	126
VI.3.2 - Concentrações de SF ₆	130
VI.3.3 - Emissões de terpenos para a atmosfera	130
VI.3.3.1 - Composição terpénica	130
VI.3.3.2 - Fluxos de emissão	134
VII - CONTRIBUIÇÃO PARA A ELABORAÇÃO DE UM INVENTÁRIO DE EMISSÕES DE HBNM EM PORTUGAL	146
VII.1 - Algoritmos de emissão	146
VII.2 - Factores de biomassa	149
VII.3 - Inventários florestais e área não florestadas	150
VII.4 - Emissões biogénicas da floresta de <i>Pinus pinaster</i> em Portugal	152
VIII - CONCLUSÃO	160

APÊNDICES

Apêndice 1- Resultados da aplicação do modelo PAL 2.0

Apêndice 2- Resultados experimentais dos ensaios "tracer"
Equações de ajuste matemático aos resultados experimentais

Apêndice 3- Modelo de copa apresentado por Lamb *et al.*, (1993)
Resultados da aplicação do modelo de copa

I - INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um problema mundial que tem interessado progressivamente a comunidade científica e a opinião pública, à medida que os efeitos adversos causados pelos poluentes atmosféricos vão sendo compreendidos e divulgados. Os investigadores têm-se empenhado não só em medir a qualidade do ar mas também em tentar conhecer a importância da contribuição relativa de cada poluente na atmosfera.

O ozono, um gás muito reactivo composto por três átomos de oxigénio, é importante sobretudo em duas regiões da atmosfera: a troposfera e a estratosfera. A troposfera estende-se desde a superfície terrestre até aos 8 a 10km de altitude. A estratosfera situa-se imediatamente acima da troposfera. A sua espessura é maior nos polos que no equador, prolongando-se desde os 8-10km até aos 50km de altitude. A presença de ozono na estratosfera, permitindo a filtração da radiação solar ultravioleta, não deve ser confundida com os problemas ambientais e de saúde associados à exposição directa com o ozono troposférico. O ozono é um forte oxidante químico e basicamente tudo o que for susceptível à oxidação é um alvo potencial para os efeitos negativos do ozono.

O problema do aumento progressivo das concentrações de fundo de ozono troposférico e da ocorrência de episódios de elevadas concentrações atmosféricas de ozono, particularmente no período de Verão em regiões rurais, tem preocupado a comunidade científica nos últimos anos. Concentrações de ozono ligeiramente acima das de fundo poderão ter efeitos graves no rendimento agrícola e no desenvolvimento florestal.

O ozono na baixa troposfera está associado à existência dos seus precursores, NO_x e compostos orgânicos voláteis (COV), que em determinadas condições atmosféricas poderão conduzir à sua produção. Os COV são caracterizados pela sua elevada tensão de vapor de modo que à temperatura ambiente se encontram normalmente no estado de vapor e são considerados os principais precursores na formação de ozono troposférico (Fehsenfeld e Liu, 1993). A origem dos COV é de importância decisiva quando se tem por objectivo formular estratégias de controlo de poluição e reduzir os índices de ozono na atmosfera. O problema é bastante difícil e complexo, decorrente da elevada variabilidade da reactividade específica de cada COV

de acordo com a sua composição química e do facto da natureza e a agricultura serem também grandes fontes de COV, com especial interesse o denominado grupo dos hidrocarbonetos biogénicos não metano (HBNM).

Alguns autores sugeriram mesmo que a redução das emissões antropogénicas na Europa não contribuiria significativamente para a diminuição do ozono troposférico, devido às elevadas taxas de emissões naturais de COV. As poucas estimativas existentes para a Europa indicam que a razão entre a soma das emissões de terpenos e isopreno (provavelmente os principais grupos de COV não metano emitidos pela vegetação) e as emissões antropogénicas pode variar entre 2,3 e 5 (Slanina, 1993).

Para se compreender a importância dos COV naturais na química da atmosfera e quais os seus efeitos nos ecossistemas, é importante identificar e analisar os vários mecanismos que fazem parte do ciclo destes compostos na atmosfera. Os processos que conduzem à sua formação e fluxo no interior das plantas, emissão para a atmosfera, concentrações e reacções na atmosfera e finalmente deposição no solo, são os elementos do ciclo dos COV naturais que têm sido objecto de estudo pela comunidade científica. Existem grandes dificuldades em se estabelecer uma parametrização generalizadora do tipo e quantidade de trocas de COV entre a biosfera e a atmosfera, devido às características das variáveis envolvidas, das quais a enorme diversidade dos ecossistemas e a complexidade dos factores que controlam as emissões, como a temperatura, radiação solar, concentrações de poluentes e condições fisiológicas das plantas, são apenas alguns exemplos.

Portugal, pelas suas características de temperatura e radiação solar, incentivadoras dos fluxos naturais de emissão de COV para a atmosfera, associadas a uma cobertura florestal relativamente elevada, particularmente a norte do rio Tejo, surge como um país com uma potencial fonte importante deste tipo de compostos. A ausência de trabalhos experimentais de estudos das emissões de COV pelas espécies mais comuns em Portugal não tem permitido confirmar e validar as previsões estabelecidas pelos modelizadores de emissões naturais de hidrocarbonetos e integrá-las em modelos mais generalizadores da qualidade do ar troposférico. O trabalho desenvolvido insere-se neste contexto, na interface de trocas entre a biosfera e a atmosfera, na qual se incluem as emissões de COV pelas plantas, mas obviamente não pode pretender abranger a enorme variedade do ecossistema florestal nacional. Por outro lado, a natureza deste projecto, orientada preferencialmente em campanhas de campo, restringe não só as áreas abrangidas para as actividades de campo, pelas características das técnicas utilizadas e pelos meios disponíveis, como as espécies

objecto de estudo. Assim, é necessária uma adequada prudência na generalização que é possível fazer dos resultados obtidos. O pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) é a espécie florestal com maior distribuição em Portugal, ocupando cerca de 40% da área florestada, associado ainda à indústria de resinosos a partir da produção de resina com origem em árvores vivas. As suas características, a importância na floresta portuguesa e os objectivos deste projecto levaram a que o *Pinus pinaster* fosse a espécie seleccionada para o desenvolvimento de estudos de emissões de COV que conduziram à elaboração deste relatório. Centralizou-se o projecto de investigação no grupo das coníferas a que o *Pinus pinaster* pertence de modo a permitir um aumento da compreensão dos mecanismos que regulam as emissões naturais de COV para a atmosfera em Portugal.

A investigação que se apresenta neste trabalho pretende ser uma contribuição para o entendimento dos processos de interacção entre a biosfera e a atmosfera e para a importância das emissões naturais de COV na química da atmosfera. Na ausência de informação para o caso português e tratando-se de um trabalho pioneiro realizado neste domínio em Portugal, optou-se por organizar o texto discriminando-se inicialmente o estado do conhecimento sobre fluxos biogénicos de hidrocarbonetos não metano, de modo a adquirir-se uma visão integrada sobre o assunto. Deste modo, descrevem-se no capítulo II os mecanismos associados ao ciclo dos HBNM do tipo terpenos, emitidos pela generalidade das coníferas, desde a sua síntese no interior da planta até ao seu desaparecimento, ainda no seio da planta, ou já na atmosfera após a sua emissão. Em seguida, no capítulo III, faz-se uma revisão sobre as técnicas de medição de emissões de HBNM, tendo como finalidade enquadrar as decisões tomadas quanto aos procedimentos e metodologias de medição e análise adoptadas, descritas em pormenor no capítulo IV. Nos capítulos V e VI apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos e no capítulo VII propõe-se uma metodologia para a elaboração de inventários de emissões de HBNM em Portugal, com base em resultados experimentais. Um comentário final ao trabalho desenvolvido encerra este relatório.

II - FLUXOS BIOGÉNICOS DE HIDROCARBONETOS NÃO METANO

II.1 - Síntese e fluxo de terpenos nas plantas

Ainda não está perfeitamente caracterizada qual a importância biológica dos COV produzidos pelas plantas. Existe um reconhecimento progressivo que os COV não são apenas produtos secundários, ou de degradação, no metabolismo das plantas. A utilização de grandes quantidades de carbono na síntese deste tipo de compostos pode ser uma adaptação evolutiva das plantas que se desenvolveram em ambientes pouco produtivos (Harborne, 1988). Os terpenos são tóxicos para alguns insectos e fungos, apesar dos mecanismos de acção não serem bem conhecidos. A sua importância como compostos de defesa tem sido observada em situações de ataque de insectos ou predadores, verificando-se um aumento na respectiva produção de terpenos (Croteau *et al.*, 1987; Tingey *et al.*, 1991; Lewinsohn *et al.*, 1991a, 1991b, 1993). Por outro lado, os terpenos são compostos atractivos para alguns insectos, como refere Tingey *et al.*, (1991), para o caso do *Neodiprion sertifer*, que acumula α -pineno e β -pineno retirados da resina de pinheiro durante a sua alimentação, descarregando-os posteriormente como defesa contra os seus predadores. Os terpenos podem ser também agentes alelopáticos nas relações entre plantas: é reconhecido o efeito tóxico que a emissão de terpenos pela *Salvia leucophylla* exerce em herbáceas que se situem nas áreas adjacentes a este arbusto, tal como é descrito por Krebs, (1972). Os terpenos podem constituir ainda compostos de reserva, que em determinadas condições são convertidos em produtos utilizáveis no metabolismo da planta (Croteau, 1987). A capacidade que algumas plantas têm em produzir COV é definitivamente uma adaptação evolutiva, que lhes permite uma maior eficácia na resposta a alterações ou agressões externas e a modificações do seu estado de desenvolvimento.

Os compostos orgânicos voláteis sintetizados e emitidos pelas plantas pertencem a um grupo de hidrocarbonetos, na sua maioria olefinas, do tipo isopreno, C_5H_8 , ou terpenoides com estrutura genérica C_{10} . Representam uma família de compostos com funções específicas na planta. A grande maioria das várias centenas de monoterpénos naturais identificados têm uma forma estrutural cíclica (inicialmente ciclohexanoides) e são componentes dos óleos essenciais sintetizados e armazenados em vários tipos de estruturas secretoras altamente especializadas, como tricomas glandulares e canais resínicos. Apesar de praticamente todas as plantas produzirem compostos terpénicos,

nem sempre os monoterpenos surgem como produto final. A figura II.1 representa a estrutura de alguns terpenoides identificados correntemente nas plantas.

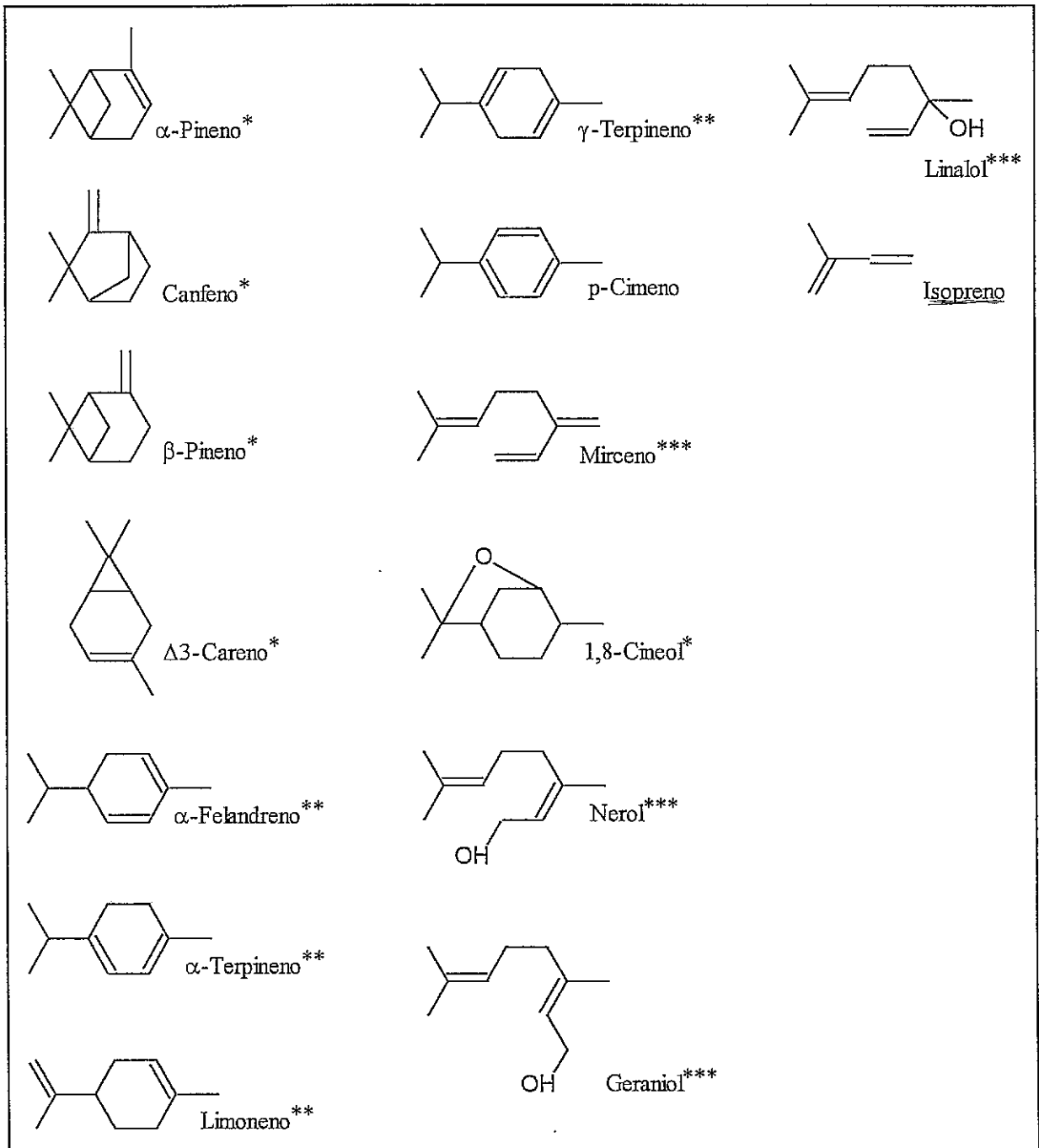


Figura II.1 - Estruturas representativas de alguns terpenos, p-cimeno e isopreno.

* bicíclicos;

** monocíclicos;

*** acíclicos.

Todos os terpenos contêm uma estrutura integral básica constituída por cinco átomos de carbono, sendo esta unidade constituída por duas ligações duplas, conhecida por isopreno (metilbutadieno), (figura II.1). Na biossíntese dos compostos terpénicos o precursor do isopreno é o isopentenil pirofosfato (IPP), formado a partir do acetato e do mevalonato (Croteau, 1987). Os monoterpénicos formam-se pela clivagem dos radicais fosfato de dois IPP, que originam um precursor monoterpénico. Este precursor, por reacções de ciclização com participação enzimática conduz genericamente à formação de um monoterpéno.

A química biológica dos monoterpénicos é traduzida pelos processos que envolvem a origem do precursor acíclico, reacções de ciclização, transformações secundárias do composto cíclico e catabolismo. A figura II.2 representa qualitativamente os factores associados à síntese e fluxo de terpenos na planta e pretende identificar as variáveis destes processos. Não se fará uma análise detalhada de todos os factores envolvidos, descrevendo-se genericamente os principais mecanismos associados.

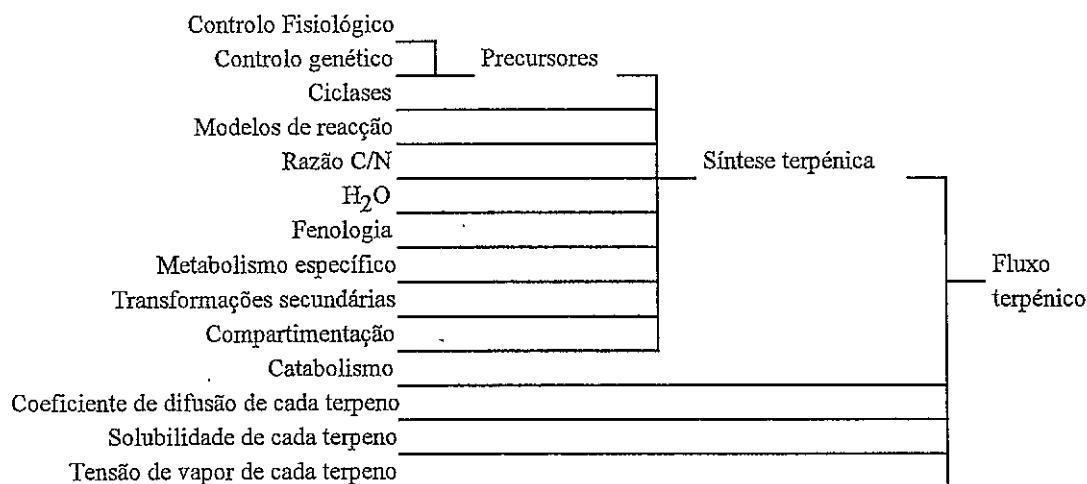


Figura II.2 - Factores associados à síntese e fluxo de terpenos na planta.

II.1.1 - Origem dos precusores

É correntemente aceite que o precursor monoterpénico, geranyl pirofosfato (GPP), é um intermediário universal da condensação do dimetilalil pirofosfato (DMAPP) e do IPP catalizada pela prenil transferase, (figura II.3), (Croteau, 1987).

O GPP e a enzima associada à síntese terpénica foram identificados e isolados em várias espécies de plantas, apesar do IPP e do ácido mevalónico não estarem directamente associados à síntese de terpenos em agulhas de *Pinus pinaster*. A sua biossíntese é um fenómeno essencialmente fotodependente (Gleizes *et al.*, 1980) e controlado geneticamente (Gleizes *et al.*, 1982). A catalização pode ainda originar neril pirofosfato (NPP) e linalil pirofosfato (LPP) e prosseguir com produção de outro intermediário, o farnesil pirofosfato (FPP).

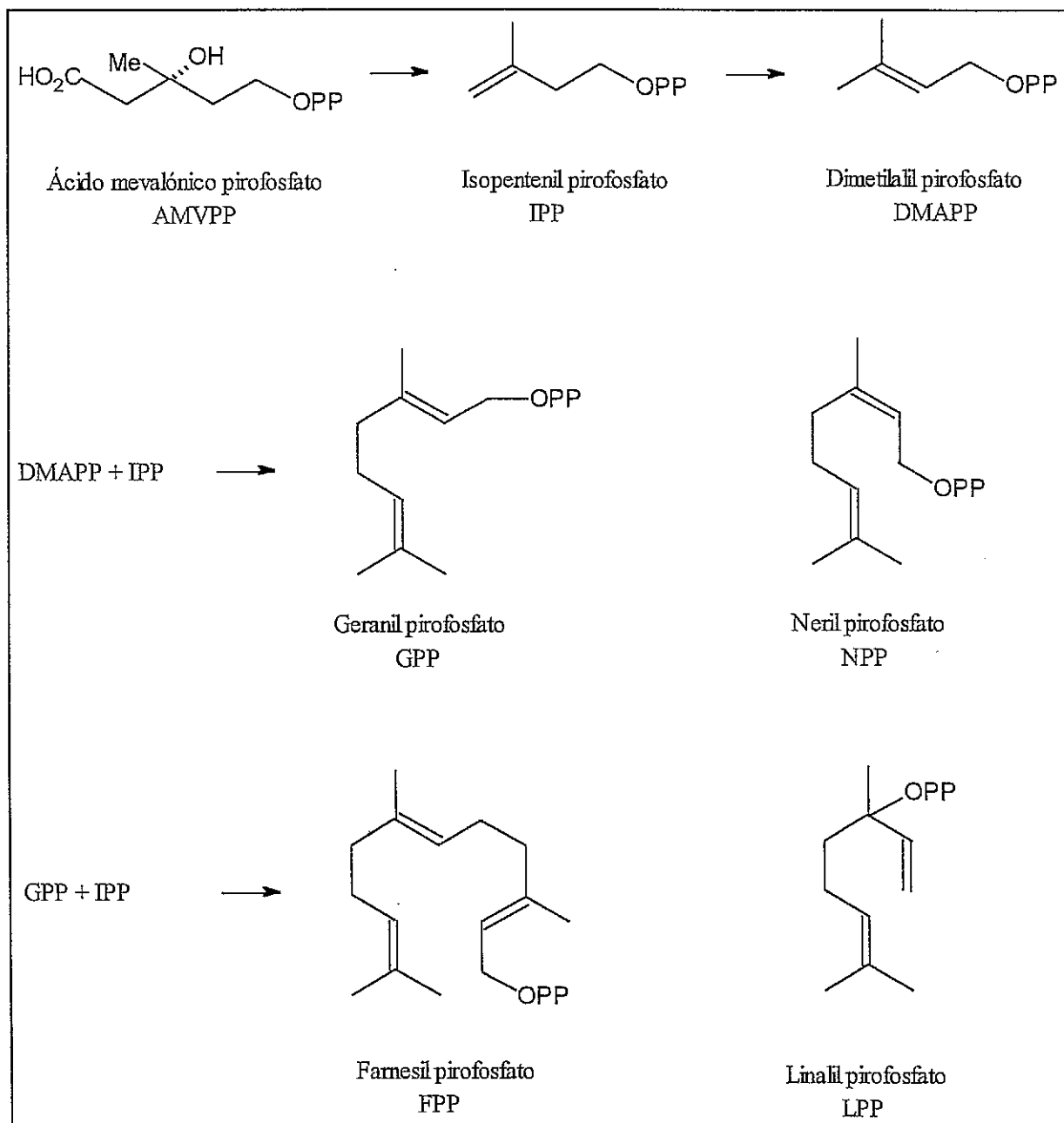


Figura II.3 - Esquema de síntese dos precursores (Croteau, 1987).

II.1.2 - Reacções de ciclização

Trata-se de um conjunto de mecanismos cujo comportamento ainda não foi totalmente caracterizado pelo que recorre a conceptualizações modelizadoras para a descrição do processo de catalização enzimática da isomerização-ciclização dos precursores monoterpénicos.

As principais reacções de ciclização em que a estrutura do monoterpene é formada são catalizadas por enzimas, geralmente solúveis, denominadas ciclases. Cada ciclase origina uma estrutura típica a partir do mesmo precursor acíclico. A maioria das ciclases monoterpénicas catalizam tanto o GPP como NPP ou LPP como precursores acíclicos sem interconversão detectável entre estes substractos ou conversão preliminar em outros intermediários livres (Croteau, 1987).

As reacções de isomerização e ciclização são de um modo geral irreversíveis. Como exemplos citam-se a ciclase I como catalizadora da conversão do GPP em (+)- α -pineno e em menor extensão (+)-limoneno, (+)-canfeno e mirceno, enquanto que a ciclase II transforma o precursor acíclico em (-)- α -pineno, (-)- β -pineno ou ainda (-)-canfeno, (-)-limoneno e mirceno. A demonstração experimental destes processos invalidou os modelos teóricos propostos até à altura, de formação de por exemplo α -pineno por isomerização do β -pineno.

Os modelos de reacção fundamentam-se num mecanismo de ciclização electrofílica. A transformação do GPP é iniciada por ionização em meio de pH baixo e na presença de um ião metálico divalente, como Mg^{2+} ou Mn^{2+} . O mecanismo desenrola-se com a formação de uma série de pares de anião-carbocatião-pirofosfato, mantendo-se a estrutura genérica (topologia) entre a ionização inicial e os passos finais. A função da enzima pode ser descrita simplificadamente como promotora da ionização do substracto, dirigindo a reacção de intermediários e provocando a descarga do catião no passo terminal (Gleizes *et al.*, 1982). Exemplos de modelos prováveis de biossíntese de monoterpene a partir do GPP, NPP ou LPP são representados na figura II.4.

Existe uma interacção estreita entre a produção de terpenos nas coníferas e as condições da planta que levam à disponibilização de carbono para a sua síntese. A razão entre o carbono e o azoto (C/N) no metabolismo da planta, a quantidade de H_2O e o seu estado fenológico, controlam a taxa de terpenos produzidos. O conhecimento dos mecanismos que originam a síntese preferencial de um determinado terpeno ainda não está esclarecido.

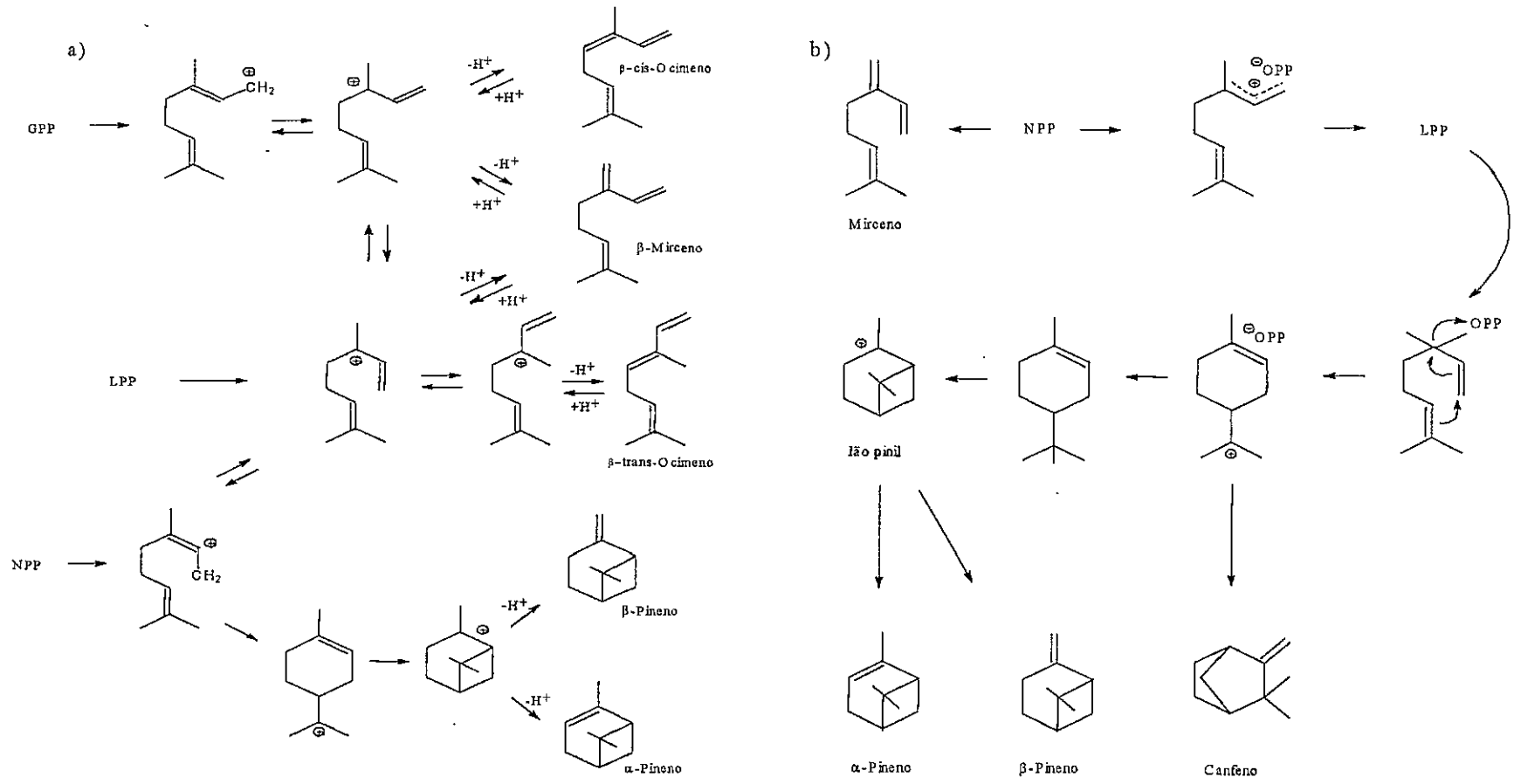


Figura II.4 - Exemplos de síntese de monoterpenos.
 a) Gleizes *et al.*, (1982) ; b) Croteau, (1987).

II.1.3 - Razão C/N e H₂O

A razão C/N e a quantidade de H₂O podem determinar a velocidade de síntese dos monoterpenos nas plantas. Plantas em desenvolvimento com condições de fácil acesso ao N disponibilizam menos carbono para síntese terpénica do que plantas com baixos teores em N (Lerdau, 1991). À medida que o azoto se torna menos disponível em relação ao carbono, a planta promove a síntese de compostos de defesa que não possuam N. Limitações moderadas em H₂O causam um efeito semelhante. Durante períodos de "stress" hídrico ou limitação de nutrientes, o seu desenvolvimento é limitado e a sua capacidade em fixar carbono diminui. Em condições de "stress" hídrico moderado o crescimento é limitado mas a fotossíntese mantém-se, pois a abertura estomática é menos sensível a restrições em H₂O relativamente ao crescimento celular. Nestas condições a planta acumula carbono mas não se desenvolve devido às limitações em água e nutrientes. Este carbono disponível é então conduzido para a síntese de compostos de defesa, como sejam os terpenos, compostos de reserva ou de madeira.

II.1.4 - Fenologia

As diferentes fases do ciclo vegetativo da planta (formação de rebentos, floração, amadurecimento dos frutos, queda das folhas), caracterizadas pelo seu estado fenológico, podem também influenciar a síntese de terpenos. Períodos fenológicos durante os quais a taxa de fotossíntese é elevada mas o crescimento é limitado, por exemplo antes da queda da flor na Primavera, podem corresponder a elevada produção de terpenos (Lerdau, 1991); o período após a queda da flor na Primavera, quando a fotossíntese e o crescimento são elevados, poderá corresponder a uma baixa produção terpénica. Mais tarde, quando a fotossíntese e o crescimento diminuem, a produção bruta de terpenos deverá também diminuir.

II.1.5 - Compartimentação

Nas coníferas a síntese de monoterpenos ocorre em células secretoras especializadas, nas agulhas e nos canais resínicos dos ramos e tronco. Nas agulhas do *Pinus pinaster* os monoterpenos são sintetizados preferencialmente nas células epiteliais associadas aos canais resínicos (figura II.5).

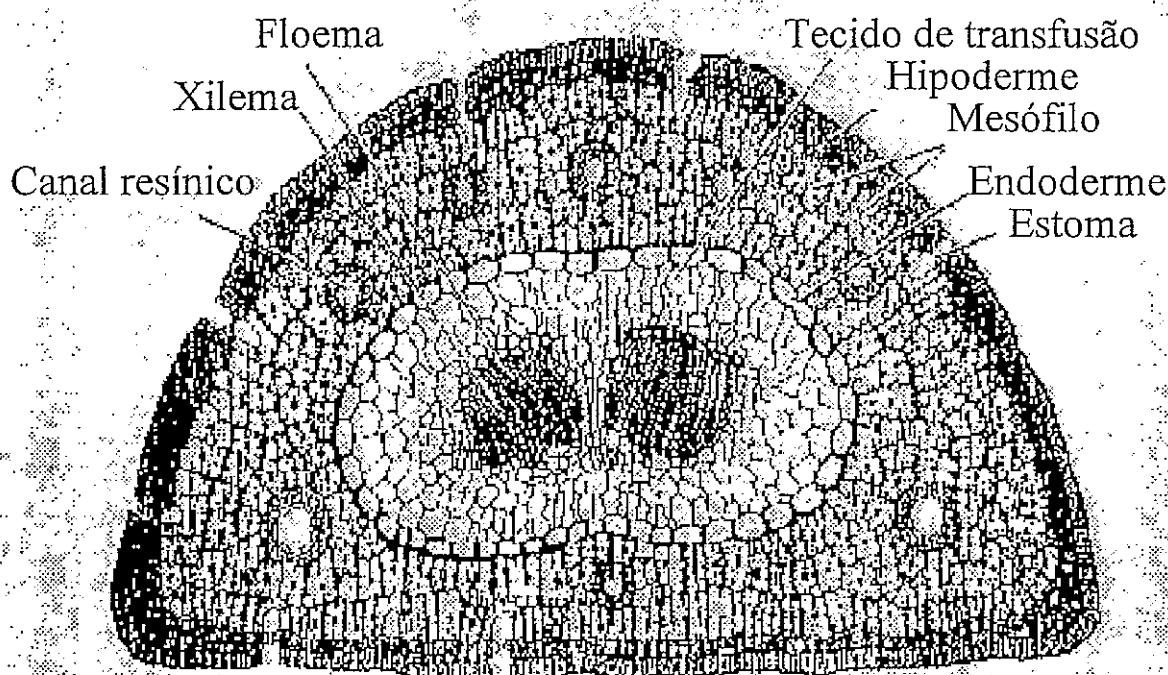


Figura II.5 - Esquema representativo de uma secção transversal de uma agulha de *Pinus pinaster* (adaptado de Tingey *et al.*, 1991).

A estrutura de uma célula secretora é semelhante à de uma célula clorofílica vegetal. No caso da célula secretora, os cloroplastos são substituídos por leucoplastos, muito mais volumosos, originados por transformação de um proplasto. A síntese de monoterpenos efectua-se nestes organitos celulares, os quais na fase de segregação ocupam uma grande parte da célula e possuem formas amiboides complexas (Charon *et al.*, 1987).

Os leucoplastos são constituídos por uma membrana dupla. O IPP elaborado no citoplasma penetra no leucoplasto por meio de um mecanismo ainda desconhecido e isomeriza-se em DMAPP. A fase de ciclização em monoterpenos dá-se na membrana dupla dos leucoplastos. Os monoterpenos, uma vez sintetizados, são transportados até ao plasmalema da célula epitelial através de continuidades membranárias (figura II.6). O plasmalema é uma fina camada por onde se processam trocas de compostos entre o interior da célula e o seu exterior, localizada junto à parede celular. A transferência dos compostos terpénicos através do plasmalema faz-se por meio de vesículas membranárias formadas no plasmalema e cujas membranas se rompem permitindo que o fluido terpénico possa penetrar pela parede delaminada da célula para o canal

secretor, (figura II.6) (Bernard-Dagan, 1988). A capacidade de elaborar cada monoterpene é controlada geneticamente e a composição da oleoresina no canal resínico depende do genótipo de cada indivíduo (Birks e Kanowski, 1988).

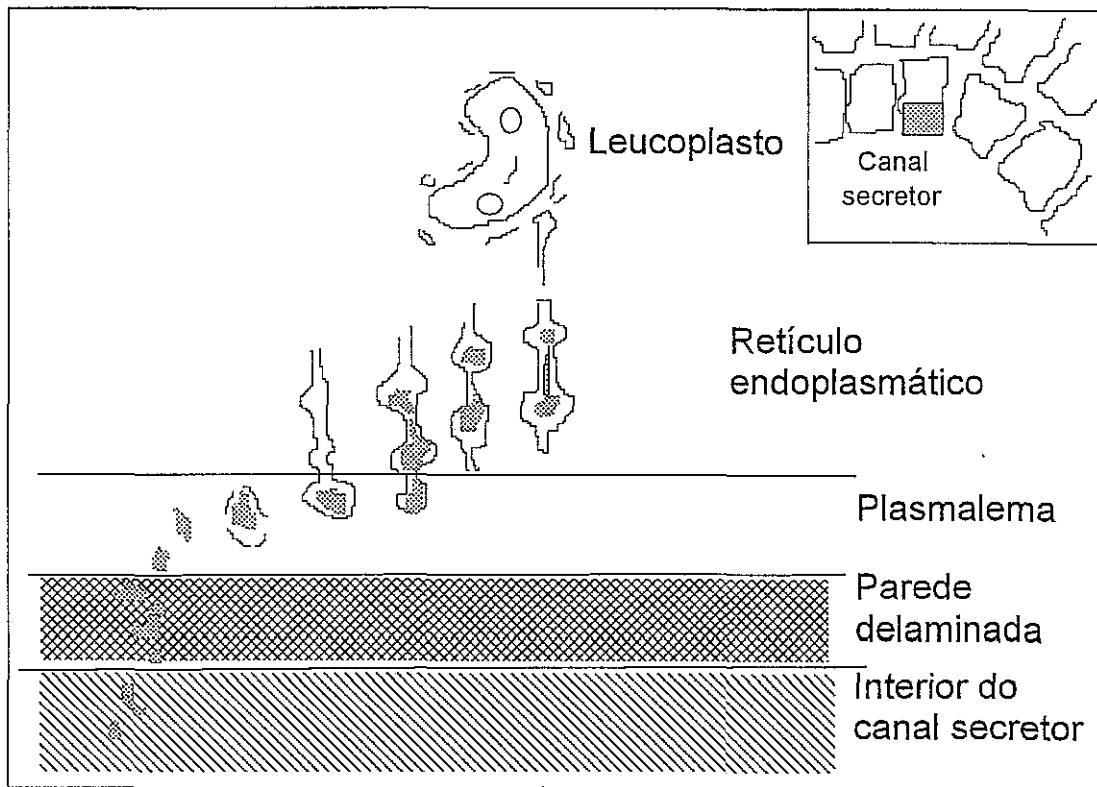


Figura II.6 - Transferência de terpenos do leucoplasto para o canal secretor (adaptado de Bernard-Dagan, 1988).

II.1.5.1 - Estruturas secretoras nas agulhas

As estruturas secretoras nas agulhas encontram-se apenas nas células jovens imediatamente após a sua diferenciação do meristema e são funcionais durante um pequeno espaço de tempo na sua fase de alongação. A produção dá-se durante um período de aproximadamente quinze dias, no início da Primavera, entrando rapidamente em degenerescência irreversível (Bernard-Dagan *et al.*, 1979, 1982; Riba, 1991).

No *Pinus pinaster* estas células situam-se dentro da bainha, na zona basal das agulhas. As agulhas medem dez a vinte centímetros e permanecem na árvore três anos. No quarto ano caem por ruptura no branquiblasto.

II.1.5.2 - Estruturas secretoras nos ramos e tronco

Após a fase de síntese terpénica, observa-se uma diferenciação dos leucoplastos das células secretoras, que deixam de ser funcionais. As células entram numa fase de quiescência podendo ser eventualmente reactivadas. Uma vez nos canais resínicos, os monoterpenos circulam por toda a árvore.

A distribuição do conteúdo terpénico é diferente consoante se trate de um ramo jovem ou do tronco. Nos ramos jovens são os tecidos exteriores à madeira que possuem maior quantidade de compostos voláteis. Nos ramos adultos e tronco os terpenos encontram-se essencialmente na madeira interna existindo menores quantidades na madeira externa e finalmente no ritidoma.

Em ambos os casos existem canais secretores verticais e horizontais, que comunicam entre si. Os canais verticais têm um diâmetro superior aos horizontais e são mais alongados, sendo mesmo possível que um só canal percorra todo o comprimento do tronco.

II.1.6 - Catabolismo

Os processos anabólicos numa planta, conduzem em geral à formação de compostos com um potencial químico elevado através de reacções frequentemente do tipo redutivo com consumo de energia, em que pequenas moléculas originaram macromoléculas que poderão agrupar-se em várias estruturas, na planta, levando em última análise ao aumento da sua biomassa. Por oposição, o catabolismo conduz à formação de produtos de desassimilação que em geral possuem baixo potencial químico ou ainda a compostos relativamente complexos, normalmente designados de produtos de excreção, ou secundários, dos quais os terpenos são um exemplo. A energia libertada no decorrer das reacções catabólicas é armazenada em compostos geralmente fosforilados e posteriormente utilizada segundo as necessidades da planta.

Os terpenos, por sua vez, não são compostos inertes, degradam-se de um modo bastante específico e ordenado. Apesar de se verificarem perdas, por processos de emissão para a atmosfera, existe também um mecanismo de retorno associado aos terpenos, estreitamente relacionado com os processos metabólicos da planta, no qual estes compostos são convertidos em produtos que poderão ser de novo utilizados.

São aceites correntemente dois tipos de retorno, apesar de ao nível molecular poderem ser idênticos. O primeiro representa um efeito de curta duração, medido por exemplo por uma flutuação diária e que poderá envolver o metabolismo terpénico numa zona intracelular activa e fortemente dependente do balanço entre a fotossíntese e a utilização do fotossintato (Ebermann e Stich, 1982). O segundo tipo de retorno ocorre durante a fase final do desenvolvimento vegetativo da planta e resulta na diminuição primária do conteúdo terpénico (Croteau, 1987). Em relação ao primeiro efeito, as perdas de longo termo representam necessariamente degradação de monoterpenos armazenados. Estes dois efeitos revelam conversão efectiva, por exemplo em metabolitos, que são reutilizados na biossíntese de lípidos para o desenvolvimento de raízes, rizomas ou então oxidação para produção de energia. Deste modo a acumulação de monoterpenos na planta não é um processo passivo, tornando-se evidente a sua importância num contexto regulador, envolvendo um balanço dinâmico entre biossíntese e processos catabólicos.

II.1.7- Fluxo de terpenos na planta

Os processos de transformação e escoamento de terpenos na planta resultam não só do catabolismo mas também das perdas por evaporação com emissão para a atmosfera. A difusão dos terpenos dos canais secretores até à atmosfera é ainda pouco conhecida. A passagem das barreiras que representam as paredes celulares de um canal e das células do parênquima foliar ainda não foi perfeitamente esclarecida. Crê-se que a principal resistência ao fluxo de terpenos encontra-se no tecido mesófilo, mas se esta resistência é intra ou inter celular ainda é uma questão a esclarecer.

O desenvolvimento e aplicação de modelos para a caracterização do fluxo e emissão de COV nas plantas, descrevendo os processos biológicos, químicos, físicos ou as suas interrelações possibilita uma melhor compreensão do comportamento do sistema estudado e simular situações que seriam difíceis de realizar experimentalmente. Poderão ser qualitativos, com uma descrição conceptual dos mecanismos envolvidos, ou semiquantitativos e quantitativos recorrendo em maior ou menor extensão a um conjunto de expressões matemáticas para a descrição do sistema.

Os modelos constituem informação disponível para futuros estudos e são elementos de base para o desenvolvimento de projectos experimentais de modo a poderem ser calibrados, reestruturados e validados.

Obviamente que não existe um procedimento sistemático único, universal, para a elaboração de um modelo. Cada modelizador tem o seu método, recorrendo em geral a uma fase inicial de estruturação dedutiva teórica de conceptualização e selecção do tipo de modelo, efectuando em seguida uma análise de sensibilidade à formulação desenvolvida, adquirindo ou não uma representação computacional. Numa segunda fase, essencialmente indutiva, procura-se com um primeiro conjunto de resultados experimentais, calibrar e verificar o modelo. Finalmente, com uma nova série de resultados, independente da primeira e com o modelo calibrado, o modelizador tenta a sua validação, ficando então disponível para a aplicação a novos casos ou integração em modelos mais generalizadores.

Lerdau, (1991), desenvolveu um modelo conceptual que permite descrever a produção e fluxo de terpenos. O modelo resume os princípios gerais de controlo ambiental e metabólico na composição e quantidade de monoterpenos existente nas plantas (figura II.7).

O modelo descreve o percurso do carbono, com a sua entrada numa "pool", ou reserva, do precursor de um monoterpeno, de um modo dependente do comportamento da actividade do ácido mevalónico. Na "pool" precursora do monoterpeno dão-se as reacções de ciclização até ao seu estado final. No esquema simplificado existem dois possíveis monoterpenos sintetizados (terpeno 1 e terpeno 2). Estes compostos ficam armazenados na "pool" terpénica, ou volatilizam e são emitidos pela folha, ou são ainda degradados e reabsorvidos pela planta.

Os principais factores de controlo na "pool" terpénica são a razão C/N, estado fenológico da planta e metabolismo específico. Apesar dos efeitos destes factores na quantidade de carbono que é utilizada na "pool" precursora do terpeno serem previstos, não se conhece como cada factor afecta as reacções de ciclização e deste modo a quantidade sintetizada de terpeno 1 e terpeno 2. Estes efeitos podem ter um grande impacto na quantidade de fluxo de cada terpeno pois as diferenças de pressão de vapor, solubilidade e difusividade dos terpenos podem originar taxas diferentes de emissão para a atmosfera. Estas diferenças são descritas na figura pela área ocupada pelo fluxo de cada terpeno. Na figura, a área para o terpeno 2 é maior indicando que este composto sofre uma menor resistência ao fluxo possuindo ainda maior volatilidade do que o terpeno 1.

Para cada terpeno a temperatura e a humidade influenciam o fluxo instantâneo. A linha tracejada indica o mecanismo de retorno no qual o nível de terpenos na planta

afecta a sua produção. Quando os canais resínicos estão cheios de terpenos, a produção não pode exceder o fluxo e degradação.

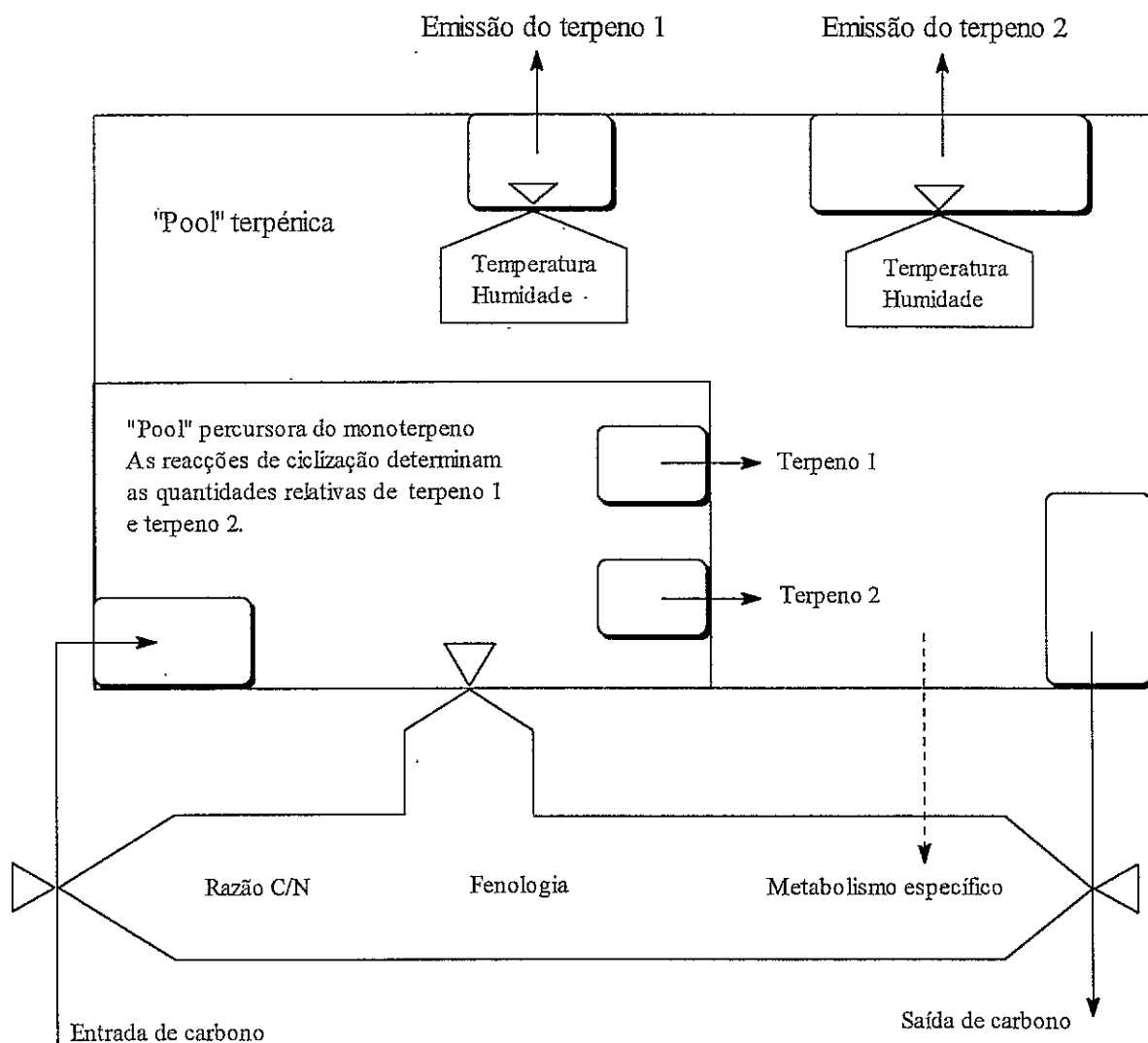


Figura II.7 - Modelo de produção e fluxo de terpenos na planta, segundo Lerda, (1991).

Antes da sua emissão para a atmosfera os compostos terpénicos têm de ultrapassar a barreira constituída pelos tecidos de revestimento do tronco, dos ramos e das agulhas. A taxa de emissão de terpenos pelo tronco e ramos é bastante inferior à das agulhas devido essencialmente à grande superfície de trocas gasosas nas agulhas.

As agulhas apresentam uma fina cutícula recoberta por uma camada cerosa. A emissão de terpenos a partir desta cutícula não é nula mas é praticamente desprezável

por comparação com a verificada através dos estomas. É, por conseguinte, pelo sistema estomático que se verifica a maioria das trocas gasosas com a atmosfera (Ting, 1982).

O aparelho estomático é formado por duas células estomáticas, chamadas células guarda, que rodeiam uma abertura de superfície variável, o poro, e uma câmara subestomática em contacto com células do mesófilo (figura II.8).

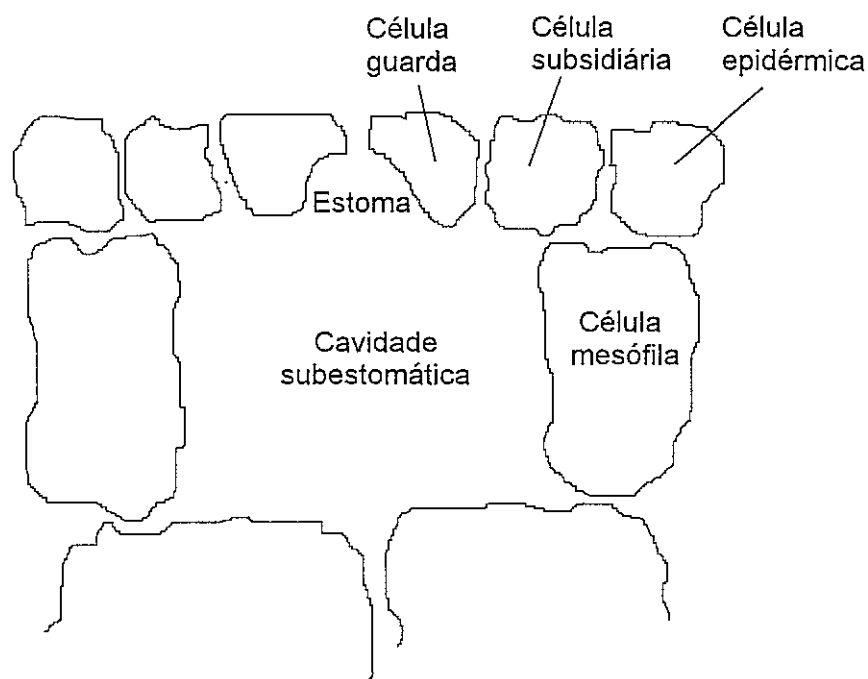


Figura II.8 - Esquema representativo do sistema estomático de uma conífera (adaptado de Ting, 1982).

A abertura dos estomas depende da diferença entre a pressão de turgescência das células guarda e a das células epidérmicas adjacentes. O processo de abertura e fecho dos estomas é complexo e é determinado por factores fisiológicos internos e por factores ambientais. Os factores fisiológicos não são conhecidos totalmente e estão relacionados com o pH do meio, concentrações catiónicas e aniónicas, concentração em ATP, pressão de turgescência, concentração em açúcares e depósito em amido (Nobel, 1983). Os factores climáticos relacionam-se com o teor em água no solo, luz, temperatura, humidade relativa e teor em CO₂ no ar. Através destes factores os estomas apresentam uma periodicidade de abertura diária e anual. A periodicidade anual está relacionada com o ciclo vegetativo da planta atingindo aberturas máximas durante a Primavera. O

ciclo diário relaciona-se estreitamente com o potencial hídrico da planta ao longo do dia.

Tingey *et al.*, (1991), desenvolveram um modelo matemático que pretende descrever o fluxo de terpenos desde os canais resínicos até ao espaço estomático e posterior emissão para a atmosfera aplicado à difusão do α -pineno em agulhas de coníferas.

O fluxo do monoterpreno, (J), depende de um gradiente de pressão de vapor existente entre o canal resínico e o espaço estomático, (ΔP_V), e da condutância da camada mesófila, ($C_{mes.}$), (figura II.5):

$$J = f (\Delta P_V ; C_{mes.}) \quad (1)$$

O gradiente da pressão de vapor depende da variação da pressão de vapor de saturação, ($P_{V(sat)}$), com a temperatura, (T):

$$P_{V(sat)} = f (T) \quad (2)$$

A condutância da camada mesófila é expressa pelo coeficiente de difusão do terpeno na camada, (D), pelo comprimento do percurso do terpeno na camada, (L), solubilidade do terpeno, (S), e razão entre a área superficial do canal resínico e a área projectada da agulha, (A_s / A_p):

$$C_{mes.} = f (D ; L ; S ; A_s/A_p) \quad (3)$$

O coeficiente de difusão depende ainda da viscosidade do meio, (η) que por sua vez varia com a temperatura (T):

$$D = f (\eta ; T) \quad (4)$$

A tabela II.1 sintetiza o conjunto de expressões desenvolvidas por Tingey para a formulação do modelo de fluxo de terpenos na planta. O modelo reflecte a influência de alguns factores no fluxo e emissão de terpenos para a atmosfera. Alguns resultados experimentais indicaram no entanto que as taxas de emissão aumentam mais rapidamente com a temperatura do que as previstas pelo modelo sob a influência da volatilidade dos terpenos (Yokouchi e Ambe, 1984; Isidorov *et al.*, 1985; Janson, 1992). Estas diferenças podem ser explicadas pelo provável arrastamento de terpenos no fluxo de trocas nos processos de transpiração da planta, que poderão significar um aumento nas emissões em cerca de 20% e pela dependência da condutância estomática e da condutância mesófila com a temperatura. A variação da concentração de terpenos nos canais resínicos com a temperatura, apesar de sugerida por Tingey, nunca foi confirmada experimentalmente e não parece ser suficientemente rápida para justificar as elevadas e rápidas variações das taxas de emissão.

II.1.8 - Composição de terpenos na planta

Apesar do conhecimento da composição relativa de terpenos na planta não ser suficiente para se preverem as suas taxas de emissão para a atmosfera (Schindler e Kotzias, 1989), estas estão fortemente ligadas à produção e ao conteúdo em óleos essenciais na planta (Simon *et al.*, 1992). A composição de terpenos na planta pode variar com a estação vegetativa, clima, características do solo, idade, órgão e sua localização na árvore, espécie, origem geográfica, e, principalmente, a factores genéticos (Bernard-Dagan *et al.*, 1971; Zimmerman-Fillon e Bernard-Dagan, 1977; Kubeczka e Schultze, 1987; Riba, 1991; Pio e Valente, 1993). A tabela II.2 mostra a variabilidade do conteúdo terpénico para algumas espécies de Pinus.

II.2 - Emissão de terpenos para a atmosfera

Os primeiros e mais extensos estudos e estimativas de emissão de HBNM foram efectuados nos E.U.A. (Zimmerman *et al.*, 1978; Duce *et al.*, 1983). Calcula-se que cerca de dois-terços das emissões globais de COV para a atmosfera são de origem biogénica (Müller, 1992). Lamb *et al.*, (1993), calcularam para os E.U.A. emissões totais anuais de HBNM entre 22 a 50 Tg/ano, dependendo fortemente o valor obtido da formulação dos diferentes factores de emissão.

Tabela II.1 - Formulação teórica do fluxo e emissão de terpenos numa conífera segundo Tingey *et al.*, (1991), tendo como exemplo de aplicação o α -pineno.

$J = (PV_{c.r.} - PV_{e.i.}) \cdot C_{mes.}$	<p>J - Fluxo do monoterpeno no interior da planta (mol/m².s). PV_{c.r.} † - Fracção molar do monoterpeno no canal resinico (mol/mol). PV_{e.i.} † - Fracção molar do monoterpeno no espaço intercelular gasoso (mol/mol). C_{mes.} - Condutância da camada mesófila para o monoterpeno (mol/m².s).</p>
$\log_{10} PV_{(sat)} = (7.810 - 2111/T_k) / 760$	<p>PV(sat) † - Fracção molar de saturação do monoterpeno (mol/mol). T_k - Temperatura (K).</p>
$C_{mes.} = (D/L) \cdot S \cdot (A_s / A_p)$	<p>C_{mes.} - Condutância da camada mesófila para o monoterpeno (mol/m².s). D - Coeficiente de difusão do monoterpeno no mesófilo (m²/s). L - Comprimento do percurso do monoterpeno (m). S - Solubilidade do monoterpeno (mol/m³). A_s/A_p - Razão entre a área superficial do canal resinico e a área projectada da agulha.</p>
$D = (13.26 \times 10^{-5}) / (\eta^{1.14} \cdot V_B^{0.589})$	<p>D - Coeficiente de difusão do monoterpeno no mesófilo (m²/s). η - Viscosidade do meio (cp). V_B - Volume molar de LeBas.</p>
$J_{ext} = \frac{(PV_{e.i.} - PV_{ext.}) \cdot g_{(H_2O)}}{FC + [E \cdot (PV_{e.i.} + PV_{ext.}) / 2]}$	<p>J_{ext} - Fluxo do monoterpeno para o exterior da planta (mol/m².s). PV_{e.i.} † - Fracção molar do monoterpeno no espaço intercelular gasoso (mol/mol). PV_{ext.} † - Fracção molar do monoterpeno no ar exterior (=0). g_(H₂O) - Condutância foliar do vapor de água corrigida para o monoterpeno (mol/m².s). FC - Factor de correcção para a difusão do monoterpeno (α-pineno=3.79). E - Taxa de transpiração (mol/m².s).</p>

† - Pressão de vapor convertida em fracção molar para eliminar a pressão atmosférica nas equações.

Tabela II.2 - Exemplos de composição percentual média de monoterpenos na fracção volátil (C₁₀-C₁₅) do conteúdo resínico (óleos essenciais) em algumas espécies de *Pinus*.

Espécie	α -Pinoeno	Canfeno	β -Pinoeno	Sabineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	β -Felandreno
<i>P. cembra</i> [*]	64.7	0.7	4.4	0.1		1.0	5.3	7.8
<i>P. sylvestris</i> [*]	42.1	4.1	1.9	0.7	20.6	2.2	5.2	0.3
<i>P. nigra</i> [*]	48.5	0.9	9.6	0.4	0.04	1.3	1.5	0.7
<i>P. strobus</i> [*]	44.0	4.6	30.2	0.2	vestígios	2.5	2.0	4.2
<i>P. pinaster</i> [*]	44.1	0.7	29.5		3.3	4.7	3.2	
<i>P. pinaster</i> ^{***}	45		31		11	7		
<i>P. pinaster</i> ^{††}	75.6		17.8		0.4			
<i>P. pinaster</i> ^{**}	79.0	0.5	15.0			0.7	1.4	
<i>P. radiata</i> ^{**}	33	0.3	66			0.3	0.6	
<i>P. pinea</i> ^{**}	9		1.2			1.4	89	
<i>P. halepensis</i> ^{**}	96	0.5	0.8			0.3	0.1	
<i>P. ponderosa</i> [†]	12.7	0.1	40.9	1.6	42.7	0.3	0.2	0.4
<i>P. contorta</i> [†]	10.6	0.5	37.6	1.6	10.7	0.8	0.9	36.0
<i>P. contorta</i> ^{†††}	9.8		34.7		6.0		19.0	27.3

^{*} Kubeczka e Schultz, (1987).

^{**} Carvalho, (1978, 1986).

^{***} Bernard-Dagan *et al.*, (1971), valor médio nos tecidos corticais e madeira.

[†] Lewinsohn *et al.*, (1991b).

^{††} Cheniclet, (1987).

^{†††} Croteau *et al.*, (1987).

No entanto só cerca de duzentas espécies de plantas, incluindo várias espécies florestais, foram estudadas e avaliadas quanto às emissões de isopreno, monoterpenos, ou outros COV (Veldt, 1991; Guenther *et al.*, 1994). A maior parte dessas espécies são nativas do continente norte americano, tornando-se imprescindível por isso conhecer do mesmo modo a contribuição das espécies que ocorram na Europa e outras partes do Globo.

As poucas estimativas existentes para a Europa indicam que a razão entre a soma das emissões de HBNM e as emissões antropogénicas seja de 2,3 com uma incerteza associada a um factor de 3 a 5 (Slanina, 1993; Simpson, 1994). Na Europa, Portugal surge como um dos locais onde as taxas de emissão de COV poderão atingir níveis mais elevados (Lübker e Tilly, 1989; Simpson, 1994), considerando as temperaturas médias

elevadas e grande luminosidade, assim como a uma cobertura florestal relativamente densa, principalmente a Norte do rio Tejo.

Foram identificados centenas de compostos orgânicos voláteis nas plantas, chegando a serem detectados quinze ou mais compostos diferentes nas folhas de uma só espécie. No entanto, quando se avaliam os compostos emitidos é comum identificar-se apenas isopreno e ou alguns monoterpenos, particularmente α -pineno e β -pineno. Podem-se encontrar grandes diferenças de composição entre o tecido vegetal e os valores de emissão, indicando diferentes características no modo como os monoterpenos são volatilizados.

Uma das grandes dificuldades na inventariação das fontes naturais de hidrocarbonetos deve-se ao facto do fluxo de emissão depender de vários factores. Alguns estão directamente ligados à planta ou às propriedades físico-químicas dos compostos terpénicos presentes nos tecidos, outros relacionam-se com o ambiente espacial e temporal da planta tais como a temperatura, luminosidade, estação do ano, velocidade do vento, etc (figura II.9).

Nos últimos anos foram desenvolvidos vários estudos que permitiram avaliar a dependência das taxas de emissão com alguns destes factores, nomeadamente com a fotossíntese e fotorrespiração das plantas (Tingey *et al.*, 1980). A generalidade dos estudos experimentais tem indicado uma relação entre as taxas de emissão com a temperatura, que em muitos casos é exponencial, e com a intensidade e duração da radiação solar (Tingey, 1981; Evans *et al.*, 1982; Yokouchi e Ambe, 1984; Juuti *et al.*, 1990). Identificaram-se também padrões de variação diária e sazonal em vários locais (Roberts *et al.*, 1983; Yokouchi *et al.*, 1984; Riba *et al.*, 1987; Yokouchi e Ambe, 1988; Zimmerman *et al.*, 1988; Bufler e Wegmann, 1991). A espécie de planta considerada, mesmo para o mesmo género (tabela II.3), ou o tipo de planta, para a mesma espécie, ou ainda o órgão considerado na mesma planta são factores que também parecem influenciar as taxas de emissão (Riba, 1991). De facto, é enorme a complexidade dos mecanismos que regulam e controlam os fluxos de emissão de COV pelas plantas para a atmosfera.

Não se fará uma análise detalhada sobre cada um destes factores, focando-se essencialmente aqueles que se relacionam com o comportamento de emissão de monoterpenos, particularmente para o *Pinus pinaster*, e que serão objecto de estudo e discussão da parte experimental do presente relatório.

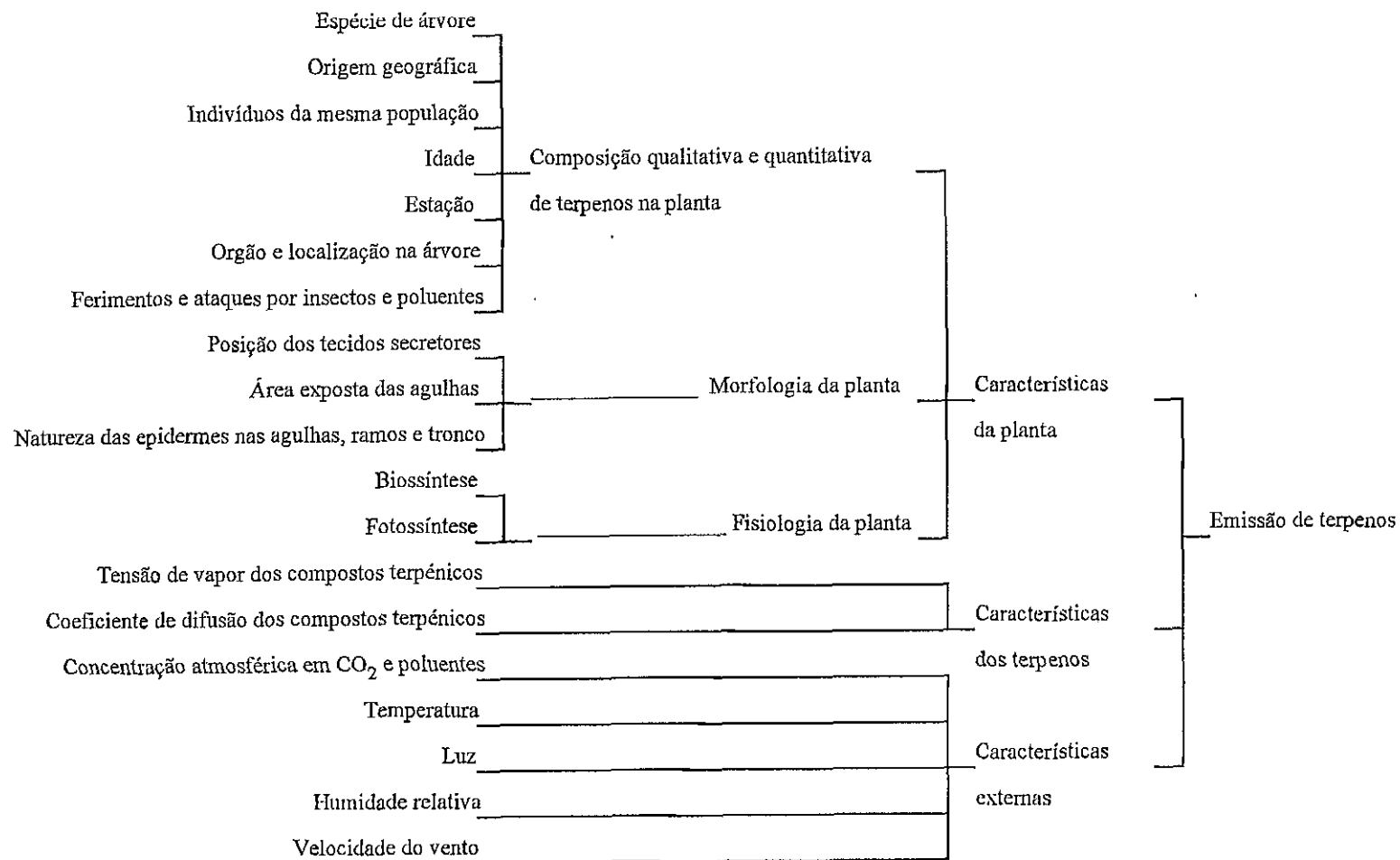


Figura II.9 - Factores associados à emissão de terpenos para a atmosfera.

Tabela II.3 - Taxas de emissão de terpenos para várias espécies de Pinus.

Espécie	Autor	Temperatura (°C)	Emissão de terpenos ($\mu\text{g/g(p.s.)h}$)
<i>P. canariensis</i>	Winer <i>et al.</i> , (1983)	30	2
	Corchnoy <i>et al.</i> , (1992)	30	1.7
<i>P. clausa</i>	Zimmerman, (1979)	30	13.6
<i>P. densiflora</i>	Yokouchi <i>et al.</i> , (1983)	30	0.95 $\mu\text{g/m}^3\text{.h}$ (α -pineno)**
	Yokouchi e Ambe, (1984)	20	0.05 (α -pineno)
<i>P. elliotti</i>	Zimmerman, (1979)	30	4.1
	Tingey, (1981)	30	3.2 (α -pineno)
	Tingey, (1981)	30	6.40
	Evans <i>et al.</i> , (1982)	28	5.1
<i>P. halepensis</i>	Winer <i>et al.</i> , (1983)	30	0.6
	Corchnoy <i>et al.</i> , (1992)	30	0.15
<i>P. nigra</i>	Khalil e Rasmunsen, (1992)	30	17
<i>P. palustris</i>	Zimmerman, (1979)	30	5.6-7.3
<i>P. pinaster</i>	Torres, (1994)	30	0.43
<i>P. pinea</i>	Corchnoy <i>et al.</i> , (1992)	30	0.42
	Duckham <i>et al.</i> , (1992)	33-36	0.07-0.103 (α -pineno)
	Duckham <i>et al.</i> , (1992)	33-36	0.9-1.4
	Enders, (1994)	32	0.92
<i>P. ponderosa</i>	Knoeppel <i>et al.</i> , (1981)	27.5	3.36
<i>P. radiata</i>	Winer <i>et al.</i> , (1983)	30	0.6
	Juuti <i>et al.</i> , (1990)	30	18 ppb **
	Corchnoy <i>et al.</i> , (1992)	30	0.90
<i>P. sylvestris</i>	Knoeppel <i>et al.</i> , (1981)	28	1.92
	Isidorov <i>et al.</i> , (1985)	20	4.1 (α -pineno) *
	Janson, (1992)	30	0.87
	Isidorov <i>et al.</i> , (1993)	14-25	1.6-8.9
<i>P. taeda</i>	Knoeppel <i>et al.</i> , (1981)	29.5	2.46
	Arnts <i>et al.</i> , (1982)	37	2.2 (α -pineno)
	Lamb <i>et al.</i> , (1985)	25-34	1.1-11.4 (α -pineno)
	Khalil e Rasmunsen, (1992)	30	9

* por unidade de peso fresco de biomassa.

** não referiram ao peso da biomassa.

II.2.1 - Factores de emissão

II.2.1.1-Tensão de vapor dos compostos terpénicos

Yokouchi *et al.*, (1981a), em estudos de emissões foliares em *Pinus densiflora* verificaram uma proporcionalidade entre as taxas de emissão calculadas para cada terpeno identificado e o produto entre a quantidade de terpeno na folha e a tensão de vapor respectiva. Fisicamente, a tensão de vapor do terpeno é uma medida da sua capacidade de volatilização, pelo que em condições de igual concentração relativa, terpenos com maior tensão de vapor serão emitidos em maiores quantidades. A tabela II.4 indica as tensões de vapor e ponto de ebulição dos terpenos mais comuns, permitindo identificar uma ordem tendencialmente preferencial na transição para a fase gasosa.

Tabela II.4 - Propriedades físicas de alguns terpenos (Liley *et al.*, 1984; Weast *et al.*, 1986).

Composto	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de vapor a 30 °C (mm Hg)	Solubilidade *			Limiar de odor (ppb)
			Água	Alcool	Eter	
α-Pineno	154-156	6.1	m.p.s.	sol.	∞	6
Canfeno	159-160	4.4	ins.	sol.	sol.	
β-Pineno	164-165	4.5	m.p.s.			140
Mirceno	167	2.6	m.p.s.			13
Δ3-Careno	170-172	4.0	m.p.s.			
Felandreno	171-174	1.9	m.p.s.			
p-Cimeno	176-177	2.2	ins.	sol.	sol.	
Limoneno	177	2.6	ins.	∞	∞	
Terpineno	183-185	0.8	ins.			

* sol.- solúvel; m.p.s.- muito pouco solúvel; ins.- insolúvel.

II.2.1.2 - Temperatura

Normalmente os fluxos de emissão de COV pela vegetação crescem exponencialmente com a temperatura (Tingey, 1981; Yokouchi e Ambe, 1984; Lambet

al., 1985; Juuti *et al.*, 1990; Janson, 1992; Guenther *et al.*, 1991, 1993) sendo o seu perfil semelhante à respectiva variação da tensão de vapor com a temperatura, de acordo com a expressão:

$$E = \exp (a + b T) \quad (5)$$

em que E é a taxa de emissão do terpeno, T a temperatura e a e b são constantes. A figura II.10 ilustra a influência da temperatura nas taxas de emissão foliar de monoterpenos em *Pinus sylvestris* obtidas por Tingey, (1981), às quais se incluíram as respectivas variações das tensões de vapor.

O aumento das taxas de emissão com a temperatura é sistematicamente superior ao que seria explicado apenas pela respectiva variação da tensão de vapor. Esta diferença resulta provavelmente de modificações no processo da condutância do fluxo terpénico na planta ou a alterações na "pool" do terpeno (Tingey *et al.*, 1991). Trata-se de uma indicação de que outros factores para além da pressão de vapor são importantes nos processos de emissão de COV pelas plantas. Estes factores estarão relacionados e poderão variar também com a temperatura.

Frequentemente, os valores de temperatura a que se referem os estudos de emissão são relativos à temperatura ambiente. A utilização da temperatura da folha parece, contudo, ser o parâmetro mais adequado, pois os processos de síntese, fluxo e volatilização estarão estreitamente relacionados com esta. Existem por vezes diferenças significativas entre a temperatura do ar e das folhas, devido à variação da radiação, temperatura, características do vento e taxa de respiração no interior das copas, (Riba, 1991; Lamb *et al.*, 1993). Como experimentalmente por vezes se torna difícil a medição da temperatura da folha, nomeadamente para coníferas, existindo apenas valores de temperatura ambiente, foram desenvolvidas relações matemáticas, com base em balanços energéticos estabelecidos para as características de cada copa, que permitem estimar a temperatura da folha consoante a sua localização na copa (Pierce e Waldruff, 1991; Lamb *et al.*, 1993).

II.2.1.3 - Luz

A luz actua indirectamente nas taxas de emissão através do fornecimento de energia para biossíntese, controla modificações anatómicas e fotorregula a síntese de

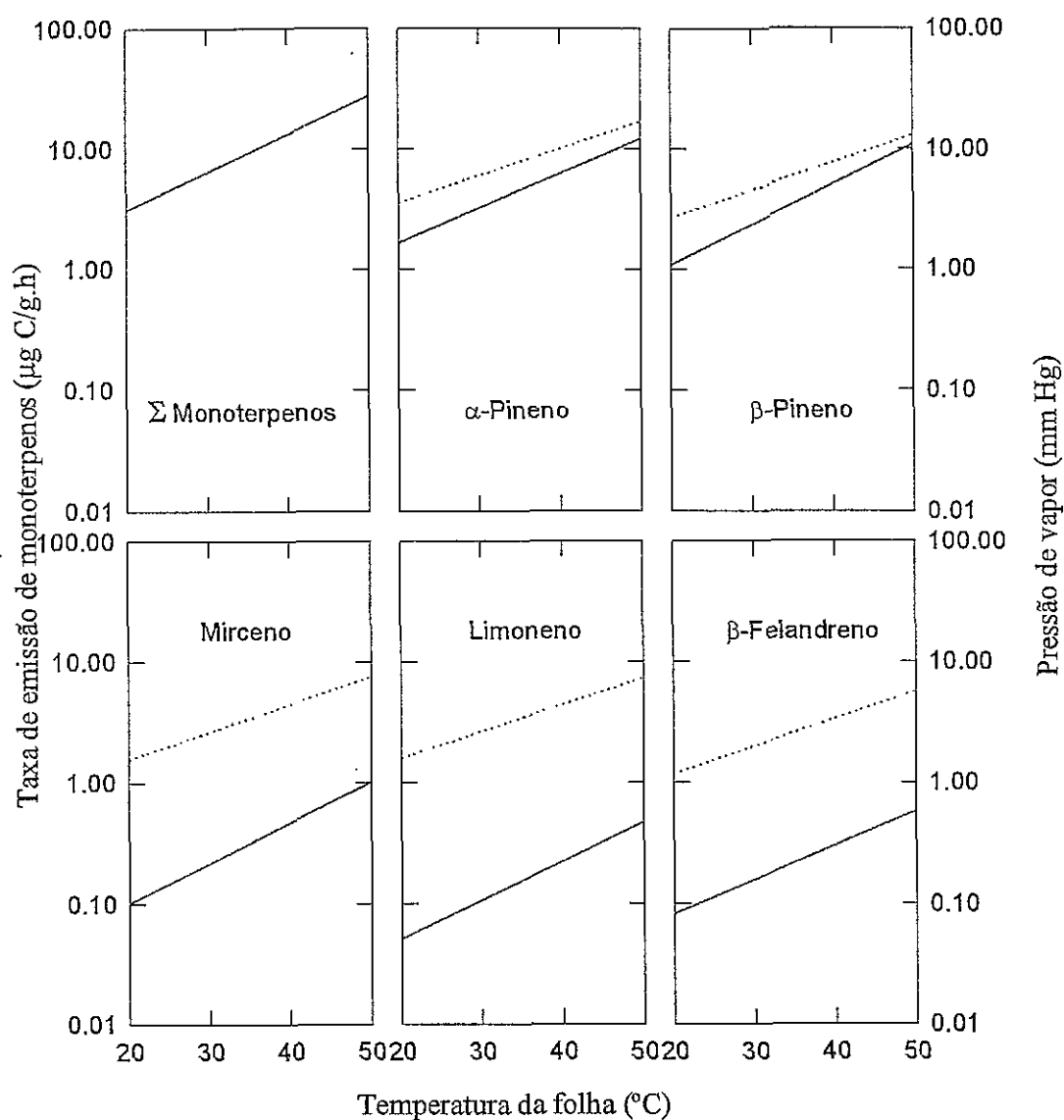


Figura II.10 - Influência da temperatura nas taxas de emissão em *Pinus elliottii* e pressão de vapor dos monoterpenos (adaptado de Tingey, 1981). Linha contínua - taxa de emissão; linha tracejada - pressão de vapor.

monoterpenos (Tingey *et al.*, 1991). Gleizes *et al.*, (1980), demonstraram que a síntese de monoterpenos no *Pinus pinaster* ocorre apenas na presença de luz.

No entanto a literatura tem apresentado resultados aparentemente contraditórios nos estudos de correlação entre a intensidade luminosa e a quantidade de terpenos emitidos por várias espécies de coníferas. Assim, Yokouchi e Ambe, (1984), em trabalhos realizados com *Pinus densiflora* em condições de luz natural e controlo de

temperatura e humidade, verificaram que as taxas de emissão de terpenos variam de acordo com as condições de luminosidade, apresentando valores máximos em períodos de céu limpo e a meio do dia, correspondendo à variação diária da abertura dos estomas. Steinbrecher *et al.*, (1993), apresentaram um modelo de regressão múltipla com dois parâmetros, que permitiu explicar cerca de 77% das variações experimentais das taxas de emissão de α -pineno na *Picea abies*:

$$\ln M = -2.40 + 0.22 T + 0.41 \ln PAR \quad (6)$$

em que M é a taxa de emissão de α -pineno em $\text{pmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$, T é a temperatura da folha em $^{\circ}\text{C}$ e PAR é a radiação fotossintética activa em $\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$. A dependência da luz, traduzida pela inclusão da radiação PAR no algoritmo de emissão, representou um aumento em cerca de 10% na precisão das estimativas das emissões de α -pineno na *Picea abies*, comparativamente aos algoritmos dependentes apenas da temperatura. Para o *Pinus pinaster*, o grupo de Torres, (Torres, 1994), sugeriu uma correlação linear positiva entre as taxas de emissão de terpenos e a intensidade de radiação. Por outro lado, Evans *et al.*, (1985), encontraram baixas correlações nas taxas de emissão em *Pinus engelmannii* e *Picea sitchensis* quando relacionadas com a intensidade luminosa na gama de 400 a 1000 $\mu\text{mol/m}^2\text{s}$. Janson, (1992), não encontrou resultados conclusivos entre as emissões de terpenos em *Pinus sylvestris* e a intensidade da radiação PAR.

A variabilidade dos resultados torna difícil estabelecer um padrão de emissão com a intensidade da radiação para a generalidade das coníferas. Esta dificuldade resulta em parte do facto da temperatura ambiente e a luminosidade estarem intimamente relacionadas, com temperaturas máximas em períodos de maior luminosidade. Mesmo em experiências controladas, é difícil conseguir-se obter baixas temperaturas quando a planta se encontra submetida a radiação luminosa intensa, devido ao aumento da temperatura provocado pelo aquecimento das lâmpadas de iluminação.

Apesar de aparentemente a radiação solar não exercer uma influência directa significativa na variação das taxas de emissão de COV por algumas espécies de coníferas, a sua importância estará associada à influência que exerce na variação da temperatura das folhas e nos processos fisiológicos da planta (respiração, fotossíntese, abertura dos estomas) que controlam a síntese e emissão dos terpenos para a atmosfera.

II.2.1.4 - Humidade

A transpiração pode assumir um papel relevante na volatilização dos monoterpenos devido ao seu arrastamento com os fluxos de água na cavidade subestomática e canais resínicos tal como sugerido no modelo de Tingey *et al.*, (1991), e à elevada influência que o potencial hídrico exerce sobre a abertura dos estomas. A hidratação cuticular das folhas, resultante de um aumento de humidade, poderá aumentar a condutância do fluxo difusivo dos terpenos no interior das folhas.

Lamb *et al.*, (1985), observaram taxas de emissão cerca de dez vezes superiores em ramos húmidos relativamente a ramos secos. Como refere Riba, (1991), para temperaturas entre os 10 e 25°C, a humidade relativa tem uma elevada influência na abertura dos estomas, desde que seja inferior a 50%. Para temperaturas entre os 20 e 25°C e valores de humidade relativa superiores a 50%, a abertura estomática não é significativamente afectada.

Em condições extremas de secura ou humidade, o estado higrométrico do ar não parece influenciar grandemente a emissão de terpenos (Janson, 1992). No primeiro caso os estomas permanecem fechados, pelo que aumenta a resistência ao fluxo de trocas gasosas entra a planta e o exterior, restringindo necessariamente a taxa de emissão de terpenos para a atmosfera. No segundo caso, dependendo da temperatura, os estomas podem-se encontrar totalmente abertos e a emissão de terpenos pela planta será regulada por outros factores, como por exemplo pelas propriedades de difusão destes compostos.

A humidade parece exercer assim um efeito secundário sobre a emissão de terpenos em coníferas (Tingey *et al.*, 1991; Janson, 1992) sendo muito mais importante nos fluxos de emissão de isopreno pelas folhosas, directamente relacionados com a actividade fotossintética. Por outro lado, a solubilidade aquosa dos diferentes terpenos poderá explicar algumas diferenças entre a composição do conteúdo terpénico no interior das folhas e a composição nas taxas de emissão dos vários terpenos, verificadas em algumas plantas por Schindler e Kotzias, (1989). Tal como a radiação, a humidade poderá regular indirectamente as emissões de COV nas coníferas através da sua influência noutros processos que estão directamente relacionados com as taxas de emissão. A quantificação da importância que a radiação e a humidade poderão ter na quantidade de COV emitidos pelas coníferas é um processo que ainda não foi totalmente esclarecido.

II.2.1.5 - Concentração atmosférica em CO₂ e poluentes

Até meados da década de quarenta era corrente a opinião de que a floresta absorvia os poluentes atmosféricos mantendo o "ar puro", não se suspeitando da extrema susceptibilidade que este ecossistema apresenta à poluição atmosférica. Dos principais poluentes com efeitos graves na floresta e na agricultura salientam-se o SO₂, NO_x, fluoretos, etileno, ozono e PAN (nitrato de peroxiacetilo) (Turunen e Huttunen, 1990). A entrada dos poluentes atmosféricos nas plantas associa-se em geral aos mecanismos de trocas gasosas efectuados através dos estomas. Os seus efeitos agrupam-se geralmente em três tipos de lesões: lesões agudas, lesões crónicas e efeitos fisiológicos (Taylor *et al.*, 1989).

As concentrações atmosféricas em CO₂ e poluentes e a sua relação com os mecanismos de síntese e emissão de COV nas plantas ainda não está perfeitamente esclarecida. Os seus efeitos poderão estar associados preferencialmente às alterações que podem provocar inicialmente na planta que por sua vez poderão conduzir a modificações nos processos de emissão de COV para a atmosfera e em menor extensão a alterações directas nas taxas de emissão. Provavelmente em condições de elevadas concentrações atmosféricas de poluentes com possível acumulação nas cavidades estomáticas das folhas, poderão ocorrer reacções entre estes e os COV volatilizados que poderão alterar directamente as taxas de emissão para a atmosfera. Neste contexto poderá questionar-se quando se devem considerar emissões de COV, se no interior das cavidades estomáticas onde os COV se encontram já na fase gasosa ou na interface da zona de abertura dos estomas com a atmosfera. Crê-se ser a segunda alternativa a mais correcta o que restringe de novo a influência directa dos poluentes no tipo e quantidade de COV emitidos pela planta.

Em vários casos, parece mesmo não haver efeitos imediatos das concentrações de poluentes ou CO₂ nas taxas de emissão de COV. Assim, apesar da concentração atmosférica em CO₂ influenciar o metabolismo da planta, nomeadamente a respiração, fotossíntese e abertura dos estomas, Monson e Fall, (1989), não encontraram um efeito sensível nas taxas de emissão de isopreno em *Eucalyptus globulus*. Em relação aos monoterpenos ainda não existem estudos conclusivos que permitam estabelecer uma relação entre a concentração de CO₂ na atmosfera e as respectivas taxas de emissão.

A concentração de O₃ atmosférico parece influenciar as taxas de emissão de monoterpenos (Ciccioli *et al.*, 1984, 1986), tendo Yokouchi *et al.*, (1981a), estabelecido uma relação de proporcionalidade do tipo:

$$E = A (k_{\text{NO}_x} + k_{\text{O}_3} [\text{O}_3]) [M] \quad (7)$$

Em que E é a taxa de emissão de monoterpenos, A é uma constante de proporcionalidade, k_{NO_x} é a constante de reacção de 1ª ordem dos monoterpenos na fotooxidação de NO_x , k_{O_3} é a constante de reacção de 2ª ordem entre O_3 e monoterpenos, $[\text{O}_3]$ é a concentração de ozono atmosférico e $[M]$ é a concentração atmosférica de monoterpenos. No entanto, esta expressão pretende salientar que a composição atmosférica de monoterpenos pode ser explicada pelo fluxo de emissão e reactividade específica do terpeno, supondo que a reacção com o ozono e NO_x é o único mecanismo de remoção atmosférica do terpeno. Os autores pretendiam assim justificar as diferenças entre a composição terpénica nos óleos essenciais da planta, nos gases de emissão e na composição atmosférica na floresta de pinheiro.

II.2.1.6 - Variações diárias e sazonais

Janson, (1992), normalizou os fluxos de emissão a 20°C numa floresta de *Pinus sylvestris* e observou um padrão diário de emissão de terpenos, com valores máximos às 11 horas, sendo 50 a 75% inferiores ao entardecer e à noite. Os resultados sugerem uma possível correlação com os perfis de temperatura, radiação PAR e humidade relativa. O mesmo autor verificou a existência de uma variação sazonal, com valores máximos de emissão no Verão correspondendo ao período de crescimento máximo das agulhas. Tanto os máximos diários como os sazonais coincidiram com os períodos máximos de actividade fotossintética da planta. Westberg, (1981), observou também um comportamento semelhante na variação sazonal da taxa de emissão de monoterpenos em *Pinus ponderosa*, assim como Yokouchi e Ambe, (1984), para *Pinus densiflora*, e Steinbrecher *et al.*, (1988), para *Picea abies*. De modo algo diverso, em *Populus balsamifera*, Isidorov *et al.*, (1985), mediram taxas de emissão elevadas na Primavera com redução acentuada durante o período de Verão.

A composição dos monoterpenos na "pool" terpénica varia sazonalmente mas estas modificações não parecem estar associadas às variações das emissões (Tingey *et al.*, 1991). No entanto alterações da "pool" terpénica podem determinar modificações quantitativas e qualitativas nas emissões. Assim, o padrão sazonal de emissão depende do conjunto dos factores associados ao desenvolvimento da planta, dos quais a temperatura, radiação PAR e humidade são exemplos.

II.2.2 - Emissões como resposta a estímulos ou agressões externas. As práticas de resinagem em Portugal

O ferimento de órgãos da árvore (corte de agulhas, ramos ou secções do tronco) provoca uma reactivação da biossíntese de terpenos nas células secretoras (Riba, 1991). Knoepfel *et al.*, (1981), detectaram taxas elevadas de emissão em plantas nas quais foram cortadas fracções das agulhas e ramos, durante 20 a 40 minutos após a lesão. Jutti *et al.*, (1990), observaram igualmente em *Pinus radiata* que ao provocarem agressões na planta pelo manuseamento grosseiro do dispositivo de amostragem (método dinâmico do saco) causavam um aumento de cerca de 10 a 15 vezes das taxas de emissão de terpenos. Janson, (1992), verificou que ramos de *Pinus sylvestris* com pequenos ferimentos, onde se observava escorrência de resina, possuíam taxas anormalmente elevadas de emissão de terpenos.

Um exemplo típico de uma agressão a um órgão da árvore com exposição directa dos óleos essenciais existentes nos canais resínicos com a atmosfera, provocada pela actividade humana, é a prática da extracção de resina em árvores vivas. Uma das lacunas encontradas na bibliografia colhida é a não referência à contribuição para as emissões de hidrocarbonetos, por florestas em que seja corrente esta actividade, prática comum em vários países como a China, ex URSS, Portugal, Brasil e em alguns estados dos E.U.A.. Neste caso as árvores são feridas e os canais resínicos ficam expostos directamente com a atmosfera o que provoca um aumento dos fluxos de emissão de compostos voláteis (Carvalho, 1978; Pio e Valente, 1993).

A actividade da resinagem consiste na colheita da oleoresina produzida em árvores vivas, a qual por transformação química (destilação fraccionada na fábrica) origina produtos como a aguarrás e pez. Apesar da composição da oleoresina variar consideravelmente com a espécie vegetal, apenas um pequeno grupo de compostos naturais são produzidos, como monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos (Bernard-Dagan *et al.*, 1971; Carvalho, 1986; Kubeczka e Schultze, 1987; Birks e Kanowshi, 1988).

A prática da resinagem em Portugal foi durante décadas uma actividade importante, associada à gestão florestal e desenvolvimento da indústria resinosa. Portugal era até ao início da década de 90 o terceiro produtor mundial de resina a partir de árvores vivas, a seguir à China e ex URSS. Cerca de 70% da área nacional de pinheiro era anualmente resinada, com uma produção média estimada por árvore de 2Kg de resina num potencial de produção total anual de 140 000 toneladas (Leite, 1990,

1991). A actividade é regulamentada por legislação própria, com o objectivo de rentabilizar o desenvolvimento florestal e a produção de resina.

A extração de resina natural processa-se essencialmente no pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) e em menor extensão no pinheiro manso (*Pinus pinea*) durante o período de crescimento vegetativo da árvore, de Março a Novembro. O processo caracteriza-se pela aplicação de uma solução quimicamente activada numa incisão feita no tronco da árvore, que é renovada periodicamente. O corte inicia-se no primeiro ano junto ao solo, com uma face de 10cm de largura por 5cm de altura, renovada imediatamente acima da anterior, 10 a 13 vezes durante o período activo de resinagem. A resina escorre para a base da face, sendo recolhida em púcaros de PVC ou em sacos de plástico. Periodicamente é transferida para barris e transportada para as unidade de transformação. A aplicação de um estimulante químico permite aumentar o período de exsudação, diminuindo o número de renovas e tratamentos por árvore (Carvalho, 1971). Assim, a incisão provocada no tronco da árvore resinada e a elevada quantidade de resina exposta directamente com a atmosfera durante o período de exsudação e escorrência, favorece a emissão dos compostos mais voláteis, podendo mesmo constituir a principal fonte de terpenos em atmosferas de florestas resinadas (Pio e Valente, 1993).

II.2.3 - A elaboração de inventários de emissões biogénicas de COV não metano

Veldt, (1991), afirmava que a qualidade questionável da generalidade dos dados de emissões biogénicas de COV tinha as seguintes causas:

- Conhecimento incompleto do complexo fenómeno biológico na vegetação que com vários parâmetros externos, controla a síntese e emissão de substâncias orgânicas.
- As diferentes técnicas de medição de emissões são dispendiosas pelo que campanhas de campo em grande escala são muito limitadas e selectivas, enquanto que muitas espécies e compostos terão de ser estudados em diferentes condições experimentais para se compreender a contribuição característica de cada grupo.

Entretanto, os químicos da atmosfera e os modelizadores necessitam de aplicar uma metodologia racional para estimarem as emissões naturais de COV, integrando-as

posteriormente em modelos mais generalizadores da química da atmosfera. A elaboração de inventários de emissão de hidrocarbonetos naturais é um processo que pode envolver formulações mais ou menos complexas, essencialmente dependentes do tipo, qualidade e quantidade da informação disponível. Constituem elementos de base os algoritmos e factores de emissão aplicados a determinados grupos vegetacionais que são convertidos em fluxos de emissão pela aplicação de factores de densidade de biomassa característicos das espécies existentes nas regiões em estudo. Em particular, a biomassa foliar é um parâmetro que tende a ser uniforme num grupo de vegetação e relativamente constante às variações específicas dos locais, dependendo da densidade de distribuição, tornando-se um indicador apropriado da biomassa vegetativa (Box, 1981). Factores de densidade de biomassa encontram-se disponíveis na literatura que no entanto está limitada a espécies pouco abundantes ou inexistentes em Portugal.

A dependência dos fluxos de emissão com alguns parâmetros ambientais, dos quais os mais estudados são a temperatura e radiação, conduz à utilização de bases de dados meteorológicos que permitam calcular os fluxos de emissão em função da variação temporal daqueles parâmetros. Neste processo, os inventários florestais possibilitam uma visão espacial dos fluxos de emissão, relacionando-os com a distribuição de cada grupo vegetativo. Finalmente, para a região considerada (local, país, continente) o inventário de emissões poderá culminar com a previsão do tipo e quantidade de COV emitidos, numa base temporal (diária, mensal, estação do ano, anual). A precisão sobre as estimativas anuais de emissões biogénicas em regiões como a Europa ou os E.U.A. é desconhecida calculando-se uma incerteza associada com um factor de 3 a 5 (Veldt, 1991; Simpson, 1994; Guenther *et al.*, 1994).

Anastasi *et al.*, (1991), desenvolveram um inventário de emissões de HBNM para o Reino Unido, utilizando algoritmos experimentais obtidos por estudos de emissão em condições ambientais controladas, de modo a separar as influências interdependentes da temperatura e radiação solar, aplicando-os então a cada tipo de vegetação. A floresta inglesa foi dividida em coníferas do tipo pinheiro, emissoras de terpenos, admitindo a seguinte taxa de emissão em $\mu\text{gC/g.h}$, dependente da temperatura em $^{\circ}\text{C}$:

$$E = \exp(-0.332 + 0.0729 T), \quad (8)$$

coníferas emissoras de isopreno, com uma taxa de emissão em $\mu\text{gC/g.h}$, dependente da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e radiação PAR ($\mu\text{E/m}^2.\text{s}$):

$$E = \exp(-2.966 + 0.230 T - 0.00052 PAR), \quad (9)$$

e folhosas fortemente emissoras de isopreno, considerando intensidades moderadas de radiação ($400\mu\text{E/m}^2.\text{s}$):

$$\text{Log}_{10}E = \frac{0.92}{1 + \exp(-0.24(T - 29.93))} + 0.85 \quad (10)$$

em que a taxa de emissão e a temperatura possuem respectivamente unidades em $\mu\text{gC/dm}^2.\text{h}$ e $^{\circ}\text{C}$.

Com base nestes algoritmos, nos factores de densidade de biomassa associados, na variação diária média mensal ao longo do ano dos parâmetros meteorológicos nas regiões consideradas e na distribuição respectiva de cada grupo vegetativo, Anastasi *et al.*, (1991), estimaram em 211KtonC/ano de HNM emitidos por fontes naturais, constituindo cerca de 13% das emissões totais de HNM no Reino Unido.

Em vez de um único algoritmo, Janson, (1992), para a floresta boreal na Suécia, constituída por *Pinus sylvestris* e *Picea abies*, aplicou a variação sazonal das emissões normalizadas a 20°C , considerando a dependência da pressão de vapor dos terpenos com a temperatura. Calculou para o período de Verão uma taxa equivalente média a 20°C , $E(20^{\circ}\text{C})=0.6 \mu\text{g/g.h}$, e a partir deste valor estimou uma taxa equivalente para o período de Inverno de $0.2 \mu\text{g/g.h}$. Estes parâmetros reflectem um padrão de emissão sazonal independente da temperatura encontrado pelo autor, resultado da contribuição de outros factores de emissão que não a temperatura. Assim, as taxas de emissão assumiram a seguinte formulação:

$$E_{(T)} = E_{(20^{\circ}\text{C})} \frac{P_{V(T)}}{P_{V(20^{\circ}\text{C})}} \quad (11)$$

em que:

$$P_{v(T)} = \exp(18.17 - 4939 / (273 + T)) \quad (12)$$

é a equação da dependência da pressão de vapor do α -pineno em mmHg, com a temperatura em °C. Seguindo a metodologia descrita anteriormente, Janson, (1992), estimou em 370kton de HBNM por ano, constituindo cerca de 17% das emissões totais de HNM na Suécia.

Lamb *et al.*, (1987), estimaram que as emissões biogénicas de HNM nos E.U.A. eram cerca de 20 vezes inferiores ao fluxo antropogénico anual de HNM, com uma incerteza associada de um factor de 3 vezes. Pierce, (1991), e Pierce e Waldruff, (1991), apresentaram um modelo computacional de emissão biogénica de compostos orgânicos "BEIS - Biogenic Emissions Inventory System" para os E.U.A., que combina os resultados de Lamb *et al.*, (1987), e a metodologia de Novak e Reagan, (1986), incluindo um modelo de copa simples para o cálculo dos perfis de temperatura e radiação solar no interior das copas das florestas. Em cada célula da malha de cálculo a taxa de emissão é calculada pela seguinte expressão:

$$ER_i = \sum_j [A_j BF_j EF_{ij} F_i(S, T)] \quad (13)$$

em que ER_i é a taxa de emissão ($\mu\text{g}/\text{h}$) para o composto i (α -pineno, isopreno, outros monoterpenos ou outros COV), A_j é a área (m^2) da classe de uso do solo, BF_j é o factor de biomassa (g/m^2) e EF_{ij} é o factor de emissão ($\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{h}$). $F_i(S, T)$ é um factor de ajuste ambiental para considerar o efeito da radiação solar e da temperatura da folha. O somatório do produto BF_j e EF_{ij} em cada célula é o factor de emissão ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) normalizado a 30°C e céu limpo com sol para o composto i . Os factores de emissão foram retirados dos trabalhos de Lamb *et al.*, (1987), ajustados a 4 grupos de compostos: isopreno, α -pineno, outros monoterpenos e outros hidrocarbonetos não identificados.

Lamb *et al.*, (1993), na sequência dos seus trabalhos de 1987, desenvolveram um inventário americano de emissões de compostos biogénicos com base em factores de emissão, (E_f), calculados a partir de resultados experimentais de diversos estudos de medição por diferentes técnicas, efectuados em vários locais dos E.U.A., considerando o efeito da copa das florestas. Pretenderam integrar o maior número de resultados experimentais num sistema que incorporasse e optimizasse o conhecimento existente. Para cada grupo de vegetação arbórea, classificado um pouco subjectivamente em folhosas grandes emissoras de isopreno, folhosas pouco emissoras de isopreno, folhosas não emissoras de isopreno e coníferas emissoras de terpenos, os valores de E_f reflectem a média geométrica das emissões a 30°C e PAR=400 μ E/m².s dos estudos considerados (tabela II.5). Este procedimento tornou-se possível pois, devido ao número razoável de estudos experimentais realizados por diferentes grupos de investigação nos E.U.A., verificou-se que a frequência das distribuições das taxas de emissão a 30°C para um certo grupo de emissão e para um determinado composto, apresentava um comportamento tendencialmente log-normal. Além da classificação arbórea consideraram os solos cultivados (agrícolas e silvículas), vegetação em corpos de água e vegetação urbana.

Tabela II.5 - Factores de emissão, E_f (μ g/g.h), média geométrica a 30°C e PAR=400 μ E/m².s, para os principais grupos de árvores (Lamb *et al.*, 1993).

Classe emissora	Isopreno	α -Pineno	Outros terpenos	Outros COV		
				Parafinas	Outras Olefinas	Aromáticos
Isopreno alto	13.6	0.06	0.33	0.88	0.15	0.79
Isopreno baixo	5.95	0.05	0.30	0.73	0.07	0.64
Sem isopreno	0.0	0.07	0.35	0.77	0.12	0.65
Coníferas	0.0	1.13	1.78	0.74	0.25	0.36

As taxas de emissão de terpenos e isopreno, em μ g/g.h, têm a seguinte forma:

$$\text{terpenos: } E_{(T)} = E_f E_{T(T)} / E_{T(30^\circ C)} \quad (14)$$

$$\text{isopreno: } E_{(T, PAR)} = E_f E_{T(T, PAR)} / E_{T(30^\circ C, 400\mu E m^{-2} s^{-1})} \quad (15)$$

em que:

$$E_{r(T)} = \exp(-a + bT) \quad (16)$$

$$\text{Log}_{10} E_{r(T, PAR)} = \frac{a}{1 + \exp[-b(T - c)]} + d \quad (17)$$

são os algoritmos desenvolvidos experimentalmente. Esta metodologia permitiu uma descritização da contribuição relativa de cada monoterpeno no conjunto dos terpenos através dos respectivos coeficientes experimentais (a e b) e considera a influência directa da radiação fotossintética activa (PAR) nas emissões de isopreno pelas folhosas.

Lübker e Tilly, (1989) apresentaram os resultados das emissões de SO₂, NO_x e COV no âmbito do "OECD-MAP Emission inventory" para os 12 países da OCDE, tendo como base o ano de 1980. As estimativas das contribuições biogénicas dos HNM recorreram a factores de emissão deduzidos de um trabalho experimental realizado por Zimmerman, (1979), aplicado aos inventários florestais europeus. É um exemplo de uma utilização bastante limitada de factores de emissão e revela o estado do conhecimento científico ainda muito reduzido neste domínio, que se verificava na Europa em 1989. De facto, o desenvolvimento recente da maioria dos modelos de simulação química da atmosfera no continente europeu (projecto "LOTOS", projecto "CORINAIR", projecto "PHOXA", modelo "IIASA", modelo "EMEP") tem recorrido basicamente aos algoritmos e factores de emissão publicados por Lamb *et al.*, (1987). Apesar de todas estas limitações, aqueles autores estimaram que em Portugal as emissões naturais de COV contribuíam com 63% do total das emissões de COV, representando cerca de 1.7 vezes as emissões antropogénicas nacionais.

Valadas e Gois, (1994), no âmbito do programa CORINE apresentaram os resultados do desenvolvimento de um sistema de inventariação das emissões atmosféricas, CORINAIR 90, aplicado ao caso português. Neste estudo, os autores concluíram que para as emissões de COVNM contribuem essencialmente as fontes biogénicas com 67% de um total de 649.4 kton/ano, o que significa que em Portugal os fluxos naturais de COV poderão ser duas vezes superiores às emissões antropogénicas. Comparando com as estimativas de Anastasi *et al.*, (1991), e Janson, (1992), Portugal contribui, em termos absolutos, com mais 2.1 e 1.2 vezes que o total das emissões naturais de COV do Reino Unido e da Suécia, respectivamente. São valores que assumem maior significado se se considerar a diferença de áreas entre os três países. A

metodologia do CORINAIR recorre extensivamente à utilização de factores de emissão, limitando a qualidade das estimativas de emissão para Portugal, pois a maioria dos factores de emissão aplicados não foram desenvolvidos para as condições portuguesas. Salienta-se no entanto a atenção dada pelos autores na tentativa de adaptarem os factores de emissão para os COV biogénicos, a partir de alguns estudos preliminares de emissões, por cálculo teórico e por medições reais, realizados em Portugal.

De facto, a maior dificuldade em se realizarem inventários de emissões para Portugal reside na recolha da informação de base. Para além da informação que não existe, não há ainda uma preocupação em sistematizar os dados que vão sendo progressivamente produzidos por diversas instituições num sistema de gestão ambiental disponível e de fácil acesso e utilização. Em alguns casos, quando já disponível e organizada, a sua utilização torna-se bastante crítica, pois o tempo decorrido entre o período de recolha da informação e o seu tratamento foi suficiente para terem ocorrido transformações assinaláveis no seu conteúdo, como é exemplo a evolução da distribuição da floresta em Portugal.

II.3 - Os terpenos na atmosfera

Alguns autores defendem que o impacto dos hidrocarbonetos naturais na formação de ozono é em muitas condições menor do que a contribuição dos hidrocarbonetos antropogénicos e que somente em situações de estagnação é que as concentrações de hidrocarbonetos biogénicos na atmosfera, tais como isopreno e monoterpenos, atingem valores superiores a 10 ppb (Altshuller, 1983). Isidorov *et al.*, (1985), afirmaram que a participação de hidrocarbonetos naturais reactivos na formação de grandes quantidades de ozono é improvável pois os níveis de concentração destes compostos e NO_x observados em atmosferas rurais estão muito longe dos níveis óptimos de ocorrência dos correspondentes processos fotoquímicos.

Por outro lado, Zimmerman *et al.*, (1988), estimaram que a oxidação das emissões de isopreno e monoterpenos biogénicos da floresta amazónica contribuem para o incremento diário de 8 a 13 ppb nos níveis de CO na camada limite planetária o que revela a importância das emissões biogénicas na situação global da química da troposfera. Ayers e Gillett, (1988), mostraram que o isopreno em áreas florestais atinge frequentemente concentrações superiores a 10 ppb e conjuntamente com outros terpenos poderão ter um impacto significativo na formação de ozono em áreas rurais

(Lurmann *et al.*, 1983; Trainer *et al.*, 1988) e florestais (Lopez *et al.*, 1987; Edmonds e Basabe, 1989), assim como nas concentrações de CO, ROOH e ácidos orgânicos (Brewer *et al.*, 1984; Jacob e Wofsy, 1988).

A figura II.11 apresenta os principais factores que contribuem para a concentração dos terpenos na atmosfera como componente integrante do ciclo atmosférico destes compostos (figura II.12). As diferentes opiniões apresentadas reflectem em parte o facto de que vários processos importantes no ciclo atmosférico dos terpenos ainda são desconhecidos ou estudados em pouca extensão.

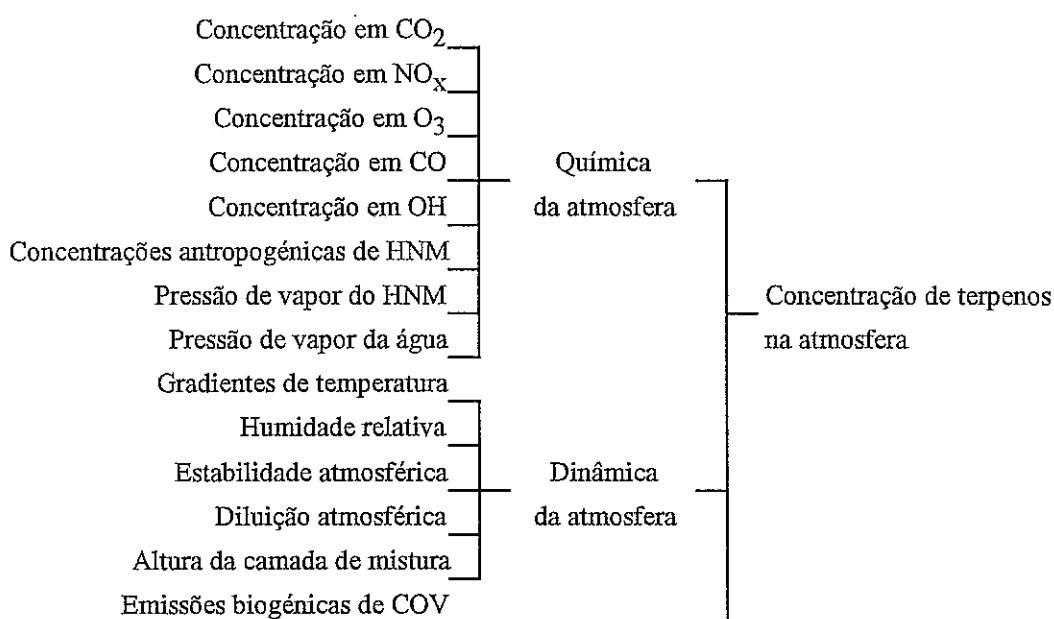


Figura II.11 - Factores associados às concentrações de terpenos na atmosfera.

Têm sido conduzidos nos últimos anos alguns trabalhos sobre a importância do isopreno e monoterpenos na formação de ozono na Europa como sejam os de Riba *et al.*, (1987), Riba, (1991), Lopez *et al.*, (1983, 1988), efectuados na região de Landes, floresta de *Pinus pinaster*. Estudos semelhantes têm sido realizados na Escandinávia, onde as concentrações atmosféricas de COV biogénicos poderão atingir valores elevados (Hov *et al.*, 1983; Petersson, 1988; Janson, 1992) e em algumas regiões da Alemanha, particularmente na espécie *Picea abies* com larga distribuição no Norte da Europa (Juettner, 1988a, 1988b; Steinbrecher, 1990; Bufler e Wegman, 1991; Haziza, 1991).

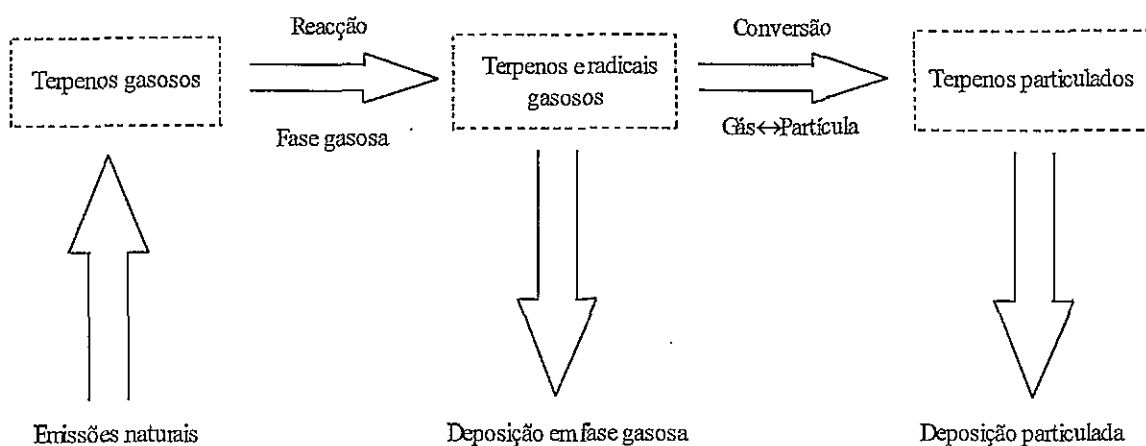


Figura II.12 - Diagrama representativo do ciclo atmosférico dos terpenos (Graedel, 1979).

II.3.1 - Concentrações na atmosfera

A concentração de terpenos na atmosfera é o resultado da quantidade e tipo de terpenos emitidos e da acção dos processos químicos e dinâmica da atmosfera. A tabela II.6 apresenta os principais resultados de medições de concentrações de compostos terpénicos obtidos por vários autores em diversas regiões, realizados nos últimos quinze anos.

A contribuição destes processos conduz em geral a variações diárias e sazonais, com valores máximos durante a noite (figura II.13) (Ciccioli *et al.*, 1984; Roberts *et al.*, 1985; Riba *et al.*, 1987; Yokouchi e Ambe, 1988; Steinbrecher *et al.*, 1988; Clement *et al.*, 1990; Riba, 1991; Janson, 1992). Este comportamento pode ser explicado pela diminuição de gradientes e trocas verticais, redução dos processos reaccionais e presença de fontes não desprezáveis, favorecendo a acumulação de compostos biogénicos durante a noite. De dia o aumento de reacções químicas e existência de mecanismos de turbulência atmosférica conduzem geralmente a valores inferiores de concentração.

As variações sazonais estão associadas às variações na mesma escala das emissões e atingem valores máximos no final da Primavera e no Verão (Arnts e Meeks, 1981; Yokouchi *et al.*, 1983).

Tabela II.6 - Concentrações de α - e β -pineno em atmosferas de várias florestas de coníferas.

Autor	Localização geográfica, tipo de vegetação	Local de amostragem	Período de amostragens	Concentrações (ppb)	
				α -Pineno	β -Pineno
Yokouchi <i>et al.</i> , (1981a)	Japão, Tsukuba Pinheiro, hinoki e sugi	sob a copa, 1.5m do solo	Outono - 1979	0.06-1.3	0.03-0.54
			Primavera - 1980	0.07-0.20	0.03-0.09
			Verão - 1980	0.05-0.38	0.04-0.13
Arnts <i>et al.</i> , (1982)	E.U.A., Carolina do Norte Pinheiro	interior da copa	Verão - 1980	0.27-0.43	
Höv <i>et al.</i> , (1983)	Noruega, NE de Oslo Coníferas (<i>Picea</i> e <i>Pinus</i>)	interior da copa	Primavera/Verão - 1980	0.34-1.3	0.07-0.28
Roberts <i>et al.</i> , (1983)	E.U.A., Colorado Coníferas (<i>Picea</i> e <i>Pinus</i>)	1m do solo	Ciclo sazonal - 1981/1982	<0.001-0.50	0.001-0.33
Yokouchi <i>et al.</i> , (1983)	Japão, Tsukuba Pinheiro	1.5m do solo	Ciclo sazonal - 1980/1981	<0.02-0.65	
Ciccioli <i>et al.</i> , (1984)	Itália, NE de Roma Cupressus e <i>Pinus</i>	1m do solo	Primavera - 1982	0.05-0.17	0.002-0.09
Seila <i>et al.</i> , (1984)	E.U.A., Carolina do Norte Pinheiro	interior da copa	Primavera/Verão †	0.13-0.8	
Roberts <i>et al.</i> , (1985)	E.U.A., Colorado Coníferas (<i>Picea</i> e <i>Pinus</i>)	1m do solo	Verão/Outono - 1982	0.01-0.26	0.01-0.35
Riba <i>et al.</i> , (1987)	França, Landes Pinheiro	5m do solo e interior da copa	Setembro - 1984	2-4.2	1.9-3.3
Petersson, (1988)	Suécia, Jönköping Coníferas (<i>Picea</i> e <i>Pinus</i>)	acima do solo	Junho/Julho - 1983	9.7	0.32

Tabela II.6 - Conclusão.

Autor	Localização geográfica tipo de vegetação	Local de amostragem	Período de amostragens	Concentrações (ppb)	
				α -Pineno	β -Pineno
Juettner, (1988a)	Alemanha, Floresta negra Coníferas (Picea e Pinus)	várias alturas	Ciclo sazonal Março a Outubro †	0.4-290 *	1.0-124 *
Zimmerman <i>et al.</i> , (1988)	Brasil, Manaus-Amazônia Floresta tropical	interior da copa	Verão - 1985	0.08-0.18	0.01-0.06
Bufler e Wegmann, (1991)	Alemanha, Welzheim Picea	2m do solo	Setembro †	0.026-0.096	0.019-0.046
Clement <i>et al.</i> , (1990)	Canadá, NO do Quebec Acer	1.7m do solo	Julho - 1989	0.05-1	
Riba, (1991)	França, Landes Pinheiro	1m do solo 25m do solo	Setembro - 1989 Setembro - 1984	0.015-0.176 0.1-3	0.009-0.216 0.04-3.2
Haziza, (1991)	Alemanha, Schachtemax Picea	31m do solo	Junho - 1990	0.005-0.15	0.002-0.06
Haziza, (1991)	Canadá, NO do Quebec Acer	13m do solo	Julho/Agosto - 1990	0.17-0.78	
Das, (1992)	Índia, Gulmarg-Himalaias Coníferas	7m do solo	Ciclo sazonal - 1987/1988	0.5-19	<0.1-13
Janson, (1992)	Suécia, Jädraås Pinheiro	interior da copa	Primavera/Verão - 1989	0.003-2.32	0.001-0.8
Duyzer <i>et al.</i> , (1993)	Holanda, Speulderbos Coníferas (Picea e Pinus)	várias alturas	Maió/1992 - Maio/1993	100-1200 *	<50-1100 *

* Em ng/m³.

† Não foram referidos os anos de amostragens.

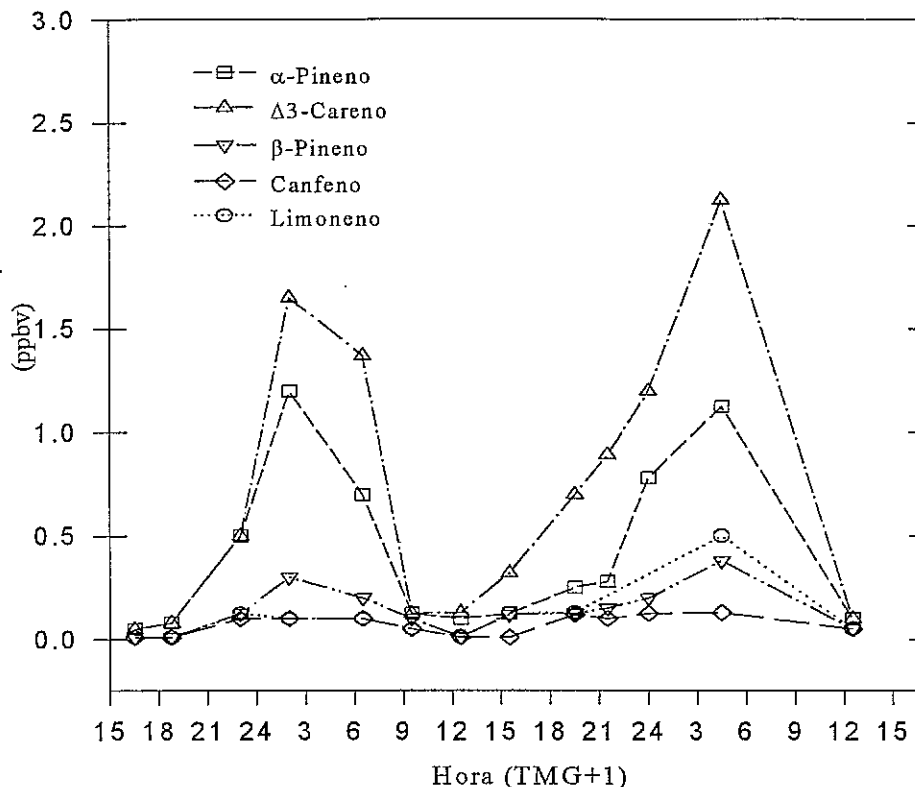
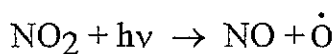


Figura II.13 - Variação diária das concentrações de monoterpenos no interior de uma floresta de *Pinus sylvestris* na Suécia, Jädraås, 19 a 21 de Junho de 1989, (adaptado de Janson, 1992).

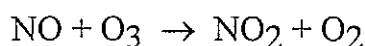
II.3.2 - Química da troposfera. Influência dos terpenos

O estudo da importância do ozono na química da troposfera resulta do facto de ser um oxidante fotoquímico forte, estando a sua formação na baixa atmosfera associada a reacções envolvendo hidrocarbonetos. A sua origem está relacionada com um processo químico iniciado pela acção da luz. Os óxidos de azoto (NO_x), assumem um papel importante, pois estão directamente envolvidos nos processos que conduzem à formação de ozono. O NO_2 é o poluente gasoso que mais intensamente absorve a radiação solar na troposfera. Para comprimentos de onda inferiores a 450 nm, a absorção luminosa do NO_2 dá origem à produção de oxigénio atómico e NO , de acordo com a reacção:

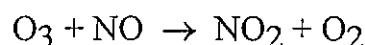
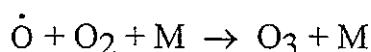
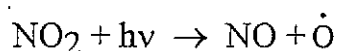


Esta reacção é bastante rápida, com um tempo de semi-vida, em condições normais de radiação luminosa, da ordem dos dois minutos (Wayne *et al.*, 1990).

O NO reage lentamente com o oxigénio molecular na atmosfera com formação de NO₂. No entanto na presença de O₃ a formação de NO₂ é bastante mais rápida, através da reacção:



Nestas condições e na presença da luz solar, as reacções mais importantes envolvendo o NO e NO₂, são:



em que M é normalmente uma molécula de N₂ ou O₂ necessária para absorver o excesso de energia resultante da reacção.

Este conjunto de reacções forma um circuito fechado, pelo que após algum tempo se verifica um equilíbrio entre as diversas espécies intervenientes. Contudo, por si só, não permite explicar os níveis elevados de ozono encontrados em atmosferas urbanas ou em algumas regiões rurais. Para que estes valores sejam atingidos tem que existir na atmosfera um mecanismo alternativo em que o NO é oxidado a NO₂ sem o correspondente consumo de ozono.

Um grupo de compostos intervenientes no processo fotoquímico responsável pelos níveis de oxidantes encontrados em determinadas regiões é constituído pelos hidrocarbonetos. O ciclo inicial é perturbado pela presença destes compostos orgânicos que oxidam o NO a NO₂ por vias alternativas sem consumo de O₃. Nestas condições, durante o dia em atmosferas urbanas é possível ocorrer produção fotoquímica de O₃. De noite, o O₃ é consumido devido à emissão nocturna de NO antropogénico, pelo que as suas concentrações diminuem durante este período.

Em ambientes rurais, na ausência de fontes antropogénicas e dependendo dos níveis de NO_x, devido à presença de fontes naturais de compostos orgânicos, é possível ocorrerem episódios de concentrações elevadas de O₃. Este fenómeno poderá ser significativo se houver transporte de atmosferas urbanas poluídas fotoquimicamente para regiões rurais. Os mecanismos envolvidos são bastante complexos e o conhecimento completo dos processos de reacção dos hidrocarbonetos na atmosfera ainda não foi completamente esclarecido.

As investigações experimentais de confirmação dos modelos propostos têm sido limitadas pela rapidez das reacções, pelos curtos tempos de vida dos compostos intermediários e pelas baixas concentrações desses mesmos compostos no ar ambiente. As reacções de oxidação dos hidrocarbonetos podem envolver a formação de radicais alquilo (\dot{R}), acilo ($R\dot{C}O$), alcoóxilo ($R\dot{O}$) incluindo OH, peroxialquilo ($RO\dot{O}$) incluindo HO₂, peroxiacilo ($RCOO\dot{O}$) e acilato ($RCO\dot{O}$) que reagem entre si e com o NO, NO₂, NO₃ e O₂ (Duce *et al.*, 1983; Atkinson *et al.*, 1985; Möller, 1988; Atkinson, 1990) (figura II.14).

Os hidrocarbonetos biogénicos podem ser oxidados pelos radicais (OH, NO₃) e O₃ e transformarem-se em compostos oxigenados, como peróxido de hidrogénio, aldeídos, cetonas e ácidos (Bechara *et al.*, 1990). O mecanismo reaccional é controlado não só pela concentração, como pela elevada reactividade específica, de acordo com a composição química, dos COV naturais emitidos e restantes compostos intervenientes. A título de exemplo, considerando a reactividade relativa do metano com o radical OH unitária, verifica-se comparativamente, que o α -pineno, um dos monoterpénos emitidos em maiores quantidades pela generalidade das coníferas, é cerca de 8750 vezes mais reactivo (Bouscaren, 1989). Na tabela II.7 resumem-se as constantes de reacção e tempos de vida troposférica dos principais terpenos para várias condições.

O processo de oxidação de monoterpénos ainda não é perfeitamente conhecido devido à grande dificuldade em interpretar os resultados de diversos ensaios, efectuados correntemente em câmaras de reacção (Lloyd *et al.*, 1983; Hooker *et al.*, 1985; Atkinson *et al.*, 1985, 1988, 1990; Munshi *et al.*, 1989; Hatakeyama *et al.*, 1989, 1991; Arey *et al.*, 1990; Becker *et al.*, 1990; Gäb *et al.*, 1990; Wayne *et al.*, 1990; Grosjean *et al.*, 1992). As condições iniciais dos ensaios, as técnicas de amostragem, os esquemas de reacção, a distribuição dos produtos entre a fase gasosa e as fracções

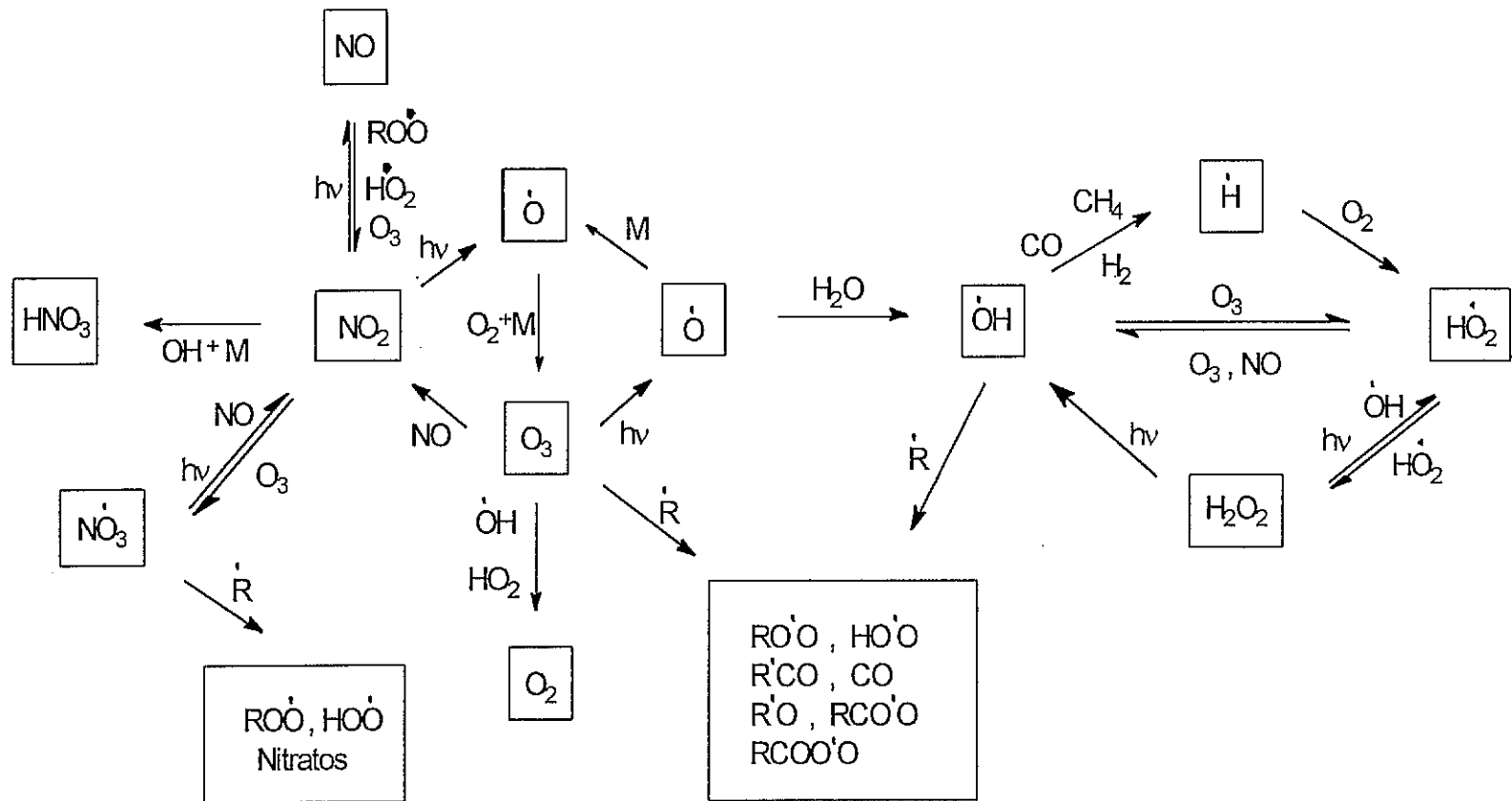


Figura II.14 - Esquema geral dos principais mecanismos reaccionais na química da troposfera.

Tabela II.7 - Constantes de reacção e tempos de vida dos principais monoterpenos (Altshuller, 1983; Atkinson *et al.*, 1985, 1990; Atkinson, 1990; Wayne *et al.*, 1990).

Composto	k (298K) (cm ³ /molécula.seg)			Tempo de vida ^a									
	OH K.10 ¹²	O ₃ K.10 ¹⁸	NO ₃ K.10 ¹¹	OH dia*	OH dia**	O ₃ dia	O ₃ noite	NO ₃ noite*	NO ₃ noite**	NO ₃ noite***	O ₃ =0.08ppm [†] OH=10 ⁻⁷ ppm	O ₃ =0.05ppm ^{††} OH=10 ⁻⁸ ppm	O ₃ =0.02ppm ^{†††} OH=10 ⁻⁹ ppm
α-Pineno	53.7	85	0.58	5h10'	10h20'	4h23'	12h37'	0h11'	8h11'	18h29'	0.6h	1.4h	3.8h
β-Pineno	78.9	16	0.24	3h31'	7h02'	23h18'	67h02'	0h27'	1h50'	44h41'	1.1h	4.6h	14.0h
Δ3-Careno	88	120	1.0	3h10'	6h19'	3h7'	8h56'	0h6'	4h28'	10h44'	0.6h	1.6h	4.4h
Limoneno	170	640	1.3	1h38'	3h16'	0h58'	1h40'	0h5'	1h04'	8h15'	0.2h	0.3h	0.8h
Mirceno	210	1200	1.1	1h19'	2h39'	0h19'	0h54'	0h6'	0h59'	9h45'	0.1h	0.2h	0.4h

^a O tempo de vida é calculado pela relação $t=1/(k[X])$ em que k é a constante de velocidade de reacção e [X] a concentração de OH, O₃ ou NO₃ nas seguintes condições:

horas diurnas (T=25°C): [OH*]=1.10⁶ moléculas/cm³ (0.04 pptv); [OH**]=5.10⁵ moléculas/cm³ (0.02 pptv)

[O₃]=7,38.10¹¹ moléculas/cm³ (30 ppbv)

horas nocturnas (T=10°C): [O₃]=2,59.10¹¹ moléculas/cm³ (10 ppbv)

[NO₃*]=2,59.10⁸ moléculas/cm³ (10 pptv)

[NO₃**]=2,59.10⁷ moléculas/cm³ (1 pptv)

[NO₃***]=2,59.10⁶ moléculas/cm³ (0.1 pptv)

† - Julho, concentração ao meio dia, 22-45 °N.

†† - Abril/Outubro, concentração média diurna, 35°N, ou Julho, concentração média diurna, 55°N.

††† - Janeiro, concentração média diurna, 45°N, ou Janeiro, concentração ao meio dia, 55°N.

particuladas, o comportamento dos compostos intermediários e a influência de variáveis não controladas, torna a avaliação dos resultados extremamente complexa o que dificulta a sua relação com as condições atmosféricas reais.

A figura II.15 apresenta as principais vias de reacção do α -pineno, β -pineno e limoneno, três monoterpénos comuns na atmosfera que têm sido objecto de estudos de fotocinética.

As reacções dos terpenos em fase gasosa mostram a importância do ozono, OH e NO_y (NO, NO₂ e NO₃), nomeadamente na formação de produtos carbonilo (pinonaldeído, ácido pinónico, ácido norpinónico, cetoaldeído). Os produtos carbonilo no sistema terpenos-NO_y resultam de reacções com ozono e OH. A distribuição dos compostos carbonilo formados a partir de terpenos mais reactivos (limoneno e α -pineno) reflectem, contudo, uma contribuição mais significativa da reacção com ozono, relativamente a terpenos menos reactivos (β -pineno), (Hatakeyama *et al.*, 1989, 1991; Grosjean *et al.*, 1992).

A oxidação do α -pineno pelo radical OH conduz preferencialmente à formação de pinonaldeído, que como qualquer aldeído é susceptível de ser fotolizado, originando CO e um peróxido. Este peróxido pode sofrer nova oxidação e originar um novo aldeído ou reagir com HO₂ formando um hidroperóxido. Tal como o pinonaldeído, o segundo aldeído oxida-se com formação de formaldeído, CO e nitrato de peroxiacetilo (PAN), por reacção com NO_y (figura II.15). A oxidação do α -pineno com o O₃ é ainda um processo pouco conhecido. A formação de carbonilos foi verificada experimentalmente (Grosjean *et al.*, 1992), com produção preferencial de ácido pinónico. As reacções no sistema α -pineno-NO_y conduzem de igual modo à produção de aldeídos. Os produtos finais da oxidação do α -pineno com OH, NO_y e O₃ são o formaldeído, o CO e compostos com radicais nitrato, nomeadamente o PAN.

Os mecanismos de oxidação do β -pineno e limoneno são ainda menos conhecidos que os do α -pineno. A formação de formaldeído e acetona por reacção do β -pineno no sistema OH, NO_y e O₃ é reconhecida e foi demonstrada experimentalmente (Arnts *et al.*, 1981; Hull, 1981; Yokouchi e Ambe, 1985; Wayne *et al.*, 1990; Grosjean *et al.*, 1992). O mecanismo reaccional continua, contudo, por ser explicado. O limoneno oxida-se com produção de vários carbonilos, formaldeído, ácidos e como produto final é corrente a formação de PAN (figura II.15).

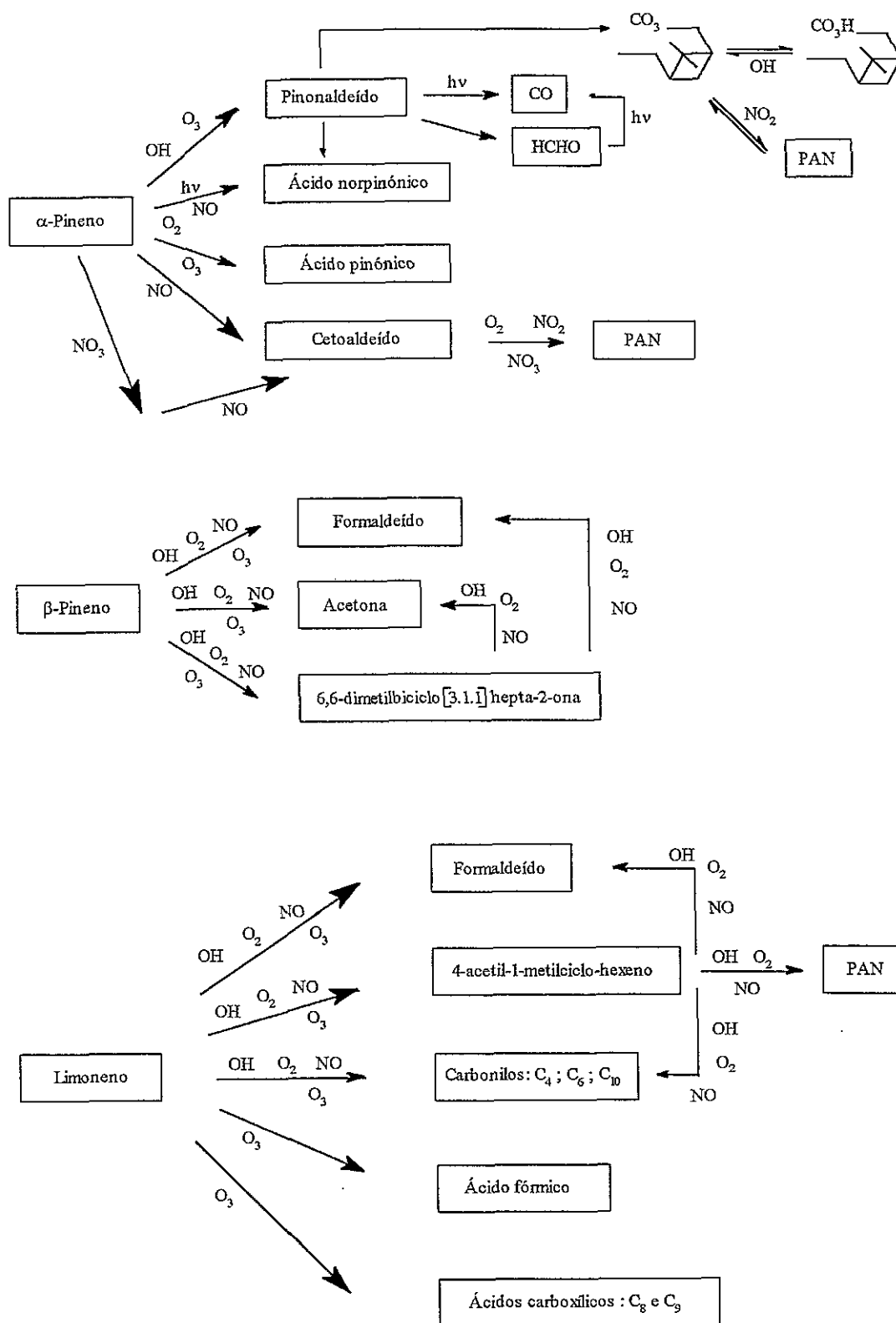


Figura II.15 - Principais mecanismos de oxidação do α -pineno, β -pineno e limoneno (Hatakeyama *et al.*, 1989, 1991; Arey *et al.*, 1990; Wayne *et al.*, 1990; Riba, 1991; Grosjean *et al.*, 1992).

Muitos dos compostos de elevado peso molecular resultantes das reacções dos terpenos na atmosfera podem-se distribuir na fase gasosa e, sobretudo, na fase condensada (particulada). O mecanismo de conversão gás-partícula é extremamente difícil de caracterizar. A formação de compostos intermediários com tempos de vida bastante curtos e reactividades fortemente dependentes das condições verificadas no momento da sua formação tornam muito complexa a sua avaliação. Nos aerossóis formados incluem-se compostos do tipo peróxidos, peroxinitratos, aldeídos, ésteres, alcoois, radicais nitrato e ácidos (Schultze e Rasmussen, 1978, Yokouchi e Ambe, 1985). Na presença de SO_2 verifica-se também a formação de aerossóis, principalmente na forma de sulfatos, com velocidades de reacção relativamente elevadas (Kotzias *et al.*, 1989a, 1989b). A formação de uma névoa azulada ("blue haze") sobre a copa de superfícies florestais isoladas de fontes antropogénicas de hidrocarbonetos, durante um dia de céu limpo no período de Verão, é um fenómeno atmosférico decorrente precisamente da formação de aerossóis a partir da transformação gás-partícula dos compostos terpénicos emitidos pelas plantas (Stevens *et al.*, 1981).

A taxa de deposição superficial em fase gasosa dos terpenos atmosféricos está associada à solubilidade aquosa destes compostos. Como se indicou na tabela II.4, a baixa solubilidade da generalidade dos terpenos em água faz com que este mecanismo de remoção de terpenos na atmosfera não seja provavelmente o processo dominante na deposição superficial destes compostos. Contrariamente, a deposição particulada parece assumir um papel mais relevante na deposição atmosférica de terpenos. Dependendo fundamentalmente das condições iniciais, podem-se expressar matematicamente a dinâmica de formação do aerossol, a sua transformação e a sua deposição, com aceitável precisão (Graedel, 1979).

Como se depreende, é praticamente impossível quantificar a capacidade que os terpenos poderão ter na formação do ozono troposférico e aerossóis na atmosfera. Esta quantificação depende das condições iniciais da atmosfera aonde se encontram os terpenos, de como os terpenos reagem e das características dos compostos intermediários e produtos de transformação. Janson, (1992), estimou que 20 a 60% do carbono terpénico permanecerá na fase gasosa com um potencial de produção de ozono, enquanto que 8 a 40% pode transformar-se em aerossol e consumir ozono durante o processo. Cerca de 25% do carbono terpénico poderá reagir no sistema terpenos-NOy, constituindo nitratos orgânicos termicamente instáveis:

Indicaram-se cinco mecanismos (figura II.12) no ciclo atmosférico dos terpenos: emissões; reacções na fase gasosa; conversão gás-partícula; deposição na fase gasosa e

deposição particulada. Como se verificou, a definição deste ciclo está essencialmente limitada pelas incertezas no espectro das emissões, tanto qualitativo como quantitativo, e no desconhecimento da formulação de grande parte dos mecanismos de conversão gás-partícula. Crê-se que o fluxo de deposição gasosa seja baixo relativamente aos outros processos e que os COV biogénicos sejam os compostos atmosféricos mais significativos no interior e na vizinhança de áreas florestadas.

III - MEDIÇÃO DE EMISSÕES DE HBNM

Existem três métodos de campo e um de laboratório aplicados correntemente a estudos de emissões de HBNM. Em qualquer dos métodos as taxas de emissão são definidas como a quantidade de hidrocarboneto(s) emitido(s) por unidade de tempo e por unidade de biomassa (seca ou fresca) ou então por unidade de área (área foliar ou de ocupação florestal).

No campo utilizam-se sistemas fechados, em geral o método do saco, em fracções de biomassa vegetal, que variam desde pequenas porções de folhas até ramos ou pequenas árvores, que permanecem no interior de dispositivos mais ou menos rígidos por um determinado período de tempo. Aplicam-se também no campo sistemas abertos, recorrendo-se neste caso a técnicas micrometeorológicas ou a elementos traçadores atmosféricos numa determinada região ou povoamento vegetal.

Em laboratório, os sistemas fechados, correntemente designados por câmaras de reacção, assumem desenvolvimentos mais ou menos elaborados, permitindo o controlo de diversas variáveis como sejam a temperatura, humidade, radiação, turbulência, teor em água, nutrientes, etc.

III.1 - Sistemas fechados - o método do saco

Este método foi aplicado pela primeira vez na medição da emissão de COV pela vegetação por Zimmerman na década de setenta que utilizou sacos de Tedlar. Estes sacos envolviam ramos de árvores durante um período de tempo, após o qual se calculava a quantidade de COV emitidos pela biomassa encerrada no interior do dispositivo. As taxas de emissão eram obtidas a partir da massa acumulada de COV, por diferença das concentrações inicial e no final do tempo considerado.

O Tedlar foi posteriormente substituído por um novo material, o filme de Teflon (Allwine *et al.*, 1985; Juuti *et al.*, 1990; Janson, 1992; Winer *et al.*, 1992). O Teflon, de espessura variável, aplicado também em estudos de fotocinética de hidrocarbonetos (Kelly, 1981, 1982), é um polifluoroetileno inerte em relação aos compostos terpénicos, transparente em quase toda a gama do espectro solar, fotoquimicamente estável, leve e de manuseamento simples, que permite a construção rápida de sacos de vários volumes.

As limitações da utilização do Teflon residem nas trocas por permeação pelas paredes do material em atmosferas poluídas (Kelly, 1985), libertação de CO quando exposto directamente ao Sol, particularmente quando o Teflon é novo (Kelly, 1983) e reacção com o ozono (Kelly, 1982). No entanto não é considerada muito significativa a importância destes fenómenos. A utilização de outros materiais como mylar, silicone ou polietileno não é a mais indicada devido às suas elevadas reactividades e instabilidade com hidrocarbonetos. Outro material, o vidro, também é utilizado (Yokouchi e Ambe, 1984; Steinbrecher, 1990) obviamente com um manuseamento mais cuidadoso.

A aplicação do método do saco pode assumir aspectos diferentes, dependendo do procedimento experimental adoptado. Allwine *et al.*, (1985), aplicaram o procedimento de Zimmerman em que o saco é selado envolvendo um ramo terminal da árvore, promovendo-se inicialmente o vácuo no sistema e enchendo-o em seguida com ar isento de hidrocarbonetos. O saco permanece então com circulação de ar a um caudal conhecido. Após um período de emissão e acumulação de COV efectua-se amostragens para determinação de concentrações. Trata-se de um método semi-dinâmico que permite avaliar quantitativamente as taxas de emissão. Outro procedimento, o método dinâmico (figura III.1), permite também estimativas quantitativas. Neste caso, não se promove inicialmente o vácuo no sistema, fazendo-se circular continuamente um caudal gasoso conhecido, normalmente ar ambiente filtrado. Após um período inicial de estabilização para se atingirem condições de equilíbrio dinâmico no interior do saco, efectua-se periodicamente amostragens de ar de entrada e saída do sistema. A taxa de emissão de COV é calculada pela diferença das concentrações de saída e de entrada, multiplicada pelo caudal de circulação no sistema e referida tanto à quantidade de biomassa (foliar) existente no interior do saco, expressa em termos de peso seco (foliar), como à área (foliar) da mesma biomassa.

Os procedimentos estáticos são utilizados essencialmente para identificação do tipo de compostos emitidos por determinadas espécies vegetais (Tingey *et al.*, 1991; Hewitt e Street, 1992), pois conduzem apenas a estimativas semiquantitativas, devido às variações de humidade, CO₂ e gradiente de pressão de vapor dos compostos emitidos no interior do dispositivo após um período de tempo, que poderão originar estimativas erradas no cálculo da quantidade dos COV emitidos.

O método do saco possui algumas limitações nomeadamente quanto ao efeito provocado pelo encerramento do material biológico numa atmosfera que nunca reproduz as condições naturais de ventilação e turbulência atmosférica verificadas na floresta, na representatividade da amostra seleccionada e correspondente extrapolação

para largas áreas de vegetação, o que implica a necessidade de inventários de biomassa precisos, e nas alterações ou mesmo ferimentos na planta que podem ser provocados pelo manuseamento do dispositivo. A variabilidade das emissões entre diferentes ramos pode ser elevada, como foi indicado por Guenther *et al.*, (1991), ao verificarem diferenças até 62% nas emissões em folhas diferentes da mesma árvore, para as mesmas condições experimentais.

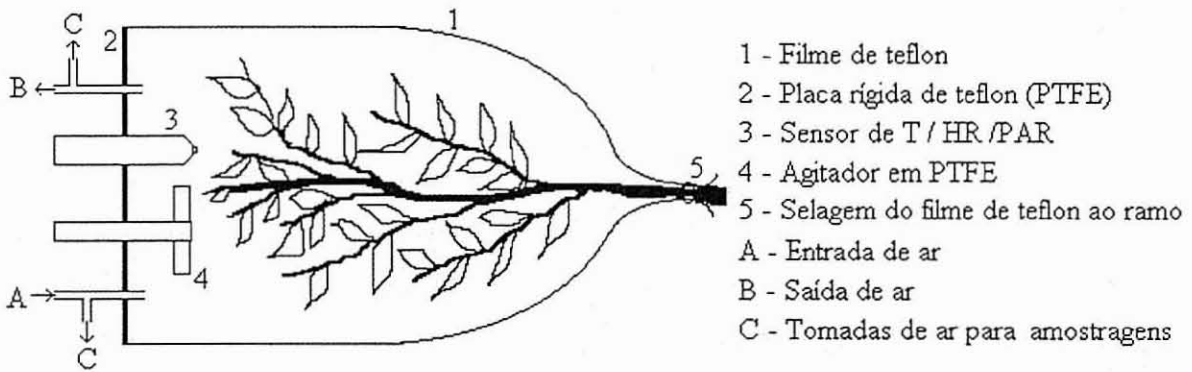


Figura III.1 - Diagrama esquemático do método dinâmico do saco para medição de emissões de HBNM (adaptado de Duckham *et al.*, 1992).

III.2 - Sistemas abertos

III.2.1 - Métodos micrometeorológicos

A determinação de fluxos de emissão através de métodos micrometeorológicos envolve a medição de concentrações de HBNM na atmosfera, normalmente a várias altitudes na floresta, durante um período determinado, correlacionando-as então com parâmetros de turbulência atmosférica e com parâmetros meteorológicos como a temperatura, vento e radiação solar, medidos também a várias altitudes. Aplicam-se em geral duas técnicas:

- Técnica de correlação turbulenta ou "Eddy correlation",
- Técnica do gradiente vertical.

O método da correlação turbulenta baseia-se no cálculo do fluxo turbulento do composto em estudo a partir da medição da flutuação da componente vertical da velocidade do vento e da concentração do composto, com uma constante de tempo

curta, inferior a um segundo. No entanto não existe actualmente equipamento que analise HBNM à frequência desejada. Apesar de ter uma formulação teórica simples, este método requer a utilização de instrumentação sofisticada e dispendiosa.

O método do gradiente vertical é a técnica micrometeorológica mais utilizada (Knoerr e Mowry, 1981; Lamb *et al.*, 1985; Zimmerman *et al.*, 1988; Lopez *et al.*, 1988; Haziza, 1991; Duyzer, *et al.*, 1993). Os fluxos de HBNM são na prática obtidos a partir do fluxo turbulento de um parâmetro controlado com uma frequência relativamente elevada, por exemplo a temperatura ou o vapor de água, assumindo-se a igualdade dos mecanismos de transporte atmosférico de HBNM e do calor sensível. Requer a determinação dos perfis verticais de temperatura, vento e radiação assim como dos gradientes de concentração dos HBNM em estudo. Esta técnica baseia-se no estudo da camada limite atmosférica, e na relação da proporcionalidade entre o fluxo de transporte de massa por difusão turbulenta de um composto em estudo e o respectivo gradiente vertical de concentração. A constante de proporcionalidade, chamada coeficiente de difusão turbulenta é calculada após a definição dos parâmetros que caracterizam a dinâmica da floresta. Estes parâmetros são o fluxo energético, resultado do balanço radiativo na floresta, a temperatura, responsável pela instabilidade térmica, e o vento, a fonte de instabilidade dinâmica.

A determinação da constante de difusão turbulenta a partir do balanço energético entre a copa da floresta e a atmosfera designa-se também por método da razão de Bowen (Knoerr e Mowry, 1981). O cálculo da razão de Bowen, definida como a relação entre o fluxo de calor sensível, resultante do gradiente vertical de temperatura, e o fluxo de calor latente, expresso pelo transporte vertical de vapor de água, permite avaliar as emissões biogénicas com base nas concentrações atmosféricas de HBNM, assumindo-se a hipótese de igualdade do mecanismo de transporte atmosférico turbulento de HBNM e do vapor de água.

Os métodos micrometeorológicos não alteram as características naturais de emissão de HBNM pois o equipamento utilizado (anemómetros, sensores de temperatura, radiação, humidade, amostradores de COV), normalmente colocado a várias alturas numa torre de amostragem no interior de uma floresta, provoca interferências mínimas na biomassa e nas condições de turbulência na atmosfera em estudo. No entanto o seu fundamento teórico introduz algumas incertezas no cálculo dos fluxos de emissão. As hipóteses de base, igualdade dos coeficientes de transferência turbulenta da quantidade de movimento, calor sensível e vapor de água com os HBNM e teoria da camada limite, idealmente infinita e uniforme, não são verificadas na maioria

das florestas. Requer ainda a medição rigorosa dos gradientes verticais dos vários parâmetros. Têm-se verificado fenómenos de fluxos de contra gradientes ou gradientes nulos de calor sensível, vapor de água e CO₂ originados provavelmente pela penetração episódica de turbilhões para o interior das copas das florestas interagindo com a atmosfera, dificultando a interpretação dos resultados destas técnicas e limitando a aplicação das expressões convencionais para a estimativa de fluxos de emissão de HBNM (Denmead e Bradley, 1985).

III.2.2 - Técnica de medição por um elemento traçador ou "tracer" atmosférico

Em estudos de transporte e difusão de poluentes na atmosfera têm-se utilizado frequentemente elementos traçadores, ou "tracers" atmosféricos, (Lamb *et al.*, 1978a, 1978b, 1980; Vanderborgh e Kretzschman, 1984; Ryan *et al.*, 1984; Barr, 1986; Davis *et al.*, 1986; Cagnetti *et al.*, 1988; Thomas e Vogt, 1990). As dificuldades que envolvem a medição dos fluxos mássicos de HBNM de uma floresta podem ser reduzidas simulando as emissões florestais com a utilização de um "tracer" inerte que é libertado no interior da floresta. O uso do "tracer" não introduz perturbações nas copas e não necessita de medições precisas de gradientes verticais de concentrações e parâmetros meteorológicos.

A situação mais simples de aplicação da técnica de medição por "tracer" é ao caso de uma floresta ou povoamento isolado. O "tracer" é libertado no interior do povoamento, a um caudal conhecido e controlado, distribuído por vários pontos, normalmente colocados à altura da copa das árvores de modo a simularem as emissões foliares da área em estudo. Amostras atmosféricas do "tracer" e dos HBNM são tomadas a montante e a jusante da fonte emissora, na direcção do vento dominante, em uma ou mais linhas de amostragem. Durante o período de cada ensaio, que varia em geral de 30 minutos a duas horas, medem-se alguns parâmetros atmosféricos (direcção e intensidade do vento, temperatura, humidade relativa, radiação) que permitirão avaliar a diluição do tracer na atmosfera, as características do transporte turbulento dos compostos emitidos ("tracer" e HBNM) e o comportamento das taxas de emissão dos HBNM.

Teoricamente a técnica do "tracer" só é aplicada com sucesso a um povoamento ou floresta suficientemente isolada de outras fontes emissoras, de modo a haver uma diferença significativa entre as concentrações a montante e jusante e simular com precisão o padrão de emissão da área florestal em estudo. Lamb *et al.*, (1986), testaram

esta técnica na determinação dos fluxos de emissão de isopreno num povoamento isolado de *Quercus garryana* nos E.U.A.. Os resultados obtidos conduziram a algumas conclusões interessantes, nomeadamente na importância que os processos de diluição atmosférica podem assumir na produção de baixas concentrações atmosféricas de HBNM emitidos por áreas florestadas. Arnts *et al.*, (1982), aplicaram igualmente esta técnica, mas a uma área seleccionada no interior de uma floresta de *Pinus taeda* nos E.U.A.. Neste trabalho, os autores consideraram que os pontos de libertação do "tracer", dispostos em linha no interior da copa da floresta, representavam uma área de estudo, calculada a partir da aplicação de um modelo matemático de dispersão atmosférica (PAL 2.0, EPA). Neste caso, as principais limitações situaram-se na definição da área de floresta que era representada pela disposição e localização dos pontos de libertação do "tracer" e pela localização dos postos de amostragem em clareiras no interior da floresta, o que conduziu mesmo à eliminação dos resultados de alguns postos.

Existem vários "tracers" gasosos aplicados em estudos de dispersão atmosférica, desde derivados de metano (CD_4 , $^{13}CD_4$), hexafluoreto de enxofre (SF_6), carbonos halogenados ($CBrF_3$, CBr_2F_2) ou perfluorocarbonos (C_8F_{16} , C_6F_{12} , C_7F_{14}) (Lovelock e Ferber, 1982; Heiken, 1986; Dietz e Senum, 1986).

O SF_6 foi usado em ensaios de simulação de emissões de HBNM por Arnts *et al.*, (1982), por Lamb *et al.*, (1986) e por Valente *et al.*, (1994), possuindo as seguintes características:

- Não se deposita durante o transporte,
- As concentrações de fundo na atmosfera são baixas (10^{-12} v/v),
- Não é tóxico,
- Não é quimicamente reactivo na atmosfera,
- Utilização industrial limitada,
- Disponível comercialmente com pureza elevada a custos razoáveis,
- Pode ser analisado por cromatografia gasosa a baixas concentrações com detecção por captura de electrões (ECD).

Os resultados obtidos com esta técnica estão de acordo com as estimativas de emissões de HBNM de outros métodos (Lamb *et al.*, 1986, 1987) e têm sido utilizados para a confirmação da aplicação de outras técnicas de campo. Esta técnica requer contudo uma grande quantidade de equipamento e meios, tendo uma aplicação limitada em estudos de avaliação contínua de emissões durante períodos de tempo prolongados. Durante o período de amostragens em cada ensaio de libertação do "tracer", as

condições meteorológicas deverão permanecer estáveis, nomeadamente a direcção e intensidade do vento.

Para o cálculo dos fluxos de emissão de HBNM por esta técnica podem-se aplicar três métodos (Allwine *et al.*, 1985). O primeiro recorre a uma expressão simples:

$$F_i = F_{SF_6} \frac{C_i (\text{máx.})}{C_{SF_6} (\text{máx.})} \quad (1)$$

em que F_i é o fluxo de emissão do composto i , F_{SF_6} é o fluxo medido de emissão de SF_6 , $C_i(\text{máx.})$ e $C_{SF_6}(\text{máx.})$ são respectivamente as concentrações máximas do composto i e de SF_6 observadas na linha de amostragem a jusante da fonte emissora (após correcção para as concentrações de montante).

Como as distribuições horizontais das concentrações de SF_6 e do composto i poderão não ser idênticas, pois o número e localização dos pontos de emissão do "tracer" normalmente não mimetiza perfeitamente a emissão e transporte do HBNM emitido pela fonte, o método de cálculo poderá ser ajustado considerando a razão dos integrais de área:

$$F_i = F_{SF_6} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} C_i(y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} C_{SF_6}(y) dy} \quad (2)$$

em que $C_i(y)$ e $C_{SF_6}(y)$ são respectivamente as concentrações do composto i e de SF_6 no ponto $i(y)$ numa linha perpendicular à direcção do vento. Assume-se que a distribuição vertical de concentrações dos compostos ("tracer" e HBNM) são iguais, o que é razoável desde que os pontos de libertação do "tracer" estejam ao nível da copa, de modo a permitir a sua difusão através das folhas. Esta aproximação evita a medição de perfis verticais de vento e de concentração.

A equação (2) pode ser obtida a partir de uma formulação teórica relativamente simples, que se passa a apresentar. O fluxo de emissão total do composto i pode ser calculada directamente a partir da expressão do balanço mássico:

$$F_i = \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} U_{(x)} C_{i(y,z)} dy dz \quad (3)$$

em que $U(z)$ é o perfil vertical de vento e $C_{i(y,z)}$ é a distribuição de concentração do composto i num plano vertical, normal à direcção do vento a uma distância x a jusante da fonte. Como experimentalmente não se medem os perfis verticais de vento e de concentração, assume-se a seguinte distribuição:

$$U_{(z)} = U_r \left(\frac{Z}{Z_r} \right)^p \quad (4)$$

em que U_r é a velocidade do vento medida a uma altura de referência, Z_r , e p é um coeficiente empírico de estabilidade atmosférica.

O perfil vertical de concentração pode ser descrito, por exemplo, por uma distribuição gaussiana vertical de concentrações. Uma expressão que traduz este tipo de distribuição tem a seguinte formulação:

$$C_{(y,z)} = \bar{C}_{i(y,z_r)} \left\{ \frac{\exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H+Z}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H-Z}{\sigma_z} \right)^2 \right]}{\exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H+Z_r}{\sigma_z} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{H-Z_r}{\sigma_z} \right)^2 \right]} \right\} \quad (5)$$

em que $\bar{C}_{i(y,z_r)}$ é o integral de distribuição horizontal do composto à altura Z_r , H é a altura efectiva da fonte e σ_z o coeficiente de dispersão vertical. Ao considerar-se que as distribuições verticais dos compostos (HBNM e "tracer") são idênticas, obtém-se a equação (2). Se se considerar, por exemplo, que a velocidade do vento é constante

com a altura e que as concentrações de "tracer" e do composto estão uniformemente misturadas numa altura L , a expressão do balanço mássico para o hidrocarboneto pode escrever-se:

$$F_i = U L \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(y) dy \quad (6)$$

O produto UL é obtido a partir dos resultados experimentais do "tracer":

$$U L = \frac{F_{SF_6}}{\int_{-\infty}^{+\infty} C_{SF_6}(y) dy} \quad (7)$$

O que origina a equação (2) por substituição na equação (6).

Quando a direcção do vento não é perpendicular à linha de amostragem durante o ensaio, a distribuição de concentrações pode ser calculada por integração trapezoidal da projecção num eixo normal à direcção do vento das posições dos pontos de amostragem.

Os integrais da equação (2) podem ser calculados por integração numérica, por ajuste gráfico ou por ajuste de funções matemáticas aos resultados experimentais. Neste caso, supondo por exemplo uma distribuição gaussiana, o cálculo pode ser desenvolvido a partir da distribuição horizontal de um penacho gaussiano (Sackinger *et al.*, 1982):

$$C_i(y) = C_i(\text{máx.}) \exp\left[-\frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_{hi}^2}\right] \quad (8)$$

em que $C_i(y)$ é a concentração do composto $i(y)$, $C_i(\text{máx.})$ é a concentração do composto $i(y)$ no centro do penacho, y_0 é o centro do penacho e σ_{hi} é o desvio padrão

horizontal da concentração do composto $i(y)$. Os parâmetros gaussianos $C(\text{máx.})$, y_0 e σ_h podem ser calculados por:

$$y_0 = I_1 / I_0 \quad (9)$$

$$\sigma_h^2 = I_2 / I_0 - y_0^2 \quad (10)$$

$$C(\text{máx.}) = I_0 / \sqrt{2\pi} \sigma_h \quad (11)$$

sendo I_0 , I_1 e I_2 respectivamente os integrais de ordem zero, primeira e segunda ordem da distribuição de concentração contínua:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} C_i(y) dy \quad (12)$$

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} y C_i(y) dy \quad (13)$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 C_i(y) dy \quad (14)$$

Os parâmetros calculados poderão constituir as condições iniciais no algoritmo de otimização da função de ajuste gaussiano dos resultados experimentais (Sackinger *et al.*, 1982).

A utilização dos ajustes gaussianos não implica a aplicação de modelos de dispersão gaussiana de penachos, de uso comum, mas apenas pretende otimizar o aspecto gaussiano do perfil de concentrações observado.

Para penachos de fontes emissoras, que pelas suas características (geométricas), escala de estudo (distância fonte-linha de amostragem) ou condições de dispersão não apresentem um comportamento tipicamente gaussiano, as funções de distribuição de concentrações podem ser desenvolvidas a partir da otimização de funções matemáticas que melhor se ajustem aos valores experimentais. Neste processo pode-se recorrer à aplicação de modelos numéricos de ajuste de funções, desenvolvidos de um modo geral a partir do algoritmo iterativo de Marquardt-Levenberg e procedimento Gauss-Jordan requerido para a matriz inversa de cada iteração (Kuester e Mize, 1973; Adby e Dempster, 1982; Jandel Scientific-TC2D e TC3D, 1993a, 1993b). Neste tipo de ajuste não linear o algoritmo pode ser configurado quer para um número máximo de iterações quer para um critério de convergência predefinido. Para ajustes lineares pode-se aplicar o método de eliminação gaussiana da matriz solução para os coeficientes e a matriz inversa Gauss-Jordan para os desvios padrão e intervalos de confiança. Em qualquer dos casos (ajuste linear e não linear) a função poderá ser obtida por minimização da soma dos desvios quadrados da distribuição de concentrações. Se o ensaio de libertação do "tracer" simular com precisão a fonte de emissão de HBNM em estudo, então deverá obter-se o mesmo tipo de expressão final, com ajuste dos respectivos parâmetros, para a distribuição de concentrações do "tracer" e para os compostos orgânicos emitidos pela fonte.

Os fluxos de emissão podem ainda ser calculados pela calibração de um modelo matemático de dispersão atmosférica a partir das concentrações do "tracer", aplicando-o então ao transporte de HBNM e determinação da taxa de emissão (Arnts *et al.*, 1982).

Lamb *et al.*, (1987), compararam os resultados obtidos pelas três técnicas mais comuns para a avaliação de emissões biogénicas, estimando um erro associado a cada método da ordem de:

- Método do saco $\pm 40 \%$
- Método micrometeorológico (gradiente vertical) $\pm 55 \%$
- Método do elemento traçador $\pm 30 \%$,

a que se devem associar para a elaboração de inventários de emissão as incertezas na avaliação das densidades de biomassa ($\pm 25\%$) e ocupação do solo (\pm

15%). De facto, para a elaboração de um inventário de fluxos biogénicos ou comparação de resultados experimentais obtidos pelas diferentes técnicas de medição de emissões de HBNM é necessária a utilização de factores de biomassa vegetal, biomassa em peso sêco ou peso fresco por unidade de área florestada ou foliar, o conhecimento da densidade e distribuição de ocupação do solo e finalmente dispôr-se de informação sobre as características meteorológicas da região em estudo.

III.3 - Factores de biomassa vegetal e índices foliares

A avaliação da biomassa dos ecossistemas florestais e dos seus componentes (tronco, ramos, folhas, raízes, etc) é um elemento fundamental para o conhecimento da estrutura e do funcionamento da floresta, tanto para o desenvolvimento científico como para a indústria florestal. A composição da vegetação, baseada no peso sêco da respectiva biomassa, é um dos melhores indicadores da importância de cada espécie na comunidade vegetal (Bonham, 1989). A medição da biomassa do tronco, ramos e folhas recorre frequentemente a métodos de determinação directa em árvores seleccionadas para o efeito, com posterior extensão dos resultados ao povoamento ou floresta (Fabião, 1986).

III.3.1 - Métodos de avaliação de biomassa florestal

As técnicas para a medição de tamanho e peso das componentes das árvores foram classificadas por Pardé, (1980), em:

- Métodos da colheita e da amostragem por fases múltiplas,
- Método da(s) árvore(s) média(s),
- Método das regressões alométricas.

Os métodos que se baseiam na determinação directa da biomassa, expressa em peso sêco, têm como característica comum serem destrutivos. No método da colheita o abate faz-se em parcelas do povoamento que podem atingir extensões consideráveis. O método da amostragem por fases múltiplas é apenas um desenvolvimento do método anterior, simplificando a colheita de amostras para determinação de peso sêco, com aplicação a povoamentos mistos e homogéneos, com árvores de pequenas dimensões (Fabião, 1986).

O número de árvores a abater é minimizado pelos métodos da árvore média e das regressões alométricas. No primeiro são abatidas algumas árvores que apresentam uma característica dendrométrica previamente estabelecida, por exemplo o diâmetro à altura do peito (DAP) medido a 1.30m do solo da base mais elevada da árvore, com um valor próximo da média do povoamento. Aplica-se a povoamentos equiênicos, com distribuição normal e um baixo nível de dispersão do parâmetro seleccionado (Pardé, 1980; Fabião, 1986; Bonham, 1989). Possui no entanto algumas limitações, nomeadamente quando se pretende avaliar a biomassa das componentes da copa. De facto, as árvores "médias" seleccionadas podem apresentar uma biomassa total também média, mas não necessariamente uma biomassa média das suas diversas componentes. Trata-se de uma técnica expedita que possibilita obter com alguma rapidez avaliações aceitáveis das componentes medidas.

O método das regressões alométricas baseia-se no estabelecimento de relações alométricas do tipo:

$$y = a x^b \quad (15)$$

em que y é o peso de uma componente da árvore e x é uma característica medida, normalmente o DAP. A relação é obtida a partir de árvores individuais especificamente abatidas para o efeito e escolhidas de modo a representarem o povoamento. Têm-se desenvolvido algumas expressões semelhantes às relações alométricas, com base em modelos estatísticos resolvidos por técnicas de regressão (Egunjobi, 1976; Ohmann e Grigal, 1985; Lemoine *et al.*, 1986; Bonham, 1989). Algumas destas expressões são simples e incluem normalmente relações exponenciais do tipo:

$$y = a \exp(bx) \quad (16)$$

Ou quadráticas do tipo:

$$y = a + bx + cx^2 \quad (17)$$

Ou constituir formulações mais complexas com ajustes não lineares para a estimativa da biomassa das árvores.

Cannel, (1984), utilizou dados de literatura relativos a biomassa do tronco e ramos, W_t , de 640 florestas localizadas em diferentes regiões do globo, examinadas com base na relação:

$$W_T = F(H.G)D \quad (18)$$

em que F representa o factor de forma da parcela, ou "plot", dependente da geometria das árvores presentes, H e G são respectivamente a altura total e a área à altura do peito, D é a relação entre o peso seco e o volume verde. Esta expressão culminou com uma divisão das espécies em 32 grupos diferenciados.

III.3.2 - Densidade florestal

A densidade é definida como o número de indivíduos por unidade de área, ou reciprocamente, pela área ocupada em média por cada indivíduo. É um parâmetro utilizado com frequência para descrever as características ecológicas de uma espécie ou comunidade, associada a outros parâmetros da vegetação como a frequência, cobertura e biomassa. Os métodos de uso mais comum para estimativas de densidade dividem-se em (Bonham, 1989):

- Métodos quadráticos,
- Métodos de distância, também designados de métodos "plotless".

Nos métodos quadráticos efectua-se medições directas do número de indivíduos na parcela seleccionada, considerando o tamanho, forma, distribuição e o número de observações necessárias para obter uma estimativa adequada da densidade. O tamanho da parcela é dependente da estrutura da comunidade, morfologia da planta e objectivo do estudo.

Nos métodos de distância as fronteiras das parcelas podem não ser rígidas, pois baseiam-se na estimativa da densidade a partir da distância entre duas plantas ou entre um ponto e uma planta. Geralmente faz-se corresponder este comprimento de separação ao raio de um círculo imaginário. A formulação matemática para a aplicação destas

técnicas ou ainda de outros métodos para a avaliação da densidade (método do raio variável, método da linha de trajecto, frequência indirecta) recorre intensamente ao tratamento estatístico da informação recolhida, tal como é descrito em pormenor por Bonham, (1989). Contudo, a sua particularização transcende o âmbito deste estudo, pelo que não será detalhada neste texto.

III.3.3 - Medição de área foliar

A área foliar é um parâmetro biométrico usado com frequência em ecologia florestal e fisiologia, no cálculo de trocas gasosas (fotossíntese e transpiração), produtividade (índice de área foliar) e concentração de constituintes químicos na folha (clorofila, reguladores de crescimento). Existem três grupos de técnicas para medição de áreas foliares:

- Métodos de estimativa convencionais que relacionam matematicamente algumas características foliares,
- Métodos planimétricos, incluindo técnicas fotoeléctricas,
- Variantes da técnica das esférolas de vidro desenvolvida por Thompson e Leyton, (1971).

Estes métodos podem ser aplicados a folhas com morfologia planar e a folhas aciculadas (Johnson, 1984). Os métodos planimétricos são correntemente aplicados na medição de áreas de folhas planares. A área da folha é calculada após a sua projecção num plano, no qual é medido o perímetro ocupado pela projecção, convertido então em área equivalente. Existe uma grande variedade de equipamentos de medição, quer por planimetria directa ou fotoeléctrica, quer através de programas de tratamento de imagem por computador.

As características específicas da maioria das folhas de coníferas, em forma de agulha, levaram ao desenvolvimento de técnicas especialmente adaptadas à sua morfologia, devido à dificuldade em se estabelecer factores de correcção para converter a área projectada pelo planímetro em área foliar efectiva. Thompson e Leyton, (1971), apresentaram um procedimento expedito para calcular as áreas deste tipo de folhas, tendo como base a pesagem das agulhas antes e após serem recobertas com uma monocamada de esférolas de vidro com dimensões microscópicas adsorvidas à superfície da agulha. O incremento de peso é convertido em unidades de área através de um factor de calibração calculado para um material com área conhecida, pelo mesmo processo. Esta técnica é correntemente aplicada, com adaptações do adsorvente, do

dispositivo para imersão e fixação das esférolas de vidro ou do material utilizado para o estabelecimento do factor de calibração (Drew e Running, 1975; Davies e Benecke, 1980).

III.3.4 - Índice de área foliar

As emissões de HBNM estão estreitamente relacionadas com a quantidade de biomassa fotossintética activa (Box, 1981), localizada essencialmente nas folhas nas plantas superiores, podendo ser expressas em área ou biomassa foliares. Estes parâmetros não variam significativamente entre diferentes ambientes para o mesmo tipo de vegetação, quando comparados com a biomassa total (Wells, 1981; Box, 1981).

O índice de área foliar define-se como a área foliar por unidade de superfície de solo florestado e relaciona-se com o perfil da intensidade luminosa (I), ao longo da copa da floresta. A intensidade relativa da luz (I/I_0) a uma altura Z , é uma função da área ocupada pela folhas acima dessa altura para a floresta considerada:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-k LAI) \quad (19)$$

Em que I e I_0 são respectivamente as intensidades luminosas medidas à altura Z e sobre a copa, k é o coeficiente de extinção luminosa característico de cada espécie de árvore e LAI é o índice de área foliar correspondente à altura Z . Esta expressão é utilizada correntemente na elaboração de inventários de emissões de HBNM, devido à dependência dos fluxos de emissão, nomeadamente das folhosas emissoras de isopreno, com a radiação luminosa. O LAI é característico para cada grupo vegetativo. A sua variação ao longo da copa é essencialmente dependente da altura da copa e da idade da árvore. Experimentalmente pode-se calcular o valor cumulativo de LAI , isto é, correspondente a toda a copa, ou o seu perfil, a partir do conhecimento da área foliar, obtido por uma das técnicas descritas anteriormente, e respectiva densidade de distribuição da biomassa foliar na copa e no povoamento em estudo.

IV - MÉTODOS ANALÍTICOS E EXPERIMENTAIS

IV.1 - Análise de terpenos

A análise quantitativa de terpenos deve ter em conta as baixas concentrações destes compostos verificadas normalmente na atmosfera e a sua grande reactividade química. A maioria dos trabalhos realizados nos últimos anos nesta área, tem recorrido à cromatografia em fase gasosa para a medição de hidrocarbonetos biogénicos, referindo-se apenas como exemplos Riba *et al.*, (1985), Ciccio *et al.*, (1986, 1992), Yokouchi *et al.*, (1986), Juetner, (1988c), Bloemen *et al.*, (1990).

Actualmente, a principal limitação da aplicação desta técnica resulta da sensibilidade dos detectores relativamente aos compostos biogénicos. De facto, para concentrações da ordem do ppbv, comuns para os HBNM na natureza, a análise quantitativa só se torna possível com a introdução no procedimento analítico de uma préconcentração da amostra, com os detectores utilizados correntemente, designados detectores por ionização de chama (FID). Uma préconcentração da amostra permite a medição de concentrações de HBNM a partir de algumas dezenas de pptv (McClenny *et al.*, 1985; Riba, 1991). A confirmação dos compostos identificados e detectados pelo FID pode ser realizada através de um detector de massa.

Surgiu recentemente no mercado um detector por fotoionização de chama (PID) cerca de 100 a 1000 vezes mais sensível que os FID comuns, que evita a necessidade de qualquer préconcentração da amostra, já aplicado com sucesso a determinações de terpenos biogénicos (Das, 1992). No entanto é bastante mais caro que um FID e requer uma pureza elevadíssima dos gases utilizados.

Neste projecto, os terpenos foram analisados no laboratório por cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização de chama (FID) após desadsorção térmica por arraste de He e concentração criogénica num capilar com Tenax-TA, arrefecido com N₂ líquido (Chrompack CP 9000-GC, com TCT) (figura IV.1). Utilizou-se uma coluna capilar (Chrompack CP-Sil 19 CB) de 25mx0.25 mm para a separação de terpenos a partir do programa de temperaturas desenvolvido (tabela IV.1).

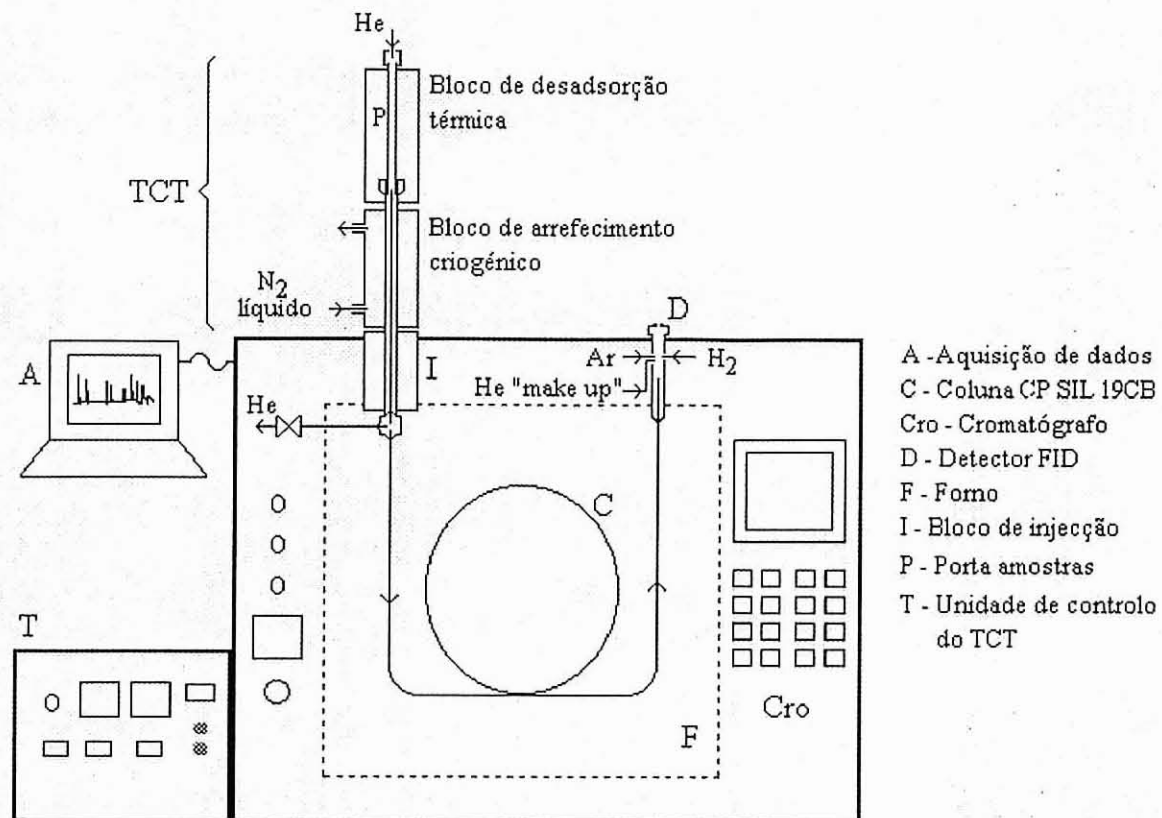


Figura IV.1 - Representação esquemática do sistema de análise de terpenos.

Tabela IV.1 - Condições de análise de terpenos.

Método de análise	Cromatografia em fase gasosa Injecção tipo TCT e detecção por FID
Equipamento:	
- cromatografo GC	Chrompack, CP 9000 GC
- coluna:	
- tipo	Chrompack, CP-SIL 19 CB
- dimensões	comp.: 25m; d.i.: 0.25mm; e.f.: 0.2µm
Condições do TCT:	
- tempo de pré coluna	1min.
- temperatura de desadsorção	250°C
- tempo de desadsorção	10min.
- temperatura de "trap"	-100°C
- tempo de "trap"	10min.
- temperatura de injecção	220°C
- tempo de injecção	3min.
Programa de temperaturas no forno:	
- temperatura inicial	+35°C
- tempo inicial	3min.
- gradiente de temperatura A	4°C/min.
- tempo final do gradiente A	8min.
- temperatura final do gradiente A	55°C
- tempo inicial do patamar A	8min.
- temperatura do patamar A	55°C
- tempo final do patamar A	11min.
- gradiente de temperatura B	10°C/min.
- tempo inicial do gradiente B	11min.
- temperatura inicial do gradiente B	55°C
- tempo final do gradiente B	15min.
- temperatura final do gradiente B	95°C
- gradiente de temperatura C	15°C/min.
- tempo inicial do gradiente C	15min.
- temperatura inicial do gradiente C	95°C
- tempo final do gradiente C	22min.
- temperatura final do gradiente C	200°C
- tempo final	3min
Condições do FID:	
- temperatura	300°C
Gases e caudais:	
- gás de arraste	He (1.1ml/min.) *
- gás de "make up"	He (30ml/min.)
- TCT	He "trap" (10ml/min.)
- FID	H ₂ (35ml/min.) Ar (250ml/min.)

* depende da temperatura do forno (pressão do gás de arraste=70kPa)

Um ciclo analítico inicia-se quando o sinal de base do detector se encontra estabilizado e a temperatura da coluna nas condições iniciais do programa de temperaturas. Um ciclo de análise processa-se basicamente por três fases: na primeira fase efectua-se a desadsorção térmica da amostra com concentração criogénica (TCT) e injeção na coluna; na segunda fase é implementado o programa de temperaturas na coluna para separação dos compostos e detecção pelo FID; na terceira fase procede-se ao arrefecimento da coluna e estabelecimento das condições que permitam iniciar um novo ciclo.

Até à injeção na coluna o processo é executado de um modo automático a partir de uma unidade do equipamento denominada controlador do TCT, que se desenvolve por três etapas. Inicialmente promove-se o arrefecimento criogénico do capilar de sílica, com N₂ líquido e introduz-se um tubo amostra para análise, no compartimento de desadsorção térmica (figura IV.1) a que corresponde o tempo de pré coluna, sem circulação de He pelo sistema. Em seguida inicia-se o aquecimento da amostra para desadsorção dos compostos retidos pelo polímero, arrastamento com He purificado e concentração criogénica no capilar arrefecido. Do caudal de He, 11 ml/min, apenas cerca de 1 ml/min circula na coluna, sendo o restante libertado para o exterior através de uma válvula de solenoide. Na terceira etapa a válvula de solenoide é desactivada e procede-se ao aquecimento muito rápido (cerca de 10 segundos de -100°C a +220°C) do capilar contendo os compostos concentrados criogenicamente com respectiva injeção na coluna de separação.

A separação dos compostos pela coluna ao longo do programa de temperaturas, controlado pelo cromatógrafo, permite a sua detecção pelo FID que envia a variação de sinal a um sistema de aquisição e tratamento de dados, controlado por computador.

Concluído o programa de temperaturas inicia-se o arrefecimento da coluna e estabelecimento das condições para um novo ciclo de análise.

Seleccionou-se um conjunto de terpenos para identificação e análise, com base na informação bibliográfica colhida sobre as emissões de COV características das espécies vegetais em estudo e na disponibilidade de padrões puros. Assim, identificaram-se α -pineno, canfeno, β -pineno, Δ^3 -careno, α -felandreno, p-cimeno, limoneno, terpineno e 1,8-cineol (eucaliptol). O programa de temperaturas desenvolvido permite uma boa separação destes compostos, com excepção do Δ^3 -careno e α -felandreno que eluem ao mesmo tempo. Seria possível a sua separação com a aplicação de um programa de temperaturas mais extenso o que conduziria a ciclos de

análise bastante prolongados (superiores a uma hora) e limitativos para a quantidade de amostras a analisar. A figura IV.2 apresenta um cromatograma típico de um padrão de terpenos.

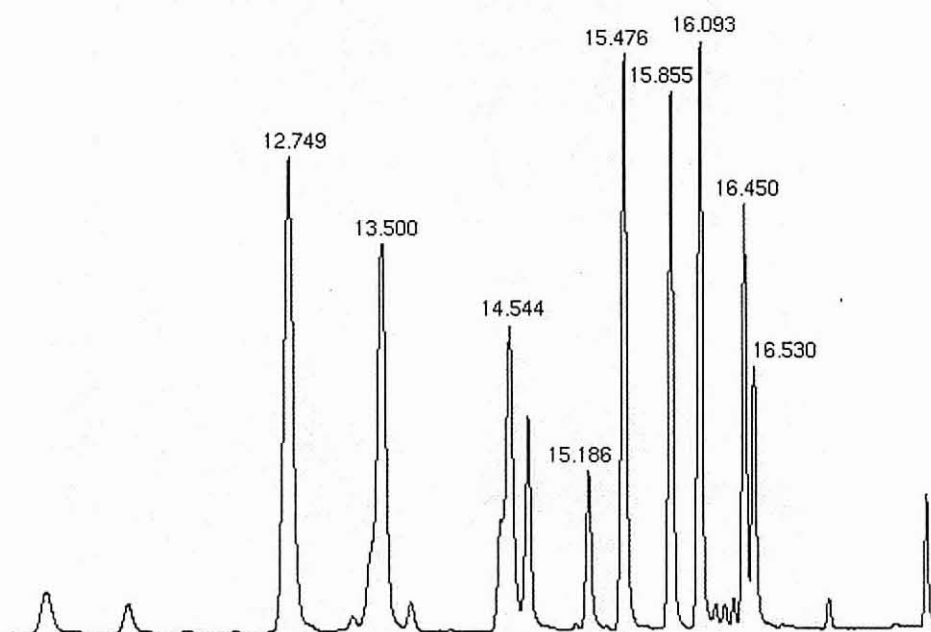


Figura IV.2 - Cromatograma típico de um padrão de terpenos. 10-18min.

T.R. (min)	Composto	T.R. (min)	Composto	T.R. (min)	Composto
12.749	α -Pineno	15.186	Mirceno	16.093	Limoneno
13.500	Canfeno	15.476	Δ^3 -Careno	16.450	p-Cimeno
14.544	β -Pineno	15.855	Terpineno	16.530	1,8-Cineol

Os padrões de terpenos foram preparados por diluição dos compostos puros em metanol (Juettner, 1988a; Rothweiller *et al.*, 1991; Janson, 1992), injectando-se em seguida uma quantidade conhecida do padrão na camada de lã de vidro silanizado de um tubo com Tenax-TA (Chrompack preconditioned Tenax-TA tubes), fazendo-se circular N_2 para arraste do metanol e adsorção dos terpenos pelo polímero.

Efectuaram-se ensaios com o objectivo de se aplicar o método do padrão interno para identificação e quantificação de terpenos e calibração do sistema. Um pico de sistema com um tempo de retenção médio de 4.6 minutos foi inicialmente usado para melhorar a identificação dos compostos. Os tempos de retenção dos terpenos relativos

ao pico de referência possuíam um desvio padrão 40% inferior ao dos tempos de retenção absolutos. No entanto, a complexidade das amostras de campo com vários picos não identificados na região do pico de referência, tornou esta técnica impraticável para os ensaios realizados. Tentou-se ainda a utilização de 2,2-dimetilbutano, mas observaram-se de novo as mesmas limitações. Optou-se então pelo método de calibração absoluta com identificação dos compostos por comparação directa com os padrões puros. A variabilidade dos tempos de retenção dos compostos nas amostras e padrões deve-se essencialmente a pequenas variações no caudal do gás de arraste na coluna ao longo do programa de temperaturas, que foi minimizado por intercomparação com picos identificados em regiões do cromatograma menos alteradas.

As calibrações com os padrões líquidos mostraram factores de resposta semelhantes para os terpenos, obtendo-se um valor médio de 7750 unidades de área (u.a.) por ng de terpeno analisado. A técnica de medição dos COV apresentou uma reprodutibilidade elevada para a generalidade dos terpenos em amostras duplicadas, expressa por um coeficiente de variação de 5%.

IV.1.1 - Limite de detecção

Definiu-se o limite de detecção como a razão entre duas vezes o desvio padrão do ruído da linha de base e a sensibilidade. A linha de base foi determinada para a região dos tempos de retenção dos compostos a analisar. Obteve-se para o primeiro parâmetro um valor de 170 unidades de área, que para a generalidade dos terpenos analisados originou um limite de detecção de 0.02 ng de carbono.

IV.1.2 - Eficiência de adsorção do Tenax-TA

Os terpenos foram colhidos da atmosfera por adsorção em 0.1 g de Tenax-TA, contido em pequenos tubos de vidro silanizado (Chrompack preconditioned 0.1g Tenax-TA, 60-80mesh, adsorption tubes), especialmente adaptados ao sistema cromatográfico de desadsorção térmica.

O Tenax-TA é um polímero poroso (2,2-difenil-óxido-fenileno) comercializado com várias granulometrias. A sua utilização como adsorvente baseia-se na sua baixa afinidade com a água, elevada capacidade de adsorção da generalidade dos COV, sobretudo de terpenos, facilidade de regeneração, fácil armazenamento e transporte, boa estabilidade térmica (350°C) e ser inerte química e estruturalmente em relação aos compostos que se pretendem adsover (Krost *et al.*, 1982; MacLeod e Ames, 1986;

Rothweiller *et al.*, 1991). A sua principal limitação resulta do volume de eluição, ou volume de arrastamento, ser relativamente baixo para hidrocarbonetos leves inferiores a C₆, nomeadamente para o isopreno (Walling, 1984; Riba *et al.*, 1985; Haziza, 1991; Riba, 1991; Heavner *et al.*, 1992).

A capacidade de adsorção do Tenax depende fortemente da temperatura ambiente, características do hidrocarboneto adsorvido, tempo e caudal de amostragem (Yokouchi *et al.*, 1981b; Janson, 1992). As características de adsorção do Tenax variam ainda com a idade e número de ciclos de desadsorção, como resultado da decomposição progressiva e abertura de microporos durante os processos de regeneração e desadsorção (Riba *et al.*, 1985; Walling *et al.*, 1986). Por outro lado o volume de arrastamento poderá diminuir em maior ou menor extensão, dependendo da possibilidade de ocorrerem reacções entre os compostos adsorvidos e entre estes e oxidantes atmosféricos, nomeadamente ozono (Venema *et al.*, 1983; Isidorov *et al.*, 1985; Janson, 1992; Hoffmann e Klockow, 1993).

Janson, (1992), desenvolveu um conjunto de estudos sobre o efeito do ozono na capacidade de retenção do Tenax. Verificou que poderia ocorrer uma diminuição da eficiência de adsorção do polímero em atmosferas com concentrações de ozono superiores a 60ppbv, sobretudo para os terpenos mais reactivos (mirceno e limoneno). No entanto, ao efectuar ensaios com a introdução de um filtro de óxido de manganês, colocado a montante do polímero para a remoção de ozono, observou que estas amostras continham em média menos 30% de terpenos do que as amostras paralelas tomadas directamente do ambiente, indicando uma perda substancial de terpenos no filtro de ozono. Hoffmann e Klockow, (1993), indicaram de igual modo que poderia haver interferências do ozono durante amostragens de COV atmosféricos por adsorção em polímeros. Estes autores utilizaram o mesmo procedimento de Janson tendo obtido resultados aparentemente contraditórios. Observaram uma diminuição sistemática das concentrações atmosféricas de terpenos nas amostras sem filtro de ozono. Apesar de terem usado o mesmo tipo de filtro de ozono, Hoffmann e Klockow recorreram a uma mistura com diferentes quantidades de dois polímeros, para a adsorção de terpenos em condições experimentais também diferentes. Assim, deverá ter-se uma certa prudência nas comparações que se podem fazer entre os resultados dos dois trabalhos. Duyzer *et al.*, (1993), não detectaram um efeito significativo na determinação quantitativa de α -pineno e β -pineno em amostras recolhidas directamente em Tenax-TA, em atmosferas com concentrações de O₃ até 60ppb e de NO₂ até 45ppb. Para os casos de 3-careno e limoneno, estes autores observaram uma diminuição das capacidades de retenção do polímero.

As interferências referidas acima dependem fortemente das concentrações atmosféricas de ozono e de COV, do período e condições de amostragem, do adsorvente utilizado e do tempo de armazenamento da amostra até ser analisada (Venema *et al.*, 1983; Walling *et al.*, 1986; Riba, 1991; Janson, 1992). O consumo de COV e a presença de concentrações anormalmente elevadas de compostos oxigenados em amostras adsorvidas em polímeros pode ser explicada por uma possível oxidação fotoquímica pelo ozono ou mesmo reacções com outros compostos, não quando já se encontram adsorvidos pelo polímero, mas ainda na fase gasosa, como é referido por Venema *et al.*, 1983. Uma eventual decomposição do polímero durante a desadsorção térmica a temperaturas elevadas ($>250^{\circ}\text{C}$) pode também ocorrer e foi sugerida, mas não claramente demonstrada, por Walling *et al.*, (1986).

Com o objectivo de estudar as hipótese de Janson, (1992), e Hoffmann e Klockow, (1993), Teresa Nunes (resultados para publicação) implementou o dispositivo apresentado por estes autores, em amostragens de terpenos e isopreno em atmosferas com concentrações de ozono controladas e em ambientes florestais, com decomposição do ozono num filtro de óxido de manganês colocado a montante do Tenax-TA. Para as amostras com terpenos, não verificou diferenças superiores a 5% entre os dois dispositivos de amostragem.

Conduziram-se em laboratório ensaios de estudo da capacidade do Tenax-TA em adsorver quantitativamente os compostos terpénicos. A primeira série de ensaios foi desenvolvida com agulhas de *Pinus pinaster* inseridas no interior de um borbulhador de vidro com circulação de N_2 através do sistema, amostrando-se os terpenos emitidos em dois tubos com Tenax-TA colocados em série. Neste conjunto de ensaios avaliou-se a capacidade de retenção do Tenax-TA relativamente aos dois principais terpenos emitidos pelas agulhas de *Pinus pinaster*, o α -pineno e o β -pineno (tabela IV.3). O segundo grupo de testes foi realizado com injeção de volumes conhecidos de padrões de terpenos em metanol, na camada de lã de vidro no primeiro de dois tubos com Tenax-TA colocados em série, com circulação de N_2 para arrastamento e adsorção de terpenos (tabela IV.4). Em ambos os ensaios variaram-se os caudais de N_2 e tempos de amostragem, analisando-se em seguida as amostras colhidas. Para caudais inferiores a 200ml/min e para as temperaturas médias do laboratório ($<20^{\circ}\text{C}$), o Tenax-TA apresenta eficiências de adsorção superiores a 99%, com concentrações atmosféricas de terpenos até $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ e volumes amostrados até 6dm^3 . As variações das eficiências de adsorção calculadas nos vários testes estão de acordo com a reprodutibilidade da técnica usada para a sua medição. Observou-se saturação do polímero para massas de α -pineno superiores a $2\mu\text{g}$ por grama de Tenax-TA.

Tabela IV.3 - Comparação entre diferentes caudais e tempos de amostragem na eficiência de retenção do Tenax-TA em ensaios com agulhas de *Pinus pinaster*.

Composto	Eficiência de retenção (%)						
	Caudal 50 ml/min †			Caudal 100 ml/min ††			
	5 min.	10 min.	20 min.	5 min.	10 min.	50 min.	100 min.
α -Pineno	100.7	100.1	99.9	100.1	100.0	98.6	89.2
β -Pineno	101.6	102.1	100.2	100.3	100.5	99.8	95.6

† - emissão de α -Pineno=5.3ng/min; emissão de β -Pineno=9.6ng/min.

†† - emissão de α -Pineno=2.0ng/min; emissão de β -Pineno=3.9ng/min.

Tabela IV.4 - Comparação entre diferentes caudais e tempos de amostragem na eficiência de retenção do Tenax-TA para injeção inicial de terpenos sobre o Tenax-TA.

Composto*	Eficiência de retenção (%)					
	Caudal 100 ml/min			Caudal 200 ml/min		
	10 min.	20 min.	30 min.	10 min.	20 min.	30 min.
α -Pineno	100.0	102.1	100.5	100.5	100.1	99.8
Canfeno	101.2	101.9	99.9	97.1	97.4	98.0
β -Pineno	100.3	103.6	97.0	99.5	97.9	98.2
Mirceno	99.0	98.6	96.8	99.7	99.0	98.8
Δ^3 -Careno	100.2	98.7	98.4	99.5	97.6	98.1
Terpineno	100.1	96.2	92.2	103.9	101.8	99.0
Limoneno	99.8	96.2	96.3	99.7	98.2	98.0
p-Cimeno	100.1	101.7	103.4	100.9	98.9	99.0
1,8-Cineol	99.1	101.1	96.0	98.5	100.3	99.5

* Massas iniciais dos compostos injectados: α -Pineno=43.6ng ; Canfeno=21.8ng ; β -Pineno=18.2ng ; Mirceno=10.0ng ; Δ^3 -Careno=26.9ng ; Terpineno=31.3ng ; Limoneno=22.9ng ; p-Cimeno=14.8ng ; 1,8-Cineol=10.5ng.

As concentrações gasosas dos compostos na atmosfera, condições de amostragem e tempo necessário para colher quantidades suficientes para análise condicionam a capacidade de adsorção do Tenax-TA. Amostras de concentrações atmosféricas de terpenos, tomadas a 2 metros de altura no interior de florestas de *Pinus pinaster* resinado, efectuaram-se durante períodos de 30 minutos a caudais de 150 a 200ml/min. Observaram-se eficiências de adsorção do Tenax-TA nos tubos de colheita

superiores a 90% para concentrações atmosféricas dos principais terpenos identificados entre 0.01 e 11.3ppb (tabela IV.5).

Tabela IV.5 - Eficiência de retenção do Tenax-TA para os principais terpenos detectados em amostras de concentrações atmosféricas no interior de florestas de *Pinus pinaster* resinado (tempo de amostragem=30min.). Em parêntesis o número de amostragens.

Composto	Concentração (ppb)	Eficiência de retenção (%)	
		150 ml/min	200 ml/min
α -Pino	0.01-0.1		95.5 (3)
	0.1-1.0	96.7 (6)	95.9 (11)
	1.0-5.0	98.0 (8)	95.1 (20)
	11.3	97.0 (1)	
Canfeno	0.01-0.1	95.7 (3)	95.3 (15)
	0.1-1.0	96.1 (2)	
β -Pino	0.01-0.1	95.5 (4)	96.5 (8)
	0.1-1.0	96.7 (6)	95.6 (25)
	1.0-5.0	96.0 (4)	98.0 (1)
Mirceno	0.01-0.1	91.2 (3)	89.9 (2)
	0.1-1.0	92.1 (3)	
Terpineno	0.01-0.1	93.3 (4)	92.6 (19)
	0.1-1.0	95.6 (5)	95.3 (6)
Limoneno	0.01-0.1	90.7 (3)	91.3 (11)
	0.1-1.0	92.3 (4)	93.0 (1)

Amostras de ar ambiente para colheita de terpenos no exterior de florestas, em ensaios de aplicação da técnica do "tracer", duraram 60 a 90 minutos a caudais que variaram entre 100 e 150ml/min, verificando-se exaustão do polímero com maior frequência neste caso, com adsorção de quantidades inferiores de terpenos. Nestas condições de baixas concentrações atmosféricas de terpenos e elevados tempos de

amostragem, a eficiência média de adsorção do Tenax-TA contido nos amostradores variou de 80 a 94% para os terpenos detectados (tabela IV.6).

Tabela IV.6 - Eficiência de retenção do Tenax-TA para os terpenos identificados no exterior de um povoamento de *Pinus pinaster*, durante ensaios de aplicação da técnica do "tracer". Em parêntesis o número de amostragens.

Composto	Concentração (ppb)	Eficiência de retenção (%)			
		Caudal 100 ml/min		Caudal 150 ml/min	
		60 min.	90 min.	60 min.	90 min.
α -Pinoeno	0.01-0.1	90.5 (12)	89.6 (20)	88.7 (13)	87.9 (3)
	0.1-0.5	91.2 (6)		89.3 (3)	
β -Pinoeno	0.01-0.1	89.5 (14)	87.6 (18)	87.5 (12)	85.3 (3)
	0.5-0.5	89.5 (2)			
Δ^3 -Careno	0.01-0.1		90.8 (18)		89.8 (3)
Mirceno	0.01-0.1	82.7 (14)		80.2 (14)	
	0.1-0.5	87.3 (5)		83.0 (1)	
	0.5-1.0	91.1 (1)			
Limoneno	0.01-0.1	85.2 (14)		84.0 (10)	
	0.1-0.5	90.7 (6)		84.5 (4)	
	0.5-1.0	93.0 (1)			

A capacidade de adsorção pode aumentar significativamente para curtos períodos de amostragem a temperaturas relativamente baixas. Análises de amostras com quantidades elevadas de terpenos, durante avaliações de emissão resultantes da prática da resinagem, revelaram massas adsorvidas de α -pinoeno até 500 μ g/g de polímero, com eficiências de adsorção superiores a 99.5% e com uma reprodutibilidade média em amostras duplicadas de 98% (tabela IV.7). Os caudais de amostragem foram de 50 ml/min durante 1 a 2 minutos. Os tubos com Tenax-Ta eram retirados das arcas térmicas mantidas a cerca de 4°C, utilizadas para o seu armazenamento no campo e

transporte, e colocados imediatamente no sistema de amostragem, de modo que a temperatura do polímero durante este período não ultrapassava em média os 10°C.

Tabela IV.7 - Eficiência de retenção do Tenax-TA em amostras para avaliação de emissões de HBNM resultantes das práticas da resinagem, com quantidades elevadas de terpenos (caudal de amostragem=50ml/min). Em parêntesis o número de amostragens.

Composto	Massa adsorvida ($\mu\text{g/gTenax-TA}$)	Eficiência de retenção (%)	
		1 min.	2 min.
α -Pinoeno	10-50	99.9 (8)	99.9 (1)
	50-100	99.8 (6)	100 (7)
	100-500	100 (6)	100 (8)
β -Pinoeno	1-5	99.9 (4)	
	5-10	100 (1)	
	10-50	99.9 (1)	100 (9)
	50-100	100 (2)	100 (5)
	100-500	100 (3)	100 (2)
Canfeno	0.1-1	100 (12)	100 (3)
	1-5	100 (5)	100 (12)
	5-10	100 (3)	
Mirceno	0.1-1	100 (12)	100 (1)
	1-5	100 (9)	100 (12)
Terpineno	0.1-1.0	100 (12)	100 (3)
	1-5	100 (9)	100 (13)
Limoneno	0.1-1	100 (17)	100 (13)
	1-5	100 (4)	100 (2)

IV.1.3 - Regeneração do Tenax-TA

As baixas concentrações dos compostos a analisar exigem uma elevada pureza do material utilizado para a sua amostragem. O Tenax-TA pode adsorver durante a armazenagem quantidades assinaláveis de compostos orgânicos que podem interferir com as medições de terpenos. O material sofre também degradação, que resulta na produção de compostos voláteis em concentrações que crescem com o tempo de armazenagem.

A partir dos trabalhos sobre as características de recuperação e estabilidade do Tenax em relação aos COV, apresentados por MacLeod e Ames, (1986), e Rothweiller *et al.*, (1991), desenvolveu-se um método de regeneração do polímero que permite a obtenção de níveis muito reduzidos de impurezas nos tubos de amostragem. O processo consiste no aquecimento dos tubos com Tenax-TA a 250°C durante várias horas com circulação de N₂ (tabela IV.8).

Tabela IV.8 - Método de regeneração de tubos com Tenax-TA.

Regeneração:	
- temperatura	250°C
- tempo	5 horas
- gás de arraste	N ₂ (15-20 ml/min.)
Armazenamento e acondicionamento:	
- temperatura	-20°C
- selados	
- no escuro	
- tempo	≤4 dias
Preparação para amostragem:	
- condições idênticas à regeneração	
- tempo	15 min

Os tubos são introduzidos em orifícios de um bloco de alumínio aquecido electricamente com controlo automático de temperatura (figuras IV.3 e IV.4).

O Tenax novo tem maiores quantidades de contaminantes solúveis que podem não ser removidos pelo tratamento descrito. Alguns autores tratam o polímero com extração por solventes, utilizando um extractor líquido-sólido tipo "Soxhlet" (Hubbard *et al.*, 1981; Krost *et al.*, 1982). Neste trabalho adquiriu-se o Tenax-TA (Chrompack) previamente tratado e acondicionado, sujeitando-o então a um prolongado período de

aquecimento, de acordo com os procedimentos utilizados por Walling, (1984), Macleod e Ames, (1986), e Rothweiler *et al.*, (1991), para o tratamento inicial do polímero. Assim, os tubos utilizados pela primeira vez foram aquecidos a 250°C durante um período prolongado (cerca de 48 horas) para remoção de eventuais impurezas adsorvidas.

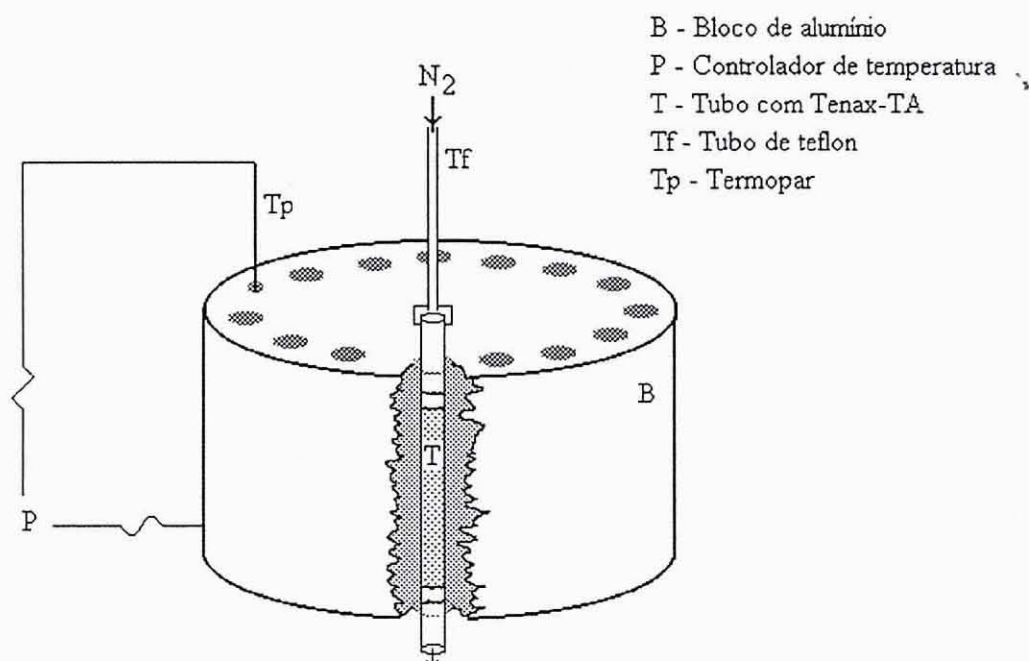


Figura IV.3 - Representação esquemática do dispositivo de regeneração de tubos com Tenax-TA.

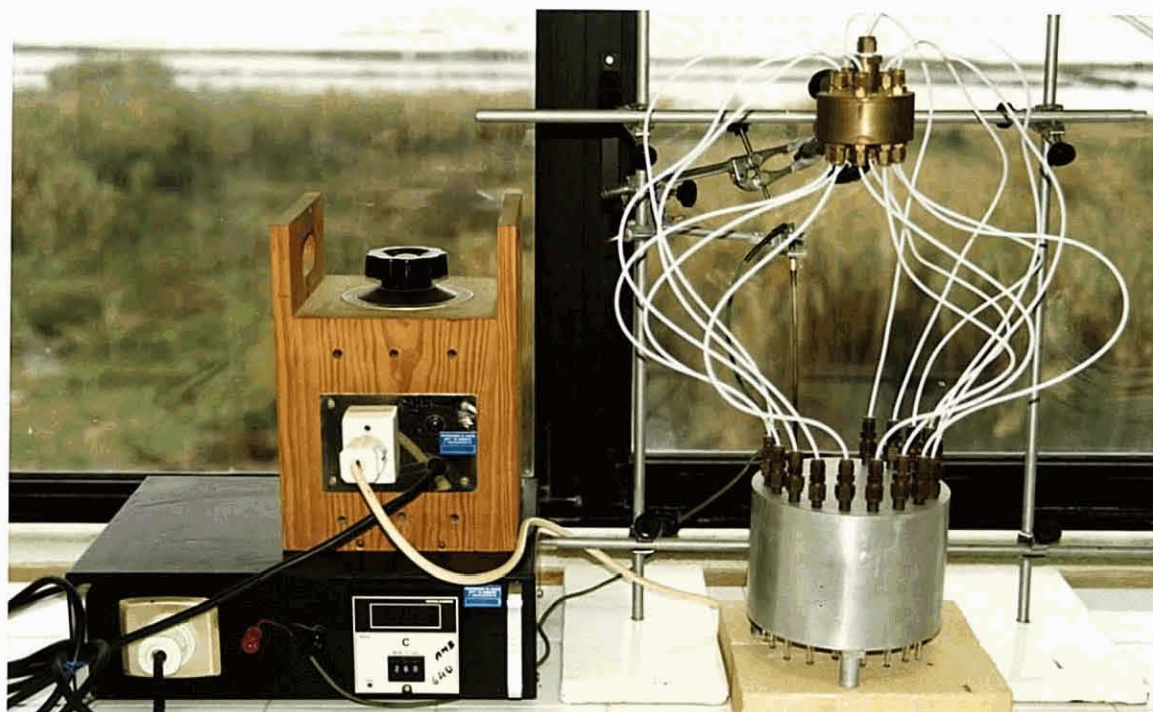


Figura IV.4 - Dispositivo de regeneração de tubos com Tenax-TA.

Tubos previamente analisados são regenerados nas condições indicadas na tabela IV.8. Quando regenerados, são selados nas extremidades e armazenados no interior de borbulhadores de vidro opacos contendo sílica-gel, a -20°C , por períodos não superiores a quatro dias. Se o tempo de armazenamento for superior a 48 horas, a sua utilização é precedida de um aquecimento a 250°C durante 15 minutos nas mesmas condições de regeneração. A figura IV.5 apresenta um cromatograma típico de um tubo com Tenax-TA, regenerado, armazenado durante 48 horas e aquecido durante 15 minutos.

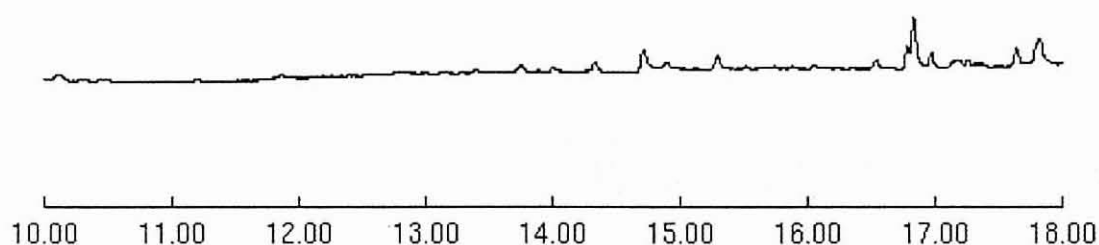


Figura IV.5 - Cromatograma de um tubo com Tenax-TA regenerado, 10-18min.

IV.2 - Análise de SF_6

A cromatografia em fase gasosa com detecção por captura de electrões (ECD) é o método utilizado correntemente para a análise quantitativa de SF_6 atmosférico (Lovelock e Ferber, 1982; Arnts *et al.*, 1982; Vanderborght e Kretzschmar, 1984; Vanderborght, 1985; Lamb *et al.*, 1978a, 1978b, 1980, 1986). As amostras gasosas contendo SF_6 , colhidas geralmente em sacos (tedlar, teflon, polietileno revestido), "canisters" ou em seringas para gases, são injectadas num fluxo gasoso de um gás inerte, normalmente N_2 isento de oxigénio, que circula numa coluna cromatográfica com um enchimento específico. Na coluna, o SF_6 é separado do oxigénio e de outras substâncias que podem receber electrões, passando posteriormente pelo ECD onde são gerados continuamente electrões na corrente gasosa, por irradiação a partir de uma fonte radioactiva, por exemplo NI^{63} (Lovelock e Watson, 1978). A sensibilidade de um ECD permite a medição de concentrações atmosféricas de SF_6 a partir de algumas décimas de pptv.

Neste trabalho, o SF₆ foi analisado no laboratório por cromatografia gasosa (Chrompack CP 9000 GC) com detecção por captura de electrões (ECD), dispondo-se de uma unidade de injeção do tipo "wide bore". Utilizou-se para separação do SF₆ uma coluna do tipo "wide bore" (Chrompack Molecular Sieve 5 Å) de 25m x 0.53mm, com circulação de N₂ isento de oxigénio. Inicialmente adquiriu-se uma coluna sugerida pelo fornecedor do equipamento, considerada adequada para a separação e identificação de SF₆. A coluna (Chrompack, Poraplot U de 25m x 0.53mm) permitiu, de facto, uma boa separação do SF₆, nomeadamente do O₂, em padrões gasosos preparados com N₂. No entanto, nesta coluna o O₂ elui primeiro, relativamente ao SF₆, o que em amostras de campo com concentrações atmosféricas normais de O₂, devido à elevada sensibilidade do detector, provocou uma sobreposição do pico deste composto com o pico de SF₆. Deste modo houve a necessidade de se seleccionar uma nova coluna que evitasse a limitação apresentada pela anterior. Nas colunas com um enchimento de "Molecular Sieve" 5Å, o SF₆ elui antes do O₂ conseguindo-se, de igual modo, uma boa separação destes compostos em amostras de campo, pelo que se decidiu pela utilização de uma coluna com estas propriedades. A partir dos procedimentos analíticos apresentados por Vanderborcht, (1985), De Bortoli, (1985), e Arnts *et al.*, (1982), desenvolveu-se um programa isotérmico de temperatura que é descrito na tabela IV.9.

A amostra gasosa é injectada manualmente no bloco de injeção dando-se início a um ciclo de análise. A separação do SF₆ na coluna conduz à detecção pelo ECD dos átomos halogenados excitados do composto, a partir de um fluxo de electrões fornecido por uma fonte radioactiva (Ni⁶³). A variação de sinal é enviada para um sistema de aquisição e tratamento de dados controlado por computador (figura IV.6).

O sistema analítico foi calibrado com padrões de SF₆ preparados por diluição do composto puro (Linde ou AirLiquide, >99.9%) em N₂, no interior de ampolas de vidro para gases com volume interno conhecido. O procedimento para a preparação dos padrões recorre a uma técnica de diluição estática. As ampolas são limpas e cheias de N₂ gasoso puro, à pressão atmosférica. Da garrafa com SF₆ puro é retirado um pequeno volume (em geral 0.5 a 1.0ml) do composto com uma seringa para gases, transferindo-o para uma ampola com N₂. Após homogeneização da mistura gasosa é retirado um pequeno volume conhecido com uma seringa e transferido para uma nova ampola com N₂. Efectuam-se sequencialmente as diluições necessárias (1/5000 a 1/10000) até obtenção de padrões com concentrações desejadas, em ppt ou ppb. A reprodutibilidade desta técnica de análise, é expressa por um coeficiente de variação de 3.6% para um nível de concentrações de SF₆ de 10⁻¹²v/v. A figura IV.7 apresenta um cromatograma típico de um padrão de SF₆.

IV.2.1 - Limite de detecção

As características do injector e da coluna limitaram o volume de gás injectado a valores não superiores a 250 μ l. Seleccionou-se um volume de injeção para amostras e padrões de 200 μ l, que originou um limite de detecção de 0.8 ppt (v/v) de SF₆ na fase gasosa.

Tabela IV.9 - Condições de análise de SF₆.

Método de análise	Cromatografia em fase gasosa Injecção tipo "wide bore" e detecção por ECD
Equipamento:	
- cromatógrafo GC	Chrompack, CP 9000 GC
- coluna:	
- tipo	Chrompack, MS 5Å
- dimensões	comp.:25m; d.i.:0.53mm; e.f.:50 μ m
Condições do injector:	
- temperatura	150°C
Programa de temperatura no forno:	
- temperatura da coluna	90°C
- tempo	8 min.
Condições do ECD:	
- temperatura	250°C
Gases e caudais:	
- gás de arraste	N ₂ (28 kPa)
- gás de "make up"	N ₂ (26 ml/min.)
- gás de purga	N ₂ (16 ml/min.)

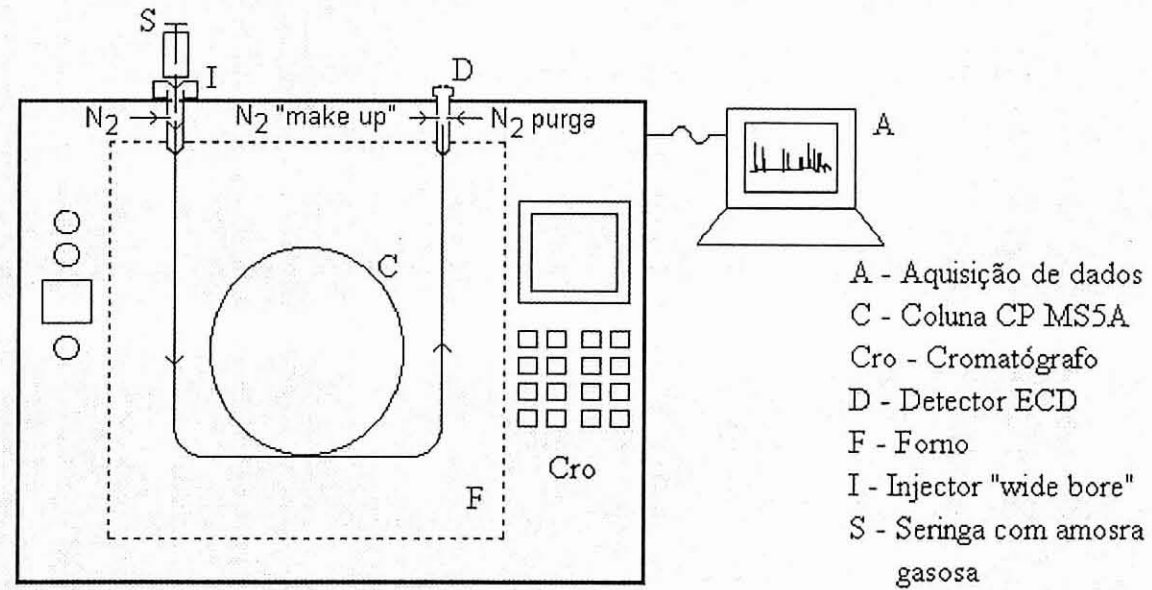


Figura IV.6 - Representação esquemática do sistema de análise de SF₆.

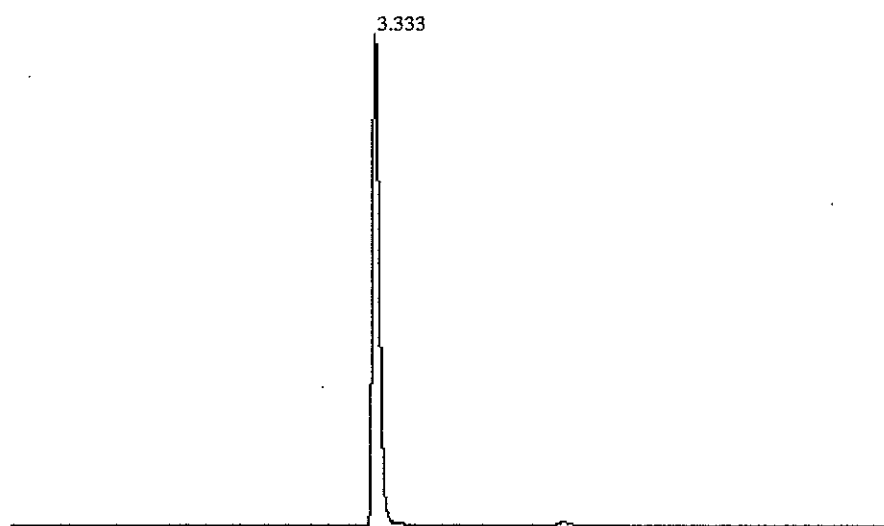


Figura IV.7 - Cromatograma típico de um padrão com 1.8 ppb de SF₆, 0-8min..

IV.3 - Amostragem de terpenos atmosféricos

Os terpenos foram colhidos da atmosfera por adsorção em dois tubos com Tenax-TA colocados em série, mantidos à temperatura ambiente e revestidos exteriormente com filme de alumínio, de modo a evitar a exposição directa à radiação solar dos compostos amostrados. A altura de colheita situava-se a dois e a quatro metros do solo, respectivamente em amostragens no interior de florestas (campanhas de resinagem) e no exterior de povoamentos (ensaios de aplicação da técnica do "tracer" atmosférico). Os caudais de amostragem variaram de 150 a 200ml/min, com períodos de adsorção de 30 minutos no interior das florestas e de 60 a 90 minutos em amostradores colocados no exterior de povoamentos.

O dispositivo de amostragem consiste em dois tubos com Tenax-TA colocados em série, um medidor mássico de caudal (Aalborg GFM 1700), uma microválvula (milimite 1335M4Y, Hooke) e uma bomba de diafragma (Thomas CDC-18), funcionando electricamente ou ligada a uma bateria de 12 volts (figura IV.8).



Figura IV.8 - Dispositivo de amostragem de terpenos atmosféricos.

IV.4 - Amostragem de terpenos emitidos pela prática da resinagem

A medição de emissões de terpenos resultantes da prática da resinagem foi realizada no campo com aplicação do método dinâmico do saco. O tronco da árvore, na zona de produção de resina, foi envolvido por um saco de filme de Teflon transparente com 0.05mm de espessura. O volume interno livre variou de 60 a 100 litros, dependendo do diâmetro do tronco e comprimento da zona resinada. O filme foi selado ao tronco com cabos elásticos e longitudinalmente com fita adesiva colocada de modo a não ser exposta à zona interior do saco (figuras IV.9 e IV.10).

Ar ambiente foi filtrado com carvão activado regenerado recentemente, para remoção de compostos orgânicos e ozono, sendo bombado continuamente por uma bomba de teflon (VacuuBrand ME2C) a um caudal conhecido de 12 a 20l/min para o interior do sistema, através de tubagem em teflon. Este caudal, relativamente elevado, diminuiu o efeito do aumento das concentrações atmosféricas de COV no interior do saco. No interior da câmara promoveu-se uma ligeira sobrepressão com o objectivo de manter o filme de teflon insuflado, minimizando o contacto com a área resinada e o púcaro de recolha de resina. O dispositivo permaneceu uma hora com circulação de ar, antes de se efectuarem as primeiras amostragens, para se atingirem condições de equilíbrio dinâmico.

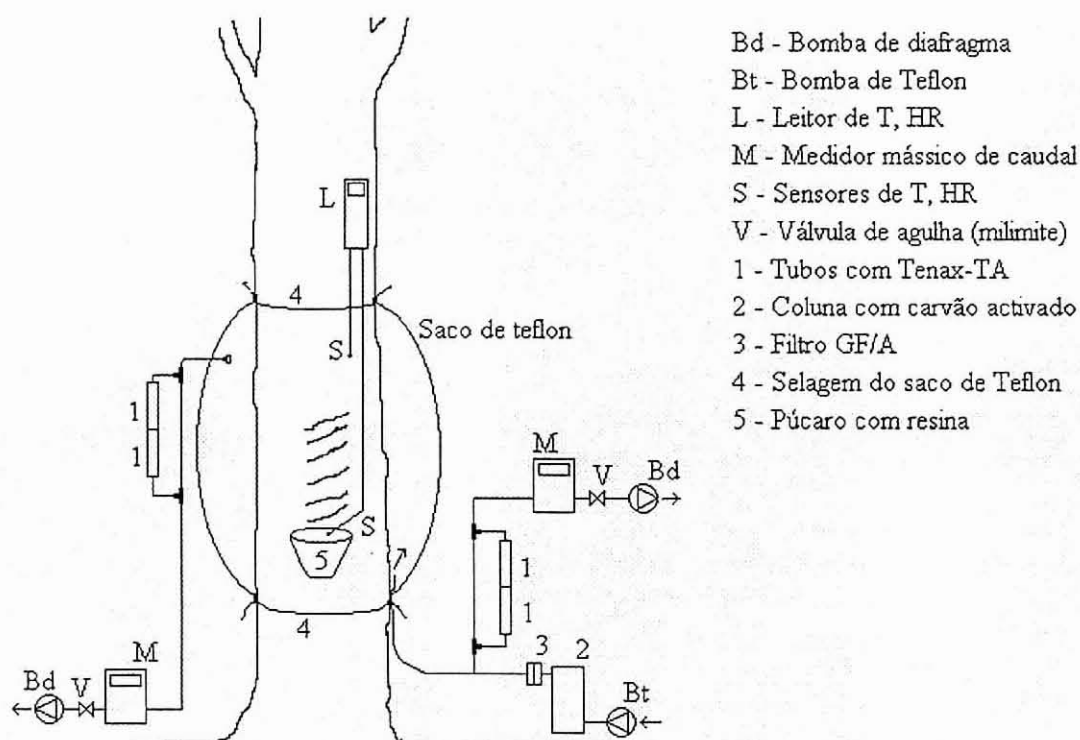


Figura IV.9 - Representação esquemática do sistema de amostragem para a avaliação das emissões de terpenos resultantes da prática da resinagem. Aplicação do método dinâmico do saco.

Amostras simultâneas de ar de entrada e saída do sistema foram tomadas a um caudal de 50ml/min, medido com medidores mássicos de caudal (Aalborg GFM 1700), durante 1 a 2 minutos, por sucção para tubos com Tenax-TA. Em cada amostrador foram colocados em série dois tubos com Tenax-TA.



Figura IV.10 - Dispositivo de amostragem implementado nas campanhas de campo para a avaliação das emissões de terpenos resultantes da prática da resinagem.

IV.5 - Amostragem de SF₆

O SF₆ foi colhido da atmosfera a quatro metros de altura, por bombagem para sacos de 10 litros de polietileno revestido e opaco (Linde Plastigas). Todos os sacos foram testados relativamente a fugas, enchendo-os com ar atmosférico e permanecendo em observação durante vários dias. Cada saco, previamente à sua utilização no campo, foi limpo, por enchimento com N₂, promovendo-se em seguida o vácuo. Este procedimento repetiu-se por três vezes, após o qual a válvula de admissão de ar é selada através de um dispositivo existente na própria válvula.

Durante a amostragem, o ar ambiente circula inicialmente por dois tubos com Tenax-TA, para colheita de orgânicos voláteis, por uma bomba de diafragma (Thomas CDC-18, 12 volts) e uma válvula de agulha (figura IV.11). Nas amostragens de campo foram tomadas três amostras sequenciais de 20 a 30 minutos cada, a um caudal de 150 a 200 ml/min previamente calibrado em laboratório.



Figura IV.11 - Dispositivo de amostragem de SF₆ atmosférico.

Desenvolveram-se no laboratório testes para se avaliarem as perdas de SF₆ ao percorrer o dispositivo de amostragem até ao saco e sua estabilidade durante o período de armazenamento no saco até ser analisado. As perdas no dispositivo foram inferiores a 5% para as concentrações atmosféricas esperadas (tabela IV.10). Os sacos utilizados são inertes em relação ao SF₆, verificando-se uma diminuição progressiva de SF₆ ao longo do tempo de armazenamento (tabela IV.10). Com base nestes resultados, as análises das amostras de SF₆ colhidas durante os ensaios "tracer" nunca ultrapassaram os dois dias.

Tabela IV.10 - Perdas de SF₆ no dispositivo de amostragem e durante o período de armazenamento.

SF ₆ (v/v)	Perdas no dispositivo (%)	SF ₆ (v/v)	Quantidade relativa de SF ₆			
			0 dias	2 dias	4 dias	5 dias
2.2*10 ⁻¹²	4.5	2.5*10 ⁻¹²	1.0	0.98	0.95	0.95
3.6*10 ⁻¹²	4.8	4.7*10 ⁻¹²	1.0	0.97	0.93	0.92
1.5*10 ⁻⁹	4.4	1.8*10 ⁻⁹	1.0	0.94	0.90	0.88
7.5*10 ⁻⁹	4.6	6.0*10 ⁻⁹	1.0	0.95	0.89	0.88

IV.6 - Medição de factores de biomassa e índices foliares

Um coeficiente de biomassa foliar estabelece a relação entre o peso seco e área, pelo que a determinação destes parâmetros deve ser realizada quando se pretende conhecer o referido factor. As técnicas desenvolvidas para a medição de áreas foliares tiveram como base condicionantes económicas, temporais, técnicas e a morfologia genérica das folhas das espécies vegetais em estudo. Seleccionaram-se folhas de *Eucalyptus globulus* como representativas de folhas planares e agulhas de *Pinus pinaster* como representativas de folhas aciculares.

IV.6.1 - Folhas planares

As folhas colhidas foram fotocopiadas, constituindo as fotocópias o material de trabalho para determinação da área foliar. O peso seco das folhas foi determinado por aquecimento em estufa a 105 °C durante 24 horas ou até peso constante (Hager e Sterba, 1984). Adoptaram-se inicialmente dois procedimentos para avaliação de área foliar: o primeiro que se designou por "técnica das pesagens" e o segundo tendo como base a utilização de um programa de tratamento de imagem por computador (Videoplan Re.2.2, 1990, Kontron Elektronik) disponibilizado e realizado nas instalações do Centro de Investigação da Portucel-SA em Eixo-Cacia, ambos recorrendo ao material fotocopiado.

A técnica das pesagens baseia-se no estabelecimento de uma relação entre o peso da fotocópia e a respectiva área, considerando o efeito da contribuição do "tonner" na fotocópia. Após recortar da fotocópia as imagens das folhas e determinar o seu peso, pode-se converter este último em unidades de área através da relação calculada. A

reprodutibilidade desta técnica foi de 90%, resultante essencialmente da variação da densidade do papel e intensidade de deposição do "tonner". A técnica de tratamento de imagem por computador permite a determinação automática da área e de outros parâmetros geométricos, com uma reprodutibilidade de 99%.

A rapidez de execução e precisão da segunda técnica para o tipo de folhas com morfologia semelhante ao eucalipto determinou a sua utilização.

6.2 - Folhas aciculares

A morfologia particular deste tipo de folhas definiu a selecção de duas técnicas de medição das suas áreas, adaptáveis ao seu aspecto tridimensional e à sua secção transversal curvilínea. A primeira técnica testada, desenvolvida por Thompson e Leyton, (1971), designada correntemente por técnica das esférolas de vidro, foi comparada com a aplicação da técnica planimétrica por tratamento de imagem usada para a medição de áreas de folhas planares.

O princípio, aplicabilidade e adaptações experimentais da técnica das esférolas de vidro foram discutidos em III.3.4. Neste estudo empregou-se uma solução de glicerina/albumina, de uso comum em técnicas de fixação microscópica, para fixação das esférolas de vidro (Glass Ballotini grade 14, Jencons) na superfície das agulhas, de modo a formar-se uma monocamada consistente. Observações microscópicas de agulhas impregnadas e fixadas revelaram a formação de uma camada homogénea de esférolas com a utilização da solução de glicerina/albumina. As agulhas são pesadas antes e após a impregnação com a solução assim como após a fixação das esférolas, determinando-se por diferença a massa de esférolas aderidas. O factor de calibração, f , em (mg/cm^2), que relaciona o peso das esférolas com a área coberta, foi obtido por impregnação/fixação das esférolas sobre uma barra metálica com morfologia semelhante e área aproximada aos valores das agulhas (Davies e Benecke, 1980). Obteve-se um valor de f igual a $15.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ com um coeficiente de variação de 0.7%.

Contrariamente à técnica anterior, que permite a recuperação das agulhas para determinação do respectivo peso seco, a aplicação do Videoplan revelou-se ser uma técnica destrutiva. Assim, a relação área/peso seco não pode ser obtida para a mesma agulha. Como as agulhas de *Pinus pinaster* são inseridas aos pares em bainha comum, esta relação poderá ser determinada separando as agulhas para quantificar o peso seco numa delas e medir a área na sua gémea. A validade da relação procurada será

dependente da variabilidade dos parâmetros biométricos em agulhas gémeas. Aplicaram-se os testes t e F a um conjunto de agulhas gémeas de *Pinus pinaster*, que conduziram à aceitação da hipótese da semelhança entre o peso seco de agulhas gémeas. O cálculo da área por este processo passa por três fases distintas. Na primeira fase efectua-se cortes transversais equidistantes desde a base da agulha até à sua extremidade, atendendo à variação da área seccional ao longo do seu comprimento (por exemplo de 2 em 2 centímetros ou de 1 em 1 centímetro), fixando-se os cortes numa lâmina de microscópio com um esfregaço de albumina glicerinada. Na fase seguinte levam-se as preparações ao microscópio (Leitz, Dialux 20 EB) especialmente adaptado para aplicação do Videoplan à determinação dos perímetros e área seccionais. Finalmente utiliza-se uma relação matemática em que a área superficial da agulha obtem-se pelo produto do comprimento da agulha com o perímetro médio das várias secções transversais. Johnson, (1984), observou em imagens projectadas de cortes transversais de agulhas que o perímetro a 2 milímetros da extremidade terminal difere aproximadamente em 20% do perímetro central e atendendo à importância do comprimento da agulha, o erro cometido ao considerar-se o perímetro médio não é significativo.

As duas técnicas requerem disponibilidade de tempo, sendo a determinação por computador mais morosa. De facto, a montagem dos cortes transversais em lâminas e o seu contorno individual tornam esta técnica pouco expedita para grandes quantidades de material biológico recolhido. Por outro lado, trata-se de um procedimento destrutivo, pelo que apresenta a desvantagem de não se poderem repetir medições na mesma agulha nem, como já se afirmou, avaliar o respectivo peso seco. A reprodutibilidade da técnica das esférolas de vidro, em determinações duplicadas, é expressa por um coeficiente de variação de 0.7%. Compararam-se as duas técnicas medindo-se a área de agulhas de *Pinus pinaster*, inicialmente pelo método das esférolas, repetindo-se a medição para as mesmas agulhas pelo Videoplan. Os resultados encontram-se na figura IV.12, mostrando uma boa correspondência entre as duas técnicas para agulhas com áreas entre 10 e 15 cm². Para áreas superiores a 15cm² as estimativas de área pela técnica das esférolas são maiores e a recta de regressão afasta-se da recta com declive de 45° que estabelece a coincidência teórica entre os resultados das duas técnicas. A divergência acentua-se para agulhas de maiores dimensões, atingindo-se uma diferença de cerca de 10%. Considerando que grande percentagem de agulhas do *Pinus pinaster* apresenta áreas inferiores a 20cm², existe efectivamente uma boa correspondência entre as estimativas das duas técnicas testadas. Pelas razões descritas, seleccionou-se a técnica das esférolas de vidro.

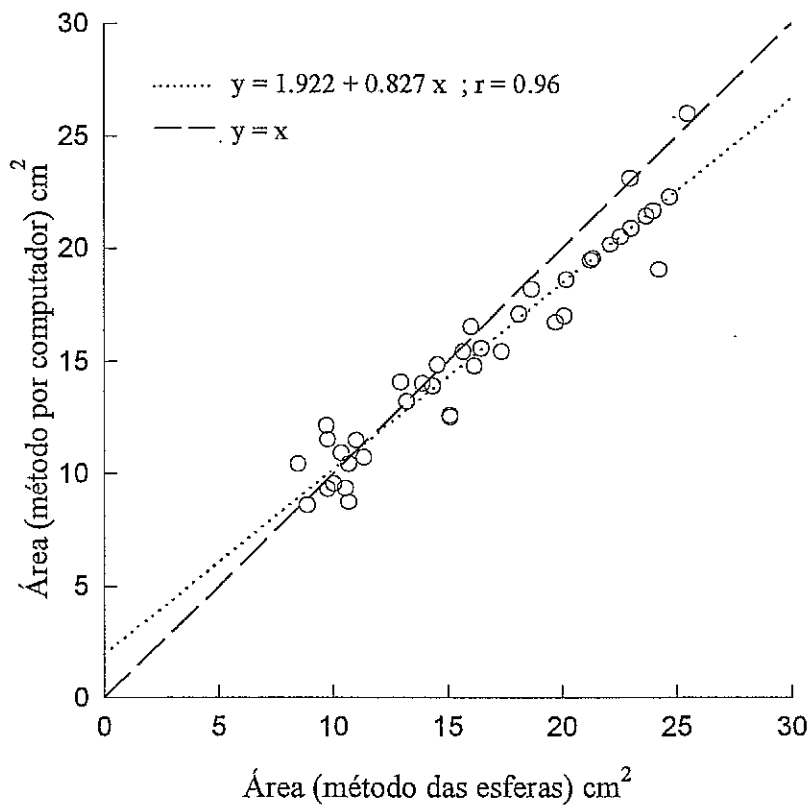


Figura IV.12 - Comparação entre as áreas de agulhas de *Pinus pinaster* determinadas por computador e calculadas a partir da técnica das esférolas de vidro.

V - EMISSÕES DE TERPENOS RESULTANTES DAS PRÁTICAS DE RESINAGEM EM PORTUGAL

V.1 - Organização das campanhas

Pretenderam-se realizar amostragens em vários períodos durante as campanhas de resinagem de 1992 e 1993 de modo a recolher-se informação representativa de diferentes condições experimentais que permitisse caracterizar o tipo, quantidade e variação dos principais terpenos emitidos pelas actividades de resinagem.

Aplicou-se o método dinâmico do saco e durante as campanhas de emissões realizaram-se também amostragens a dois metros de altura, de ar da atmosfera local para determinação de concentrações terpénicas das florestas resinadas.

Em cada amostragem mediram-se as temperatura e humidade relativa do ar ambiente e no interior do saco, assim como a temperatura da resina na zona de exposição com a atmosfera. Em cada campanha mediu-se ainda a massa de resina existente (colhida no púcaro e exposta no tronco), área de exsudação e exposição directa da resina com a atmosfera e tomaram-se pequenas amostras de resina para análise e testes em laboratório.

Em Julho de 1993 realizou-se uma campanha de 24 horas para avaliação de um perfil diário de emissão e de concentrações atmosféricas.

V.2 - Locais de amostragem

Os locais experimentais situaram-se em povoamentos de pinheiros resinados localizados na região de Aveiro (figura V.1). Os ensaios foram efectuados em pinheiros bravos com 35 a 40 anos de idade, no segundo ano de resinagem e decorreram durante as campanhas de 1992 e 1993.

O povoamento de Ílhavo localiza-se a cerca de 15km a Sudeste de Aveiro (40°34'N, 8°38'O) e os povoamentos de Cantanhede situam-se aproximadamente a

35km a Sudeste de Aveiro, respectivamente Cantanhede I (40°25'N, 8°38'O) e Cantanhede II (40°24'N, 8°35'O). Todos os povoaamentos se caracterizam por serem de regiões rurais com baixa densidade de população e ausência de fontes importantes de emissões antropogénicas.

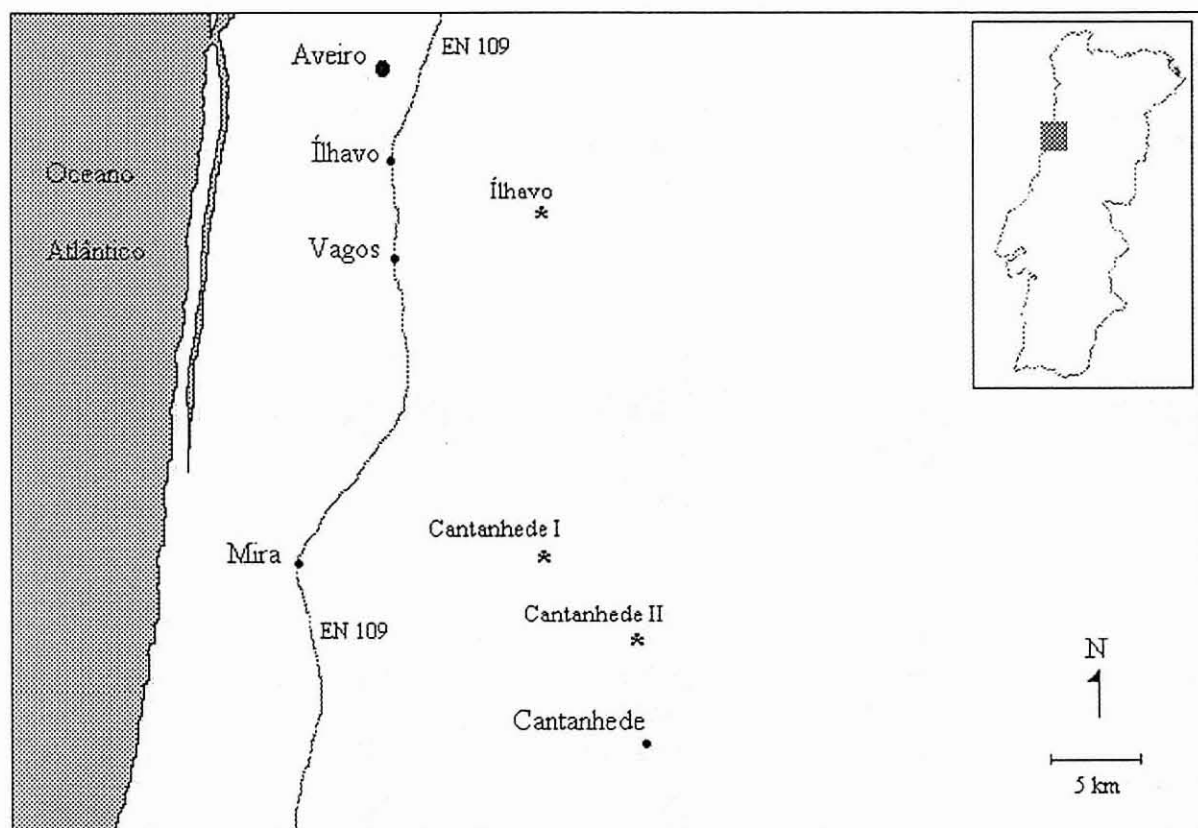


Figura V.1 - Localização dos povoaamentos para medição das taxas de emissão de terpenos pelo *Pinus pinaster* resultantes da prática da resinagem.

V.3 - Resultados experimentais

V.3.1 - Composição de terpenos na resina

A tabela V.1 apresenta a composição percentual média da resina exposta extraída do *Pinus pinaster* assim como a obtida por outros autores em diferentes regiões. O procedimento de preparação das amostras de resina para análise foi idêntico ao utilizado para os padrões líquidos de terpenos, descrito em IV.1. Identificaram-se α -pineno, canfeno, β -pineno, mirceno, limoneno e provavelmente um terpeno oxigenado (1,8-

cineol), pois elui com o mesmo tempo de retenção que o padrão respectivo. Na classificação dos compostos detectados incluiu-se o valor correspondente a "Outros", que traduz o conjunto de compostos orgânicos (provavelmente outros monoterpenos) que eluem na zona dos monoterpenos nos cromatogramas respectivos, mas dos quais não se dispunham de padrões que permitissem a sua identificação. O α -pineno e β -pineno são os terpenos dominantes na resina, compreendendo em média cerca de 94% do total dos compostos terpénicos identificados.

Tabela V.1 - Composição percentual média de compostos terpénicos na fracção volátil (C₁₀-C₁₅) da resina de *Pinus pinaster*, nas emissões e na atmosfera local (em parêntesis o desvio padrão do valor médio).

Composto	Resina (%)				Emissões (%)	Atmosfera local (%)	
	Este Estudo	Bernard-Dagan <i>et al.</i> (1971) *		Carvalho (1986)			Kubeczka e Schultze (1987)
		Portugal	Landes				
α -Pineno	76.5 (6.6)	45	45	79	44.1	64.5 (15.0)	48.4 (20.9)
Canfeno	0.9 (0.3)			0.5	0.7	2.3 (2.7)	0.7 (0.9)
β -Pineno	17.2 (8.0)	38	31	15	29.5	23.1 (8.9)	13.8 (6.0)
Δ^3 -Careno	n.d.	2	11	n.d.	3.3	n.d.	n.d.
Mirceno	0.9 (0.3)	10	7	0.7	4.7	2.5 (2.0)	0.3 (0.3)
Terpineno	n.d.			n.d.	vestígios	1.0 (0.6)	3.4 (3.2)
Limoneno	1.4 (0.5)			1.4	3.2	2.3 (3.2)	0.8 (1.1)
p-Cimeno	n.d.			n.d.	0.1	0.1 (0.2)	n.d.
Terp. oxig.	0.4 (0.1)			3.2	1.4	1.6 (3.2)	12.5 (10.8)
Outros	2.7 (1.9)				9.6	2.6 (3.0)	20.1 (13.3)

* valor médio dos tecidos corticais e madeira em pinheiros plantados e desenvolvidos em França.
n.d. - não detectado.

Os terpenos detectados representaram em média cerca de 19% da massa total de resina analisada. Este valor encontra-se de acordo com a variação média entre 18 a 20%, da fracção de aguarrás (conteúdo volátil da gema resinada) do *Pinus pinaster* em Portugal (DGF-Divisão de Estudos, 1991b). Em relação ao conteúdo de aguarrás da gema não resinada, Carvalho, (1978), obteve para o *Pinus pinaster* uma variação entre 29 a 35%. Com base nesta variação, os resultados obtidos representam uma diminuição de 10 a 12% do conteúdo da gema não resinada, ou cerca de 25%, relativamente ao da aguarrás original do pinheiro. Esta diminuição resulta da emissão para a atmosfera da

fracção volátil da resina, durante o seu período de escorrência no tronco e deposição nos recipientes de recolha. A fracção não volátil da resina de *Pinus pinaster* é constituída essencialmente por diterpenos, (C₂₀), correntemente designados por ácidos resínicos (cerca de 80 a 90%), por compostos orgânicos de peso molecular mais elevado e por uma parte normalmente referida como neutra, contendo água (Cheniclet, 1987; Kubezka e Schultze, 1987; Silva, 1991). Existe ainda uma fracção volátil não monoterpénica constituída por sesquiterpenos (C₁₅), alcoóis, aldeídos e cetonas (Pauly *et al.*, 1973; Cheniclet, 1987).

Verificou-se uma concordância razoável dos nossos dados experimentais com os resultados de Carvalho (1986). Os valores da composição percentual de terpenos expressos em bases diferentes não são comparáveis, tal como é descrito por Birks e Kanowski, (1988), ao referirem os trabalhos demonstrativos de Squillace, pois estão envolvidos parâmetros diferentes. A variabilidade da composição terpénica na resina, encontrada por vários autores, revela o carácter genético, constitutivo e individualizado da espécie (Zimmermann-Fillon e Bernard-Dagan, 1977; Birks e Kanowski, 1988), estado fenológico da população e condições geográficas (Bernard-Dagan *et al.*, 1971), tipo de método laboratorial utilizado para a preparação e análise do material biológico e localização na árvore da amostra recolhida. A tabela V.1 indica também a composição terpénica média nas emissões e ar ambiente.

V.3.2 - Emissão de terpenos para a atmosfera

V.3.2.1 - Composição de terpenos nas emissões

A tabela V.2 apresenta as condições experimentais e as taxas de emissão por unidade de resina presente do total de terpenos detectados em cada campanha. Identificaram-se α -pineno, canfeno, β -pineno, mirceno, terpineno, limoneno, p-cimeno, e tal como na resina, um composto que poderá ser um terpeno oxigenado, como seja o 1,8-cineol (eucaliptol) pois elui no mesmo tempo de retenção do padrão respectivo. O α -pineno e β -pineno são os terpenos emitidos em maior quantidade, compreendendo conjuntamente cerca de 88% do total de terpenos identificados (tabela V.1) representando um decréscimo de cerca de 6% em relação à fase condensada.

Tabela V.2 - Condições experimentais, taxas de emissão e concentrações atmosféricas de terpenos. Em parêntesis o número de amostragens.

Local de amostragem	Data	Temperatura			Resina (g)	Área de exposição (cm ²)	Taxa de emissão		Concentração atmosférica (ppbTerp.)
		Ambiente (°C)	Saco (°C)	Resina (°C)			(µgTerp./g.h)	(mgTerp./árvore.h)	
Cantanhede I	23/07/92	22.0-22.5	26.5-28.0	26.0-30.0	316	496	1081-1304 (3)	342-412 (3)	
Ílhavo	20/08/92	20.0-24.0	24.0-31.5	24.0-38.0	713	720	148-1064 (7)	106-759 (7)	
Cantanhede I	26/08/92	26.0-28.0	29.0-34.5	32.0-44.0	976	688	925-2233 (6)	903-2179 (6)	3.3-5.4 (2)
	16/09/92	21.5-31.5	23.0-37.0	25.0-38.5	420	752	392-3320 (8)	165-1394 (8)	1.7-3.6 (6)
	06/11/92	19.0-22.5	19.5-24.0	20.0-26.0	1128	944	88-178 (6)	99-201 (6)	0.8-5.2 (6)
	25/11/92	17.5-18.5	18.5-20.0	18.0-19.0	1211	992	78-324 (6)	94-392 (6)	1.7-3.5 (6)
Ílhavo	20/01/93	9.5-16.0	11.0-21.5		vest.*	848		0.4-2 (6) †	
Cantanhede I	17/02/93	7.0-16.5	7.0-18.5		vest.*	992		13-18 (8) ††	0.7-0.8 (4)
Cantanhede IIa)	19/03/93	17.5-20.5							0.6-1.9 (5)
	20/05/93	13.0-18.0	16.0-23.0	14.3-25.0	1266	182	15-113 (6)	19-143 (6)	0.4-1.1 (5)
	23/06/93	22.5-24.5	28.5-32.5	29.0-39.0	315	336	3529-6699 (5)	1112-2110 (5)	2.2-4.8 (4)
	21/07/93	18.5-28.0	19.5-39.5	21.5-44.0	750	406	51-593 (5)	38-445 (5)	1.0-4.0 (5)
Cantanhede IIb)	21/07/93	21.0-30.0	23.5-41.0	24.5-56.5	345	434	74-832 (4)	26-287 (4)	1.0-4.0 (5)
Cantanhede IIa)	22/07/93	14.5-29.0	15.0-30.5	15.3-26.0	750	406	41-107 (4)	31-80 (4)	1.9-13.6 (5)
Cantanhede IIb)	22/07/93	14.0-21.0	15.5-21.0	16.3-19.0	345	434	34-64 (4)	12-22 (4)	1.9-13.6 (5)

a)- pinheiro a; b)- pinheiro b.

* vest.- vestígios (resina cristalizada sobre a área de exposição no tronco).

† pinheiro com pouca resina cristalizada (limpeza do tronco cuidada).

†† pinheiro com muita resina cristalizada (limpeza do tronco mal realizada pelo resineiro).

V.3.2.2 - Taxas de emissão

A taxa de emissão de cada composto foi determinada pela diferença entre as respectivas concentrações de saída (C_s , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e de entrada (C_e , $\mu\text{g}/\text{m}^3$), multiplicada pelo caudal de circulação (Q , m^3/h) através do saco e referida tanto para a massa de resina presente (M , g) como para a área de resina exposta (A , cm^2):

$$E = \frac{(C_s - C_e) Q}{M \text{ ou } A}, \quad (\mu\text{g} / \text{g (ou } \text{cm}^2) \cdot \text{h}) \quad (1)$$

O fluxo de terpenos para a atmosfera variou de 15 a 6700 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{h}$, na gama de temperaturas de 15 a 41°C, observadas durante as campanhas de 1992 e 1993. As amostras de 25 de Novembro de 1992 foram efectuadas após um período de chuva encontrando-se os púcaros com água misturada com a resina. Nestas condições as emissões calculadas foram superiores ao que seria esperado a partir dos restantes resultados. A presença de água parece não constituir uma barreira à transferência de compostos orgânicos da resina para a atmosfera, podendo mesmo os fluxos de emissão serem promovidos durante períodos de elevada humidade atmosférica. Os ensaios de 23 de Junho de 1993 foram realizados dois dias após a renovação da incisão no tronco da árvore, observando-se neste caso uma resina extremamente fluída, resultante da aplicação recente da pasta de estimulação da exsudação. Nestas condições encontraram-se elevadas taxas de emissão dos compostos orgânicos, que estão relacionadas com a variação das propriedades de difusão dos terpenos e com as características do meio, tais como a variação da viscosidade da resina.

Desenvolveram-se análises de regressão aos resultados experimentais, relacionando as emissões dos dois principais terpenos emitidos e do total de terpenos identificados, com as temperaturas da resina e do ar (do interior do saco e ambiente), referidas à massa de resina presente ou à área de resina exposta. A tabela V.3 indica os parâmetros de regressão calculados, verificando-se em qualquer dos casos um crescimento do tipo exponencial das taxas de emissão com a temperatura.

Observaram-se ajustes com maior ruído experimental quando se relacionaram as emissões por unidade de área de resina exposta, provavelmente devido ao modo de

escorrência da resina até ao púcaro que se processa por percursos irregulares dificultando a avaliação da área efectiva da interface resina-atmosfera.

Tabela V.3 - Parâmetros de correlação entre a taxa de emissão (por grama de resina presente e por área de exposição) e a temperatura no interior do saco, na resina exposta e na atmosfera local. Equação do tipo: $\text{Log}_{10} E = a + b T$.

Composto	α -Pino		β -Pino		Terpenos		
	Taxa de emissão	$\mu\text{g/g.h}$	$\mu\text{g/cm}^2.\text{h}$	$\mu\text{g/g.h}$	$\mu\text{g/cm}^2.\text{h}$	$\mu\text{g/g.h}$	$\mu\text{g/cm}^2.\text{h}$
1992:							
T saco	a	0.502	0.663	0.356	0.518	0.758	0.920
	b	0.077	0.070	0.066	0.060	0.074	0.067
	r	0.87	0.82	0.77	0.70	0.87	0.81
T resina	a	1.089	1.122	0.796	0.830	1.307	1.341
	b	0.050	0.048	0.046	0.044	0.049	0.047
	r	0.84	0.84	0.79	0.76	0.85	0.84
T ambiente	a	0.333	0.593	-0.229	0.033	0.486	0.745
	b	0.096	0.083	0.102	0.090	0.097	0.084
	r	0.77	0.69	0.79	0.74	0.81	0.73
1993:							
T saco	a	-0.195	0.460	-0.448	0.207	0.364	1.019
	b	0.087	0.070	0.076	0.059	0.075	0.058
	r	0.76	0.66	0.74	0.68	0.74	0.65
T resina	a	0.251	0.925	-0.067	0.552	0.726	1.344
	b	0.066	0.050	0.058	0.043	0.058	0.043
	r	0.74	0.61	0.72	0.64	0.72	0.62
T ambiente	a	-0.248	*	-0.614	0.276	0.255	*
	b	0.109		0.100	0.068	0.096	
	r	0.64		0.66	0.53	0.64	
1992/1993:							
T saco	a	0.041	0.527	-0.178	0.309	0.494	0.981
	b	0.087	0.072	0.077	0.062	0.078	0.062
	r	0.77	0.71	0.71	0.68	0.76	0.71
T resina	a	0.562	0.960	0.241	0.639	0.936	1.333
	b	0.063	0.051	0.057	0.046	0.057	0.045
	r	0.75	0.69	0.71	0.69	0.76	0.71
T ambiente	a	-0.166	0.582	-0.664	0.084	0.233	0.981
	b	0.112	0.082	0.113	0.083	0.103	0.073
	r	0.70	0.58	0.73	0.65	0.72	0.59

* $r < 0.50$

A figura V.2 apresenta a variação de α -pineno, β -pineno e o total de terpenos identificados, com a temperatura e as respectivas curvas de Clausius-Clapeyron da pressão de vapor de cada terpeno. A razão β -pineno/ α -pineno decresce com a temperatura de um valor médio de 0.43 a 15°C para 0.27 a 35°C. A variação das emissões com a temperatura é superior à respectiva variação da pressão de vapor do monoterpeneo, confirmando a existência de limitações no transporte. Este crescimento superior deve-se provavelmente à variação das propriedades de difusão com a temperatura.

Os coeficientes de difusão em atmosferas gasosas aumentam aproximadamente numa potência de 3/2 com a temperatura absoluta (Liley *et al.*, 1984). Os coeficientes de difusão em soluções não aquosas, como é o caso da resina, aumentam de um modo complexo com a temperatura, dependendo ainda da variação da viscosidade. A maioria das expressões que relacionam os coeficientes de difusão em fluídos resultam de modificações empíricas da equação de Stokes-Einstein para a difusão de uma molécula esférica, A, através de um solvente aquoso diluído, B, (Bennett e Myers, 1982):

$$D_{AB} = \frac{T}{\eta_B} F(V) \quad (2)$$

Em que D_{AB} é o coeficiente de difusão do soluto A no solvente B, T é a temperatura, η_B é a viscosidade do solvente B, e $F(V)$ é uma função que depende do volume molecular da mistura, relacionada com as características do solvente e do soluto.

Existe uma dependência directa positiva do coeficiente de difusão com a temperatura e uma variação inversa com a viscosidade do solvente. Em soluções não aquosas, nomeadamente solventes orgânicos não diluídos com vários solutos orgânicos, ou não, de concentração variável, os coeficientes de difusão de cada componente da mistura não são representados por uma formulação tão simplificada, como é referido por Liley *et al.*, (1984), a partir dos trabalhos de Hayduk e Cheng. No entanto, mesmos nestes casos, a dependência dos coeficientes de difusão com a temperatura e a viscosidade do meio é semelhante à dos sistemas mais simples, isto é, o coeficiente de difusão aumenta com o aumento de temperatura e com a diminuição da viscosidade do solvente. A viscosidade da resina adquire assim um papel importante

nos fluxos de terpenos no seu interior, expressos pelos respectivos coeficientes de difusão, e posterior emissão para a atmosfera.

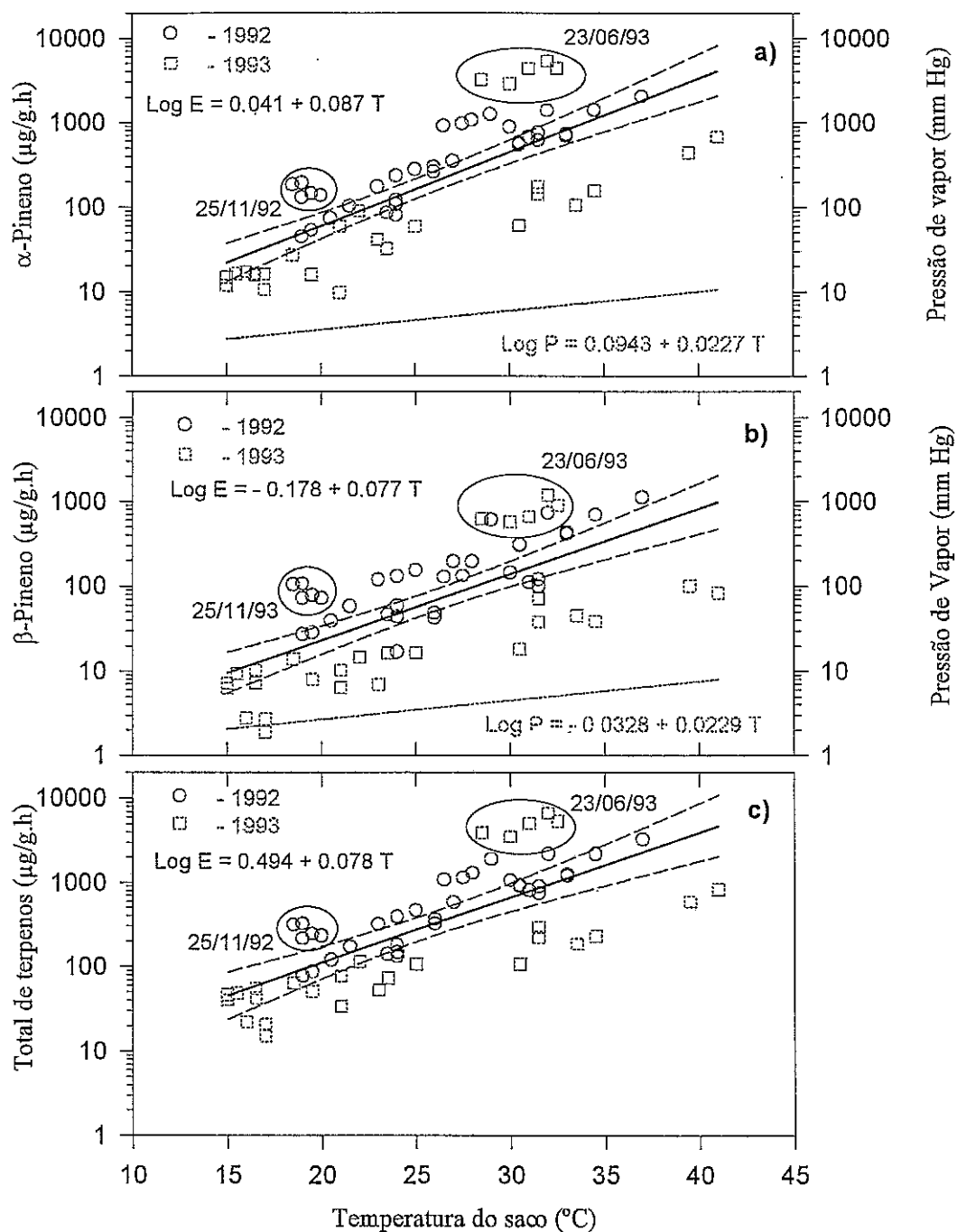


Figura V.2 - Taxas de emissão de terpenos resultantes da prática da resinagem em *Pinus pinaster* português e variação da pressão de vapor dos monoterpenos com a temperatura. Linhas tracejadas - intervalos de confiança (P95).

A viscosidade da resina é por sua vez uma função da temperatura e da sua composição química. Carvalho, (1979), desenvolveu experimentalmente uma expressão da variação da viscosidade da resina do *Pinus pinaster* português com a temperatura:

$$\text{Log}_{10} \eta = \frac{21949,123}{T} + 137,9645 \text{Log}_{10} T - 141,0018 \quad (3)$$

em que η é a viscosidade cinemática (Stokes) da resina e T a temperatura em K. Como se pode verificar, para valores de temperatura entre os 5 e os 35°C, um pequeno aumento deste parâmetro tem uma forte influência na diminuição da viscosidade. Para temperaturas mais elevadas, devido à dependência logarítmica na equação, o efeito da temperatura passa a não ser muito significativo. Relativamente à composição da resina, o mesmo autor verificou que uma pequena diminuição do teor percentual em aguarrás no *Pinus pinaster* conduz a um aumento significativo da viscosidade da gema a uma temperatura de referência.

Com base na dependência da viscosidade da resina com a temperatura, expressa pela equação apresentada por Carvalho, pode-se verificar que para temperaturas superiores a 30°C, um pequeno aumento da temperatura conduz a uma diminuição significativa da viscosidade da resina, correspondendo, pela dependência logarítmica das taxas de emissão dos terpenos com a temperatura, a um aumento acentuado dos valores das taxas de emissão. Este comportamento pode ser traduzido pelo aumento dos respectivos coeficientes de difusão dos terpenos, promovendo o seu fluxo no interior da resina e posterior transição para a fase gasosa, devido às suas elevadas pressões de vapor. A diminuição progressiva da razão β -pineno/ α -pineno emitidos com o aumento da temperatura e correspondente diminuição da viscosidade da gema, pode ser explicada por uma maior dependência do coeficiente de difusão do α -pineno com estes dois parâmetros, relativamente ao β -pineno. Não se encontrou contudo, qualquer informação publicada sobre as características de difusão de terpenos na resina e da sua dependência com os parâmetros descritos acima, que permitissem verificar quantitativamente as limitações no seu transporte na fase condensada.

Na fase gasosa, verificou-se um enriquecimento de β -pineno e dos terpenos minoritários, acompanhado por uma diminuição de α -pineno, relativamente à sua

composição na resina. O α -pineno, com um ponto de ebulição de 154-156°C, possui uma pressão de vapor ligeiramente superior ao β -pineno (PE=164-165°C) e restantes terpenos identificados e portanto deveria evaporar-se mais facilmente. No entanto a transferência para a fase gasosa não é afectada apenas pelas leis termodinâmicas mas também por restrições cinéticas de transporte nas fases condensada e gasosa, expressas pelos coeficientes de difusão de cada composto nas duas fases. Se o β -pineno possuir um coeficiente de difusão na resina superior ao α -pineno, então poderão observar-se taxas de emissão superiores para aquele terpeno, por comparação com a sua composição na resina. O conhecimento dos coeficientes de difusão de cada composto na resina permitiria a confirmação desta hipótese. No entanto, como se verá no decorrer deste capítulo, há ainda que considerar a influência de factores externos associados às diferenças de terpenos nas duas fases.

V.3.2.3 - Variação diária

As taxas de emissão dos dois principais terpenos detectados e do total de terpenos identificados, calculados para o período de 21 a 22 de Julho de 1993, encontram-se na figura V.3.

O perfil de emissão ao longo do dia apresenta um comportamento característico, com valores máximos de emissão a meio do dia, cerca de dez vezes superiores aos valores mínimos nocturnos, correspondendo ao período de temperaturas mais elevadas.

Normalizaram-se as emissões calculadas, de modo a estudar os efeitos da temperatura (diversos da pressão de vapor) nos resultados experimentais, aplicando-se a equação de Clausius-Clapeyron para a dependência da pressão de vapor do respectivo terpeno, referindo-se as emissões a uma temperatura de referência (20°C):

$$E_{(20^{\circ}C)} = E_{(T)} \frac{PV_{(20^{\circ}C)}}{PV_{(T)}} \quad (4)$$

em que $E_{(T)}$ é a taxa de emissão à temperatura T e $PV_{(T)}$ é a pressão de vapor do terpeno à temperatura T. Este raciocínio, referido por Tingey *et al.*, (1991), e desenvolvido por Janson, (1992), resulta da relação estreita entre a variação das taxas de emissão de cada terpeno e a respectiva variação da pressão de vapor com a temperatura (veja-se figura V.2).

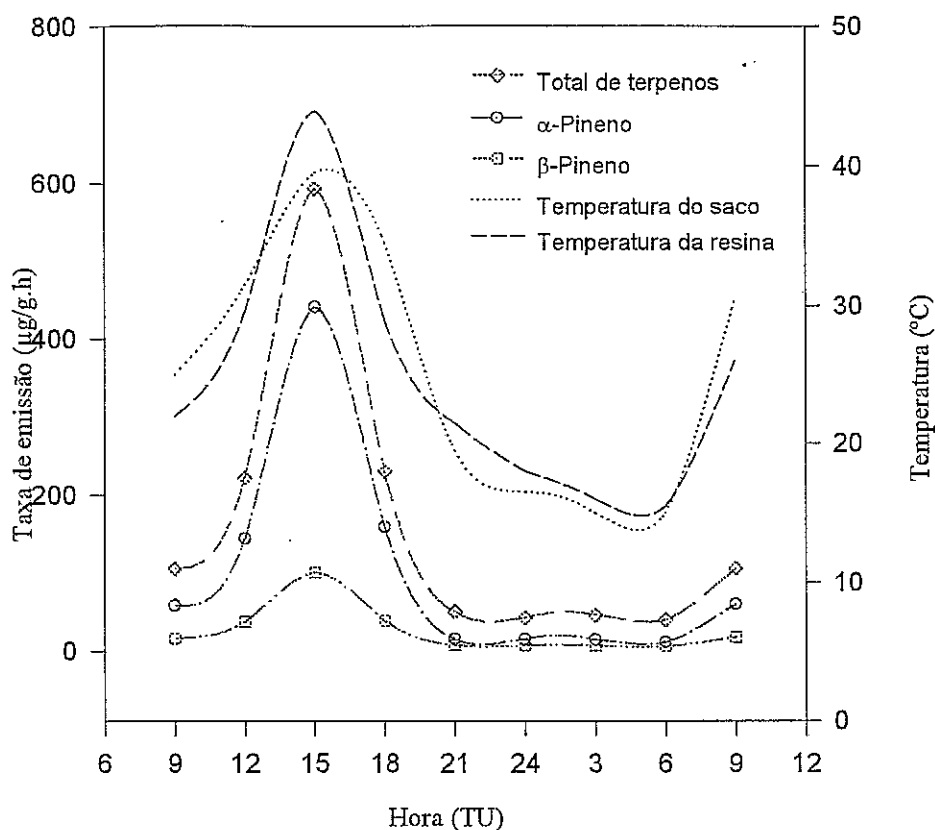


Figura V.3 - Variação diária da temperatura (na resina e no interior do saco) e das taxas de emissão de terpenos. Cantanhede II, 21 a 22/07/93.

No entanto, ao considerar a contribuição da temperatura apenas através da sua influência na pressão de vapor do composto não se consegue avaliar totalmente o seu efeito nas correspondentes variações das taxas de emissão. Existem ainda outros factores de emissão relacionados directamente com a temperatura, como por exemplo as propriedades de difusão dos terpenos, expressas pela respectiva variação do coeficiente de difusão com a temperatura. Adicionalmente à dependência com a temperatura, existem de igual modo, outros parâmetros (ambientais, associados à planta ou característicos dos terpenos) que regulam as taxas de emissão, citando-se também como exemplos a humidade relativa, a estação do ano ou a idade da planta (veja-se figura II.9).

O procedimento indicado permite precisamente detectar a existência, ou não, de outros factores, que não somente a pressão de vapor, dependente da temperatura, importantes para as taxas de emissão observadas, e que estes factores poderão estar relacionados e variar também com a temperatura. Os resultados encontram-se na figura

V.4. Como se pode verificar é evidente uma variação diária independente da pressão de vapor, com taxas de emissão máximas a meio do dia e cerca de 10 vezes superiores em relação aos valores mínimos de noite, o que confirma a hipótese referida previamente.

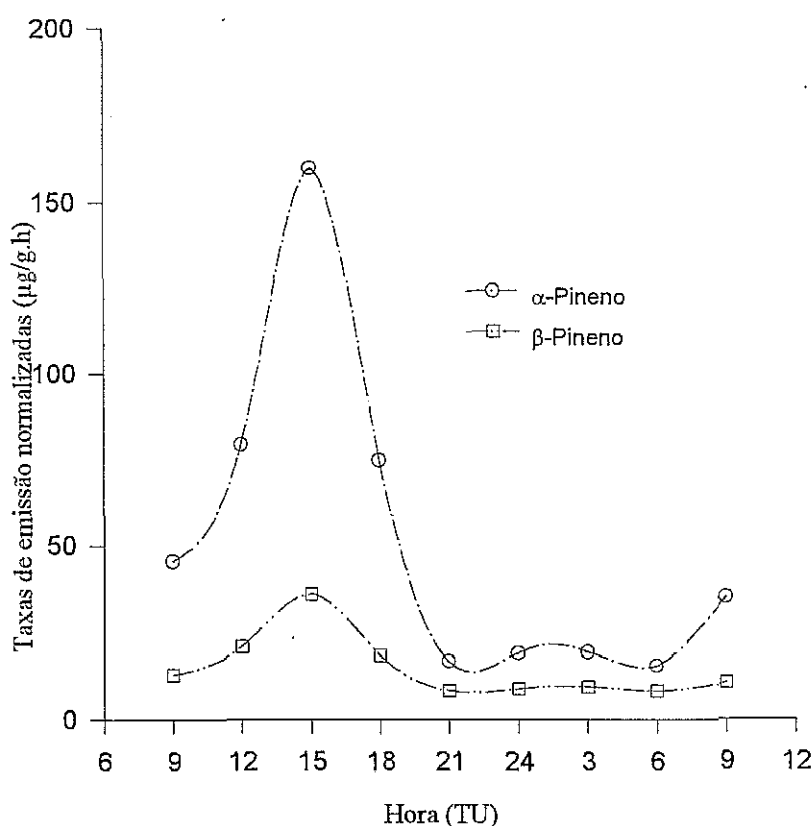


Figura V.4 - Variação diária das taxas de emissão normalizadas a 20°C de α -pineno e β -pineno. Cantanhede II, 21 a 22/07/93.

A variação das propriedades físicas da solução, nomeadamente a viscosidade estão estreitamente relacionadas com a temperatura e humidade, tendo-se observado experimentalmente um aumento visível do caudal de escorrência da resina a meio do dia, durante o período de temperaturas mais elevadas, podendo favorecer deste modo o fluxo, transporte e emissão dos compostos voláteis da fase condensada com menor viscosidade, tal como se descreveu em V.3.2.2. Relativamente à variação diária da humidade relativa, verificou-se uma correlação inversa com o perfil de emissão, mas eventualmente mais complexa, associada provavelmente não só à humidade mas também à existência de água líquida no sistema de recolha da resina (vejam-se os resultados de 25 de Novembro de 1992).

Assim, para além dos parâmetros experimentais quantificados neste estudo, as taxas de emissão para a atmosfera parecem depender da intensidade do fluxo de resina, que é controlada por factores internos, salientando-se o número de canais expostos, pressão de saída, viscosidade da resina e relação entre o DAP e a razão copa/altura da árvore (Dyer, 1955), e por factores externos, como a composição química da pasta de estimulação, a qualidade do solo, a humidade e a temperatura, pela sua influência na pressão de turgescência e na viscosidade da resina, existindo uma forte correlação entre a produção de resina e a temperatura máxima diurna no período de renova (Carvalho, 1971). Carvalho, (1979), propôs um mecanismo qualitativo de exsudação da gema baseado nestas variáveis e essencialmente dependente da pressão e da viscosidade, de modo a se compreenderem quer as variações diárias quer as variações sazonais de produção de gema.

V.3.2.4 - Variação sazonal

Devido à variação diária das emissões normalizadas, consideraram-se apenas as emissões de terpenos compreendidas entre as 12.00h e as 15.00h. Como α -pineno é o terpeno emitido em maiores quantidades, normalizaram-se as taxas de emissão de terpenos a 20°C, por referência à variação da pressão de vapor daquele terpeno com a temperatura. Com este procedimento obteve-se um elemento de referência comum ao longo do tempo, pois as amostras das diversas campanhas, mesmo no período considerado (12.00h-15.00h), foram realizadas a temperaturas diferentes no interior do saco. A figura V.5 indica a variação sazonal das emissões normalizadas, medidas em 1992 e 1993.

A variabilidade dos resultados não permitiu estabelecer um padrão sazonal de emissão típico, apesar de se observar que os valores máximos de emissão ocorreram no período de Verão. Este comportamento está estreitamente relacionado com o ciclo de resinagem, intervalo de renova, intensidade do fluxo de exsudação da gema, variação na composição da pasta de estimulação aplicada na incisão, estado de desenvolvimento vegetativo da planta e condições atmosféricas. Durante os meses de Inverno as taxas de emissão são reduzidas, nomeadamente nas árvores em que se procedeu a uma correcta cicatrização da última renova e limpeza da zona de escorrência (vejam-se os resultados das campanhas de Inverno em 1993, tabela V.2), e resulta da evaporação de alguma resina residual que permaneceu exposta no tronco, da campanha de resinagem do ano anterior. Na Primavera, com o início da resinagem, as taxas de emissão aumentam significativamente provenientes da estimulação da exsudação dos canais resínicos

expostos, correspondendo ao período de maior produção e acumulação de terpenos nos canais resínicos no interior da planta.

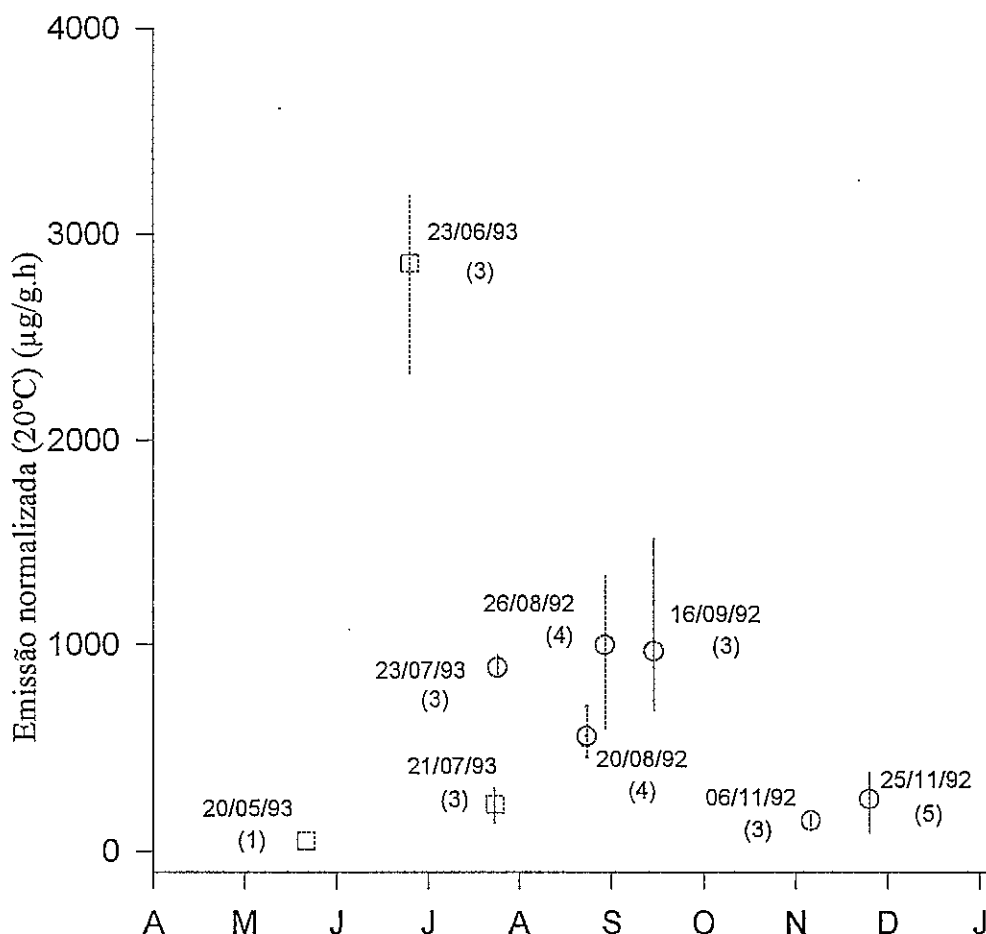


Figura V.5 - Variação das emissões (12.00h-15.00h), normalizadas a 20°C, do total de terpenos, durante o ciclo de resinação. Em parêntesis o número de amostragens.

Em cada ciclo de renova as taxas de emissão dependem da quantidade de resina que se encontra em contacto com a atmosfera, no tronco e nos dispositivos de recolha (púcaros ou sacos de PVC), da área de escorrência, da intensidade do fluxo de gema e das condições ambientais. Assim, após a aplicação da pasta de estimulação química (campanha de 23.06.93), as propriedades físicas da gema, nomeadamente a viscosidade, conduzem à promoção do fluxo de resina e à vaporização dos compostos mais voláteis. Por outro lado o intervalo de renova depende do tipo de pasta utilizada e das condições atmosféricas, existindo uma elevada correlação entre a produção de resina e a concentração sulfúrica na fase líquida da pasta (Carvalho, 1971), com uma intensidade

de produção de resina máxima nos dias que se seguem à sua aplicação, diminuindo progressivamente, por um período que pode atingir os 18 a 20 dias.

A temperaturas suficientemente baixas, o aumento da viscosidade da resina poderá diminuir ou impedir o fluxo de exsudação, mesmo em condições de igualdade da pressão de saída, resultante da turgescência das células epiteliais. A pressão de saída depende da humidade nas células resínicas, pelo que um maior teor de humidade corresponde a uma maior pressão de saída e fluxo de gema. Quando a humidade é baixa, mesmo que a temperatura permita o aumento do fluxo de resina por diminuição da viscosidade, a pressão de turgescência poderá sobrepor-se ao efeito da temperatura e provocar uma diminuição do fluxo.

V.3.2.5 - Efeito da velocidade do vento nas taxas de emissão para a atmosfera

Para confirmar os resultados de campo, pois a aplicação do método do saco com o material existente não permitia a implementação de velocidades de arrastamento elevadas o que implicaria a utilização de bombas de Teflon de elevada potência ou sistemas de agitação não disponíveis, e compreender o efeito que a velocidade do vento poderia exercer nas taxas de emissão, pequenas porções de resina foram transportadas para laboratório e aplicadas uniformemente nas paredes internas de um pequeno reactor tubular em vidro (figura V.6). Estes ensaios permitiriam verificar também se a resistência aos fluxos de emissão se encontra preferencialmente na fase gasosa ou condensada.

Circulou-se um caudal de ar purificado (gerador de ar puro, modelo AADCO 737) através do reactor que foi mantido a uma temperatura de cerca de 20°C. O ar de saída foi amostrado por adsorção em Tenax-TA e os terpenos removidos foram analisados. Efectuaram-se ainda ensaios em que a resina se encontrava cristalizada.

A capacidade que a resina de *Pinus pinaster* tem em cristalizar, observada correntemente também nos povoamentos, deve-se à sua composição química e às características do meio. A formação progressiva de uma estrutura cristalina dos componentes dissolvidos na resina pode resultar de uma diminuição da temperatura, do seu teor em água ou de alterações da pressão a que pode estar sujeita (Miller, 1984). A cristalização conduz necessariamente a um aumento da viscosidade da resina acompanhada de alterações das propriedades de difusão dos seus constituintes. A descrição e a arquitectura dos cristais formados é extremamente complexa, pois trata-se de uma mistura orgânica não aquosa com vários componentes, estando excluída do

âmbito deste estudo. No campo, a cristalização da resina é ainda favorecida pela evaporação dos seus componentes voláteis.

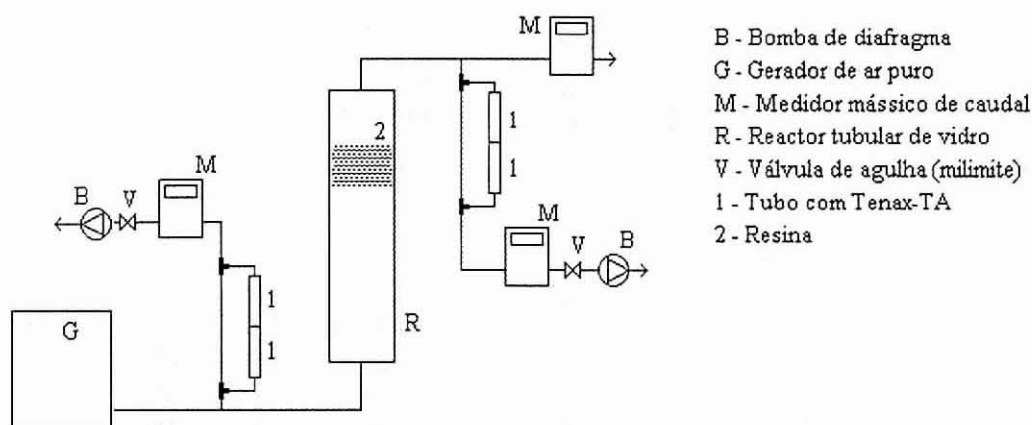


Figura V.6 - Esquema representativo do dispositivo para a realização de ensaios laboratoriais sobre a influência da velocidade do vento nas taxas de emissão de terpenos pela resina exposta de *Pinus pinaster*.

A figura V.7 apresenta as taxas de emissão de α - e β -pineno para várias velocidades de escoamento. As taxas de emissão são fortemente afectadas pela velocidade até valores de 3.5 m/s. Para esta gama de velocidades existem limitações ao transporte quer na camada gasosa quer na zona condensada junto à interface de troca, pelo que a velocidade do vento é um parâmetro a ser considerado para a avaliação das taxas de emissão. Para velocidades superiores a 3.5m/s os resultados indicaram que a fase sólida poderá exercer limitações ao transporte e que aumentam as resistências ao fluxo de terpenos na interface. Nos ensaios com resina cristalisada verificaram-se pequenas variações das taxas de emissão com a velocidade do vento, indicando que nesta condições existe uma forte influência da fase sólida nos processos de emissão de compostos orgânicos. Em ambos os ensaios verificou-se uma tendência clara de diminuição das taxas de emissão dos terpenos para velocidades superiores a 3.5m/s que ainda não foi perfeitamente esclarecida. Uma provável diminuição da temperatura da resina provocada pelo aumento da velocidade de arrastamento, poderá conduzir a uma diminuição das taxas de emissão. Não se mediu a temperatura da resina, mas as diferenças em relação à temperatura no interior do reactor não deveriam ultrapassar os 2°C.

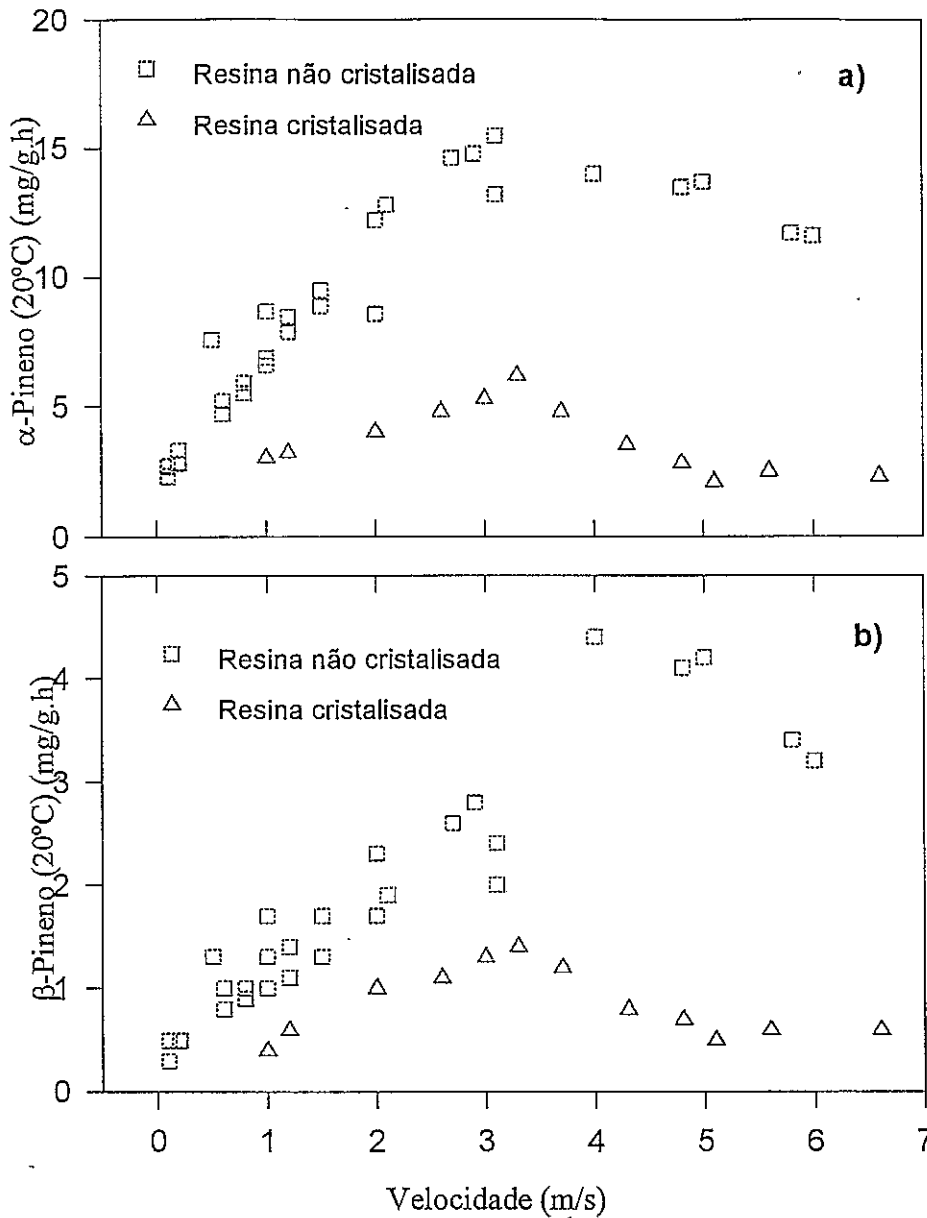


Figura V.7 - Variação das taxas de emissão de α -pineno e β -pineno, da resina, em função da velocidade.

Obviamente que não é possível definir uma velocidade linear no interior do saco utilizado nos ensaios de campo. No entanto, pode-se estimar uma velocidade média de escoamento, a partir do caudal de circulação no dispositivo e da sua forma volumétrica, basicamente um cilindro, o tronco, envolvido por um cilindro exterior, o saco de Teflon, com entrada de ar numa extremidade inferior e saída essencialmente pela tomada de ar para amostragens, situada na extremidade superior oposta. Calculou-se então uma velocidade média de escoamento de ar no interior do saco nos ensaios de campo de

aproximadamente 0.05m/s. As velocidades médias do vento no interior de florestas poderão variar de 0.5 a 2.0m/s, em condições de classes de estabilidade atmosférica de estável a neutra (Oke, 1987; Li *et al.*, 1990). Assim, as medições de campo originam estimativas inferiores dos fluxos de emissão.

Os ensaios de laboratório mostraram valores da razão β -/ α -pineno, variando de 0.15 a 0.16 na emissão, aproximadamente constante com a velocidade do ar e muito inferiores aos resultados obtidos no campo em 1992. Contrariamente aos resultados de campo, a composição de terpenos é semelhante na resina e nas emissões e apenas um pequeno enriquecimento em β -pineno é verificado na fase gasosa. A figura V.8 pretende mostrar algumas das causas para estas diferenças.

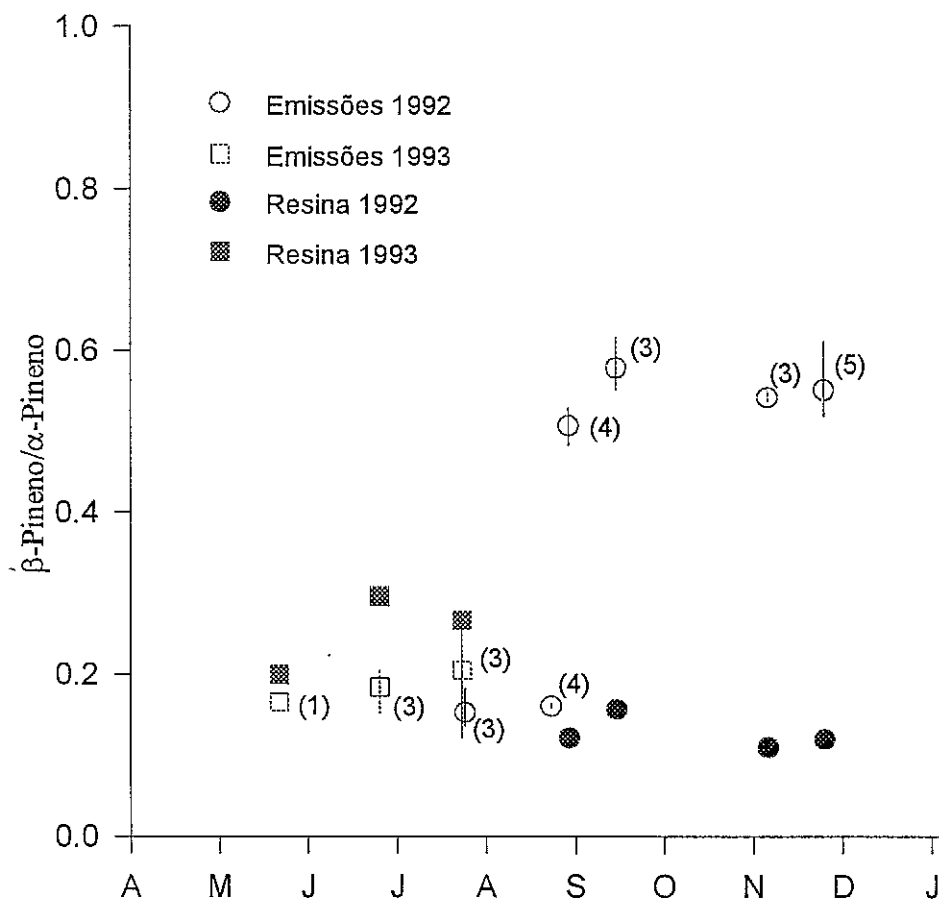


Figura V.8 - Variação da razão β -pineno/ α -pineno na resina e nas emissões, durante as campanhas de amostragem. Em parêntesis o número de amostragens.

A figura representa a razão β -/ α -pineno a meio do dia (12.00h às 15.00h) ao longo das campanhas. Nas duas primeiras campanhas de 1992 e em 1993 a razão β -/ α -pineno na fase gasosa é próxima dos valores dos ensaios de laboratório. A 26 de Agosto de 1992 a razão β -/ α -pineno aumentou para valores bastante superiores, que se mantiveram até ao final de 1992. Coincidindo com este aumento houve uma modificação na composição da pasta de exsudação aplicada nas árvores, com o objectivo de incentivar a taxa de produção de resina. Deste modo é razoável supôr que as alterações de emissão estão também associadas às reacções químicas entre a resina e a pasta de exsudação, que poderão limitar a emissão de α -pineno ou provavelmente catalisar a formação de β -pineno na interface de exposição com a atmosfera. Em meios ácidos contendo α -pineno e β -pineno ocorre isomerização entre os dois terpenos (Ferreira e Farelo, 1987) estando no entanto o equilíbrio termodinâmico da reacção deslocado no sentido da formação de α -pineno, pois com uma ligação dupla entre os átomos de carbono secundário e terciário é mais estável do que o β -pineno com dupla ligação entre um carbono terciário e um carbono primário. Na presença de outros terpenos e em meios ácidos, formam-se por isomerização/hidratação uma série de produtos mantendo a estrutura bicíclica original e reversíveis, sendo frequente o consumo total de α -pineno. Esta conversão terpénica não conduz contudo à formação de β -pineno de modo a justificar os resultados experimentais obtidos.

Em 1993 a diferença entre as razões dos dois terpenos na fase sólida e na fase gasosa inverteu-se em relação aos resultados das campanhas de 1992, indicando que neste período os processos de transferência para a fase gasosa podem ser explicados essencialmente pelos princípios termodinâmicos do fluxo de terpenos na resina.

V.3.3 - Concentrações atmosféricas em povoamentos resinados

V.3.3.1 - Composição terpénica

Na tabela V.1 apresentou-se a composição percentual média de terpenos nas atmosferas locais dos povoamentos onde se efectuaram os ensaios experimentais. Identificaram-se α -pineno, canfeno, β -pineno, mirceno, terpineno, limoneno e um composto orgânico que poderá ser um terpeno oxigenado, como o 1,8-cineol. O α -pineno e o β -pineno foram os terpenos identificados em maior quantidade, compreendendo em média cerca de 62% do total de COV detectados.

A quantidade de terpenos identificados decresce de 97% do total de COV detectados nas emissões para cerca de 80% no ar ambiente. Por outro lado, as concentrações relativas de terpineno, terpenos oxigenados e outros COV não identificados aumenta significativamente na atmosfera, em relação às emissões. Os teores de COV na atmosfera local resultam também das emissões pelas agulhas dos pinheiros e pela vegetação rasteira existente, da intensidade de trocas verticais, da diluição atmosférica e do tempo de vida de compostos reactivos. As agulhas de pinheiro bravo emitem frequentemente maiores quantidades de β -pineno do que α -pineno e ainda, com menor intensidade, limoneno, mirceno e, dependendo do fenotipo presente, Δ^3 -careno (Simon *et al.*, 1992; Pio *et al.*, 1993; Torres, 1994; Nunes *et al.*, 1994). As emissões provenientes da vegetação rasteira não foram objecto de estudo. Considerando a contribuição das fontes descritas é possível concluir-se que a variação da composição atmosférica relativa se deve essencialmente às transformações químicas de α -pineno, β -pineno e um grupo de COV não identificados.

V.3.3.2 - Variação diária

As concentrações de α -pineno, β -pineno e do total de COV detectados, para o período de 21 a 22 de Julho de 1993 encontram-se na figura V.9. O perfil de concentrações variou ao longo do dia, possuindo um comportamento característico e semelhante ao padrão de variação diária de concentrações atmosféricas de COV no interior de florestas, (Höv *et al.*, 1983; Riba *et al.*, 1987; Lopez *et al.*, 1988), com concentrações bastante superiores durante o período da noite. As concentrações do total de terpenos durante o dia foram cerca de cinco vezes inferiores em relação aos valores máximos nocturnos entre as 00.00h e as 03.00h.

Existem vários factores que controlam as concentrações atmosféricas (veja-se figura II.1), nomeadamente a variabilidade das condições meteorológicas no local de amostragem, características das fontes emissoras, densidade da floresta, reacções químicas e a própria estratégia de amostragens (localização dos amostradores, frequência de amostragens, efeito de perturbações não naturais introduzidas pela presença de equipamento ou operadores).

As concentrações absolutas podem variar uma ou mais ordens de grandeza devido às variações da estabilidade atmosférica na camada limite sendo natural encontrarem-se concentrações de terpenos mais elevadas durante a noite, correspondendo ao período de maior estabilidade atmosférica, ausência de luz e menor intensidade de reacções de oxidação. Durante o dia, as trocas entre a cobertura vegetal e

as camadas atmosféricas superiores são importantes e as emissões biogénicas podem-se diluir rapidamente na camada limite atmosférica.

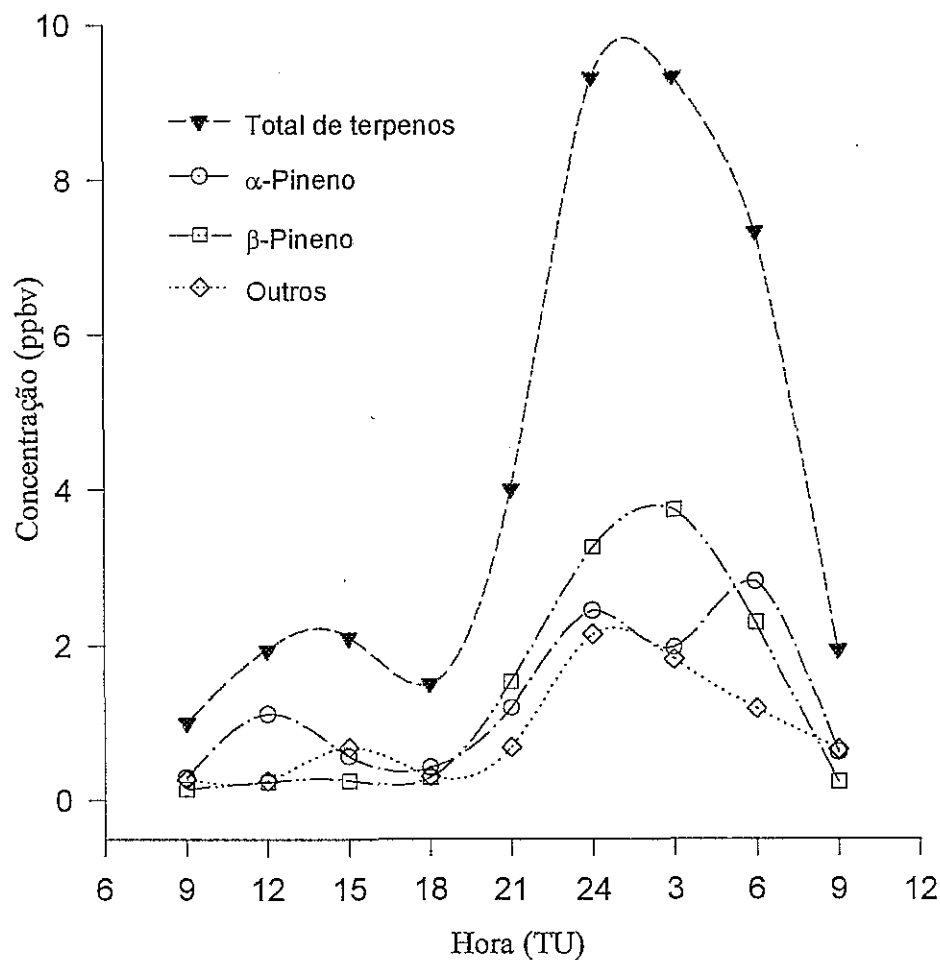


Figura V.9 - Variação diária das concentrações atmosféricas de terpenos a 2 metros de altura, no interior de povoamentos de *Pinus pinaster* resinado. Cantanhede II, 21 a 22/07/93.

As concentrações relativas reflectem a composição das emissões biogénicas, modificadas em maior ou menor extensão pelas reacções químicas. A figura V.10 mostra o perfil da razão β -/ α -pineno nas emissões resultantes da resina exposta e nas concentrações atmosféricas, de 21 a 22 de Julho de 1993.

A razão β -pineno/ α -pineno nas emissões apresentou um valor médio de 0.26 durante o período de dia e de 0.48 durante o período de noite, enquanto que os valores médios na atmosfera local variaram respectivamente de 0.44 a 1.33. A variação diária

da razão nas emissões ainda não foi perfeitamente esclarecida e crê-se estar relacionada com a variação das propriedades de transporte dos terpenos como resposta a modificações internas e/ou ambientais. Se a turbulência atmosférica entre a fonte emissora e o meio receptor for o processo dominante relativamente a reacções químicas, então a composição relativa dos COV na atmosfera local será semelhante à composição na emissão, supondo que a principal fonte emissora em florestas resinadas provém da evaporação dos compostos voláteis da resina exposta (Pio e Valente, 1993; Nunes *et al.*, 1994).

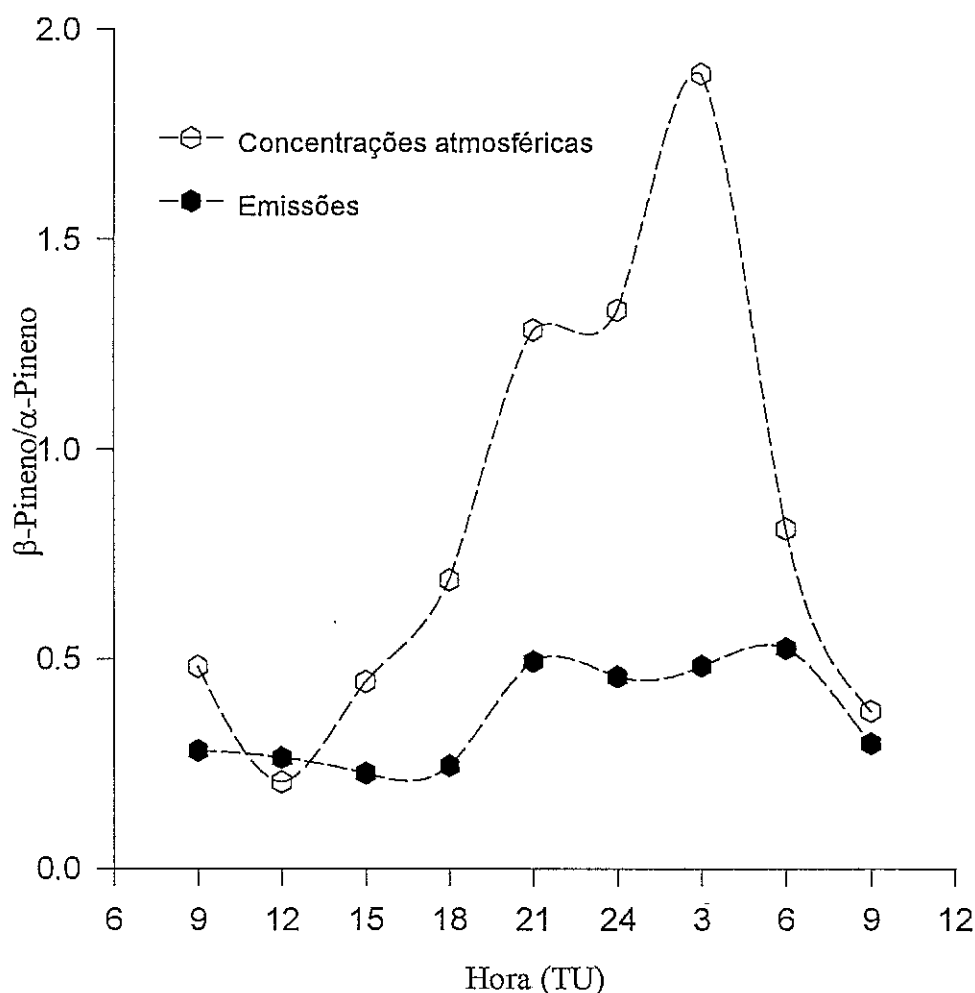


Figura V.10 - Variação diária da razão β -pineno/ α -pineno nas concentrações atmosféricas e nas emissões. Cantanhede II, 21 a 22/07/93.

Os resultados experimentais mostraram que os processos químicos poderão constituir também um factor importante, nomeadamente se se considerar a influência do O_3 , radicais hidroxilo e radicais nitrato, associados a possíveis fluxos verticais de COV

emitidos por outras fontes biogénicas nos povoamentos. Durante o dia os terpenos reagem com o O₃ e radicais OH e durante a noite com o O₃ e radicais NO₃.

A hipótese de ataque químico está de acordo com os resultados de Altshuller, (1983), Atkinson *et al.*, (1985), e Wayne *et al.*, (1990), se se considerar a oxidação atmosférica de α -pineno e β -pineno resultante essencialmente da reacção com radicais OH durante o dia e com radicais NO₃ durante a noite. De facto, as constantes de reacção indicadas por estes autores para a oxidação do α -pineno e β -pineno com o radical OH, $k_{\alpha,OH}=53.7 \cdot 10^{-12}$ e $k_{\beta,OH}=78.9 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{molécula} \cdot \text{seg}$, são cerca de uma ordem de grandeza superiores às constantes respectivas por reacção com radicais NO₃, $k_{\alpha,NO_3}=5.8 \cdot 10^{-12}$ e $k_{\beta,NO_3}=2.4 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3/\text{molécula} \cdot \text{seg}$, e cerca de seis ordens de grandeza superiores ao ataque químico pelo O₃, $k_{\alpha,O_3}=85 \cdot 10^{-18}$ e $k_{\beta,O_3}=16 \cdot 10^{-18} \text{cm}^3/\text{molécula} \cdot \text{seg}$. De acordo com estes valores, a velocidade de desaparecimento de β -pineno por ataque de OH durante o dia é 1.5 vezes superior relativamente ao α -pineno, enquanto que durante a noite o α -pineno é consumido cerca de 2.4 vezes mais rapidamente do que o β -pineno, pelo radical NO₃.

Uma parametrização mais detalhada sobre a hipótese apresentada envolveria necessariamente a medição da variação das concentrações de NO_y, OH e O₃, conjuntamente com os parâmetros de dispersão turbulenta da atmosfera. Com esta informação seria possível confirmar experimentalmente a hipótese e avaliar quantitativamente o impacto dos terpenos na química da atmosfera local e regional. Um estudo com estas características encontra-se, contudo, excluído dos objectivos específicos deste projecto.

V.3.3.3 - Variação sazonal

A figura V.11 representa a variação do valor médio das concentrações do total de COV detectados ao longo das campanhas de amostragem, medidas a meio do dia (12.00h às 15.00h).

As concentrações atmosféricas nos povoamentos resinados dependem fortemente do ciclo de resinagem, associadas às variações sazonais das condições meteorológicas e da intensidade das fontes de emissão. Durante o período de resinagem as concentrações de COV na atmosfera estão estreitamente relacionadas com o ciclo de renova. Amostras de ar atmosférico tomadas a meio do dia antes e uma hora após a renova da incisão no pinhal, em 22 de Julho de 1993, mostraram variações do total de COV detectados de 1.9ppb para 13.6ppb respectivamente, resultantes do aumento do

processo de exsudação provocado pela aplicação da pasta, que se mantém durante alguns dias diminuindo progressivamente até à renova seguinte.

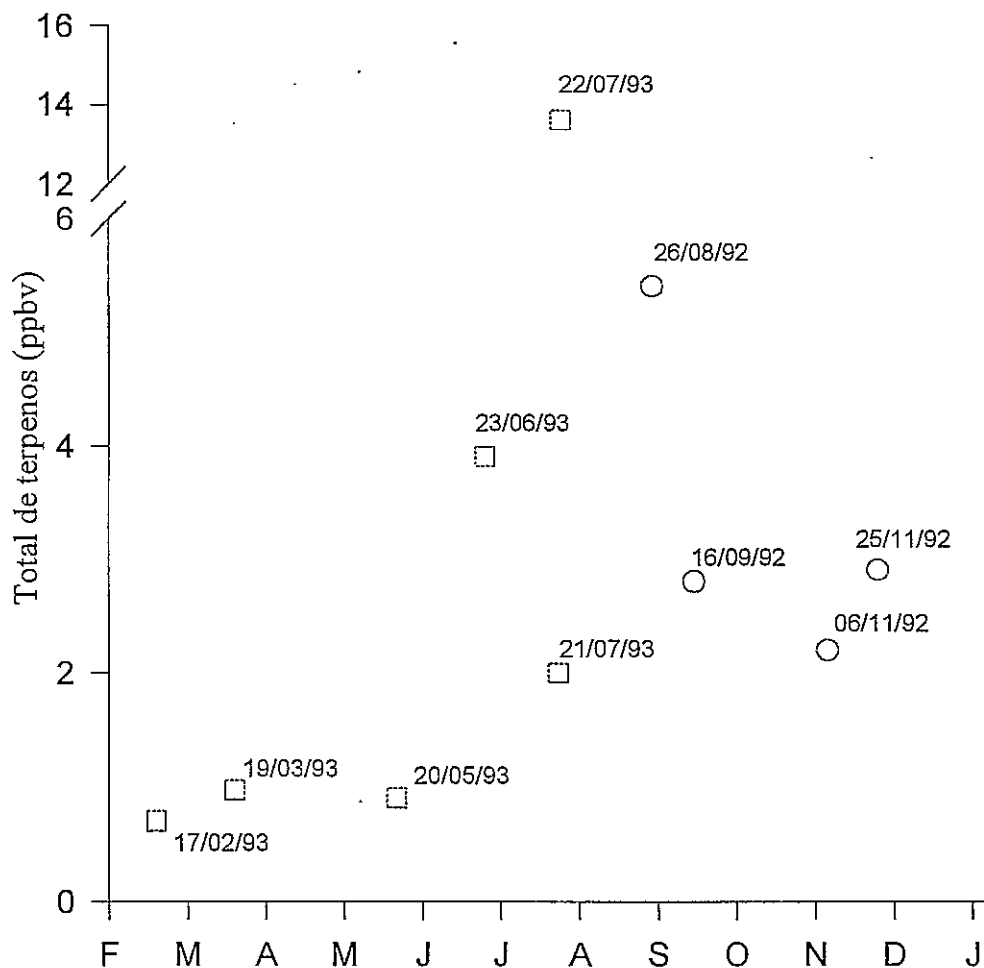


Figura V.11 - Variação sazonal das concentrações atmosféricas de terpenos a 2 metros de altura, no interior de povoamentos de *Pinus pinaster* (medidas a meio do dia).

VI - EMISSÕES DE TERPENOS PELO *Pinus pinaster*. APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MEDIÇÃO POR "TRACER" ATMOSFÉRICO

VI.1 - Local de amostragens

Os ensaios foram realizados num povoamento de pinheiro bravo com 16 anos de idade, localizado a cerca de 10km a Sul de Aveiro, (40°35'N; 8°40'O) (figura VI.1) na região de Vale de Ílhavo e decorreram durante o Verão de 1993 e Janeiro de 1994. A selecção de um povoamento suficientemente isolado de outras fontes biogénicas minimizou eventuais contribuições de montante durante os períodos dos ensaios, permitindo caracterizar com rigor física e biologicamente a fonte emissora. O povoamento, com uma forma aproximadamente rectangular de 40 por 150 metros situa-se numa região agrícola. A floresta mais próxima a montante na direcção do vento dominante, encontra-se a cerca de 5km.

VI.2 - Organização das campanhas

Pretenderam-se realizar ensaios de libertação do "tracer" seleccionado, SF₆, de modo a permitirem avaliar a aplicabilidade desta técnica para a estimativa de emissões de HBNM pelo pinheiro bravo em Portugal, estudar a influência de factores ambientais e compreender a importância dos processos atmosféricos nos fluxos de emissão. Os ensaios iriam ainda ser comparados e validar algoritmos de emissão obtidos com a utilização do método do saco.

A técnica de medição por "tracer" apresenta algumas condicionantes, nomeadamente na disponibilidade em equipamento e meios, pelo que se estabeleceu um compromisso entre a quantidade de testes necessária para se verificar a aplicabilidade da técnica e o número de ensaios que se deveriam efectuar para avaliar as emissões biogénicas. A variável de referência escolhida para a execução dos ensaios foi a temperatura atmosférica. Optou-se por fixar um conjunto mínimo de testes que garantisse os primeiros objectivos definidos e que fornecesse a informação suficiente para o desenvolvimento de estudos de emissões. Efectuaram-se sete ensaios "tracer", quatro no período de Verão de 1993 e três em Janeiro de 1994.

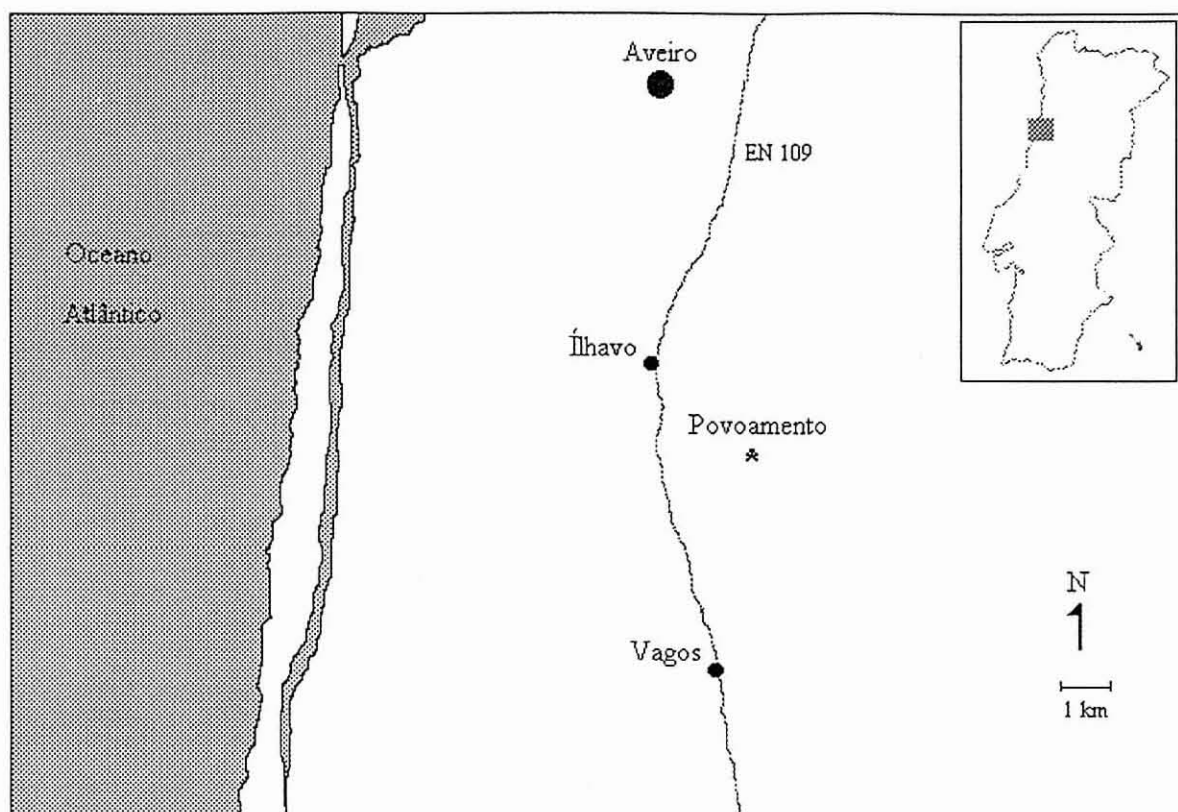


Figura VI.1 - Localização do povoamento para a realização dos ensaios "tracer".

Em cada ensaio foi libertado SF_6 puro durante 60 a 90 minutos a um caudal constante de cerca de 330g/h, controlado e medido por um medidor mássico de caudal (Aalborg GFM 1700). O SF_6 , contido numa garrafa, dividiu-se por 6 linhas de tubagem distribuídas pelo povoamento, ao longo de uma linha de libertação de SF_6 , como se indica nas figuras VI.2 e VI.3.

Os pontos de saída de SF_6 para a atmosfera situaram-se a 12 metros de altura, ao nível médio no interior da copa, de modo a simularem as emissões foliares. A localização dos pontos de libertação do "tracer" mostrou um ajuste bastante razoável à geometria do povoamento, a partir da aplicação do modelo de dispersão atmosférica PAL 2.0 (Petersen e Rumsey, 1987), para 6 pontos de libertação e para várias classes de estabilidade, direcção e intensidade do vento. O PAL é um algoritmo de cálculo de dispersão atmosférica para penachos com características gaussianas que permite estimar as concentrações de poluentes, reactivos ou não, para vários tipos de fontes emissoras. Considera fontes pontuais, em linha, curvilíneas e ainda de uma forma modificada, fontes em área. A sua aplicação conduziu à comparação entre o comportamento de uma fonte emissora em área, como foi o caso do povoamento de

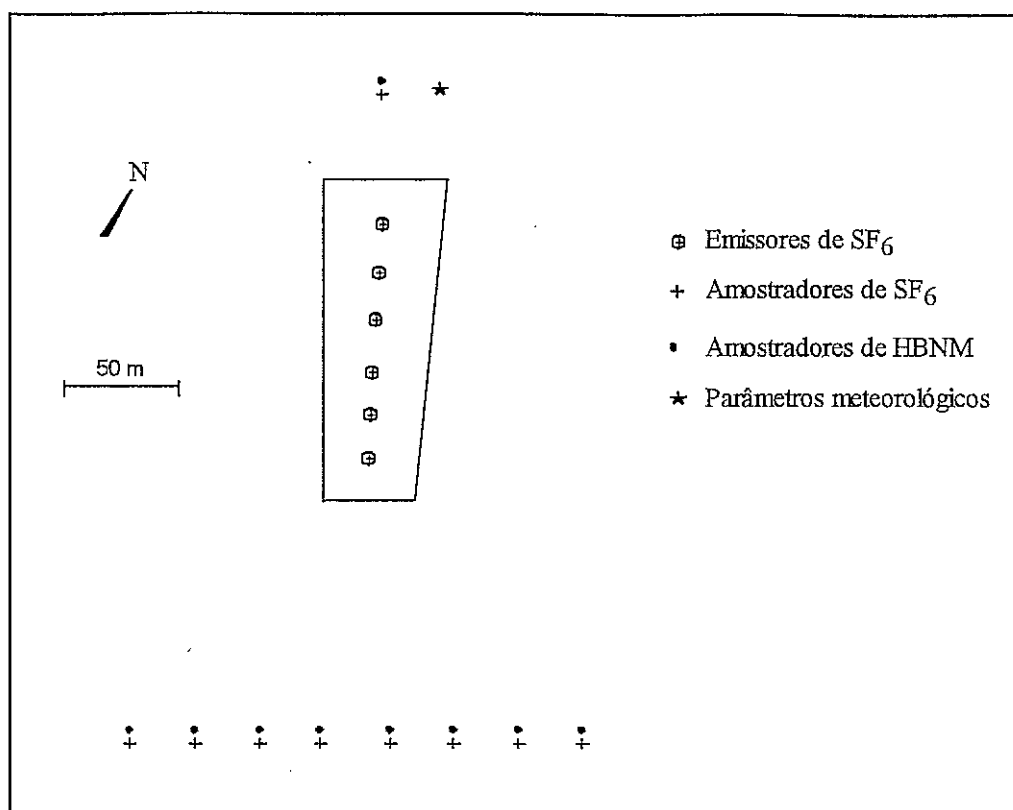


Figura VI.2 - Representação esquemática do povoamento, pontos de emissão de SF₆ e amostradores.

Vale de Ílhavo, com a simulação desta mesma fonte por um conjunto de fontes pontuais distribuídas na área considerada, como o foram os pontos de libertação de SF₆.

Este raciocínio, desenvolvido antes dos ensaios de campo, permitiu estabelecer valores indicativos para a localização mais adequada dos 6 pontos de libertação de SF₆, de modo a expressarem uma fonte em área representada pelo povoamento. Forneceu também informação sobre a sensibilidade e variabilidade das concentrações de SF₆ nos pontos de amostragem em função das condições atmosféricas que se previam verificar durante os testes e indicações sobre o caudal de emissão de SF₆ no povoamento, de acordo com a gama de concentrações pretendida nos amostradores. Resumem-se no apêndice 1 os resultados mais significativos da aplicação do modelo, previamente aos ensaios experimentais.

Implantou-se uma linha de amostragem a cerca de 120 metros a jusante do povoamento na direcção do vento, com 6 a 8 amostradores igualmente espaçados (figuras VI.2 e VI.3). Esta distância permite uma mistura vertical suficiente e minimiza eventuais gradientes de concentração provocados por misturas imprevisíveis abaixo do

a) Povoamento e linha de amostragem.



Figura VI.3 - Alguns aspectos do dispositivo implantado no terreno para a realização dos ensaios "tracer".

b) Liberação de SF₆.c) Amostradores de SF₆ e HBNM.

Figura VI.3 - Alguns aspectos do dispositivo implantado no terreno para a realização dos ensaios "tracer" (conclusão).

nível da copa (Arnts *et al.*, 1982). A extensão da linha de amostragem na direcção Sudoeste foi limitada pela existência de uma instalação agrícola. Colocou-se outro amostrador a montante do povoamento para colheita e medição das concentrações de fundo de SF₆ e HBNM. Os HBNM foram colhidos a 4 metros de altura de acordo com o procedimento descrito em IV.3, de modo a reduzir as variações de concentrações devidas à deposição seca junto ao solo. O dispositivo de amostragem encontra-se descrito em IV.3 e IV.5.

Durante os testes mediram-se a direcção e intensidade do vento, temperatura, humidade relativa e radiação fotossintética activa (PAR). Nos ensaios de Verão efectuaram-se também medições de concentrações atmosféricas de ozono numa estação de amostragem situada a cerca de 10 km do povoamento.

Em 1992 conduziu-se um inventário florestal determinando-se parâmetros dendrométricos e biométricos para se estabelecerem índices foliares, factores e coeficientes de biomassa do povoamento. Estes coeficientes permitiram comparar os resultados obtidos com os fluxos biogénicos calculados por outras técnicas de medição de emissões.

VI.3 - Resultados experimentais

VI.3.1 - Inventário florestal

Realizou-se um inventário biométrico no povoamento, durante o Verão de 1992. Seleccionou-se o diâmetro à altura do peito (DAP) como característica dendrométrica de referência para a amostragem de pinheiros representativos do povoamento. Considerou-se o povoamento como uma única população, medindo-se o DAP em todas as árvores. Dois pinheiros pertencentes ao grupo de maior frequência (figura VI.4) e outro pertencente à classe imediatamente inferior foram abatidos e recolhidas todas as agulhas. Mediu-se o peso fresco do material biológico e numa fracção média considerada representativa de cada ramo foram determinados o peso seco e respectivas áreas foliares.

Como se referiu em III.3.1, têm sido desenvolvidos vários algoritmos para diversas espécies ou grupos vegetacionais, que permitem avaliar a quantidade de biomassa, a partir do conhecimento de um ou mais parâmetros dendrométricos. Para espécies de *Pinus*, Cannel, (1984), apresentou a seguinte expressão:

$$W_T = a + b(H.G) \quad (1)$$

em que W_T é o factor de biomassa foliar (ton/ha), H a altura média do pinhal (m), G a razão entre a área média do tronco à altura do peito e a área de pinhal (m^2/ha), $a=12$ e $b=0.25 \pm 0.014$.

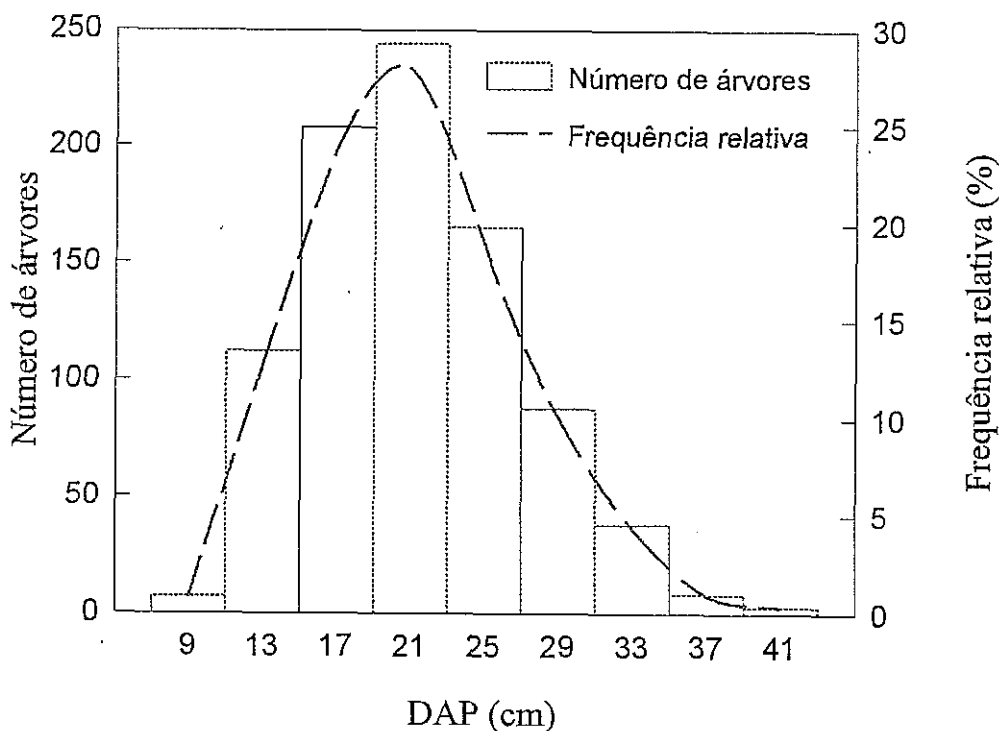


Figura VI.4 - Histograma e curva de frequências de DAP para o povoamento de Vale de Ílhavo.

Allwine *et al.*, (1985), consideraram uma equação alométrica para a avaliação da biomassa em coníferas:

$$y = a (DAP)^b \quad (2)$$

onde y é o factor de biomassa foliar (g/m^2), DAP o diâmetro à altura do peito (cm), $a=41.1$ ($g/árvore$) e $b=1.70$ ($1/cm$).

Silva *et al.*, (1991), propuseram para povoamentos de *Pinus pinaster* em Portugal a seguinte formulação:

$$odw = gw/2.357 \quad (3)$$

$$gw = 0.463 (DAP)^{1.604} \quad (4)$$

em que *odw* é o peso seco (kg/árvore), *gw* o peso verde (kg/árvore) e *DAP* o diâmetro à altura do peito (cm), aplicadas à totalidade da copa, isto é, incluem a componente foliar, os ramos e a parte terminal do eixo caulinar.

A tabela VI.1 indica os resultados experimentais obtidos no inventário realizado e a tabela VI.2 compara-os com estimativas a partir da aplicação de algoritmos de biomassa para grupos de vegetação que incluem o pinheiro bravo (Box, 1981; Cannel, 1984; Allwine *et al.*, 1985) e com valores encontrados para povoamentos de *Pinus pinaster* na floresta de Landes, em França (Lemoine *et al.*, 1986) e em Portugal (Silva *et al.*, 1991). Os valores de biomassa foliar apresentados por Box, (1981), resumem a recolha de informação desenvolvida pelo International Biological Program (IBP), a partir de trabalhos realizados em florestas de todo o Mundo, durante o período de 1964 a 1974.

Os resultados obtidos apresentaram uma concordância bastante razoável com as estimativas de Allwine *et al.*, (1985), e Cannel, (1984). A diferença em relação ao algoritmo de Silva *et al.*, (1991), decorre da sua aplicação à biomassa total da copa. Considerando que as agulhas no pinheiro representam cerca de 30% da massa da copa (Egunjoby, 1976; Pardé, 1978) os valores ajustam-se perfeitamente aos resultados experimentais.

Lemoine *et al.*, (1986), obtiveram factores de biomassa foliar inferiores para povoamentos de florestas de *Pinus pinaster* em Landes, resultantes essencialmente da menor densidade dos povoamentos franceses, pois possuem maior biomassa foliar seca por pinheiro. Com efeito, se se considerasse a biomassa foliar seca obtida por Lemoine para o *Pinus pinaster* (10.0kg/árvore) e a densidade do povoamento de Vale de Ílhavo (1542 árvores/ha), obteria-se um factor de biomassa foliar de 15.4 ton/ha.

Tabela VI.1 - Inventário biométrico para o povoamento de *Pinus pinaster* em Vale de Ílhavo.

Área do povoamento (m ²)	5660
Densidade (árvores/ha)	1542
DAP (cm)	20.8
Altura média da base da copa (m)	9.4
Altura média do povoamento (m)	14.4
Idade (anos)	15
Nº médio de agulhas por pinheiro	53200
Peso verde foliar médio por pinheiro (g)	22300
Peso seco médio por agulha (g)	0.15
Área foliar média por agulha (cm ²)	10.9
Coefficiente de biomassa foliar (kg/m ²)	0.14
Factor de biomassa (kg/m ² de pinhal)	1.22
Índice de área foliar (m ² /m ²)	8.9

Tabela VI.2 - Factores de biomassa medidos no povoamento de *Pinus pinaster* e comparação com resultados de outros estudos.

Autor	Tipo de vegetação	Biomassa foliar seca (kg/árvore)	Factor de biomassa foliar (ton/ha)	Biomassa foliar seca no povoamento (ton)
Este estudo	<i>Pinus pinaster</i>	7.9	12.2	6.8
Lemoine <i>et al.</i> , (1986)	<i>Pinus pinaster</i> (Landes) *	10.0	8.7	
Silva, (1991)	<i>Pinus pinaster</i> *	25.0		
Cannel, (1984)	Espécies de <i>Pinus</i> **	7.9	12.2	6.9
Allwine <i>et al.</i> , (1985)	Coníferas **	7.1	11.0	6.2
Box, (1981)	Floresta Mediterrânica ***		4-12	
Box, (1981)	Floresta boreal ***		5-13	

* - A partir de resultados experimentais.

** - Valores calculados a partir da aplicação de algoritmos de biomassa.

*** - Estimativa do International Biological Program.

VI.3.2 - Concentrações de SF₆

As concentrações de SF₆ observadas a montante do povoamento expressam as concentrações atmosféricas de fundo deste composto na região. Obteve-se um valor médio ao longo dos ensaios, de 1.1pptv no Verão de 1993 e de 1.0pptv em Janeiro de 1994. Estes resultados estão de acordo com os valores médios das concentrações de fundo de SF₆ em várias regiões, medidos por De Bortoli e Pechio em 1976, (tabela VI.3).

Os níveis de fundo de SF₆ têm, no entanto, vindo progressivamente a aumentar, como resultado de emissões, resultantes por exemplo de fugas nas ligações de condutores de alta tensão, e no uso cada vez mais generalizado deste composto em estudos experimentais de dispersão atmosférica regional e global (Vanderborgh e Kretzshmar, 1984). De facto, as propriedades do SF₆, como descrito em II.2.2, têm conduzido à sua utilização como elemento traçador atmosférico em vários estudos nos últimos anos.

Tabela VI.3 - Concentrações atmosféricas de SF₆ em diferentes regiões de Itália (De Bortoli e Pechio, 1976).

Região	SF ₆ (pptv)
Zonas urbanas e áreas industriais	9.4
Zonas semirurais	1.0
Vales alpinos	0.60
Mar Tirreno	0.44

VI.3.3 - Emissões de terpenos para a atmosfera

VI.3.3.1 - Composição terpénica

A tabela VI.4 resume as condições experimentais e as concentrações medidas de SF₆ e terpenos a montante do povoamento, durante os ensaios realizados. No apêndice 2 encontram-se os resultados experimentais obtidos nos postos de amostragem em cada ensaio. Os resultados indicam que as emissões a montante do povoamento foram em alguns ensaios suficientes para produzirem valores de concentrações de fundo de HBNM de algum modo superiores ao que teoricamente seria ideal para a aplicação da

Tabela VI.4 - Condições experimentais e concentrações de fundo dos compostos analisados.

Teste	1	2	3	4	5	6	7
Data	16/06/93	14/07/93	03/08/93	19/08/93	25/01/93	25/01/93	25/01/93
Início do ensaio (hora local)	16h00'	15h45'	16h15'	16h00'	14h00'	16h15'	18h15'
Tempo de duração (min)	60	60	60	60	90	90	90
Intensidade do vento (m/s)	2.5	4.5	5.0	3.0	2.8	4.9	3.7
Direcção do vento (°)	330	350	355	325	360	350	355
Temperatura (°C)	26.0	25.0	22.0	27.0	12.0	12.5	11.0
Humidade Relativa (%)	50	52	67	60	59	65	71
PAR ($\mu\text{E}/\text{m}^2.\text{s}$)	1400	2000	1400	1100	995	450	25
Ozono (ppb)	57	45	63	40			
Fluxo de SF ₆ (g/h)	355	335	325	385	300	305	310
SF ₆ (pptv) *	1.1	0.9	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0
α -Pineno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *	0.151	0.103	0.115	0.344	0.384	0.197	0.189
β -Pineno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *	0.118	n.d.	n.d.	0.262	0.106	0.187	0.138
Δ 3-Careno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.114	0.100	0.072
Mirceno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *	0.129	0.060	0.085	0.301	n.d.	n.d.	n.d.
Limoneno ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *	0.140	0.056	0.176	0.306	n.d.	n.d.	n.d.

* - Concentrações a montante do povoamento.

n.d. - não detectado.

técnica de medição por "tracer". Nestas condições, um povoamento com uma área cerca de duas a três vezes superior seria preferível. No entanto, as diferenças entre as concentrações a jusante e a montante permitiram a obtenção de uma boa estimativa dos principais HBNM emitidos pelo povoamento de Vale de Ílhavo.

Nos ensaios realizados no Verão de 1993 identificaram-se α -pineno, β -pineno, mirceno e limoneno, provenientes de emissões pelo povoamento. Em Janeiro de 1994 detectaram-se α -pineno, β -pineno e Δ^3 -careno.

Em 1993 verificaram-se alterações significativas das composições relativas dos terpenos a jusante do povoamento entre cada ensaio (tabela VI.5). Durante este período as fracções de mirceno e limoneno variaram de 15% a 44% do total de terpenos identificados. Esta observação ainda não foi perfeitamente compreendida, estando provavelmente relacionada com os processos de síntese e fluxo de cada terpeno, condições morfológicas e fisiológicas da planta associadas a factores externos, como seja o desenvolvimento de condições de defesa através de síntese e emissão de terpenos como resposta a eventuais alterações exteriores.

Relativamente aos compostos terpénicos identificados a partir da aplicação do método do saco, medidos em paralelo por Teresa Nunes, foram essencialmente α -pineno, β -pineno e mirceno que em conjunto representaram cerca de 70-90% do total de terpenos detectados (Nunes *et al.*, 1994; Pio *et al.*, 1994). No entanto, a composição obtida pelo método do saco pode variar fortemente para certas condições, tais como temperaturas elevadas. Da aplicação do método do saco identificaram-se ainda canfeno, Δ^3 -careno, terpineno e limoneno. Nos ensaios "tracer" as concentrações relativas de β -pineno foram em geral inferiores às medições pelo método do saco, nomeadamente no período de Verão.

Em Janeiro de 1994 o α -pineno foi o terpeno detectado em maior quantidade, constituindo cerca de 50% dos terpenos identificados a jusante do povoamento. A não detecção de Δ^3 -careno em 1993 e de mirceno e limoneno em 1994, assim como a não detecção sistemática de canfeno e terpineno, por comparação com o método do saco, não significa que não sejam emitidos pelo povoamento, apenas não foram encontradas concentrações na atmosfera que permitissem a sua identificação, indicando "à priori" que as suas taxas de emissão foram bastante inferiores em relação aos restantes terpenos quantificados durante os ensaios e que os processos de diluição na atmosfera provocaram praticamente a sua extinção.

Tabela VI.5 - Composição percentual média relativa dos terpenos identificados nos ensaios.

Teste		1	2	3	4	5	6	7
Data		16/06/93	14/07/93	03/08/93	19/08/93	25/01/93	25/01/93	25/01/93
α -Pinoeno (%)	montante	28.1	47.0	30.6	28.4	63.6	40.7	47.4
	jusante	15.9	50.8	21.3	28.1	48.7	45.5	56.1
β -Pinoeno (%)	montante	21.9			21.6	17.5	38.6	34.6
	jusante	9.1	16.2	6.4	22.6	36.3	39.9	28.8
Δ^3 -Careno (%)	montante					18.9	20.7	18.0
	jusante					15.0	14.6	15.2
Mirceno (%)	montante	24.0	27.4	22.6	24.8			
	jusante	31.2	14.9	32.4	23.2			
Limoneno (%)	montante	26.0	25.6	46.8	25.6			
	jusante	43.8	18.1	39.9	26.1			
Total de terpenos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	montante	0.538	0.219	0.376	1.213	0.604	0.484	0.399
	jusante	2.227	1.103	2.848	2.249	0.717	0.682	0.466
	jusante*	4.833	2.957	9.625	2.890	0.879	0.977	0.578

* valores máximos a jusante.

VI.3.3.2 - Fluxos de emissão

Como se indicou em III.2.2 os fluxos de emissão podem ser obtidos por aplicação de algumas técnicas de cálculo. Neste estudo utilizaram-se três processos: o primeiro (método 1), pela aplicação da expressão (1) apresentada em III.2.2; o segundo (método 2) pela optimização de funções matemáticas, lineares ou não, que melhor se ajustem à distribuição horizontal das concentrações de SF₆ e de cada COV, aplicando-se o programa "Automated Surface Fitting Software, TC3D v1.0" (Jandel Scientific, 1993), e finalmente (método 3) pela integração numérica directa da distribuição das concentrações medidas dos compostos.

A calibração de um modelo matemático de dispersão atmosférica, como seja o PAL 2.0, não pareceu fornecer uma melhor compreensão do comportamento do sistema estudado nem melhorar significativamente a estimativa dos fluxos de emissão, relativamente às restantes técnicas de cálculo, pelo que não se desenvolveu este procedimento para o povoamento de Vale de Ílhavo.

Nos ensaios de 1993 a temperatura variou de 22.0 a 27.0°C e a velocidade do vento de 2.5 a 5.0m/s, em geral de Noroeste, associada a brisas marítimas que se desenvolvem durante a tarde naquela época do ano. Em 1994 as temperaturas registadas, foram inferiores às de 1993 e variaram de 11.0 a 12.5°C, com velocidades do vento de 2.8 a 4.9m/s de Noroeste.

A tabela VI.6 resume os fluxos de emissão para os terpenos identificados, calculados pelos três métodos utilizados. Os resultados do inventário florestal permitiram exprimir os fluxos por unidade de área de pinhal, em unidade de área foliar e em unidade de peso seco foliar. As equações desenvolvidas e respectivos coeficientes encontram-se no apêndice 2. As figuras VI.5 a VI.11 representam, para cada ensaio, o total de terpenos identificados, SF₆ e respectivas curvas de ajuste matemático (método 2) aos valores experimentais.

Nos dois primeiros ensaios as curvas de ajuste entre o SF₆ e o total de terpenos identificados apresentaram uma menor mimetização, relativamente aos restantes testes, devido fundamentalmente aos valores máximos das concentrações de SF₆ e dos terpenos terem sido observados em dois amostradores diferentes, distanciados de 15 metros. Estas diferenças espaciais dos valores máximos experimentais das concentrações dos compostos, conduziu a um desfazamento relativo das curvas de ajuste matemático. Este comportamento sugeriu que a localização dos pontos de

Tabela VI.6 - Fluxos de emissão de terpenos obtidos pelos três métodos de cálculo.

Método	1			2			3			
	*	**	***	*	**	***	*	**	***	
	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	$\mu\text{g}/\text{gh}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	$\mu\text{g}/\text{gh}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	$\mu\text{g}/\text{gh}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	
α -Pineno	Teste: 1	373	0.306	42.8	379	0.311	43.5	310	0.253	35.6
	2	412	0.338	47.3	508	0.416	58.3	499	0.409	57.3
	3	234	0.192	27.0	249	0.204	28.5	241	0.198	27.7
	4	342	0.280	39.3	391	0.321	44.9	391	0.321	44.9
	5	117	0.096	13.4	117	0.096	13.5	117	0.096	13.4
	6	121	0.099	13.9	122	0.100	13.9	122	0.100	13.9
	7	69	0.057	7.9	77	0.062	8.8	87	0.072	10.0
β -Pineno	Teste: 1	266	0.218	30.5	203	0.166	23.3	96	0.078	11.0
	2	193	0.158	22.2	152	0.124	17.4	135	0.110	15.5
	3	86	0.070	9.8	140	0.115	16.0	60	0.049	6.8
	4	389	0.319	44.7	314	0.258	36.1	336	0.275	38.5
	5	79	0.065	9.1	78	0.064	8.9	82	0.068	9.5
	6	111	0.091	12.7	106	0.087	12.1	106	0.087	12.1
	7	40	0.033	4.6	42	0.034	4.8	42	0.034	4.8
Δ 3-Careno	Teste: 1	n.d.								
	2	n.d.								
	3	n.d.								
	4	n.d.								
	5	44	0.036	5.0	40	0.032	4.5	35	0.029	4.1
	6	63	0.052	7.3	38	0.031	4.4	40	0.033	4.6
	7	23	0.019	2.6	23	0.019	2.6	25	0.020	2.9
Mirceno	Teste: 1	1608	1.318	184.6	1169	0.959	134.2	1173	0.961	134.6
	2	77	0.063	8.9	131	0.107	15.0	97	0.079	11.1
	3	506	0.415	58.1	424	0.347	48.6	423	0.347	48.6
	4	258	0.212	29.7	263	0.216	30.2	303	0.248	34.9
	5	n.d.								
	6	n.d.								
	7	n.d.								
Limoneno	Teste: 1	3262	2.674	374.3	1669	1.368	191.6	2023	1.658	232.1
	2	143	0.117	16.4	125	0.102	14.3	135	0.111	15.5
	3	647	0.530	74.2	480	0.393	55.1	489	0.400	56.1
	4	373	0.306	42.8	363	0.298	41.7	385	0.315	44.2
	5	n.d.								
	6	n.d.								
	7	n.d.								
Total de terpenos	Teste: 1	5509	4.516	632.2	3821	3.132	438.5	3602	2.952	413.3
	2	825	0.676	94.7	796	0.652	91.3	866	0.710	99.4
	3	1473	1.207	169.0	1226	1.005	140.7	1213	0.994	139.2
	4	1326	1.116	156.3	1283	1.052	147.2	1415	1.160	162.4
	5	240	0.197	27.5	234	0.192	26.8	234	0.192	26.9
	6	295	0.242	33.9	251	0.205	28.7	268	0.220	30.8
	7	132	0.108	15.1	135	0.111	15.5	154	0.126	17.7

* - μg de terpeno por m^2 de área de pinhal e por hora.** - μg de terpeno por g de peso seco foliar e por hora (factor de biomassa=1220g(p.s.)/ m^2 pinhal).*** - μg de terpeno por m^2 de área foliar e por hora (coeficiente de biomassa foliar=140g(p.s.)/ m^2 área de pinhal).

n.d. - não detectado.

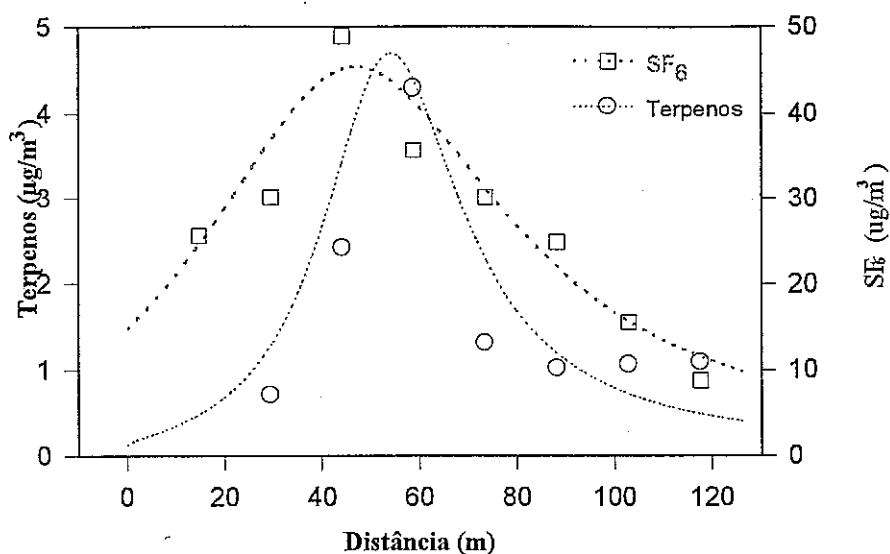


Figura VI.5 - Variação das concentrações (Cjusante-Cmontante) do total de terpenos detectados e de SF₆ ao longo da linha de amostragem a jusante do povoamento e respectivas curvas de ajuste matemático, em 16/06/93 - Teste 1.

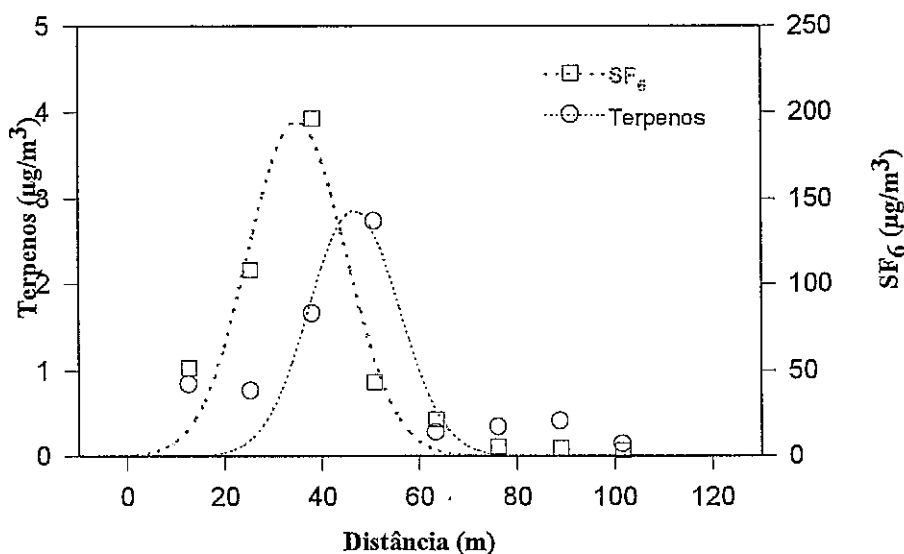


Figura VI.6 - Variação das concentrações (Cjusante-Cmontante) do total de terpenos detectados e de SF₆ ao longo da linha de amostragem a jusante do povoamento e respectivas curvas de ajuste matemático, em 14/07/93 - Teste 2.

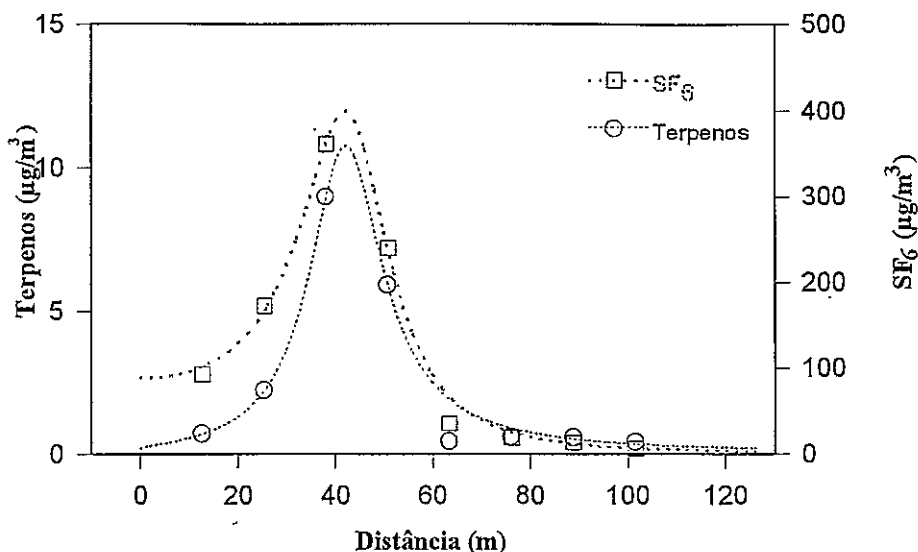


Figura VI.7 - Variação das concentrações (Cjusante-Cmontante) do total de terpenos detectados e de SF₆ ao longo da linha de amostragem a jusante do povoamento e respectivas curvas de ajuste matemático, em 03/08/93 - Teste 3.

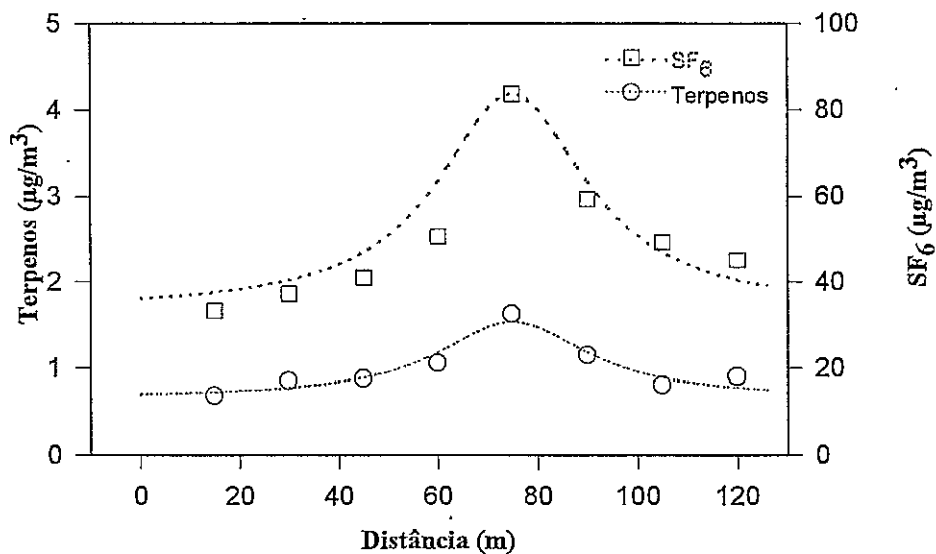


Figura VI.8 - Variação das concentrações (Cjusante-Cmontante) do total de terpenos detectados e de SF₆ ao longo da linha de amostragem a jusante do povoamento e respectivas curvas de ajuste matemático, em 19/08/93 - Teste 4.

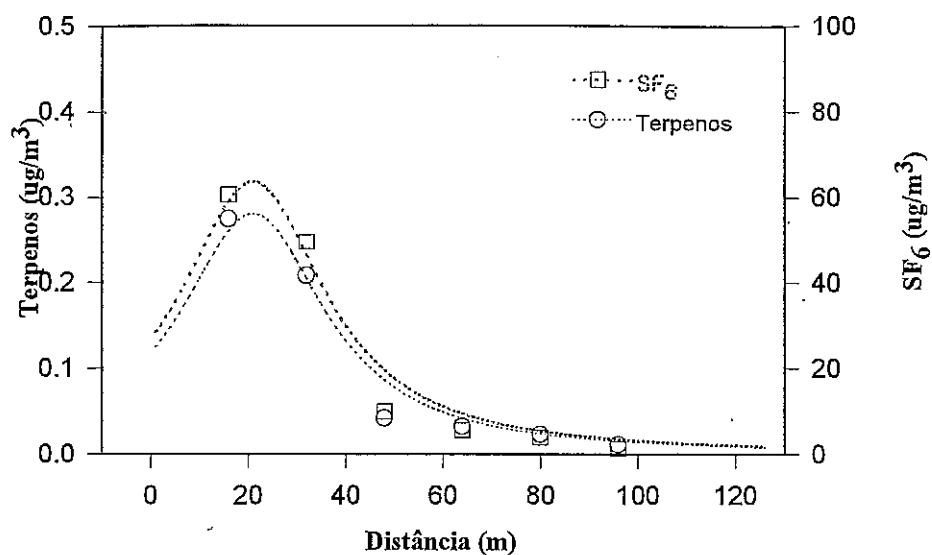


Figura VI.9 - Variação das concentrações ($C_{jusante}$ - $C_{montante}$) do total de terpenos detectados e de SF_6 ao longo da linha de amostragem a jusante do povoamento e respectivas curvas de ajuste matemático, em 25/01/94 - Teste 5.

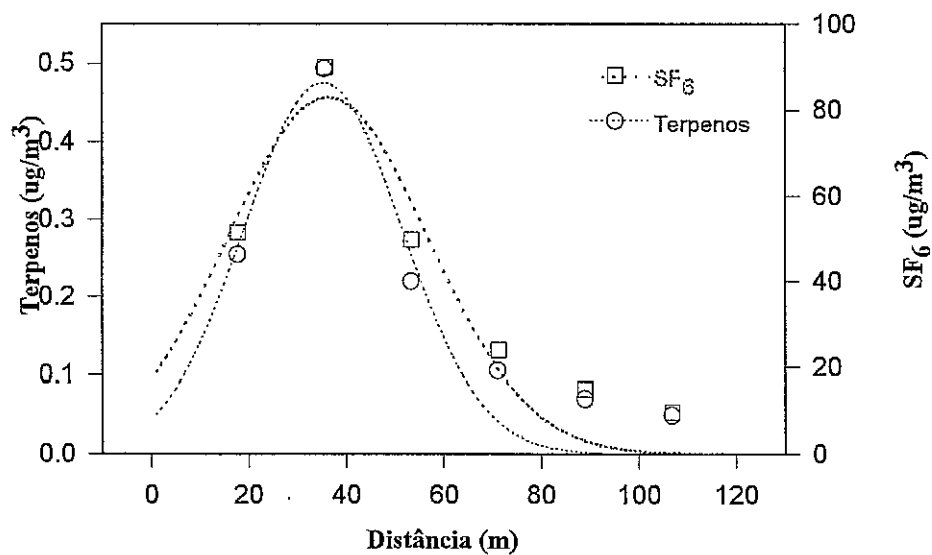


Figura VI.10 - Variação das concentrações ($C_{jusante}$ - $C_{montante}$) do total de terpenos detectados e de SF_6 ao longo da linha de amostragem a jusante do povoamento e respectivas curvas de ajuste matemático, em 25/01/94 - Teste 6.

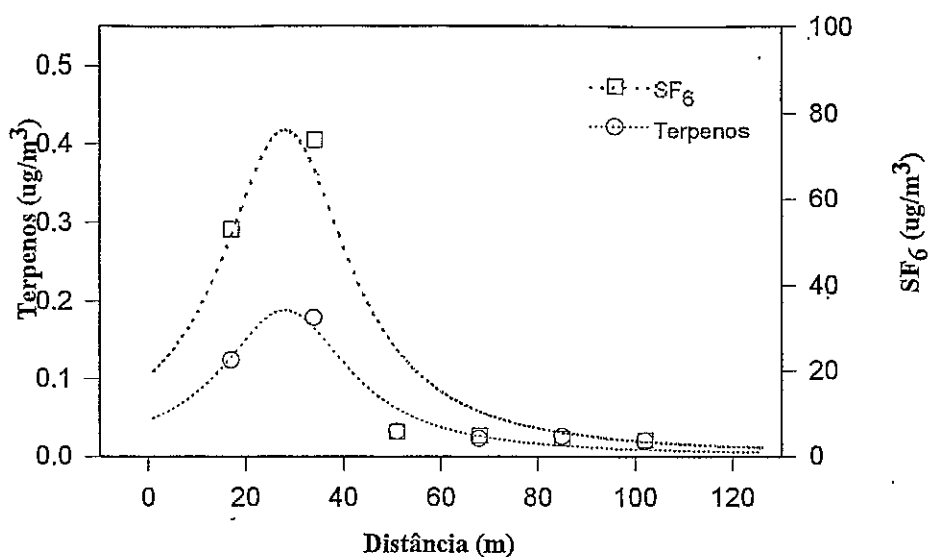


Figura VI.11 - Variação das concentrações (Cjusante-Cmontante) do total de terpenos detectados e de SF₆ ao longo da linha de amostragem a jusante do povoamento e respectivas curvas de ajuste matemático, em 25/01/94 - Teste 7.

libertação de SF₆ ao longo do povoamento poderia não estar a simular com o rigor desejado a fonte em área, representada pelo povoamento, particularmente a posição relativa do centro do penacho. Observou-se então que o número de árvores no povoamento era superior na sua metade direita (um excesso em cerca de 100 árvores), relativamente a um observador colocado na linha de amostragem, o que teoricamente poderia ser uma explicação para as diferenças entre as curvas de distribuição de concentrações, se se considerar uma taxa média de emissão por árvore. De facto, este comportamento deixou de se verificar, após um pequeno deslocamento de todos os pontos de libertação de SF₆ para a direita do povoamento, relativamente ao referencial indicado acima, efectuado a partir do terceiro ensaio.

A dependência das taxas de emissão de terpenos com a temperatura em várias espécies de pinheiro foi descrita anteriormente. Assim, o coeficiente de correlação entre os fluxos estimados e a temperatura, obtido para cada método, constitui uma boa base de comparação dos métodos utilizados. Como se verifica na figura VI.12 os fluxos calculados exibem uma relação exponencial positiva com a temperatura ambiente. Escolheram-se o α -pineno e o total de terpenos identificados, o primeiro por ter sido dos monoterpenos identificados em todos os ensaios aquele que foi emitido em maior quantidade, e o total de terpenos por representar o conjunto dos terpenos detectados.

Os coeficientes de correlação dos três métodos utilizados são bastante razoáveis e aproximados, possuindo um valor médio de 0.96 para os fluxos de α -pineno e de 0.91 para o total de terpenos, relacionados com a temperatura ambiente. O coeficiente de correlação resultante da aplicação da relação entre as concentrações máximas (método 1) para o cálculo dos fluxos de terpenos é ligeiramente inferior aos valores encontrados pelos outros dois métodos. O método 1 originou, a 30°C, estimativas das taxas de emissão de terpenos aproximadamente 22% superiores relativamente aos outros métodos, sendo a diferença entre os três métodos de cerca de 10%, para temperaturas de 10°C.

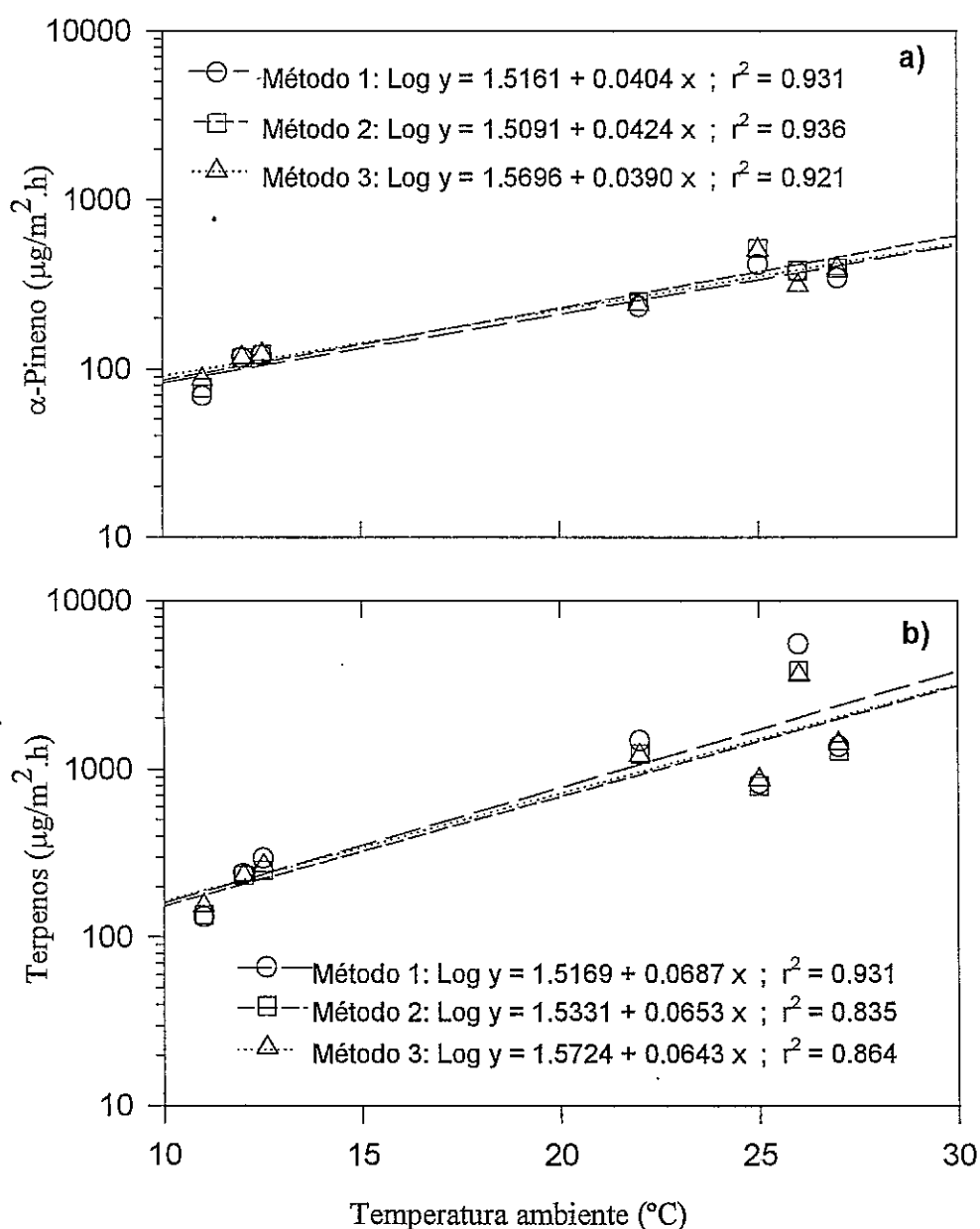


Figura VI.12 - Fluxos de emissão de terpenos obtidos pelos três métodos de cálculo, em função da temperatura ambiente.

Com base nestes resultados, e tendo em conta que Lamb *et al.*, (1987), estimaram uma incerteza associada à utilização da técnica do "tracer" para medição de fluxos biogénicos de hidrocarbonetos de $\pm 30\%$, a aplicação de qualquer um dos procedimentos de cálculo seleccionados para a estimativa das taxas de emissão é aceitável. Como os métodos 2 e 3 apresentaram coeficientes de correlação bastante semelhantes e o método 2 envolve um tratamento mais rigoroso dos dados experimentais, esta aproximação será a mais adequada, do conjunto dos procedimentos adoptados neste estudo.

A hipótese de que os HBNM se conservam durante o transporte desde a fonte até à linha de amostragem, ou seja, que a turbulência atmosférica se sobrepõe às reacções entre os HBNM, ozono e outros radicais no percurso fonte-amostrador, fundamenta-se nas curtas distâncias percorridas, tempos de vida dos terpenos na atmosfera e condições de atmosfera limpa, tipicamente rural, verificadas no local durante os ensaios. Como se referiu em II.3.2 e a partir da tabela II.7, os tempos de reacção entre α -pineno, β -pineno, $\Delta 3$ -careno, mirceno e limoneno com o ozono e radical OH variam respectivamente de 0.6-4.6 horas, 1.1-18 horas, 0.6-4.4 horas, 0.1-1.5 horas e 0.2-3 horas, dependendo das concentrações de ozono e OH. Nos ensaios realizados o maior tempo de percurso entre o povoamento e a linha de amostragem foi inferior a 0.02 horas e a concentração máxima medida de ozono foi 63ppb. Aplicando mesmo os tempos de vida mais curtos estimados por Altshuller, (1983), $O_3=80\text{ppb}$ e $OH=10^{-7}\text{ppm}$, as perdas por reacção para o maior tempo de transporte são inferiores a 4% para o α -pineno, 2% para o β -pineno, 4% para o $\Delta 3$ -careno, 20% para o mirceno e 10% para o limoneno. Estes valores estão perfeitamente contidos na incerteza experimental de $\pm 30\%$ associada à metodologia do "tracer" (Lamb *et al.*, 1987).

Utilizou-se o algoritmo obtido pela aplicação do método do saco no povoamento de Vale de Ílhavo durante os ensaios "tracer" (Pio *et al.*, 1994; Nunes *et al.*, 1994) de modo a ser validado, por comparação com o método do "tracer":

$$\text{Log}_{10}E = -1.36 + 0.053 T \quad (5)$$

em que E é a taxa de emissão do total de terpenos em $\mu\text{g/g(p.s.)h}$ e T a temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

O estudo comparativo foi desenvolvido considerando alternativamente que a temperatura das agulhas era igual à temperatura ambiente, ou que a temperatura foliar ao longo da copa varia como resultado da variação da intensidade da radiação solar penetrante. Para a estimativa dos gradientes de temperaturas (ambiente e das folhas) a várias alturas na copa, recorreu-se ao modelo de copa descrito por Lamb *et al.*, (1993). O modelo de copa é uma aproximação de primeira ordem que considera o efeito da radiação solar no aumento da temperatura das folhas nas camadas superiores de uma copa e o efeito do ensombramento e arrefecimento das folhas nas camadas inferiores da mesma. O modelo considera a copa como um conjunto de camadas discretas. As expressões baseiam-se essencialmente na altura da copa e na distribuição vertical de biomassa, estimando para cada camada a velocidade média do vento, a temperatura ambiente, humidade, radiação solar e quantidade de biomassa, expressa pelo índice de área foliar (LAI). Em seguida a temperatura média das folhas na camada considerada é calculada a partir de um balanço foliar energético empírico, desenvolvido experimentalmente (Lamb *et al.*, 1993). No apêndice 3 encontra-se descrita a formulação do modelo de copa utilizado por Lamb *et al.*, (1993), assim como os resultados mais significativos da sua aplicação a este estudo.

O coeficiente de biomassa foliar, o factor de biomassa e o índice de área foliar do povoamento, resultantes do inventário florestal, permitiram comparar os resultados obtidos pelos diferentes processos. A figura VI.13 apresenta as taxas de emissão para o total de terpenos, calculadas pela técnica do "tracer" (método 2) e pelo algoritmo obtido a partir do método do saco.

A aplicação do algoritmo com a temperatura das folhas distribuída de acordo com o modelo de copa originou estimativas de emissões, em média 16% superiores, relativamente às estimativas obtidas pelo "tracer", enquanto que o algoritmo considerando a temperatura das agulhas igual à temperatura ambiente conduziu a valores 9.5% inferiores, em média. A 10°C os algoritmos com temperatura foliar e ambiente admitiram estimativas cerca de 24% e 17%, respectivamente, superiores à técnica do "tracer". A 30°C o modelo considerando a temperatura foliar estimou uma taxa de emissão cerca de 8% superior relativamente à metodologia do "tracer" enquanto que o segundo algoritmo atingiu uma diferença de 35%, inferior. Na gama de temperaturas verificadas durante os ensaios experimentais a variação relativa das estimativas dos fluxos de emissão pelos três processos não conduz a diferenças médias significativas entre estes, verificando-se ainda que para os sete ensaios realizados os algoritmos associados ao método do saco calcularam uma taxa média de emissão para o povoamento que difere em apenas 2% relativamente às medições por "tracer".

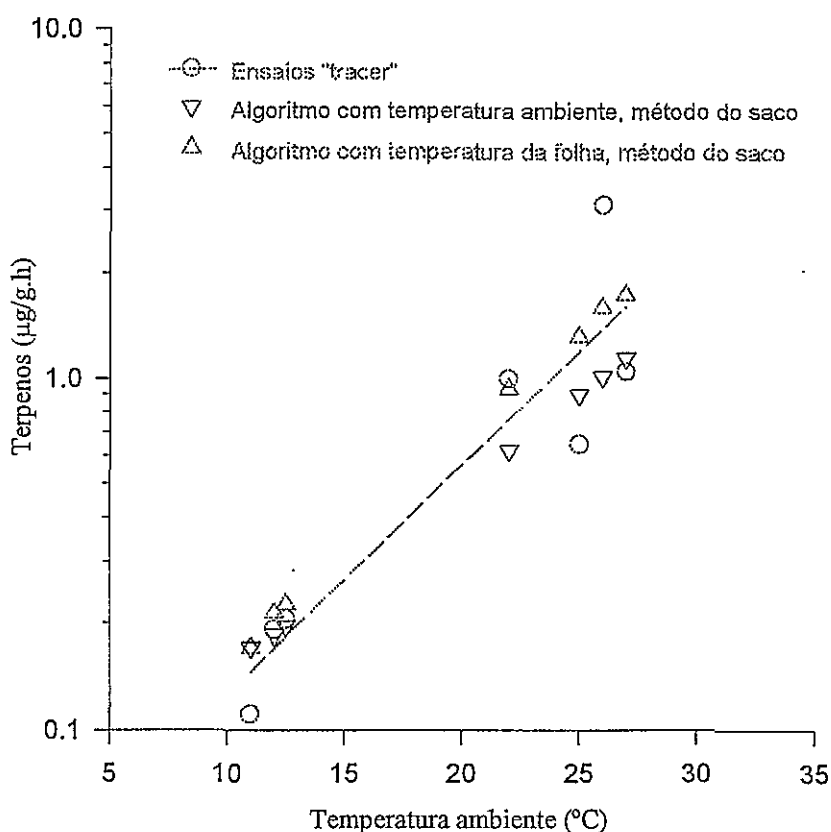


Figura VI.13 - Taxas de emissão de terpenos, obtidas por cada técnica de medição, em função da temperatura ambiente.

Os fluxos de emissão e as concentrações dos terpenos medidas a jusante do povoamento podem ser comparados com as taxas de emissão e concentrações de monoterpenos medidas em florestas de *Pinus pinaster* em outros locais. Na floresta de Landes, em França, Riba *et al.*, (1987), e Riba, (1991), observaram no Outono de 1984 a 5 metros do solo e no interior da copa concentrações de α -pineno de 0.1-4.2ppbv e β -pineno de 0.04-3.3ppbv. A mesma autora em Setembro de 1989, no mesmo local e a 1 metro do solo, mediu 0.015-0.176ppbv de α -pineno e 0.09-0.216ppbv de β -pineno. No presente estudo as concentrações máximas de α -pineno e β -pineno observadas na linha de amostragem a jusante do povoamento variaram no Verão de 1993 entre 0.05-0.216ppbv e 0.04-0.115ppbv respectivamente, e em Janeiro de 1994 de 0.02-0.03ppbv e de 0.01-0.03ppbv.

Simon *et al.*, (1992), também na floresta de Landes em Junho de 1992, a partir da aplicação do método do saco, calcularam taxas de emissão para α -pineno de 0.036-0.174 μ g/g.h, β -pineno de 0.020-0.237 μ g/g.h e total de terpenos identificados de 0.085-

0.792 $\mu\text{g/g.h}$. Em Vale de Ílhavo os fluxos de emissão de α -pineno, β -pineno e total de terpenos identificados variaram de 0.062-0.416 $\mu\text{g/g.h}$, 0.034-0.258 $\mu\text{g/g.h}$ e 0.111-3.132 $\mu\text{g/g.h}$ respectivamente (método 2). Com excepção do valor máximo de 3.132 $\mu\text{g/g.h}$ para o total de terpenos calculado no primeiro ensaio de 1993, resultado da contribuição anormalmente elevada de limoneno e da baixa mimetização entre a curva de dispersão do SF₆ e dos terpenos, as diferenças não são significativas, estando as taxas de emissão obtidas por outros autores bastante próximas da gama e ordem de grandeza dos fluxos calculados pelo método do "tracer".

Tendo em conta que se concluiu que as concentrações nos receptores a jusante do povoamento são essencialmente função da diluição atmosférica dos terpenos emitidos pela fonte difusa, os resultados obtidos demonstram que as baixas concentrações encontradas junto ao povoamento não significam necessariamente que os fluxos de emissão sejam baixos ou elevada reactividade química. Estes resultados indicam a importância da diluição atmosférica nos processos que conduzem à produção de baixas concentrações no ambiente de COV emitidos por áreas florestadas.

As diferenças que se encontraram entre as várias técnicas experimentais para a estimativa de taxas de emissão biogénica de COV poderão ser devidas a variações reais nos processos naturais de emissão e não a diferenças resultantes das metodologias. As técnicas de aplicação de sistemas fechados são úteis para se isolarem e identificarem as influências de uma ou mais variáveis ambientais, como a temperatura ou a radiação solar, nas taxas de emissão. Os métodos que recorrem a sistemas abertos, como as técnicas micrometeorológicas e do "tracer" atmosférico, permitem uma visão integrada da emissão de áreas mais ou menos extensas com vegetação natural, tendo ainda a vantagem de não introduzirem perturbações na vegetação, como é o caso do método do saco. O desenvolvimento e aplicação da técnica de medição por "tracer" atmosférico realizado neste estudo, conduziu à sua validação como processo de campo para a avaliação de fluxos de emissão de compostos biogénicos e possibilitou um ganho em compreensão sobre o sistema estudado.

A variação das taxas de emissão encontrada por vários autores para a mesma espécie ilustra as incertezas ainda existentes na elaboração de estimativas regionais ou globais de emissão. Como se verificou existe uma elevada complexidade na avaliação do tipo e intensidade das taxas de emissão relativas de fontes biogénicas baseada apenas em concentrações atmosféricas. A concentração de qualquer composto biogénico num determinado receptor depende das características da fonte, das características do composto e das condições atmosféricas. Cada tipo de vegetação tem o seu padrão de

emissão, que pode depender de vários factores (temperatura, radiação solar, estação do ano, etc). Como grandes extensões de vegetação estão raramente preenchidas com apenas um tipo de espécie, a contribuição relativa de uma determinada espécie não pode ser estimada sem o conhecimento do inventário das restantes. O conhecimento das variáveis que controlam os processos de emissão ainda é pequeno. Será necessária mais investigação até que se possam utilizar as estimativas existentes de fontes biogénicas com o grau de confiança desejado.

VII - CONTRIBUIÇÃO PARA A ELABORAÇÃO DE UM INVENTÁRIO DE EMISSÕES DE HBNM EM PORTUGAL

VII.1 - Algoritmos de emissão

Com base nos resultados dos ensaios "tracer", da sua comparação com os algoritmos de emissão desenvolvidos a partir da aplicação do método do saco, considerando ou não o efeito da variação da temperatura foliar no interior da copa e em ensaios experimentais realizados por Nunes *et al.*, (1994), em *Pinus pinaster* português, obteve-se uma expressão que pretende traduzir o padrão médio de emissão de terpenos para o pinheiro bravo em Portugal. A equação expressa a dependência das taxas de emissão calculadas em μg de terpenos/g(peso seco foliar).h com a temperatura em $^{\circ}\text{C}$:

$$\text{Log}_{10} E(T) = -1.447 + 0.060 T \quad (1)$$

Apesar de tudo o que foi referido neste estudo, das limitações e das incertezas associadas a todas as variáveis que controlam os mecanismos naturais de emissão e técnicas para a sua medição, a expressão apresentada é o primeiro contributo generalizador, fundamentado no método científico, experimental, sistemático e controlado, para a quantificação das emissões de COV pela floresta de *Pinus pinaster* em Portugal. Constitui um elemento de referência que se pretende confrontado com novos resultados experimentais, de modo a ser confirmado, ou melhorado, para se atingir o grau de confiança pretendido na elaboração de inventários de emissões biogénicas.

Na figura VII.1 são apresentados os factores de emissão e as médias geométricas dos resultados de medições experimentais das emissões de terpenos para várias espécies de coníferas em função da temperatura ambiente. Incluíram-se a média geométrica dos resultados da aplicação da técnica de medição por "tracer" e o algoritmo de emissão obtido para o *Pinus pinaster* em Portugal, desenvolvidos neste estudo. Utilizaram-se médias geométricas das emissões e médias aritméticas das temperaturas devido à dependência semilogarítmica entre as duas variáveis, minimizando-se assim o efeito que a pouca quantidade de valores extremos pode causar

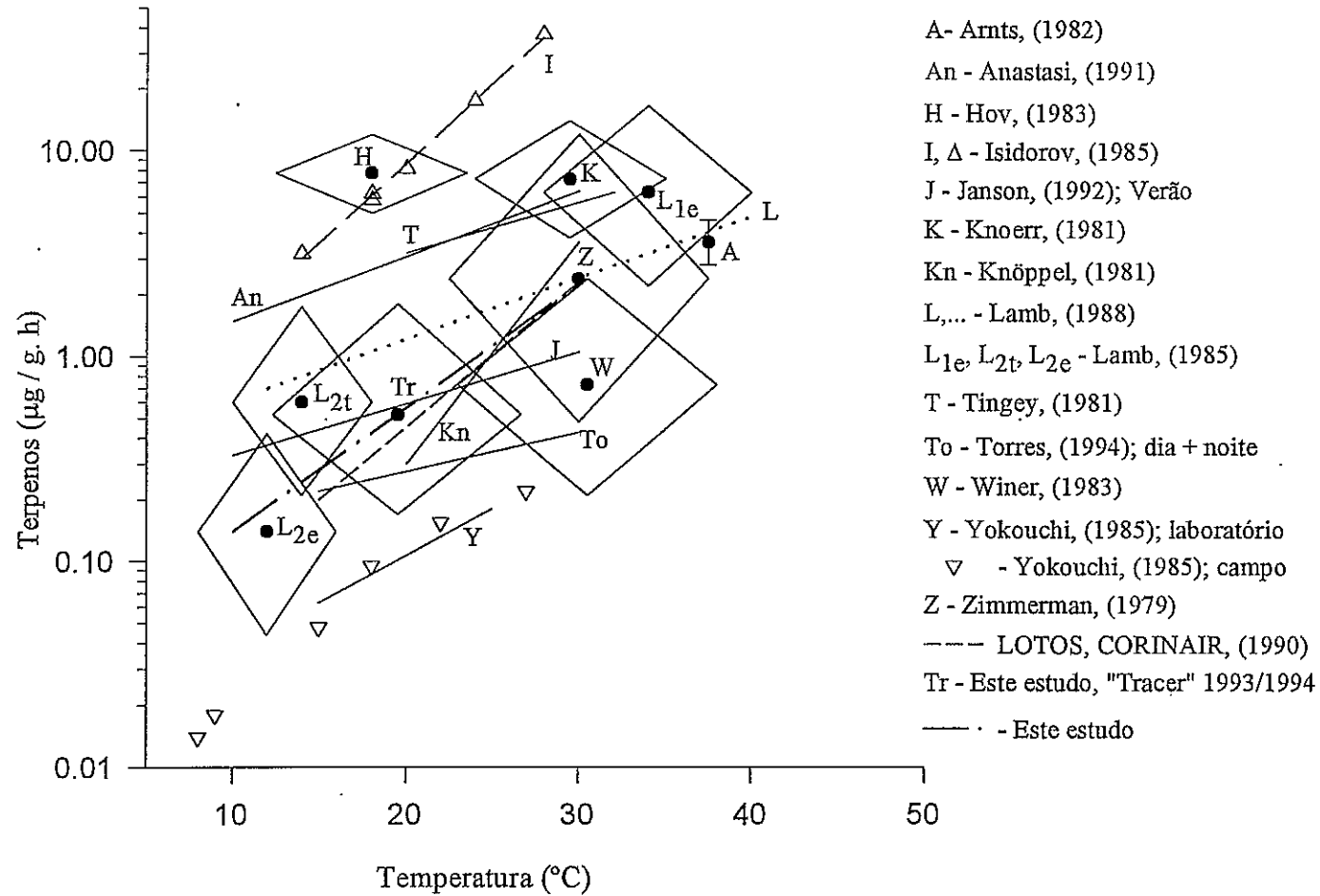


Figura VII.1 - Taxas de emissão de terpenos para várias espécies de coníferas (adaptado e desenvolvido a partir de Lamb *et al.*, (1987) e Veldt, (1988, 1991)).

y: α -pineno; multiplicado por um factor 2.

I: por grama de peso verde; multiplicado por um factor 2.

no conjunto dos resultados. Os limites, relativamente às médias (losangos na figura), correspondem à variação de um desvio padrão sobre as respectivas médias.

Os resultados de Isidorov *et al.*, (1985), e Hov *et al.*, (1983), encontram-se claramente acima do perfil médio de emissão enquanto que Yokouchi e Ambe, (1985), obtiveram valores inferiores à variação média das restantes observações. O factor médio de emissão das medições por "tracer" e o algoritmo experimental desenvolvido neste estudo encontram-se dentro do comportamento médio das taxas de emissão observadas para outras espécies de coníferas. Para temperaturas entre os 28-32°C as estimativas do algoritmo são bastante próximas das taxas de emissão calculadas para as coníferas dos E.U.A. por Lamb *et al.*, (1988), e das aplicadas ao modelos europeus LOTOS e CORINAIR (Veldt, 1991). Os dados da figura sugerem que para baixas temperaturas as emissões de monoterpenos pela generalidade das coníferas são inferiores às estimativas de Anastasi *et al.*, (1991), e ao algoritmo de Tingey, (1981), usado correntemente como elemento de referência em inventários de emissões. O algoritmo médio de emissão apresentado pelo grupo de Torres (Torres, 1994), obtido para uma floresta de *Pinus pinaster* em Landes, França, subestima as emissões de terpenos para temperaturas superiores a 25°C, relativamente ao padrão médio das restantes coníferas.

A variabilidade que se pode observar nos resultados dos vários estudos realizados em diversas espécies, em diferentes regiões, condições experimentais e períodos de medição, acentua o carácter específico, genético, geográfico, temporal e individualizado dos mecanismos de síntese, fluxo e emissão de terpenos pelas coníferas. As propriedades de transporte e volatilização de cada terpeno contribuem também para as diferenças encontradas, ao expressarem-se as emissões do conjunto dos terpenos identificados. Por outro lado, o desenvolvimento de um modelo de emissão multiparâmetro, que não somente dependente da temperatura, irá certamente diminuir a incerteza associada aos algoritmos experimentais. As diferenças fundamentais não se devem provavelmente às técnicas de medição utilizadas, mas às condições intrínsecas e externas à planta e suas interrelações, que controlam os processos bioquímicos e físicos de emissão de COV pela espécie em estudo.

Nomeadamente nas áreas onde seja praticada, a actividade da resinagem pode assumir um papel importante nas emissões de COV para a atmosfera (Pio e Valente, 1993). Tendo-se medido a quantidade de resina existente na região resinada (exposta no tronco e nos púcaros de recolha) em cada campanha experimental e implantando-se o dispositivo de amostragem de modo a que esta resina ficasse no seu interior, é possível calcular directamente as emissões de COV por árvore, resultantes exclusivamente da

resinagem. A partir dos resultados experimentais, e do comportamento das taxas e emissão dos terpenos detectados com a temperatura, desenvolveu-se um algoritmo médio de emissão, em mg de terpenos/árvore.hora, dependente da temperatura em °C:

$$\text{Log}_{10}E(T) = 0.631 + 0.065 T \quad (2)$$

Compararam-se as emissões calculadas pela expressão apresentada com as emissões foliares de uma árvore não resinada, com características semelhantes. O raciocínio pretendeu apenas identificar a contribuição das emissões resultantes da resinagem nas emissões biogénicas de compostos orgânicos, tendo os resultados somente um valor indicativo. Na gama de temperaturas de 20 a 25°C uma árvore resinada poderá emitir em média 90 a 185mgTerp./hora resultantes da exsudação da gema; uma árvore semelhante, não resinada, emite em média 2 a 50mgTerp./hora provenientes das agulhas (Pio e Valente, 1993). A influência que o processo de estimulação do fluxo da gema poderá ter nos mecanismos de síntese, fluxo e emissão de terpenos pelas agulhas não é conhecido e tanto poderá ter um efeito de aumento da actividade metabólica como de diminuição, pelo que não se sabe se o padrão de síntese e emissão foliar de terpenos será o mesmo num pinheiro resinado e não resinado. De qualquer modo, os resultados obtidos indicaram que as taxas de emissão resultantes da exposição da resina com a atmosfera podem ser uma a duas ordens de grandeza superiores às estimativas decorrentes das emissões foliares, para cada árvore resinada.

A estrutura actual dos algoritmos e a sua aplicação indicam que ao considerar unicamente a dependência da temperatura e/ou da radiação solar, traduz-se apenas uma pequena fracção da variabilidade das emissões, tornando-se evidente que o desenvolvimento de um modelo multiparâmetro irá reduzir as incertezas das previsões das taxas de emissão integradas em inventários de emissões.

VII.2 - Factores de biomassa

Para converter as taxas de emissão calculadas ($\mu\text{g/g.h}$) em fluxos de emissão ($\mu\text{g/m}^2$ de área de solo.h) é necessário o conhecimento de factores de densidade de biomassa para as espécies em estudo e a sua distribuição nas áreas consideradas. O cálculo dos factores de densidade de biomassa foliar para uma espécie é influenciado primariamente pela técnica de medição (Cannell, 1982; Bonham, 1989) e pelas

características geográficas da região (clima), qualidade do solo e poluição atmosférica (Sato, 1982). Anastasi *et al.*, (1991), consideraram para florestas de pinheiro no Reino Unido um valor médio de 640g/m^2 , Janson, (1992), para a Suécia, também para pinheiro, considerou uma variação de 500g/m^2 a Norte a 700g/m^2 no Sul do país. Lamb *et al.*, (1993), para florestas de coníferas emissoras de terpenos nos E.U.A., consideraram um valor médio de 559g/m^2 e Veldt, (1991), no modelo LOTOS caracterizou os factores de biomassa para coníferas da Europa em função da latitude, distinguindo florestas de *Pinus sylvestris*, *Picea abies* e outras coníferas, com valores que variaram de 500 a 700g/m^2 , 800 a 1600g/m^2 e 1400g/m^2 , respectivamente, resultantes essencialmente de trabalhos efectuados no Norte da Europa para aquelas duas espécies de coníferas.

Infelizmente não se conseguiu obter informação publicada sobre factores de densidade de biomassa foliar para a floresta de pinheiro bravo e restantes coníferas em Portugal, mesmo após solicitação da informação pretendida a algumas instituições nacionais de investigação e desenvolvimento de estudos na floresta portuguesa. Deste modo, optou-se por seleccionar um factor de densidade de biomassa foliar de 700g/m^2 para o pinheiro bravo e restantes coníferas, com base na sua variação nas espécies de coníferas com distribuição na Europa e na informação recolhida de estudos desenvolvidos para países mediterrânicos (Espanha, França, Itália, projectos CORINAIR, LOTOS, BEMA, EMEP).

Como se verá no decorrer deste capítulo, o conhecimento deste parâmetro é muito importante, pois a incerteza associada aos inventários de emissões naturais de COV é fortemente dependente do valor que é considerado para o grupo vegetativo em estudo.

VII.3 - Inventários florestais e áreas não florestadas

Globalmente, os maiores fluxos biogénicos de hidrocarbonetos não metano são constituídos por isopreno, emitido principalmente por espécies folhosas, e monoterpenos, emitidos essencialmente pelas coníferas. A floresta portuguesa é actualmente um bioma que se distribui por uma área de cerca de 31020km^2 , representando aproximadamente 35% da área do país (DGF, 1991a). O pinheiro bravo ocupa cerca de 40% da área florestada e conjuntamente com o sobreiro (*Quercus suber*) e azinheira (*Quercus rotundifolia*) perfazem 81%, sendo estas espécies naturais da vegetação original de Portugal. O eucalipto (*Eucalyptus globulus*), espécie exótica

proveniente da Austrália, foi implementado no país durante este século com o objectivo de fornecer matéria prima para a indústria de pasta e papel, tendo-se adaptado com sucesso ao clima português com excepção das regiões de elevada altitude, representando actualmente cerca de 13% da área florestada. O pinheiro bravo encontra-se principalmente a Norte do rio Tejo enquanto que as espécies de sobreiro e azinheira distribuem-se pela região Sul em povoamentos mais abertos. O pinheiro bravo e o sobreiro encontram-se na região de influência marítima, com maior pluviosidade, enquanto a azinheira ocupa as regiões de carácter continental, com clima mais seco, junto à fronteira com a Espanha, reflectindo em algumas áreas o prolongamento de manchas de grande extensão existentes naquele país. O eucalipto distribui-se por zonas edafo-ecológicas favoráveis ao pinheiro bravo e ao sobreiro, estando a sua expansão a causar certa pressão nos povoamentos destas espécies (Nogueira, 1990). Curiosamente, as três espécies de folhosas dominantes em Portugal (sobreiro, azinheira e eucalipto) são todas de folha persistente.

As outras espécies florestais ocupam área restritas de interesse regional e localizam-se do seguinte modo: castanheiros, *Castanea spp.*, (1.0% da área florestada) e carvalhos, *Quercus spp.*, (2.2%) predominam nas zonas serranas do Centro e Norte do país; o pinheiro manso, *Pinus pinea*, (1.2%) na região litoral a Sul do rio Tejo; os choupos, *Populus spp.*, (0.1%) nos vales dos grandes rios; o medronheiro, *Arbustus unedo*, (0.5%) encontra-se na zona serrana do Baixo Alentejo e Algarve.

Nos povoamentos de pinheiro processa-se ainda a prática da resinagem, que tem vindo a diminuir de intensidade nos últimos 4 anos, devido fundamentalmente aos preços de mercado da gema praticados pela R.P.China e aos produtores de pez proveniente de outras origens ("Tall-oil", subproduto da indústria da celulose). Neste contexto foi fundada em 1989 a EGRA - European Gum Resin Association, com o objectivo de organizar apoios financeiros e de ajuda directa à actividade junto da Comunidade Europeia e das autoridades nacionais, de modo a estabelecer um conjunto de mecanismos de incentivo ao sector. Lamentavelmente, a gestão portuguesa ainda não conseguiu revitalizar a indústria dos resinosos, contrariamente aos progressos verificados noutros países europeus (Espanha, França e Grécia). Até ao final da década de 80 a actividade da resinagem ocupava cerca de 70% da área de pinheiro em Portugal, com uma média anual entre os 35 e os 40 milhões de incisões (árvores resinadas).

Da área útil não florestada de Portugal, cerca de 49% é área agrícola, 14% são solos incultos e 2% é área social e de salinas. A área agrícola constitui uma elevada fonte potencial de COV, principalmente a nível regional e sazonal, dependendo do tipo

e intensidade das culturas desenvolvidas localmente. Os solos incultos na sua maioria são cobertos por diversa vegetação rasteira e arbustiva, que no Centro-Sul do país tem características tipicamente mediterrânicas, cujas emissões têm vindo a ser estudadas nos últimos anos para algumas espécies pelo ISPRA em Itália, no âmbito do projecto BEMA - Biogenic Emissions in the Mediterranean Area.

VII.4 - Emissões biogénicas da floresta de *Pinus pinaster* em Portugal

Para se avaliar a distribuição regional das emissões de COV pela floresta de *Pinus pinaster* em Portugal, recorreu-se aos dados do inventário florestal nacional (DGF, 1991a). O país foi dividido pelas respectivas áreas distritais a que correspondem 18 regiões. Esta divisão artificial teve apenas como objectivo a adaptação dos resultados experimentais à estrutura distrital que é utilizada correntemente para a apresentação da distribuição da floresta portuguesa nos inventários publicados. Consideraram-se as temperaturas diárias médias mensais para cada região, (SMN, Normais Climatológicas 1931-1960). A utilização de um valor médio diário da temperatura não é, com efeito, o procedimento mais adequado, devido fundamentalmente à dependência logarítmica das taxas de emissão com a temperatura. A utilização de temperaturas médias horárias, ou, por exemplo, de um perfil médio horário da temperatura para um dia representativo em cada período considerado (mês) para cada região, seriam procedimentos mais correctos, mas infelizmente esta informação, com significado estatístico, ainda não existe para Portugal. Na ausência destes dados, e de acordo com procedimentos idênticos utilizados por outros autores na elaboração de inventários de emissões naturais de COV (Anastasi *et al.*, 1991; Janson, 1992; Isidorov *et al.*, 1993), recorreu-se à utilização dos valores médios diários mensais nas regiões consideradas. Não é objectivo deste estudo a elaboração de um inventário de emissões naturais de COV em si, mas sim contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia para a sua elaboração, identificando precisamente os parâmetros sobre os quais ainda estão associadas as incertezas dos actuais inventários de emissões naturais de COV. Aplicaram-se os algoritmos de emissão desenvolvidos e o factor de biomassa de 700g/m^2 para o pinheiro bravo e restantes coníferas. Em conjunto com a distribuição da floresta, calcularam-se as emissões totais anuais de terpenos pelo *Pinus pinaster* e outras resinosas, obtendo-se um total médio anual de cerca de 39kton de terpenos em Portugal (tabela VII.1).

Tabela VII.1 - Emissões anuais de terpenos da floresta de *Pinus pinaster* e outras resinosas em Portugal.

Distrito	Área (km ²)			Resinagem *** nº de incisões (N.10 ⁻³)	Emissão (ton/ano)		
	Distrito	<i>Pinus pinaster</i> *	Outras Resinosas**		<i>Pinus pinaster</i>	Outras Resinosas	Resinagem
Viana do Castelo	2222	609	48.5	210	1050.9	84.5	65.1
Braga	2695	724	15.5	105	1263.4	27.0	32.9
Porto	2342	674	5.5		1222.2	10.0	
Vila Real	4308	787	112.5	2625	1267.9	181.2	772.0
Bragança	6600	188	116	210	281.1	173.5	58.5
Aveiro	2800	1084	5	700	1924.1	8.9	220.2
Viseu	5012	1854	31.5	8225	2981.5	50.7	2415.9
Guarda	5535	831	65	2100	1465.1	114.6	707.4
Coimbra	3972	1524	19.5	7350	2833.8	36.3	2462.0
Castelo Branco	6627	1959	13	1925	4059.2	26.9	780.0
Leiria	3512	1168	24.5	5775	2214.5	46.5	1938.6
Lisboa	2753	88	34.5		193.9	76.0	
Santarém	6693	943	102.5	2450	2201.0	239.2	1082.3
Portalegre	6083	223	8		582.9	20.9	
Évora	7397	51	39.5		150.2	116.3	
Setúbal	5104	510	325.5	3325	1096.2	699.6	1286.6
Beja	10283	21	55		62.4	163.3	
Faro	4991	50	46		132.4	121.8	
TOTAL - Portugal	88929	13288	1067.5	35000	24982.8	2197.3	11821.4

* Povoamentos puros + dominantes + dominados, (DGF, 1991a)

** Outras resinosas + 0.5 (povoamentos mistos), (DGF, 1991a)

*** Média anual, década de 80, (DGF, 1991b)

Períodos de precipitação e nevoeiro poderão aumentar as taxas de emissão, não existindo no entanto informação quantificada para ser incluída nos cálculos (Janson, 1992; Pio e Valente, 1993; Nunes *et al.*, 1994). Consideraram-se emissões contínuas (24 horas) de terpenos e um período activo de resinagem desde a segunda quinzena de Março até à primeira quinzena de Novembro. Os fluxos de emissão de terpenos pela floresta de resinosas em Portugal serão essencialmente compostos por α -pineno e β -pineno e em menores quantidades mirceno, limoneno, canfeno, p-cimeno e terpineno. A emissão de outros hidrocarbonetos que não compostos terpénicos pelo *Pinus pinaster* não é conhecida.

Cerca de 72% do fluxo anual é emitido entre os meses de Maio e Setembro, correspondendo aos períodos de crescimento vegetativo da planta e de maiores temperaturas (figura VII.2).

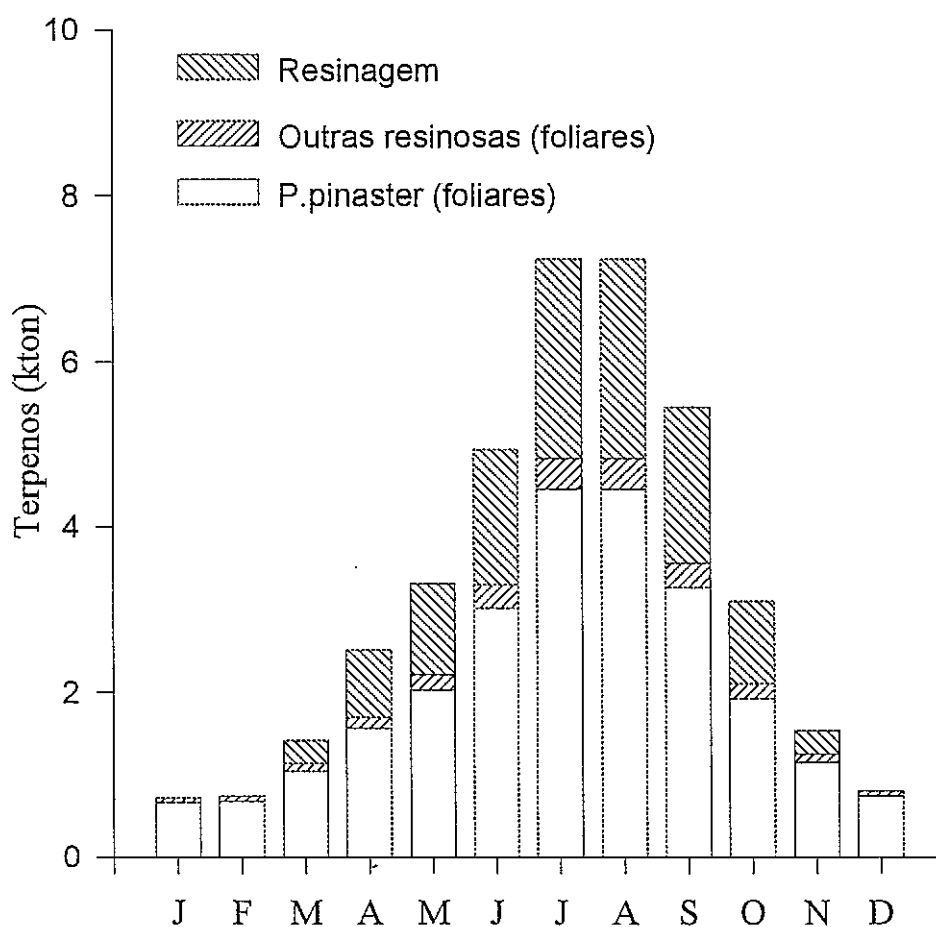


Figura VII.2 - Variação média mensal da emissão de terpenos para a atmosfera pela floresta de *Pinus pinaster* e restantes resinosas em Portugal.

Foi na região Centro, nos distritos de Viseu, Coimbra, Castelo Branco, Leiria e Santarém (figura VII.3), que se verificaram os maiores fluxos de emissão, representando cerca de 60% do total das emissões de terpenos pela floresta de *Pinus pinaster* e restantes resinosas, estreitamente relacionados com a distribuição, densidade florestal e intensidade da actividade da resinagem nesta regiões. Lamb *et al.*, (1993), consideraram que na classe das coníferas emissoras de terpenos, cerca de 46% dos COV emitidos eram outros COV que não terpenos, constituídos por parafinas, outras olefinas e aromáticos. Utilizando este valor médio nas emissões pelo pinheiro bravo, obteve-se um fluxo médio anual de 57 kton de COV.

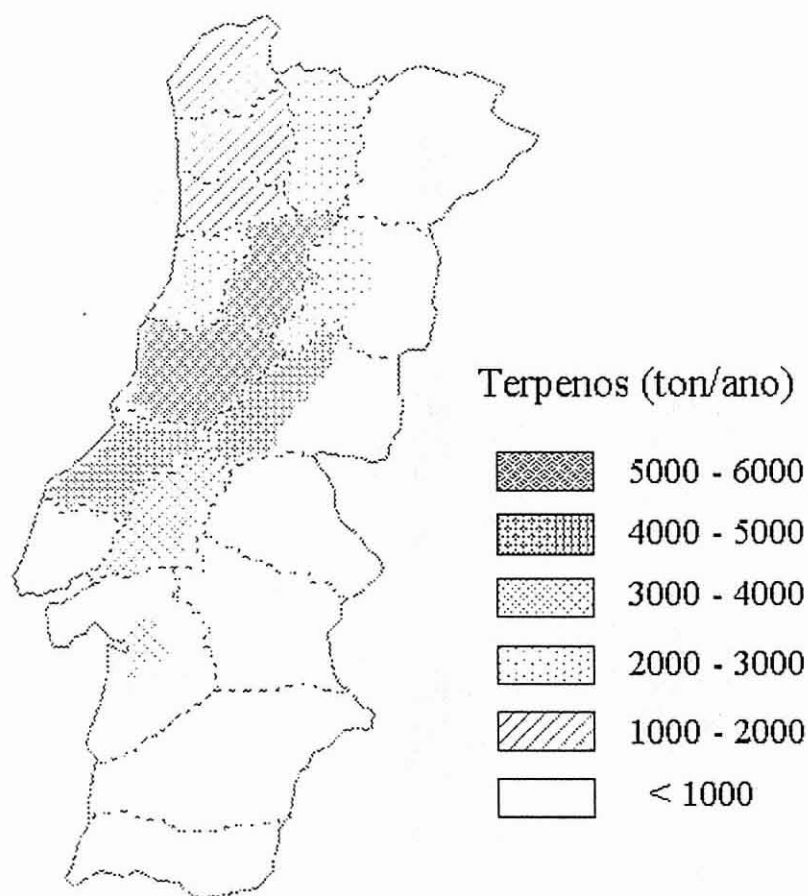


Figura VII.3 - Emissão média anual de terpenos para a atmosfera pela floresta de *Pinus pinaster* e restantes resinosas em Portugal.

Com base no algoritmo de emissão, número médio de árvores resinadas, massa de resina produzida e variação da temperatura ambiente, estimou-se em cerca de 11.8 kton/ano de COV terpénicos emitidos em Portugal, provenientes das práticas da

resinagem, representando aproximadamente 30% do total das emissões terpénicas pelo *Pinus pinaster*. Carvalho, (1978), estimou 8 a 10% de perdas, por evaporação de aguarrás, durante o período de exsudação e exposição da resina com a atmosfera. A partir desta estimativa, pode-se também calcular a quantidade de COV emitidos, efectuando-se um balanço mássico entre a composição média da resina e a sua produção média anual. A aguarrás do pinheiro bravo é constituída essencialmente por α -pineno e β -pineno (>94%), mirceno, limoneno, canfeno e uma fracção muito pequena (<4%) de outros dienos e terpenos oxigenados (Carvalho, 1978; Pestana, 1991). Para uma produção média anual de 100000ton de resina (média anual da década de 80, DGF-1991b), cerca de 8000 a 10000ton de COV poderão ser emitidos anualmente, determinados pelo balanço mássico, valores que estão razoavelmente de acordo com os cálculos obtidos a partir dos nossos resultados experimentais.

Calculou-se uma incerteza associada aos resultados apresentados em cerca de 65%, estimada a partir de uma análise de propagação de erro nos vários passos de inventariação. Considerou-se que o erro total é igual à raiz quadrada do somatório dos quadrados dos erros parciais de cada parcela (técnicas de medição e taxas de emissão, 30-40%; inventários florestais e uso do solo, 20-30%; factores de biomassa, 40-60%; dados climáticos, 5-10%). As principais fontes de erro foram a variabilidade geográfica das taxas de emissão, essencialmente dependentes da temperatura e os factores de densidade de biomassa.

Todos os factores e algoritmos de emissão publicados apresentam uma forte dependência com a temperatura. Este estudo não constituiu excepção, verificando-se que tanto o algoritmo desenvolvido para as emissões foliares do *Pinus pinaster* como para as emissões provenientes das práticas da resinagem, variam em média 14.8% e 16.1%, respectivamente, por cada variação de 1°C. Tendo em conta as alterações globais no clima, que sugerem um aumento progressivo da temperatura à superfície, como resultado do efeito de estufa, é interessante estudar qual a provável influência da variação deste parâmetro nos fluxos biogénicos de COV em Portugal. As estimativas mais recentes indicam um aquecimento global de cerca de $3 \pm 1.5^\circ\text{C}$ nos próximos 50 anos, se se mantiverem os actuais níveis de emissões antropogénicas que têm contribuído para o aumento das concentrações dos gases associados a este fenómeno (dióxido de carbono, metano, hidrocarbonetos clorofluorados, óxido nítrico), acentuando o efeito de estufa natural (Schneider, 1991; Wuebbles, 1993). Crê-se que este efeito será mais significativo a latitudes elevadas, durante os meses de Inverno. É evidente que o processo é extremamente complexo e muito pouco se sabe sobre o que se passará.

O IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) elaborou alguns cenários do clima no futuro com base em modelos de circulação global da atmosfera e em projecções de futuras concentrações atmosféricas dos gases com efeito de estufa. As alterações climáticas, admitindo um aquecimento global na superfície de 1.8°C no ano 2030 e uma duplicação das concentrações dos gases com efeito de estufa (em relação às concentrações da época pré-industrial), para Portugal seriam (IPCC, melhor estimativa, ano 2030): aumento de 2°C no Inverno (intervalo de variação de 1.5 a 3°C) e 2 a 3°C no Verão (intervalo de variação entre 1.5 e 4.5°C). Os cálculos que se irão apresentar pretendem apenas representar uma análise de sensibilidade à "priori" ao modelo de emissão e não têm qualquer carácter de previsão futura das emissões. Considerou-se um aumento de 3°C durante os meses de Verão e de 2°C no Inverno. Mantiveram-se constantes todas as outras variáveis (distribuição da floresta, factores de biomassa, área resinada). Nestas condições, o fluxo anual de COV em Portugal aumentaria em cerca de 52% para a actividade da resinagem, e 45% para a floresta de *Pinus pinaster* e resinosa, apenas pelo efeito da temperatura. É bastante provável que com as alterações climáticas não só os factores de emissão como os restantes parâmetros serão modificados (coeficientes de biomassa, distribuição vegetativa, relação bioma-clima).

Os efeitos de um eventual aumento dos fluxos de emissão estarão associados à reactividade dos compostos emitidos com radicais atmosféricos, com o ozono, com a fracção de aerossóis e com outros compostos. As limitações do conhecimento actual sobre os mecanismos reaccionais dos terpenos com OH, O₃ e NO₃ na atmosfera, colocam algumas reservas em interpretar a influência daqueles compostos na química da atmosfera, particularmente nas concentrações de ozono. De facto o ozono é o composto decisivo na fotoquímica da troposfera. É fundamental na produção de radicais hidroxilo que controlam os ciclos químicos de vários gases oxidados na atmosfera, pois na sua ausência as concentrações destes gases seriam substancialmente superiores (Atkinson, 1989;1990). Por outro lado, na baixa troposfera o ozono é um poluente atmosférico que em elevadas concentrações tem efeitos graves na saúde, nos materiais e no desenvolvimento vegetal. Devido às suas características de absorção no infravermelho, próximo do 9.6mm, o ozono é um importante gás de efeito de estufa. Têm-se verificado elevadas concentrações de ozono em áreas rurais durante os meses de Verão que se julgam estar associadas à produção fotoquímica a partir de precursores antropogénicos e naturais e ao transporte da estratosfera. Nos precursores incluem-se SO₂, NO_x, CO e hidrocarbonetos, que em atmosferas rurais poderão ser constituídos por HBNM do tipo isopreno e terpenos. Uma vez que a formação de ozono e as concentrações dos precursores não é linear, tendo estes uma elevada variabilidade temporal e espacial (Fehsenfeld *et al.*, 1988), os processos de transporte e fotoquímica

deverão ser relacionados realisticamente com as variáveis climáticas, usadas como dados de entrada, em modelos tridimensionais, regionais ou globais, de diagnóstico e gestão da qualidade do ar (McKeen *et al.*, 1991).

Pretendeu-se neste capítulo dar um pequeno contributo para a clarificação de alguns passos no processo de elaboração de um inventário nacional de emissões de HBNM a partir de medições experimentais. A caracterização do estado do conhecimento, particularmente para Portugal, permitiu identificar as principais limitações e ausência de informação, fornecendo elementos de base para a investigação portuguesa neste domínio.

Existem três grandes áreas de actuação que conduzirão a um aumento qualitativo e quantitativo da compreensão dos fluxos biogénicos de hidrocarbonetos em Portugal:

- Medições de fluxos de emissão e concentrações atmosféricas de COV para outras espécies vegetais em diferentes regiões.
- Medição da cobertura vegetal e factores de densidade de biomassa.
- Sistematização dos dados climáticos (informação espacial horária).

A elaboração de uma base generalizada de dados (informação climática, inventários florestais e de uso do solo) agregada numa malha de cálculo comum (base geográfica) disponível, constituirá um elemento extremamente útil e adequado para a aplicação dos algoritmos de emissão obtidos experimentalmente.

Relativamente aos fluxos de emissão biogénica salientam-se os seguintes domínios de investigação:

- Desenvolvimento de novos factores e algoritmos de emissão obtidos em diferentes condições e em diferentes regiões para vários grupos vegetativos (árvores, culturas agrícolas, vegetação rasteira).
- Desenvolvimento de novas formulações dos algoritmos (dependentes de outras variáveis que não só a temperatura e radiação).

- Estudo dos efeitos das variações sazonais e regionais nas emissões e relação com outros parâmetros (classe de vegetação, idade da folha, espécie, etc.).
- Identificação de outros hidrocarbonetos (terpénicos ou não) emitidos pela vegetação e respectivos mecanismos de emissão.
- Desenvolvimento e aplicação de modelos que incluam o efeito de copa das florestas.

Os grupos vegetativos superiores que prioritariamente deverão ser estudados em Portugal, tanto pela sua distribuição nacional como pela sua importância em termos do tipo e quantidade de compostos emitidos, são o sobreiro e a azinheira, folhosas emissoras de terpenos, e o eucalipto, folhosa forte emissora de isopreno. As culturas agrícolas e a vegetação rasteira são as classes de vegetação que têm sido menos estudadas neste domínio, havendo ainda pouca informação publicada sobre o comportamento das emissões de COV, assim como dos factores de biomassa associados. Finalmente, uma potencial fonte natural de COV são as emissões provenientes dos solos das florestas, que poderão representar um aumento em cerca de 10 a 15% das emissões totais e que raramente são considerados nos inventários de emissões naturais de COV (Ziegler *et al.*, 1991; Janson, 1992; Duyzer *et al.*, 1993).

VIII - CONCLUSÃO

O trabalho apresentado insere-se num projecto global de aumento da compreensão sobre a importância dos COV nas trocas entre a biosfera e a atmosfera e na fisiquímica da atmosfera. O conhecimento científico referia-se até ao início deste projecto a emissões naturais de COV por espécies não existentes ou com pouco significado em Portugal. Pelas suas características (país situado no Sul da Europa com condições particulares de temperatura e radiação solar incentivadoras de emissões naturais de COV e com uma cobertura florestal relativamente densa, sobretudo a Norte do rio Tejo), Portugal surgia nos inventários regionais de emissões naturais de COV como fonte importante deste tipo de compostos, mas nunca confirmada experimentalmente. Pela sua importância na floresta portuguesa e pela ausência de estudos publicados para esta espécie até à data de início deste projecto, o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) surgiu como grupo vegetativo prioritário a ser estudado. A complexidade dos mecanismos de emissão de COV nas coníferas é de tal modo elevada que se optou pela caracterização dos principais factores de emissão do grupo dos terpenos para o pinheiro bravo em Portugal. Os principais contributos científicos resultantes deste trabalho são:

- Uma revisão bibliográfica dos estudos de compostos terpénicos em coníferas e na atmosfera de modo a compreender o comportamento destes compostos no pinheiro bravo.
- Desenvolvimento e adaptação de procedimentos analíticos e experimentais para a recolha, medição e análise de compostos terpénicos e elementos vestigiais na atmosfera.
- Aplicação e verificação da eficácia de algumas técnicas de medição de emissões de COV, nomeadamente o método dinâmico do saco e a técnica de medição por um elemento traçador ou "tracer" atmosférico.
- Identificação dos principais processos reguladores dos fluxos de emissão e sua importância, a partir de medições experimentais.

- Estimaram-se pela primeira vez os fluxos biogénicos da floresta de *Pinus pinaster* e restantes resinosas em Portugal, baseados em medições efectuadas em povoamentos portugueses.
- Indicação de uma metodologia para a elaboração de um inventário nacional de emissões naturais de COV com base em medições experimentais.

Verificou-se que o estado actual do conhecimento sobre emissões naturais de COV encontra-se bastante fragmentado conseguindo apenas explicar uma pequena parte das questões. Nada foi investigado em tal extensão que permita esclarecer todos os problemas. No entanto, o trabalho desenvolvido conduziu ao estabelecimento de prioridades, indicou falhas no conhecimento e sugeriu um procedimento para a caracterização das emissões naturais. Para Veldt (1991), o modelo ideal de fluxos biogénicos de COV teria em conta os seguintes elementos:

- Inventário detalhado das espécies distribuídas por unidade de área,
- Factor de biomassa para cada espécie por unidade de área,
- Para cada factor de emissão, a sua dependência com influências externas (temperatura, radiação solar, humidade relativa, estação do ano),
- Para cada factor de emissão, a composição dos COV emitidos. Composição que pode ser dependente por exemplos da temperatura e tempo.

Naturalmente que este conhecimento nunca será atingido, independentemente da necessidade de o realizar. Os diversos compromissos estabelecidos, agregação de vários grupos vegetativos, factores de biomassa e factores de emissão dependentes apenas de uma ou duas variáveis, são primeiras aproximações fundamentalmente dependentes do estado da investigação actual. Quando se trabalha com resultados experimentais, a sua análise raramente fornece soluções elegantes ou com boa aparência. Existe um vasto campo, criativo, desconhecido entre o que se pode idealizar e o que se pode realizar. Espera-se que este campo venha a diminuir progressivamente, com o pequeno contributo de cada um.

Pelo projecto desenvolvido e por tudo o que foi descrito, demonstrou-se que se tratou de um estudo que possibilitou um ganho em compreensão sobre os processos analíticos, bioquímicos, físicos e das suas interrelações, no complexo mecanismo de

troca e interação dos hidrocarbonetos voláteis entre a biosfera e a troposfera, constituindo informação disponível para futuros trabalhos.

IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adby P. R., Dempster M. A. (1982)** "Introduction to optimization methods", Editado por Chapman and Hall Ltd., London.
- Allwine G., Lamb B., Westberg H. (1985)** "Application of atmospheric tracer techniques for determining biogenic hydrocarbon fluxes from an oak forest", Em The forest atmosphere interaction, editado por Hutchison B. A. and Hicks B. B., p.361-382.
- Altshuller A. P. (1983)** "Review. Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States". Atmos. Envir., 17, 2131-2165.
- Anastasi C., Hopkinson L., Simpson V. J. (1991)** "Natural hydrocarbon emissions in the United Kingdom", Atmos. Envir., 25A, 7, 1403-1408.
- Arey J., Atkinson R., Aschman S. (1990)** "Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO_x", J. Geophys. Res., 95, 18539-18546.
- Arnts R. R., Meeks S. A. (1981)** "Biogenic hydrocarbon contribution to the ambient air of selected areas", Atmos. Envir., 15, 9, 1643-1651.
- Arnts R. R., Bruce W. G., Bufalini J. J. (1981)** "Photochemical oxidant potential of the biogenic hydrocarbons", Em Atmospheric biogenic hydrocarbons, vol.2, Ambient concentrations and atmospheric chemistry, editado por Bufalini J. J. e Arnts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.117-137.
- Arnts R. R., Petersen W. B., Seila R. L., Gay B. W. (1982)** "Estimates of α -pinene emissions from a loblolly pine forest using an atmospheric diffusion model". Atmos. Envir., 16, 9, 2127-2137.
- Atkinson R., Aschmann S. M., Winer A. M. and Pitts J. N. Jr (1985)** "Kinetics and atmospheric implications of the gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of monoterpenes and related organics at 294±2 K." Environ. Sci. Technol., 19, 159-163.
- Atkinson R., Aschmann S. M., Pitts J. N. Jr (1988)** "Rate constants for the gas-phase reactions of the NO₃ radical with a series of organic compounds", J. Phys. Chem., 92, 3454-3457.
- Atkinson R. (1989)** "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds", J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 1, 1-246.
- Atkinson R. (1990)** "Review article: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review", Atmos. Envir., 24A, 1-41.

- Atkinson R., Hasegawa D., Aschmann S. (1990)** "Rate constants for the gas-phase reaction of O₃ with a series of monoterpenes and related compounds at 296±2K", *Int. J. Chem. Kinet.*, 22, 871-887.
- Ayers G. P., Gillet R. W. (1988)** "Isoprene emissions from vegetation and hydrocarbons emissions from bushfires in tropical Australia", *J. Atmos. Chem.*, 7, 177-190.
- Barr S. (1986)** "Tracers in transport and diffusion", Em Atmospheric tracer technology and applications, editado por Heinken J. H. (Noyes Publications), p.96-117.
- Bechara J., Becker K. H., Brockmann K. J., Thomas W. (1990)** "H₂O₂ formation by the ozonolysis of biogenic alkenes" CEC/EUROTRAC, Air Pollution Research Report 33, p.33-40.
- Becker K. H., Brockmann K. J., Bechara J (1990)** "Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes", *Nature*, 346, 256-258.
- Bennet C. O., Myers J. E. (1982)** "Momentum, heat, and mass transfer", Editado por Bennet C.O. e Myers J. E. (McGraw-Hill Edt.), p.489-549.
- Bernard-Dagan C., Fillon C., Pauly G., Baradat Ph., Illy C. (1971)** "Les terpènes du Pin maritime: aspects biologiques et génétiques. I- variabilité de la composition terpenique dans un individu, entre individus et entre provenances", *Ann. Sci. Forest.*, 28, 223-258.
- Bernard-Dagan C., Carde J. P., Gleizes M. (1979)** "Etude des composés terpéniques au cours de la croissance des aiguilles du pin maritime: comparaison de données biochimiques et ultrastructurales", *Can. J. Bot.*, 57, 255-263.
- Bernard-Dagan C., Pauly G., Marpeau A., Gleizes M., Carde J., Baradat P. (1982)** "Control and compartmentation of terpenes biosynthesis in leaves of *Pinus pinaster*", *Phys. Vég.*, 20, 4, 775-795.
- Bernard-Dagan C. (1988)** "Biosynthesis of lower terpenoids: genetic and physiological controls in woody plants", Em Genetic manipulation of woody plants, editado por Hanover J. W. e Keathley D. E. (Plenum publishing Corporation), p.329-351.
- Birks J. S., Kanowski P. J. (1988)** "Interpretation of the composition of coniferous resin", *Silvae Genetica*, 37, 1, 29-39.
- Bloemen H. J., Bos H. P., Dooper R. P. (1990)** "Measuring VOCs for the study of atmospheric processes", *Intern. Labor.*, 23-26.
- Bonham C. D. (1989)** "Measurements for terrestrial vegetation", Editado por John Wiley & Sons (Wiley-Interscience publication), p.89-264.

- Bouscaren R. (1989)** "Pourquoi réduire les émissions de composés organiques volatils (COV)?", *Poll. Atmos.*, 269-272.
- Box E. O. (1981)** "Foliar biomass: data base of the International Biological Program and other sources", Em *Atmospheric biogenic hydrocarbons*, vol.1, Emissions, editado por Bufalini J. J. e Arnts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.121-148.
- Brewer D. A., Ogliaruso M. A., Augustsson T. R., Levine J. L. (1984)** "The oxidation of isoprene in the atmosphere: mechanism and model calculations", *Atmos. Envir.*, 18, 2723-2744.
- Bufler U., Wegmann K. (1991)** "Diurnal variation of monoterpene concentration in open-top chambers and in the Welzheim Forest air, FRG", *Atmos. Envir.*, 25A, 251-256.
- Cagnetti P., Desiato F., Gaglione P., Pellegrini A. (1988)** "An atmospheric diffusion study on a local scale at a coastal site", *Atmos. Envir.*, 22, 6, 1051-1059.
- Cannell M. G. (1982)** "World forest biomass and primary production data", Academic Press.
- Cannell M. G. (1984)** "Woody biomass of forest stands", *Forest Ecology and Management*, 8, p.229-312.
- Carvalho J. S. (1971)** "Factos e ideias sobre modernas técnicas de resinagem", SEA, editado por DGSFA, p.8-13.
- Carvalho J. S. (1978)** "Novas orientações na colecta e acondicionamento da gema", INIA, TQPF - Alcobaça, p.1-25.
- Carvalho J. S. (1979)** "Viscosidade e exsudação das gemas de pinho", INIA, TQPF - Alcobaça, p.1-32.
- Carvalho J. S. (1986)** "Potencialidades químico-tecnológicas da *P. radiata* em Portugal", ENTPA, INIA, Alcobaça, em 1º Congresso Florestal Nacional, p.1-11.
- Charon J., Launay J., Carde J. (1987)** "Spatial organization and volume density of leucoplasts in Pine secretory cells", *Protoplasma*, 138, 45-53.
- Cheniclet C. (1987)** "Effects of wounding and fungus inoculation on terpene production systems of maritime pine", *J. Experimental Botany*, 38, 194, 1557-1572.
- Ciccioli P., Brancaleoni E., Possanzini M., Brachetti C., Paolo D. (1984)** "Sampling, identification and quantitative determination of biogenic and anthropogenic hydrocarbons in forestal areas", Em *Third European Symposium of Phys.-Chem. Behav. of Atmos. Poll.*, p.134-145.
- Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Dipalo C., Brachetti A., Liberti A. (1986)** "Gas chromatographic evaluation of the organic components present in the atmosphere at trace

levels with the aid of Carbo-pack-B for preconcentration of the sample", J. Chrom., 351, 433-449.

Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Dipalo C., Liberti A. (1992) "Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C₄-C₁₄ hydrocarbons involved in photochemical smog formation", J. High Resolution Chrom., 15, 75-84.

Clement B., Riba M. L., Leduc R., Haziza M., Torres L. (1990) "Concentration of monoterpenes in a maple forest in Quebec", Atmos. Envir., 24A, 9, 2513-2516.

Corchnoy S., Arey J., Atkinson R. (1992) "Hydrocarbon emissions from twelve urban shade trees of the Los Angeles, California, air basin", Atmos. Envir., 26B, 3, 339-348.

Croteau R. (1987) "Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids", Chemical Rev., 87, 929-954.

Croteau R., Gurkewitz S., Johnson M., Fisk H. (1987) "Biochemistry of oleoresins. Monoterpene and diterpene biosynthesis in lodgepole pine saplings infected with *Ceratocystis clavigera* or treated with carbohydrate elicitors", Plant Phys., 85, 1123-1128.

Das T. N. (1992) "Terpenes in a conifer forest: detection at sub-parts per billion level without sample preconcentration", Atmos. Envir., 26A, 15, 2853-2857.

Davies C. E., Benecke U. (1980) "Fluidized bead coating of conifer needles with glass beads for determination of leaf surface area", Forest Scien., 26, 29-32.

Davis P. A., Reiner A., Sakiyama S. K., Slawson P. R. (1986) "Short-range atmospheric dispersion over a heterogeneous surface-I. Lateral dispersion", Atmos. Envir., 20, 1, 41-50.

De Bortoli M., Pecchio E. (1976) "Measurements of some halogenated compounds in air over Europe", Atmos. Envir., 10, 921-923.

De Bortoli M. (1985) "Experimental determination of atmospheric dispersion in the mesoscale by tracer and tetrons", Em Environmental and quality of life, CEC, EUR 9598 EN, p.1-69.

Denmead O. T., Bradley E. F. (1985) "Flux-gradient relationships in a forest canopy", Em The forest atmosphere interaction, editado por Hutchison B. A. and Hicks B. B., p.421-442.

DGF (1991a) "Perfil florestal. Portugal", Direcção Geral das Florestas, Divisão de Estudos.

DGF (1991b) "Sub-sector dos resinosos", Direcção Geral das Florestas, Divisão de Estudos.

Dietz R. N., Senum G. I. (1986) "Capabilities, needs, and applications of gaseous tracers", Em Atmospheric tracer technology and applications, editado por Heiken J. H. (Noyes Publications), p.118-168.

Drew A. P., Running S. W. (1975) "Comparison of two techniques for measuring surface area of conifer needles", *Forest Sci.*, 21, 3, 231-232.

Duce R. A., Mohnen V. A., Zimmerman P. R., Grosgean D., Cautreels W., Chatfield R., Jaenicke R., Ogren J. A., Pellizzari E. D., Wallace G. T. (1983) "Organic material in the global troposphere", *Rev. Geoph. Space Phys.*, 21, 921-952.

Duckham S. C., Street R., Wolfenden J., Hewitt C. N. (1992) "Field and laboratory measurements of monoterpene and isoprene emissions from stressed and unstressed trees", *Em EUROTRAC Annual Report, Part 4 BIATEX*, p.129-134.

Duyzer J., Peters R., Duivenbode J., Verhagen H., Weststrate J. (1993) "Measurements of the emission of monoterpenes from Douglas fir forest", *TNO Report, IMW-R 93/312*.

Dyer C. D. (1955) "Naval stores production", *Naval Stores Review, Agricultural Extension Service, University of Georgia, Bulletin 593*, p.1-28.

Ebermann R., Stich K. (1982) "Peroxidase and amylase isoenzymes in the sapwood and heartwood of trees", *Phytochemistry*, 21, 9, 24001-24002.

Edmonds R. L., Basabe F. A. (1989) "Ozone concentrations above a Douglas-fir forest canopy in Western Washington U.S.A.", *Atmos. Envir.*, 23, 625-629.

Egunjobi J. K. (1976) "An evaluation of five methods for estimation biomass of an even-aged plantation of *Pinus caribaea L.*", *Ecologia Plantarum*, 2, 109-116.

Enders G. (1994) "Biogenic Emissions in the Mediterranean Area. BEMA project", Report on the preliminary BEMA measuring campaign at Castelporziano, Rome (Italy), June 1993, EUR 15955EN.

Evans R. C., Tingey D. T., Gumpertz M. L., Burns W. F. (1982) "Estimates of isoprene and monoterpene emission rates in plants", *Botanical Gazette*, 143(3), 304-310.

Evans R. C., Tingey D. T., Gumpertz M. L. (1985) "Interspecies variation in terpenoid emissions from Engelmann and Sitka spruce seedlings", *For. Sci.*, 31, 132-142.

Fabião A. (1986) "Contribuição para o estudo da dinâmica da biomassa e da produtividade primária líquida em eucaliptais. Região litoral de Portugal". Ph. Tese, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

Fehsenfeld F. C., Parrish D. D., Fahey D. W. (1988) "The measurements of NO_x in the non-urban troposphere", *Em Tropospheric Ozone*, Editado por Isaksen S. A. (Reidel, Norwell, Mass.), p.185-215.

Fehsenfeld F. C., Liu S. C. (1993) "Tropospheric ozone: distribution and sources", *Em Global Atmospheric Chemical Change*, Editado por Hewitt C. N., Sturges W. T. (Elsevier Applied Science), p.169-231.

- Ferreira L. M., Farello M. F. (1987)** "Hidratação do α -pineno em meio ácido. Mecanismos reaccionais", *Resinosos*, 56, Ano XV, 17-25.
- Gäb S., Turner W. V., Kurth H. (1990)** "Formation of hydrogen peroxide and organic hidroperoxides in the gas-phase ozonolysis of biogenic and anthropogenic olefins", CEC/EUROTRAC, Air Pollution Research Report 33, p.41-44.
- Gleizes M., Pauly G., Bernard-Gagan C., Jacques R. (1980)** "Effects of light on terpene hydrocarbon synthesis in *Pinus pinaster*", *Physiol. Plant.*, 50, 16-20.
- Gleizes M., Marpeau A., Pauly G., Bernard-Dagan C. (1982)** "Role of acyclic compounds in monoterpene biosynthesis in *Pinus pinaster*", *Phytochemistry*, 21, 11, 2641-2644.
- Graedel T. E. (1979)** "Terpenoids in the atmosphere", *Reviews of Geophys. Space Phys.*, 17, 5, 937-947.
- Grosjean D., Williams E. L., Seinfeld J. H. (1992)** "Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: gas-phase carbonyl products", *Envir. Sci. Techn.*, 26, 1526-1533.
- Guenther A. B., Monson R. K., Fall R. (1991)** "Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with Eucalyptus and emission rate algorithm development", *J. Geophys. Res.*, 96, D6, 10799-10808.
- Guenther A. B., Zimmerman P. R., Harley P. C., Monson R. K., Fall R. (1993)** "Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses", *J. Geophys. Res.*, 98, D7, 12609-12617.
- Guenther A. B., Zimmerman P. R., Wildermuth M. (1994)** "Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes", *Atmos. Envir.*, 28, 6, 1197-1210.
- Hager H., Sterba H. (1984)** "Specific leaf area and needle weight of Norway spruce (*Picea abies*) in stands of different densities", *Can. J. For. Res.*, 15, 389-392.
- Harborne J. B. (1988)** "Introduction to ecological biochemistry", Academic Press, London.
- Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T., Akimoto H. (1989)** "Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: yields of gaseous and particulate products", *J. Geophys. Res.*, 94, 13013-13024.
- Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T., Akimoto H., Washida N. (1991)** "Reactions of OH with α -pinene and β -pinene in air: estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes", *J. Geophys. Res.*, 96, 947-958.

Haziza M. (1991) "Contribution a la determination des taux et flux d'émission des composés isoprenoïques par les écosystèmes forestiers", Ph. Tese, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.

Heavner D. L., Ogden M. W., Nelson P. R. (1992) "Multisorbent thermal desorption/gas chromatography/mass selective detection method for the determination of target volatile organic compounds in indoor air", *Evir. Scien. Techn.*, 26, 1737-1746.

Heiken J. H. (1986) "Regional air quality", Em *Atmospheric tracer technology and applications*, editado por Heiken J. H. (Noyes Publications), p.60-86.

Hewitt C. N., Street R. A. (1992) "A qualitative assessment of the emission of non-methane hydrocarbon compounds from the biosphere to the atmosphere in the U.K.: present knowledge and uncertainties", *Atmos. Envir.*, 26A, 17, 3069-3077.

Hoffmann T., Klockow D. (1993) "Field and laboratory studies on terpene emissions from trees under different environmental conditions", Em *General assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds, sulphur compounds and oxidants in Europe*. CEC/BIATEX workshop, p.261-270.

Hooker C. L., Westberg H. H., Sheppard J. C. (1985) "Determination of carbon balances for smog chamber terpene oxidation experiments using ^{14}C tracer technique", *J. Atmos. Chem.*, 2, 307-320.

Hov O., Schjoldager J., Wathne B. M. (1983) "Measurements and modeling of the concentrations of terpenes in coniferous forest air", *J. Geophys. Res.*, 88, 10679-10688.

Hubbard S. A., Russwurm G. M., Walburn S. G. (1981) "A method for reducing and evaluating blanks in tenax air sampling cartridges", *Atmos. Envir.*, 15, 6, 905-908.

Hull L. A. (1981) "Terpene ozonolysis products", Em *Atmospheric biogenic hydrocarbons*, vol.2, Ambient concentrations and atmospheric chemistry, editado por Bufalini J. J. e Arnsts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.161-1186.

Isidorov V., Zenkevich I., Ioffe B. (1985) "Volatile organic compounds in the atmosphere of forests", *Atmos. Envir.*, 19, 1-8.

Isidorov V., Povarov V., Klokova E., Prilepsky E., Churilova Y. (1993) "Estimation of photochemically active VOC emission by forests of the European part of the former USSR", Em *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Proceedings of the Sixth European Symposium, Varese 18-22 October, Volume 1, EUR 15609/1 EN, p.31-40.

Jacob D., Wofsy S. C. (1988) "Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest", *J. Geophys. Res.*, 93(D2), 1477-1486.

JANDEL (1993a) "Table curve 2D, automated surface fitting software - User's Manual", Jandel Scientific.

- JANDEL (1993b)** "Table curve 3D, automated surface fitting software - User's Manual", Jandel Scientific.
- Janson R. (1992)** "Monoterpenes from the boreal coniferous forest. Their role in atmospheric chemistry", Ph. Tese, Department of Meteorology, Stockholm University.
- Johnson J. D. (1984)** "A rapid technique for estimating total surface area of Pine needles", *Forest Scien.*, 30, 4, 913-921.
- Juettner F. (1988a)** "Quatitative analysis of monoterpenes and volatile organic pollution products (VOC) in forest air of the Southern Black Forest", *Chemosp.*, 17, 309-317.
- Juettner F. (1988b)** "Changes of monoterpenes concentrations in needles of pollution-injured *Picea abies* exhibiting möntane yellowing", *Phys. Plant.*, 72, 48-56.
- Juettner F. (1988c)** "A cryotrap technique for the quantification of monoterpenes in humid and ozone-rich forest air", *J. Chrom.*, 442, 157-163.
- Juuti S., Arey J., Atkinson R. (1990)** "Monoterpene emission rate measurements from a Monterey pine", *J. Geophys. Res.*, 95, D6, 7515-7519.
- Kelly N. A. (1981)** "An analysis of ozone generation in irradiated Houston air", *J.A.P.C.A.*, 31, 565.
- Kelly N. A. (1982)** "Characterization of fluorocarbon-film bags as smog chambers", *Envir. Scien. Techn.*, 16, 763.
- Kelly N. A. (1983)** "The contamination of fluorocarbon-film bags by hydrocarbons and nitrogen oxides", *J.A.P.C.A.*, 33, 2, 120-125.
- Kelly N. A. (1985)** "Ozone precursor relationships in the Detroit metropolitan area derived from captive-air irradiations and an empirical photochemical model", *J.A.P.C.A.*, 35, 27-34.
- Khalil M. A., Rasmussen R. A. (1992)** "Forest hydrocarbon emissions: relationships between fluxes and ambient concentrations", *J. Air Waste Manag. Ass.*, 42, 6, 810-813.
- Knoepfel H., Versino B., Peil A., Schauenburg H., Vissers H. (1981)** "Quantitative determination of terpenes emitted by conifers", *Proceedings of the Second European Symposium on Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants (Varese, Italy)*, p.89-98.
- Knoerr K. R., Mowry F. L. (1981)** "Energy balance/Bowen ratio technique for estimating hydrocarbon fluxes", *Em Atmospheric biogenic hydrocarbons, vol.1, Emissions*, editado por Bufalini J. J. e Arnts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.35-52.

- Kotzias D., Hjorth L., Skov H. (1989a)** "A chemical mechanism for dry deposition - the role of biogenic hydrocarbon (terpene) emissions in the dry deposition of O₃, SO₂ and NO_x in forest areas", *Toxicological and Envir. Chem.*, 20-21, 95-99.
- Kotzias D., Duane M., Nocollin B., Schlitt H. (1989b)** "Reaction of monoterpene hydrocarbons with O₃, SO₂ and NO₂. Formation of acidic compounds", *Proceedings of the Second European Symposium on Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants (Varese, Italy)*.
- Krebs J. (1972)** "Ecology: the experimental analysis of distribution and abundance", Editado por Harper & Row, Publ., New York, p.35-56.
- Krost K., Pellizzari E. D., Walburn S. G., Hubbard S. A. (1982)** "Collection and analysis of hazardous organic emissions", *Anal. Chem.*, 54, 810-817.
- Kubeczka K. H., Schultze W. (1987)** "Biology and chemistry of conifer oils", *Flavor and Fragrance J.*, 2, 4, 137-148.
- Kuester J. L., Mize J. H. (1973)** "Optimization techniques with fortran", Editado por McGraw-Hill, p.203-271.
- Lamb B., Lorenzen A., Shair F. H. (1978a)** "Atmospheric dispersion and transport within coastal regions-Part I. Tracer study of power plant emissions from the Oxnard plain", *Atmos. Envir.*, 12, 2089-2100.
- Lamb B., Shair F. H. (1978b)** "Atmospheric dispersion and transport within coastal regions-Part II. Tracer study of the industrial emissions in the California delta region", *Atmos. Envir.*, 12, 2101-2118.
- Lamb B., Vitols V., Skogvold O. (1980)** "Atmospheric tracer techniques and gas transport in the primary aluminum industry", *J.A.P.C.A.*, 30, 5, 558-566.
- Lamb B., Westberg H., Allwine G., Quarles T. (1985)** "Biogenic hydrocarbons emissions from deciduous and coniferous trees in the United States", *J. Geophys. Res.*, 90, 2380-2390.
- Lamb B., Westberg H., Allwine G. (1986)** "Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique", *Atmosph. Envir.*, 20, 1, 1-8.
- Lamb B., Guenther A., Gay D., Westberg H. (1987)** "A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions", *Atmosph. Envir.*, 21, 8, 1695-1705.
- Lamb B., Gay D., Westberg H. (1993)** "A biogenic hydrocarbon emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model", *Atmos. Envir.*, 27A, 11, 1673-1690.
- Leite A. (1990)** "Produtos não lenhosos da floresta mediterrânica: situação actual do sector dos produtos resinosos em Portugal e suas potencialidades", *DGF-Informação n°2*, 5-6.

Leite A. (1991) "Ajudas à resinagem", DGF-Informação n°6, 34-36.

Lemoine B., Gelpe J., Ranger J., Nys C. (1986) "Biomasses et croissance du pin maritime. Étude de la variabilité dans un peuplement de 16 ans", Ann. Sci. For., 43(1), 67-84.

Lerdau M. T. (1991) "Plant function and biogenic terpene emission", Em Trace gas emissions by plants, editado por Sharkey T., Holland E. e Mooney H. (Academic press, Inc.), p.121-134.

Lewinsohn E., Gijzen M., Savage T., Croteau R. (1991a) "Defense mechanisms of conifers. Relationship of monoterpene cyclase activity to anatomical specialization and oleoresin monoterpene content", Plant Phys., 96, 38-43.

Lewinsohn E., Gijzen M., Croteau R. (1991b) "Defense mechanisms of conifers. Differences in constitutive and wound-induced monoterpenes biosynthesis among species", Plant Phys., 96, 44-49.

Lewinsohn E., Gijzen M., Muzika R. M., Barton K., Croteau R. (1993) "Oleoresinosis in Grand Fir (*Abies grandis*) saplings and mature trees", Plant Phys., 101, 1021-1028.

Li Z., Lin J. D. Miller D. R. (1990) "Air flow over and through a forest edge: a steady-state numerical simulation", Bound.-Layer Meteor., 51, 179-197.

Liley P. E., Reid R. C., Buck E. (1984) "Physical and chemical data", Em Perry's chemical engineers' handbook, sixth edition, editado por Perry R., Green D. (McGraw-Hill Intern. Ed.), p.3.1-3.291.

Lloyd A. C., Atkinson R., Lurman F. W., Nitta B. (1983) "Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons-I. Development and testing of a chemical mechanism for the NO_x-air photooxidations of isoprene and alpha-pinene under ambient conditions", Atmos. Envir., 17, 1931-1950.

Lopez A., Lecouteux G., Prieur S., Fontan J. (1983) "Etude de la formation des particules a partir des hydrocarbures degagés par la vegetation", J. Aerosol Sc., 14, 99-111.

Lopez A., Prieur S., Fontan J., Barthomeuf M. O. (1987) "Modelisation de la chimie d'une couche limite atmospherique non polluee. Influence des hydrocarbures naturels emis par la vegetation", Atmos. Envir., 21, 3, 671-685.

Lopez A., Fontan J., Barthomeuf M. O., Minga A. (1988) "Presentation de l'experience ATILA (Action des terpénes et isoprene dans l'atmosphere) effectuée en foret temperé au Sudouest de la France (Forest des Landes)", Atmos. Envir., 22, 1881-1894.

Lovelock J. E., Watson A. J. (1978) "Electron-capture detector. Theory and practice. II", J. Chrom., 11, 123-138.

Lovelock J. E., Ferber G. J. (1982) "Exotic tracers for atmospheric studies", Atmos. Envir., 16, 6, 1467-1471.

Lübkert B., Tilly S. (1989) "The OECD-MAP emission inventory for SO₂, NO_x and VOC in Western Europe", *Atmos. Envir.*, 23, 3-15.

Lurmann F. W., Lloyd A. C., Nitta B. (1983) "Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons- II. Hypothetical biogenic HC emission scenario modeling", *Atmos. Envir.*, 17, 10, 1951-1963.

MacLeod G., Ames J. M. (1986) "Comparative assesment of the artefact background on thermal desorption of Tenax-GC and Tenax-TA", *J. Crom.*, 355, 393-398.

McClenny W. A., Pleil J. D., Oliver K. D., Holden M. W. (1985) "Comparisons of volatile organic compounds monitors equipped with preconcentrators", *J.A.P.C.A.*, 35 (10), 1053-1056.

McKeen S. A., Hsie E. Y., Trainer M., Tallamraju R., Liu S. C. (1991) "A regional model study of the ozone budget in the Eastern United States", *J. Geophys. Res.*, 96, D6, 10,809-10,845.

Miller S. A. (1984) "Liquid-solid systems", Em Perry's chemical engineers' handbook, sixth edition, editado por Perry R., Green D. (McGraw-Hill Intern. Ed.), p.19.1-19.109.

Möller D. (1988) "Production of free radicals by an ozone-alkene reaction - a possible factor in the new-type forest decline?", *Atmos. Envir.*, 22, 11, 2607-2611.

Monson R. K., Fall R. (1989) "Isoprene emissions from Aspen leaves", *Plant Phys.*, 90, 267-274.

Müller J. (1992) "Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases", *J. Geophys. Res.*, 97, 3787-3804.

Munshi H., Rao K. V., Iyer R. M. (1989) "Rate constants of the reactions of ozone with nitriles, acrylates and terpenes in gas-phase", *Atmos. Envir.*, 9, 1971-1976.

Nobel S. P. (1983) "Biophysical plant physiology and ecology", Editado por Brewer P., Freeman W. H., p.387-456.

Nogueira C. D. (1990) "A floresta portuguesa", DGF, Informação n^o2, 18-28.

Novak J., Regan J. (1986) "A comparison of natural and man-made hydrocarbon emission inventories necessary for regional acid deposition and oxidant modeling", Em 79th Air Pollution Control Association Annual Meeting, Minneapolis.

Nunes T. V., Valente A. R., Brito S., Pio C. A. (1994) "Emissões de hidrocarbonetos voláteis pelo *Pinus pinaster* e *Eucalyptus globulus*. Contribuição para a elaboração de um inventário de emissões de hidrocarbonetos voláteis não metano para Portugal", Em 4^a Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, Vol II, p.M209-M219.

- Ohmann L. F., Grigal D. F. (1985)** "Biomass distribution of unmaged upland forests in Minnesota", *Forest Ecology and Management*, 13, 205-222.
- Oke T. R. (1987)** "Boundary layer climates", Editado por Routledge, (Univ. Press), Cambridge, p.110-157.
- Pardé J. (1978)** "Biomasses forestières et utilization totale des arbres", *Revue Forestière Française*, 5, 333-342.
- Pardé J. (1980)** "Les biomasses forestières", Centre Nacional de Recherches Forestières, Seichamps-France.
- Pauly G., Gleizes M., Bernard-Dagan C. (1973)** "Identification des constituants de l'essence des aiguilles de *Pinus pinaster*", *Phytochem.*, 12, 1395-1398.
- Pestana M. (1991)** "Produtos resinosos: aguarrás - aplicações industriais", DGF - Informação nº6, 31-33.
- Petersen W. B., Rumsey E. D. (1987)** "User's guide for PAL 2.0. A gaussian-plume algorithm for point, area, and line sources", EPA/600/8-87/009.
- Petersson G. (1988)** "High ambient concentrations of monoterpenes in a Scandinavian pine forest", *Atmos. Envir.*, 22, 2617-2619.
- Pierce T. E. (1991)** "User's guide to the personal computer version of the biogenic emissions inventory system (PC-BEIS)", EPA / 600 / 8-90 / 084.
- Pierce T., Waldruff P. (1991)** "PC-BEIS: a personal computer version of the biogenic emissions inventory system", *J. Air Waste Manag. Ass.*, 41, 7, 937-941.
- Pio C. A., Valente A. R. (1993)** "Terpene emissions from resin tapping practices", Em General assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds, sulphur compounds and oxidants in Europe. CEC/BIATEX workshop, p.243-249.
- Pio C. A., Brito, S. V., Nunes, T. V. (1993)** " Volatile hydrocarbon emissions from common and native species of vegetation in Portugal", Em General assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds, sulphur compounds and oxidants in Europe. CEC/BIATEX workshop, p.291-298.
- Pio C. A., Nunes T. V., Valente A. R. (1994)** "Measurement of VOC emissions from *Pinus pinaster* species by bag enclosure and tracer techniques", Em IV Symposium CEC/Eurotrac Project.
- Riba M. L., Randrianalimanana E., Mathieu J., Torres L. (1985)** "Preconcentration of atmospheric terpenes on solid sorbents", *Intern. J. Envir. Anal. Chem.*, 19, 133-143.

- Riba M. L., Tathy J. P., Tsikopoulos N., Monsarrat B., Torres L. (1987)** "Diurnal variation in the concentration of α - and β -pinene in the Landes forest (France)", *Atmos. Envir.*, 21, 191-193.
- Riba M. L. (1991)** "Les isoprenoïdes dans la plante et dans l'atmosphère. Etude de leur évolution en milieu forestier (Landes et Bavière). Ph. Tese, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Roberts J. M., Fehsenfeld F. C., Albritton D. L., Sievers R. E. (1983)** "Measurements of monoterpene hydrocarbons at Niwot Ridge Colorado", *J. Geophys. Res.*, 88(c15), 10667-10678.
- Roberts J. M., Hahn C. J., Fehsenfeld F. C., Warmock J. M., Albritton D. L. (1985)** "Monoterpene hydrocarbons in the nighttime troposphere", *Envir. Scien. Tech.*, 19, 364-369.
- Rothweiller H., Wäger P. A., Schlatter C. (1991)** "Comparison of Tenax-TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air", *Atmos. Envir.*, 25B, 2, 231-235.
- Ryan W., Lamb B., Robinson E. (1984)** "An atmospheric tracer investigation of transport and diffusion around a large isolated hill", *Atmos. Envir.*, 18, 10, 2003-2021.
- Sackinger P. A., Reible D. D., Shair F. H. (1982)** "Uncertainties associated with the estimation of mass balances and gaussian parameters from atmospheric tracer studies", *J.A.P.C.A.*, 32, 7, 720-724.
- Satoo T. (1982)** "Forest biomass", Editado por Madgwick H. A. (Nijhoff M. / Junk W. Publ.).
- Schindler T., Kotzias D. (1989)** "Comparison of monoterpene volatilization and leaf-oil composition of conifers", *Naturwissenschaften*, 76, 475-476.
- Schneider S. H. (1991)** "Global warming: causes, effects, and implications", Em *Atmospheric Chemistry. Models and predictions for climate and air quality*, Editado por Sloane C. S., Teshe T. W. (Lewis Publis.), p.25-45.
- Schultze D., Rasmussen R. A. (1978)** "The molecular composition of secondary aerosol particles formed from terpenes", *J.A.P.C.A.*, 28, 3, 236-240.
- Seila R. L., Arnts R. R., Buchanan J. W. (1984)** "Atmospheric volatile hydrocarbon composition at live remote sites in northwestern North California", EPA 600 / D-84-092.
- Silva M. P. (1991)** "Produtos resinosos: colofônia- aplicações industriais", DGF, Informação nº7, 33-35.
- Silva R. M., Tavares M., Páscoa F. (1991)** "Residual biomass of forest stands. *Pinus pinaster* Ait. and *Eucalyptus globulus* Labill", Em 10º Congresso Florestal Mundial, Paris.

Simon V., Clement B., Riba M. L., Torres L. (1992) "Quantification of terpenic emissions. Landes programme", Em EUROTRAC Annual Report, Part 4 BIATEX, p.168-173.

Simpson D. (1994) "Biogenic VOC emissions in Europe. Part I: emissions and uncertainties", EMEP/MSC-W Note 5/94, Norwegian Meteorological Institute.

Slanina J. (1993) "General assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds, sulphur compounds and oxidants in Europe. Introduction", Em General assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds, sulphur compounds and oxidants in Europe. CEC/BIATEX workshop, p.3-5.

Steinbrecher R., Schönwitz R., Ziegler H. (1988) "Emission of monoterpenes from needles of *Picea abies* (L.) Karst. under field conditions", Em Abstracts of the 19th International Symposium on Essential Oils and Other Natural Substrates. Sept. 7-10, Landerberglauss Greinfensee.

Steinbrecher R. (1990) "Gehalt und emission von monoterpenen in oberirdischen organen von *Picea abies* (L.) Karst", Ph. Tese, Institut für Botanik und Mikrobiologie, Lehrstuhl für Botanik der Technischen Universität München, German.

Steinbrecher R., Schürmann W., Schreiner A., Ziegler H. (1993) "Terpenoid emissions from common oak (*Quercus robur* L.) and Norway spruce (*Picea Abies* L. Karst.)", Em General assessment of biogenic emissions and deposition of nitrogen compounds, sulphur compounds and oxidants in Europe. CEC/BIATEX workshop, p.251-259..

Stevens R. K., Dzubay T. G., Shaw R. W. (1981) "Characterization of the haze in the Great Smoky and Abastumani mountains", Em Atmospheric biogenic hydrocarbons, vol.2, Ambient concentrations and atmospheric chemistry, editado por Bufalini J. J. e Arnts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.81-115.

Taylor H. J., Ashmore M. R., Bell J. N. (1989) "Air pollution injury to vegetation", IEHO, Chadwick House, London.

Thomas P., Vogt S. (1990) "Mesoscale atmospheric dispersion experiments using tracer and tetroons", Atmos. Envir., 24A, 5, 1271-1284.

Thompson F. B., Leyton L. (1971) "Method for measuring the leaf surface area of complex shoots", Nature, 229, 572.

Ting I. P. (1982) "Plant physiology", Editado por Addison-Wesley, p.101-130.

Tingey D. T., Manning M., Grothaus L. C., Burns W. F. (1980) "Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from slash pine", Plant Phys., 65, 797-801.

Tingey D. T. (1981) "The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from the live oak and slash pine", Em Atmospheric biogenic hydrocarbons,

vol.1, Emissions, editado por Bufalini J. J. e Arnts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.53-70.

Tingey D. T., Turner D. P. and Weber J. A. (1991) "Factors controlling the emissions of monoterpenes and other volatile organic compounds", Em Trace gas emissions by plants, editado por Sharkey T. D., Holland E. A. and Mooney H. A. (Academic Press), p.93-119.

Torres L. (1994) "Measurement of isoprenoic emissions from representative forest ecosystems- Tolouse Group, C6 INP", Em Measurements of biogenic non methane hydrocarbon emissions from vegetation representative of European ecosystems - Final Report Step CT90 0060.c.

Trainer M., Williams E. J., Parrish D. D., Buhr M. P., Allwine E. J., Westberg H. H., Feshenfeld F. C., Liu S. C. (1988) "Models and observations of the impact of the natural hydrocarbons on rural ozone", Nature, 329, 705-707.

Turunen M., Huttunen S. (1990) "A review of the response of epicuticular wax of conifer needles to air pollution", J. Envir. Qual., 19, 35-45.

Valadas B., Gois V. (1994) "Inventário nacional de emissões atmosféricas CORINAIR 90", Em 4ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, Vol. II, p.M118-M127.

Valente, A. R., Nunes T. V., Pio C. A. (1994) "Emissões de compostos biogénicos não metano pelo pinheiro bravo (*Pinus pinaster*). Utilização da técnica de medição por tracer atmosférico", Em 4ª Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente, Vol. III, p.110-115.

Vanderborcht B., Kretzschmar J. (1984) "A literature survey on tracer experiments for atmospheric dispersion modelling studies", Atmos. Envir., 18, 11, 2395-2403.

Vanderborcht B., (1985) "Interlaboratory comparyson of SF₆ determinations used within the framework of tracer releases", Em Nuclear science and technology, CEC, EUR 9672 EN, p.1-29.

Veldt C. (1988) "Inventorying natural VOC emissions for the CORINAIR project", TNO Report 88-275 / 8722-17303.

Veldt C. (1991) "The use of biogenic VOC measurements in emission inventories", TNO Report 91-323 / 112322-51089.

Venema A., Kampstra N., Sukked J. T. (1983) "Investigation of the possible oxidation by ozone of organic substrates adsorbed on Tenax", J. Chrom., 269, 179-182.

Walling J. F. (1984) "The utility of distributed air volumes sets when sampling ambient air using solid adsorbents", Atmos. Envir., 18, 4, 855-859.

Walling J. F., Burugarner J. E., Driscoll D. J., Morris C. M., Riley A. E., Wright L. H. (1986) "Apparent reaction products desorbed from Tenax used to sample ambient air", *Atmos. Envir.*, 20, 1, 51-57.

Wayne R., Barnes I., Briggs P., Burrows J., Canosa-Mas C., Hjorth J., LeBras G., Perner D., Poulet G., Restelli G., Sidebottom H. (1990) "The nitrate radical: physics, chemistry, and the atmosphere", *Atmos. Envir.*, 25A, 1-203.

Weast C. W., Astle M. J., Beyer W. H. (1986) "Handbook of chemistry and physics - 67th edition", Editado por CRC Press Inc.

Wells C. G. (1981) "Methods of estimatinf foliar biomass", Em *Atmospheric biogenic hydrocarbons*, vol.1, Emissions, editado por Bufalini J. J. e Arnts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.107-119.

Westberg H. A. (1981) "Biogenic hydrocarbons measurements", Em *Atmospheric biogenic hydrocarbons*, vol.2, Ambient concentrations and atmospheric chemistry, editado por Bufalini J. J. e Arnts R. R. (Ann Arbor Science, Ann Arbor MI), p.25-49.

Winer A. M., Fitz D. R., Miller P. R., Atkinson R., Brown D. E., Carter W. P., Dodd M. C., Johnson C. W., Myers M. A., Neisses K., Poe M. P., Stephens E. R. (1983) "Investigation of the role of natural hydrocarbons in photochemical smog formation in California", Final Report AO-056-32, California Air Resources Board, Statewide Air Pollution.

Winer A. M., Arey J., Atkinson R., Aschmann M. S., Long W. D., Morrison C. L., Olszyk D. M. (1992) "Emission rates of organics from vegetation in California's Central Valley", *Atmos. Envir.*, 26A, 14, 2647-2659.

Wuebbles D. J. (1993) "Global climate change due to radiatively active gases", Em *Global Atmospheric Chemical Change*, Editado por Hewitt C. N., Sturges W. T. (Elsevier Appl. Scien.), p.53-92.

Yokouchi Y., Ambe Y., Fuwa K. (1981a) "The relationship of the monoterpene composition in the atmosphere, the foliar emission gas and the leaf oil in *Pinus densiflora*", *Chemosphere*, 10, 209-213.

Yokouchi Y., Fujii T., Ambe Y., Fuwa K. (1981b) "Determination of monoterpene hydrocarbons in the atmosphere", *J. Chrom.*, 209, 293-298.

Yokouchi Y., Okaniwa M., Ambe Y., Fuwa K. (1983) "Seasonal variation of monoterpenes in the atmosphere of a pine forest", *Atmos. Envir.*, 17, 4, 743-750.

Yokouchi Y., Ambe Y. (1984) "Factors affecting the emission of monoterpenes from red pine (*Pinus densiflora*)", *Plant Phys.*, 75, 1009-1012

Yokouchi Y., Ambe Y. (1985) "Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone", *Atmos. Envir.*, 19, 8, 1271-1276.

Yokouchi Y., Ambe Y., Maeda T. (1986) "Automated analysis of C3-C13 hydrocarbons in the atmosphere by capillary gas chromatography with a criogenic preconcentration", *Anal. Scien.*, 2, 571-575.

Yokouchi Y., Ambe Y. (1988) "Diurnal variations of atmospheric isoprene and monoterpene hydrocarbons in an agricultural area in summertime", *J. Geophys. Res.*, 93(D4), 3751-3759.

Ziegler H., Eichstädter G., Schürmann W., Steinbrecher R. (1991) "Volatile monoterpenes in a spruce forest: sources and mechanisms of emission and behaviour in the atmosphere", *Em EUROTRAC Annual Report, Part 4 BIATEX*, p.224-229.

Zimmerman-Fillon C., Bernard-Dagan C. (1977) "Variations qualitatives et quantitatives des carbures terpéniques au cours de la croissance des rameaux et des aiguilles du Pin maritime: étude comparé de huit phénotypes", *Can. J. Bot.*, 55, 1009-1018.

Zimmerman P. R., Chatfield R. B., Fishman J. Coutzen P. J., Hants P. L. (1978) "Estimates on the production of CO and H₂ from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation", *Geoph. Resear. Lett.*, 5, 679-682.

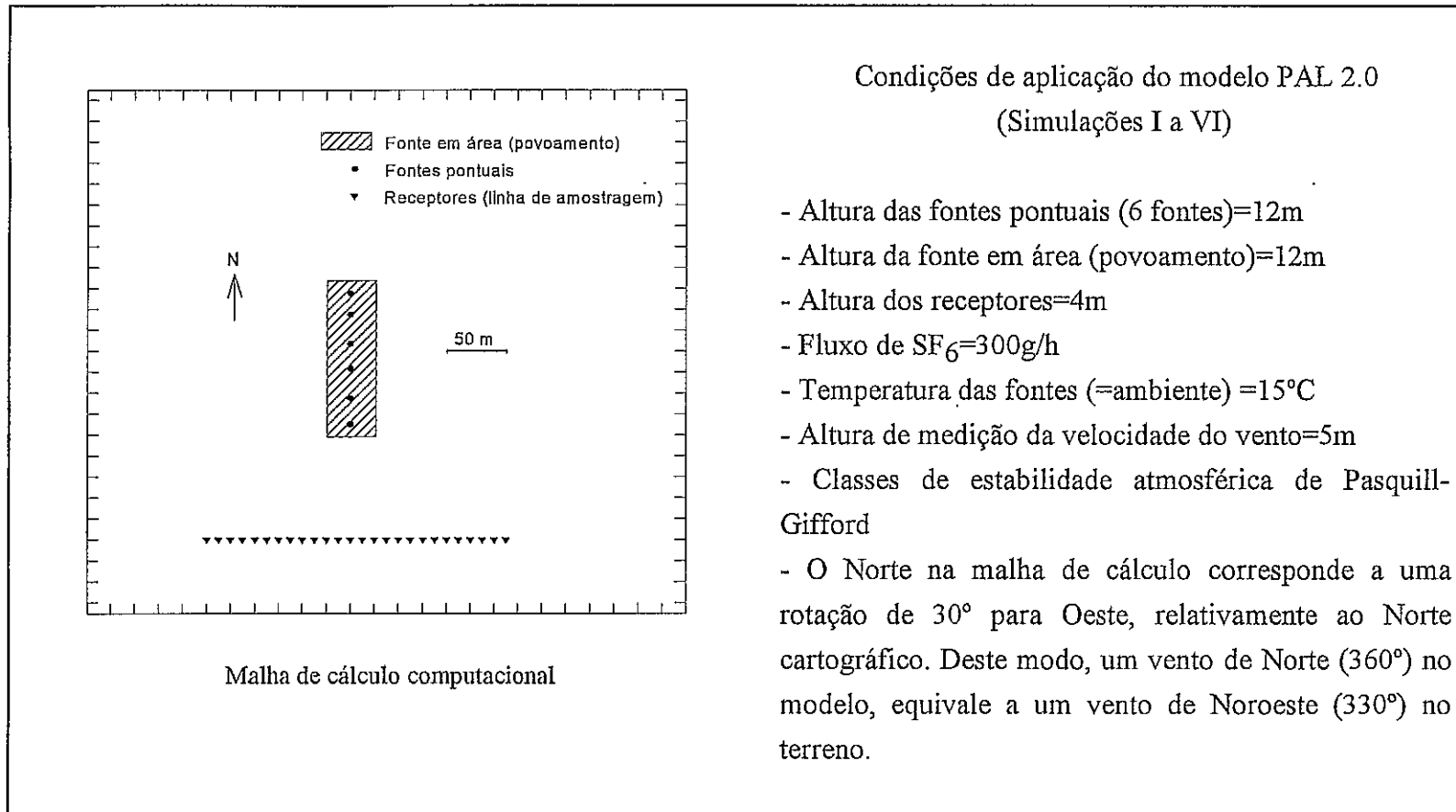
Zimmerman P. R. (1979) "Determination of emissions rates of hydrocarbons from indigeneous species of vegetation in the Tampa/St Petersburg, Florida area", EPA-904/9-77-028.

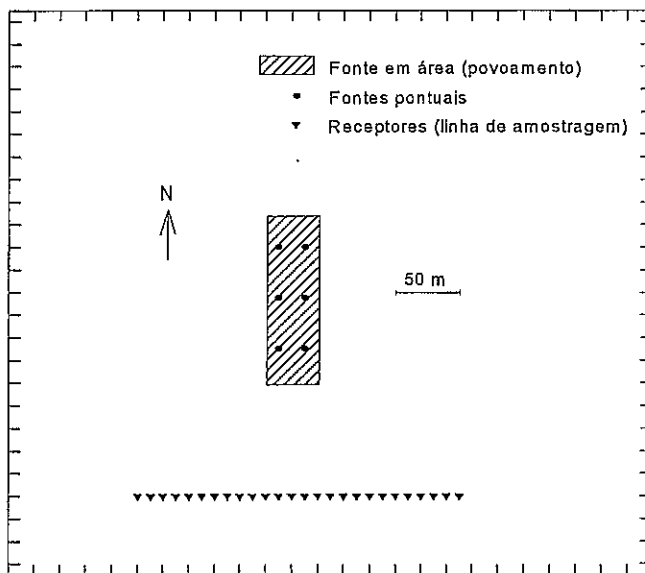
Zimmerman P. R., Greenberg J. P., Westberg C. E. (1988) "Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer", *J. Geophys. Res.*, 93, 1407-1416.

APÊNDICE 1

Resultados da aplicação do modelo PAL 2.0

Aplicação do modelo PAL 2.0 (EPA, 1987), para simulação de emissões por fontes pontuais de modo a representarem uma fonte em área. Caso da utilização da técnica de medição por "tracer" atmosférico no povoamento de Vale de Ílhavo.

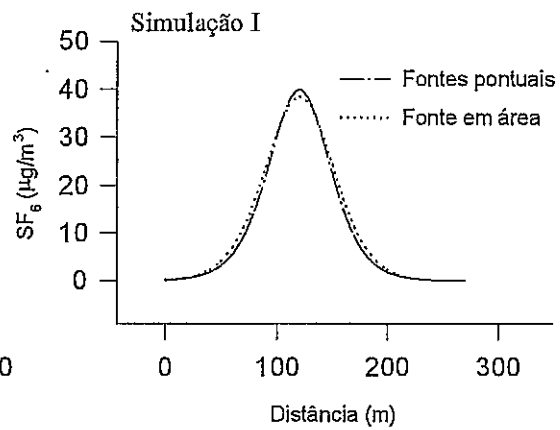
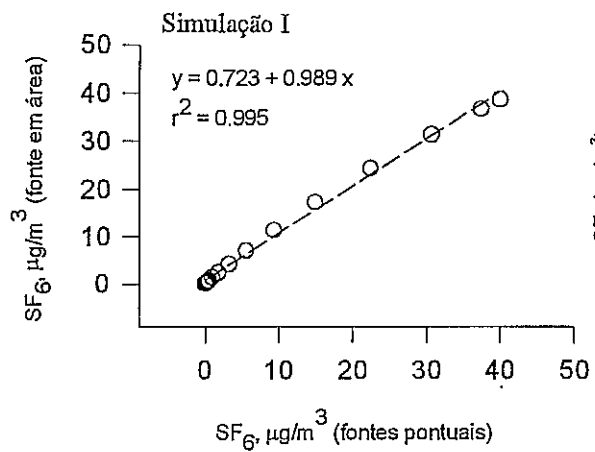




Malha de cálculo computacional

Condições de aplicação do modelo PAL 2.0 (Simulações VII a XII)

- Altura das fontes pontuais (6 fontes)=12m
- Altura da fonte em área (povoamento)=12m
- Altura dos receptores=4m
- Fluxo de SF₆=300g/h
- Temperatura das fontes (=ambiente) =15°C
- Altura de medição da velocidade do vento=5m
- Classes de estabilidade atmosférica de Pasquill-Gifford
- O Norte na malha de cálculo corresponde a uma rotação de 30° para Oeste, relativamente ao Norte cartográfico. Deste modo, um vento de Norte (360°) no modelo, equivale a um vento de Noroeste (330°) no terreno.

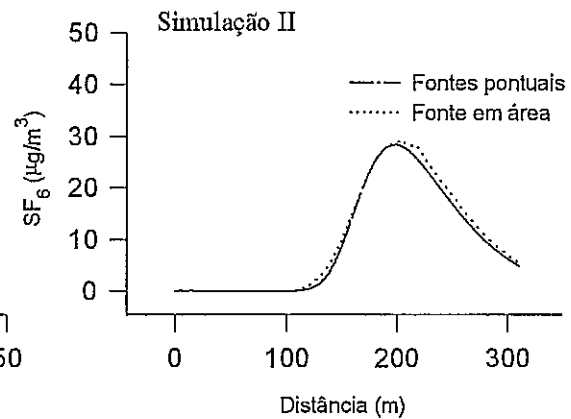
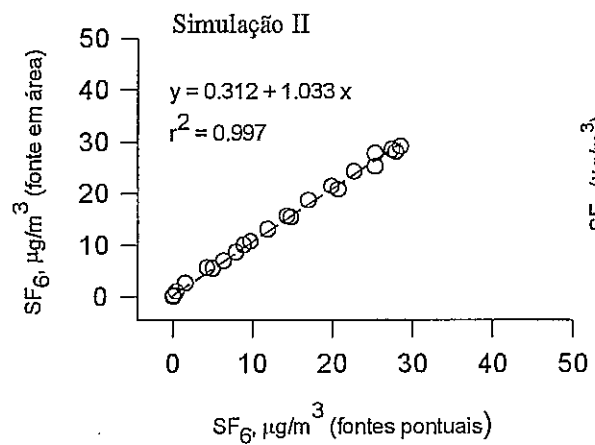


Simulação I

classe de estabilidade

iv = 2.5m/s

dv = 360°

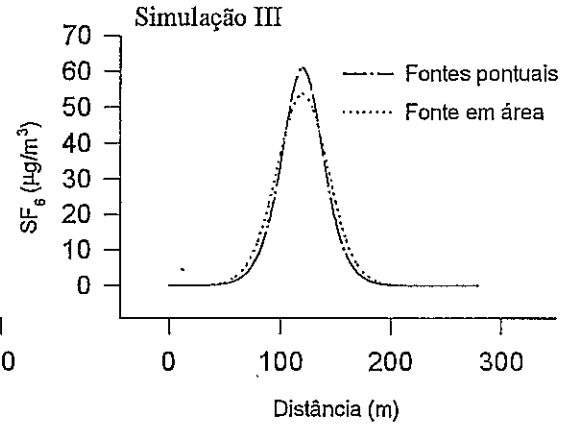
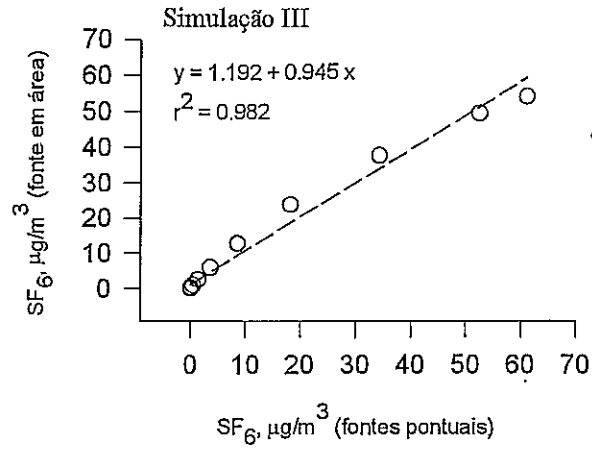


Simulação II

classe de estabilidade

iv = 2.5m/s

dv = 330°

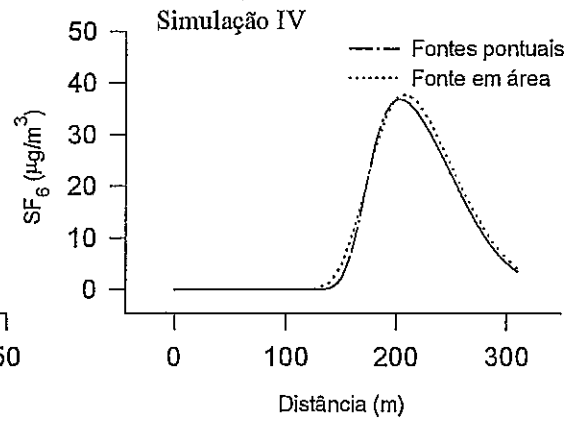
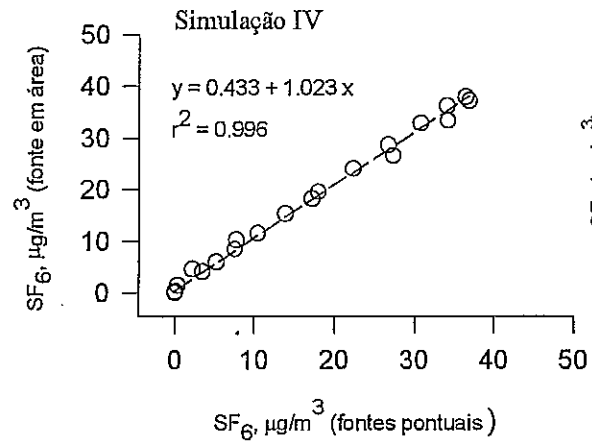


Simulação III

classe de estabilidade

$iv = 4.5m/s$

$dv = 360^\circ$

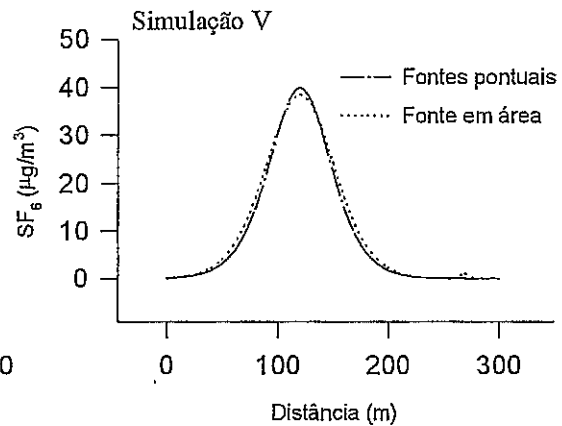
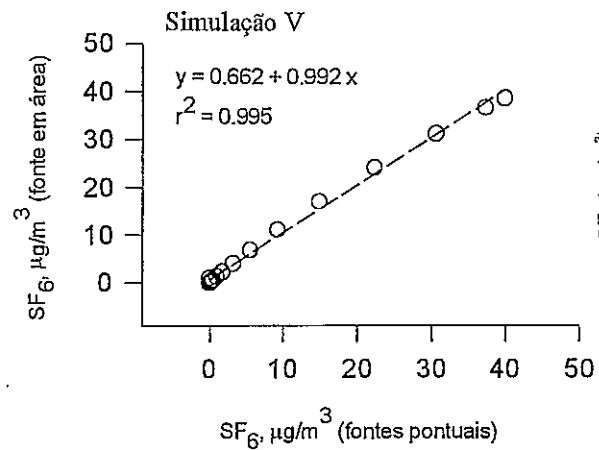


Simulação IV

classe de estabilidade

$iv = 4.5m/s$

$dv = 330^\circ$

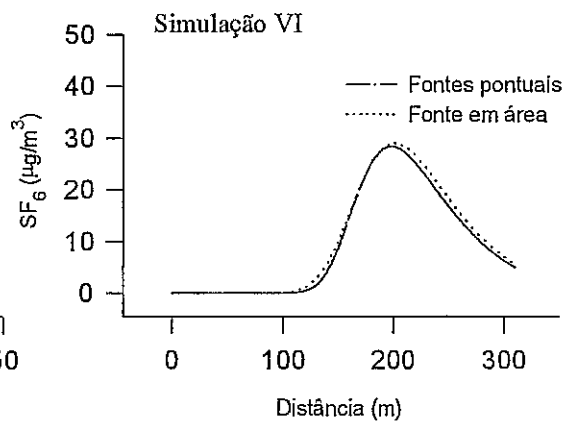
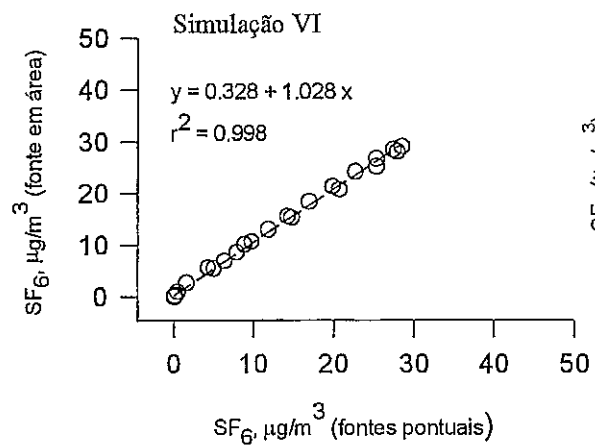


Simulação V

classe de estabilidade

$iv = 4.5m/s$

$dv = 360^\circ$

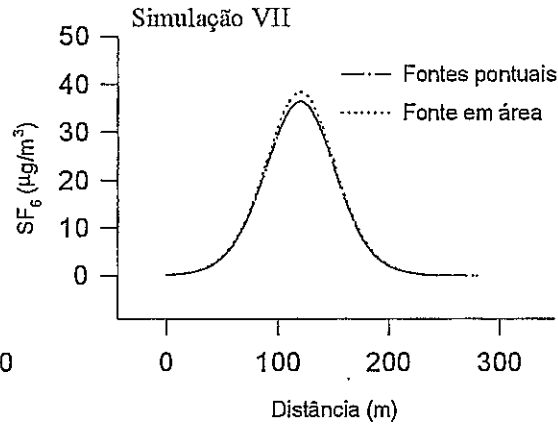
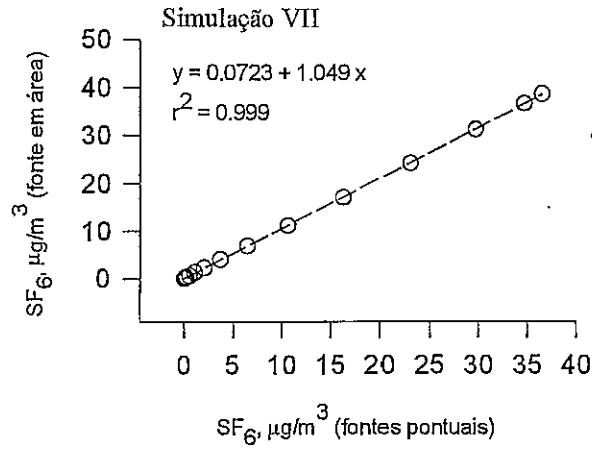


Simulação VI

classe de estabilidade

$iv = 4.5m/s$

$dv = 330^\circ$

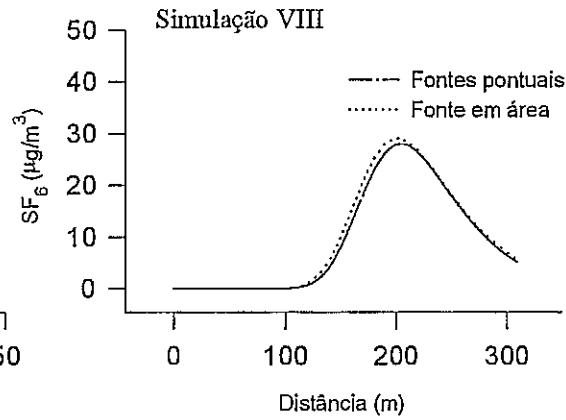
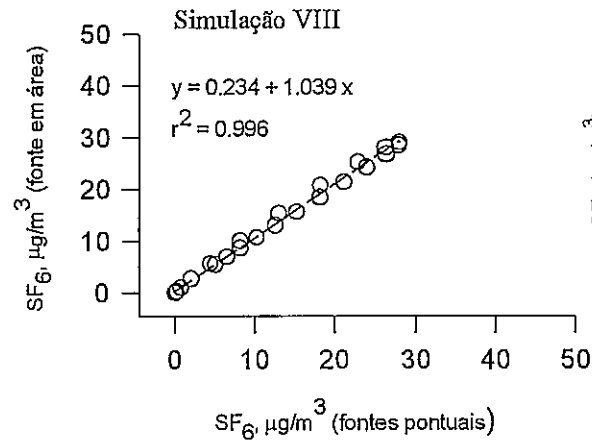


Simulação VII

classe de estabilidade

iv = 2.5m/s

dv = 360°

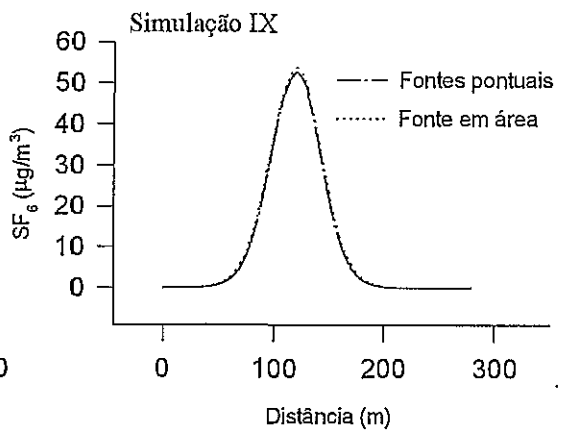
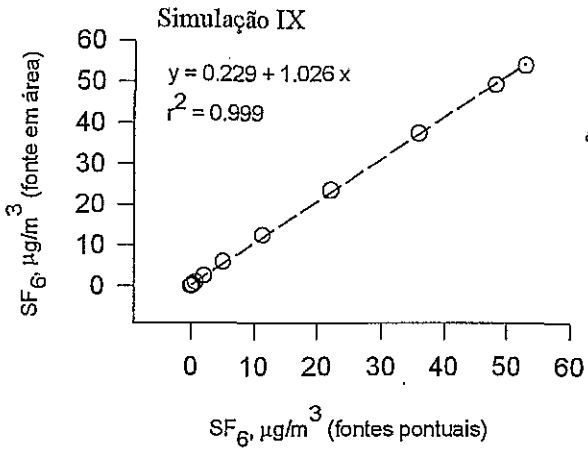


Simulação VIII

classe de estabilidade

iv = 2.5m/s

dv = 330°

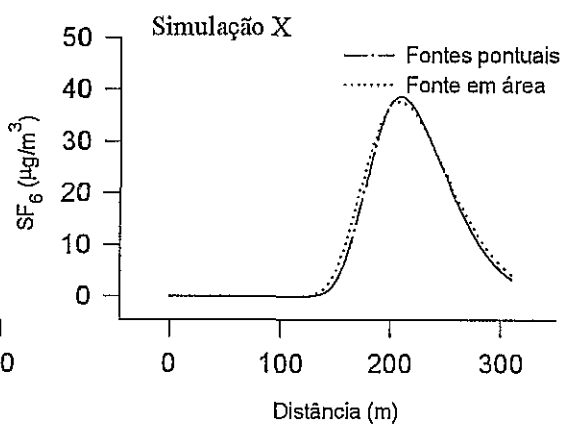
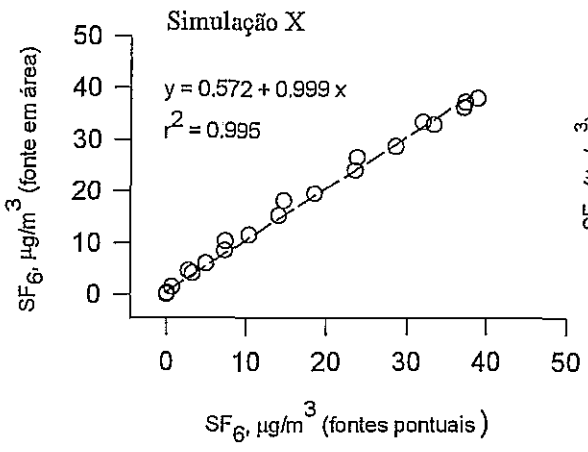


Simulação IX

classe de estabilidade

$iv = 4.5m/s$

$dv = 360^\circ$

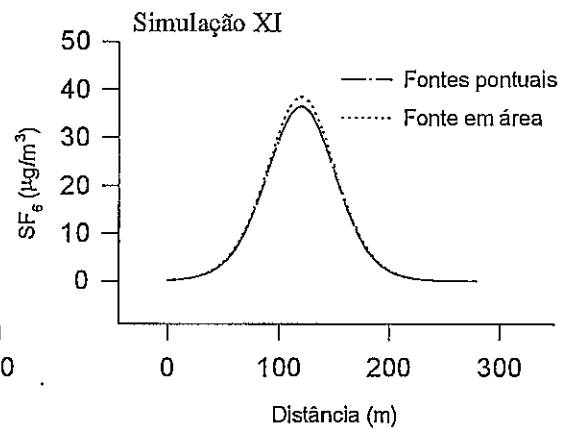
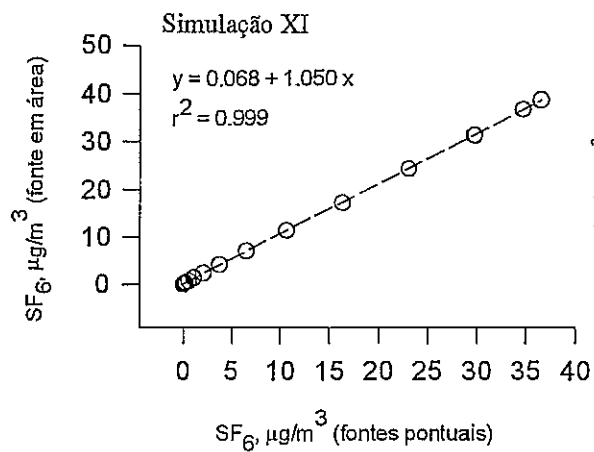


Simulação X

classe de estabilidade

$iv = 4.5m/s$

$dv = 330^\circ$

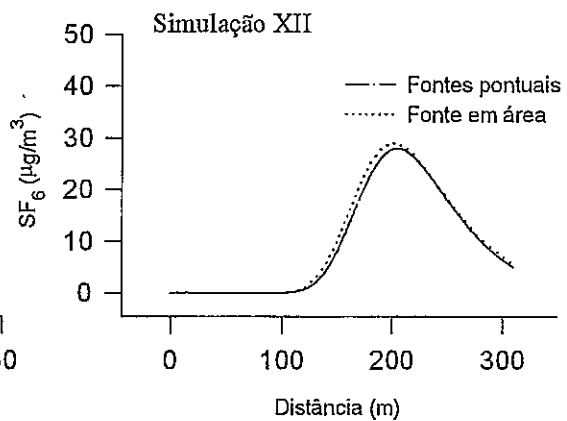
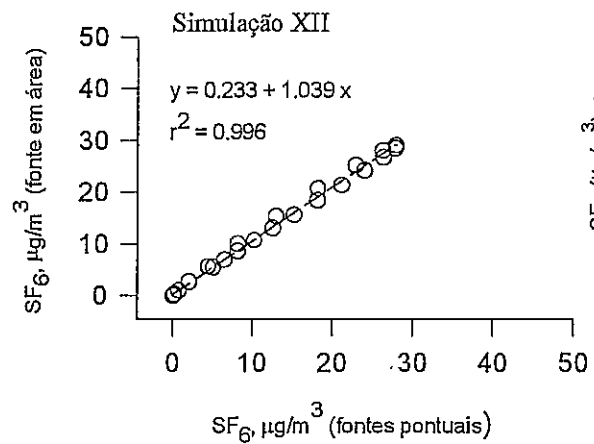


Simulação XI

classe de estabilidade

iv = 4.5m/s

dv = 360°



Simulação XII

classe de estabilidade

iv = 4.5m/s

dv = 330°

APÊNDICE 2

Resultados experimentais dos ensaios "tracer"

Equações de ajuste matemático aos resultados experimentais

Teste 1 Data: 16.06.93

Distância na linha de amostragem (m)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆
Montante	0.151	0.118	n.d.	0.129	0.140	1.1 ppt (v/v)
15			n.d.			25.6
30	0.383	0.235	n.d.	0.296	0.340	30.1
45	0.409	0.264	n.d.	0.862	1.421	48.9
60	0.442	0.325	n.d.	1.383	2.683	35.6
75	0.287	0.100	n.d.	0.673	0.780	30.1
90	0.235	0.091	n.d.	0.591	0.621	24.8
105	0.235	0.082	n.d.	0.596	0.656	15.6
120	0.212	0.081	n.d.	0.601	0.702	8.8

Teste 2 Data: 14.07.93

Distância na linha de amostragem (m)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆
Montante	0.103	n.d.	n.d.	0.060	0.056	0.9 ppt (v/v)
15	0.503	0.175	n.d.	0.187	0.199	51.8
30	0.655	0.218	n.d.	n.d.	n.d.	107.9
45	1.067	0.300	n.d.	0.240	0.267	196.4
60	1.470	0.641	n.d.	0.316	0.530	43.2
75	0.183	n.d.	n.d.	0.167	0.151	21.6
90	0.211	n.d.	n.d.	0.167	0.184	5.6
105	0.234	0.092	n.d.	0.149	0.156	4.7
120	0.164	n.d.	n.d.	0.091	0.109	3.2

Teste 3 Data: 03.08.93

Distância na linha de amostragem (m)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆
Montante	0.115	n.d.	n.d.	0.085	0.176	1.2 ppt (v/v)
15	0.436	0.158	n.d.	0.224	0.261	92.8
30	0.711	0.300	n.d.	0.778	0.800	173.2
45	1.581	0.276	n.d.	3.267	4.238	360.8
60	1.098	0.539	n.d.	2.186	2.451	239.8
75	0.281	n.d.	n.d.	0.219	0.307	35.1
90	0.252	n.d.	n.d.	0.270	0.432	18.7
105	0.239	0.182	n.d.	0.214	0.308	13.2
120	0.250	n.d.	n.d.	0.224	0.301	5.8

Teste 4 Data: 19.08.93

Distância na linha de amostragem (m)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆
Montante	0.344	0.262	n.d.	0.301	0.306	1.1 ppt (v/v)
15	0.580	0.391	n.d.	0.413	0.514	33.2
30	0.578	0.422	n.d.	0.489	0.578	37.2
45	0.619	0.419	n.d.	0.495	0.562	40.9
60	0.657	0.485	n.d.	0.535	0.596	50.6
75	0.765	0.741	n.d.	0.568	0.765	83.7
90	0.712	0.541	n.d.	0.550	0.559	59.4
105	0.571	0.551	n.d.	0.619	0.599	49.3
120	0.575	0.516	n.d.	0.497	0.529	45.1

Teste 5 Data: 25.01.94

Distância na linha de amostragem (m)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆
Montante	0.384	0.106	0.114	n.d.	n.d.	1.1 ppt (v/v)
20	0.518	0.197	0.164	n.d.	n.d.	60.7
40	0.493	0.173	0.146	n.d.	n.d.	49.5
60	0.406	0.121	0.119	n.d.	n.d.	10.0
80	0.396	0.123	0.117	n.d.	n.d.	5.6
100	0.393	0.120	0.114	n.d.	n.d.	3.9
120	0.428	0.147	0.125	n.d.	n.d.	1.2

Teste 6 Data: 25.01.94

Distância na linha de amostragem (m)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆
Montante	0.197	0.187	0.100	n.d.	n.d.	1.0 ppt (v/v)
20	0.312	0.297	0.129	n.d.	n.d.	51.4
40	0.400	0.372	0.205	n.d.	n.d.	90.0
60	0.310	0.278	0.114	n.d.	n.d.	49.8
80	0.251	0.227	0.110	n.d.	n.d.	23.9
100	0.232	0.215	0.107	n.d.	n.d.	15.0
120	0.220	0.205	0.107	n.d.	n.d.	9.7

Teste 7 Data: 25.01.94

Distância na linha de amostragem (m)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆
Montante	0.189	0.138	0.072	n.d.	n.d.	1.0 ppt (v/v)
20	0.249	0.180	0.092	n.d.	n.d.	52.9
40	0.283	0.192	0.103	n.d.	n.d.	73.8
60	0.208	0.145	0.078	n.d.	n.d.	5.7
80	0.207	0.140	0.077	n.d.	n.d.	4.8
100	0.210	0.141	0.074	n.d.	n.d.	4.2
120	0.204	0.142	0.073	n.d.	n.d.	3.7

n.d. - Não Detectado

Parâmetros de ajuste matemático de funções aos resultados experimentais.

Teste	Equação *	α -Pineno	β -Pineno	Δ^3 -Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆	Total de terpenos
1	(A)	a=8.159 b ₁ =-0.0550 b ₂ =1.5 c ₁ =0.00589 c ₂ =2.0 r=0.9477	a=39.854 b ₁ =5.229*10 ⁻⁵ b ₂ =3.0 c ₁ =-5.9101 c ₂ =0.5 r=0.6690.		a=5.589 b ₁ =-7910.53 b ₂ =-1.5 c ₁ =44185.97 c ₂ =-2.0 r=0.9314	a=8.136 b ₁ =-1.209*10 ⁴ b ₂ =-1.5 c ₁ =6.596*10 ⁴ c ₂ =-2.0 r=0.9827	a=0.06764 b ₁ =-0.002911 b ₂ =1.0 c ₁ =2.831*10 ⁻⁴ c ₂ =1.5 r=0.9449	a=8.3735 b ₁ =0.1506 b ₂ =1.0 c ₁ =-2.2174 c ₂ =0.5 r=0.9465
2	(B)	a=1.273 b=43.3 c=13.1 r=0.8980	a=0.779 b=46.8 c=6.5 r=0.9573		a=0.188 b=52.1 c=24.4 r=0.7698	a=0.486 b=48.8 c=8.3 r=0.9450	a=194.6 b=35.0 c=10.0 r=0.9730	a=2.857 b=46.7 c=9.2 r=0.9310
3	(A)	a=7.8131 b ₁ =-0.5293 b ₂ =1.0 c ₁ =0.05544 c ₂ =1.5 r=0.9729	a=21.10 b ₁ =2.448*10 ⁻² b ₂ =1.5 c ₁ =-3.920 c ₂ =0.5 r=0.8869		a=17.4427 b ₁ =0.03107 b ₂ =1.5 c ₁ =-3.9587 c ₂ =0.5 r=0.9867	a=-13.7970 b ₁ =0.001568 b ₂ =2.0 c ₁ =72.6324 c ₂ =-0.5 r=0.9920	a=0.01125 b ₁ =-4.598*10 ⁻⁶ b ₂ =2.5 c ₁ =5.913*10 ⁻⁷ c ₂ =3.0 r=0.9949	a=5.2624 b ₁ =0.009449 b ₂ =1.5 c ₁ =-1.1945 c ₂ =0.5 r=0.9844
4	(C)	a=0.227 b=0.194 c=75.0 d=18.4 r=0.9251	a=0.132 b=0.291 c=75.0 d=18.4 r=0.8291		a=0.153 b=0.130 c=75.0 d=18.4 r=0.8583	a=0.201 b=0.206 c=75.0 d=18.4 r=0.8416	a=33.2 b=50.5 c=75.0 d=18.4 r=0.9190	a=0.654 b=0.879 c=75.0 d=18.4 r=0.9530

(conclusão).

Teste	Equação *	α -Pineno	β -Pineno	Δ 3-Careno	Mirceno	Limoneno	SF ₆	Total de terpenos
5	(C)	a=6.7*10 ⁻¹⁰ b=0.141 c=21.0 d=18.0 r=0.9897	a=3.6*10 ⁻¹¹ b=0.0931 c=21.0 d=18.0 r=0.9748	a=8.9*10 ⁻¹⁰ b=0.048 c=21.0 d=18.0 r=0.9325			a=1.6*10 ⁻⁷ b=63.7 c=21.0 d=18.0 r=0.9900	a=5.5*10 ⁻¹⁰ b=0.281 c=21.0 d=18.0 r=0.9868
6	(B)	a=0.186 b=36.4 c=20.6 r=0.9737	a=0.175 b=34.9 c=18.6 r=0.9824	a=0.108 b=33.7 c=9.8 r=0.9957			a=82.9 b=36.3 c=20.5 r=0.9748	a=0.475 b=35.3 c=16.2 r=0.9820
7	(C)	a=5.8*10 ⁻³ b=0.088 c=28.0 d=16.0 r=0.9522	a=1.0*10 ⁻¹⁰ b=0.058 c=28.0 d=16.0 r=0.9713	a=6.3*10 ⁻¹¹ b=0.032 c=28.0 d=16.0 r=0.9804			a=1.5*10 ⁻⁷ b=76.1 c=28.0 d=16.0 r=0.9646	a=1.2*10 ⁻¹¹ b=0.188 c=28.0 d=16.0 r=0.9713

* Equações:

$$A): Z^{-1} = a + b_1 x^{b_2} + c_1 x^{c_2};$$

$$(B): Z = a \exp\left(\frac{-0.5(x-b)^2}{c^2}\right);$$

$$(C): Z = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{x-c}{d}\right)^2}$$

APÊNDICE 3

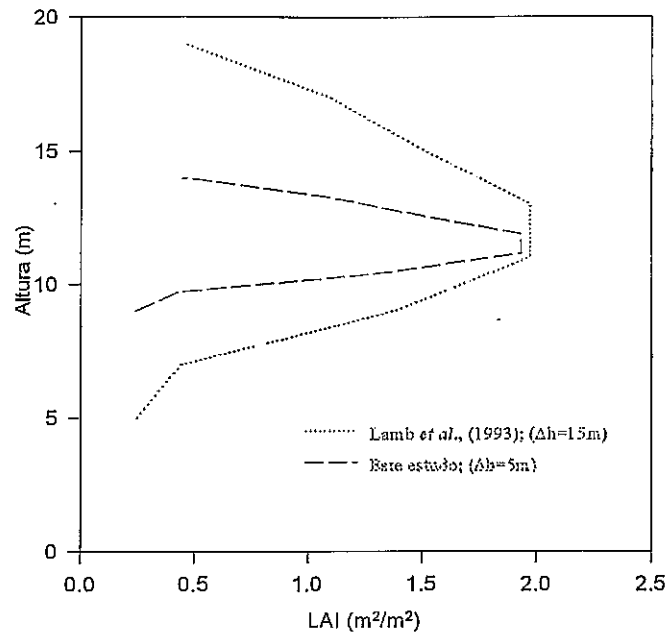
Modelo de copa apresentado por Lamb et al., (1993).

Resultados da aplicação do modelo de copa.

Modelo de copa apresentado por Lamb *et al.*, (1993)

$Q_z = Q_h \exp(-k LAI)$	<p>Q_z - Radiação solar à altura z na copa, (cal/cm²) Q_h - Radiação solar no topo da copa (altura h), (cal/cm²) k - Constante de decaimento (k=0.18 para a radiação solar) LAI - Índice de área foliar (m²/m²)</p>
$T_z = T_h + a(h-z)$	<p>T_z - Temperatura ambiente à altura z na copa, (°C) T_h - Temperatura ambiente no topo da copa (altura h), (°C) a - Gradiente vertical de temperatura (a=-0.06°C/m, de dia; a=+0.06°C/m, de noite) z - Altura z da camada da copa, (m) h - Altura da copa, (m)</p>
$P_z = P_h + b/h(h-z)$	<p>P_z - Pressão parcial da água à altura z na copa, (mb) P_h - Pressão parcial da água no topo da copa (altura h), (mb) b - Constante dimensional (b=7mb, de dia; b=1.5mb, de noite)</p>
$U_z = U_h \ln[(z-d)/Z_0] / \ln[(h-d)/Z_0]$	<p>U_z - Velocidade do vento à altura h na copa, (m/s) U_h - Velocidade do vento no topo da copa, (m/s) d - Altura de deslocamento (d=0.7h), (m) Z_0 - Rugosidade superficial ($Z_0=1$m), (m)</p>

(continuação)



- Perfil do LAI ao longo da copa para florestas de coníferas ($h=20\text{m}$; $\text{LAI}_{\text{cum.}}=9.1$)
- Copa com 8 camadas discretas, com LAI_z expresso em fração de $\text{LAI}_{\text{cumulativo}}$.
- Neste estudo: $h=14.5\text{m}$; $\text{LAI}_{\text{cum.}}=8.9$.

Camada	LAI (m^2/m^2)	
	Lamb <i>et al.</i> , (1993)	Este estudo
8	0.46	0.45
7	1.56	1.53
6	3.07	3.01
5	5.04	4.94
4	7.01	6.87
3	8.39	8.23
2	8.83	8.66
1	9.08	8.90

$$Q_{\text{ABS}} \approx 0.75 (Q_z + Q_R + Q_C)$$

Q_{ABS} - Radiação total absorvida pelas folhas, (cal/cm^2)

Q_z - Radiação solar à altura z na copa, (cal/cm^2)

Q_R - Radiação solar reflectida ($Q_R \approx 0.10Q_z$), (cal/cm^2)

Q_C - Radiação de longo comprimento de onda, resultante do solo e das folhas próximas ($Q_C \approx \epsilon \sigma T_z^4$), (cal/cm^2). $\epsilon=0.95$; $\sigma=8.136 \cdot 10^{-11} \text{cal}/\text{cm}^2 \text{minK}^4$

(conclusão).

$Q_{ABS} = \varepsilon \sigma T_1^4 + k_1 \left(\frac{V}{D} \right)^{0.5} (T_1 - T_a) + L \left[\frac{S_{\sigma(T_1)} - RH(S_{\sigma(T_a)})}{r_1 + k_2 (W^{0.2} D^{0.3} / V^{0.55})} \right]$	<p>Q_{ABS} - Radiação total absorvida pelas folhas, (cal/cm²) ε - Emissividade foliar ($\varepsilon=0.95$) σ - Constante de Stefan-Boltzman ($\sigma=8.136 \cdot 10^{-11}$ cal/cm²minK⁴) T_1 - Temperatura da folha, (K) k_1 - Constante ($k_1=0.0162$) V - Velocidade do vento, (cm/s) D - Comprimento da folha paralelo à direcção do vento ($D=10$cm), (cm) T_a - Temperatura do ar, (K) L - Calor latente de vaporização, (cal/g) $S_{\sigma(T_1)}$ - Densidade de saturação de vapor à temperatura da folha, (g/cm³) RH - Humidade relativa $S_{\sigma(T_a)}$ - Densidade de saturação de vapor à temperatura do ar, (g/cm³) k_2 - Constante ($k_2=0.026$) W - Largura da folha perpendicular à direcção do vento ($W=1$cm, para coníferas), (cm) r_1 - Resistência foliar (0.0167-0.0833 min/cm, para coníferas), (min/cm)</p>
$E_z = \left(LAI_z / LAI_{cum} \right) E(T)$	<p>E_z - Taxa de emissão foliar à altura da z da copa, (µg/g.h) LAI_z/LAI_{cum} - Fração de biomassa correspondente à altura z da camada da copa $E(T)$ - Algoritmo de emissão de COV dependente da temperatura, (µg/g.h) Método do saco (Pio <i>et al.</i>, 1994): $\text{Log } E = -1.36 + 0.053 T(^{\circ}\text{C})$, (µg/g.h)</p>

Teste 1: 16/06/93; 16h00'

Camada	LAI _{cum.}	Q (cal/cm ²)	U (m/s)	T _a (°C)	HR	Q _{ABS} (cal/cm ²)	T ₁ (°C)	E _(Ta) (µg/g.h)	E _(T1) (µg/g.h)
8	0.451	1.5	2.1	25.9	0.48	1.7	34.9	0.052	0.156
7	1.53	1.3	1.7	25.9	0.49	1.5	33.9	0.124	0.331
6	3.01	0.9	1.6	25.9	0.5	1.2	30.9	0.171	0.315
5	4.94	0.7	0.6	25.8	0.51	1	28.9	0.220	0.322
4	6.87	0.5	0.3	25.8	0.52	0.8	26.8	0.220	0.249
3	8.23	0.4	0.3	25.7	0.53	0.8	25.7	0.152	0.152
2	8.65	0.3	0.3	25.7	0.54	0.7	25.7	0.048	0.048
1	8.9	0.3	0.3	25.6	0.55	0.7	25.6	0.027	0.027

Teste 2: 14/07/93; 15h45'

Camada	LAI _{cum.}	Q (cal/cm ²)	U (m/s)	T _a (°C)	HR	Q _{ABS} (cal/cm ²)	T ₁ (°C)	E _(Ta) (µg/g.h)	E _(T1) (µg/g.h)
8	0.451	1.5	3.7	24.9	0.49	1.7	31.9	0.046	0.109
7	1.53	1.3	3.1	24.9	0.51	1.5	30.9	0.111	0.230
6	3.01	0.9	2.2	24.9	0.52	1.2	29.9	0.152	0.279
5	4.94	0.7	1	24.8	0.53	1	27.8	0.195	0.282
4	6.87	0.5	0.3	24.8	0.54	0.8	25.8	0.195	0.221
3	8.23	0.4	0.3	24.7	0.55	0.8	24.7	0.135	0.135
2	8.65	0.3	0.3	24.7	0.56	0.7	24.7	0.043	0.043
1	8.9	0.3	0.3	24.7	0.57	0.7	24.7	0.024	0.024

Teste 3: 03/08/93; 16h15'

Camada	LAI _{cum.}	Q (cal/cm ²)	U (m/s)	T _a (°C)	HR	Q _{ABS} (cal/cm ²)	T _l (°C)	E(T _a) (μg/g.h)	E(T _l) (μg/g.h)
8	0.451	1.4	4.2	21.9	0.62	1.6	28.9	0.032	0.075
7	1.53	1.2	3.4	21.9	0.64	1.4	27.9	0.077	0.159
6	3.01	0.9	2.5	21.9	0.65	1.2	26.9	0.105	0.193
5	4.94	0.6	1.1	21.8	0.66	1	24.9	0.135	0.198
4	6.87	0.4	0.3	21.8	0.67	0.8	23.8	0.135	0.173
3	8.23	0.4	0.3	21.7	0.69	0.7	21.7	0.094	0.094
2	8.65	0.3	0.3	21.7	0.7	0.7	21.7	0.030	0.030
1	8.9	0.3	0.3	21.7	0.71	0.7	21.7	0.017	0.017

Teste 4: 19/08/93; 16h00'

Camada	LAI _{cum.}	Q (cal/cm ²)	U (m/s)	T _a (°C)	HR	Q _{ABS} (cal/cm ²)	T _l (°C)	E(T _a) (μg/g.h)	E(T _l) (μg/g.h)
8	0.451	1.4	2.5	26.9	0.58	1.6	34.9	0.059	0.156
7	1.53	1.2	2.1	26.9	0.59	1.4	33.9	0.141	0.332
6	3.01	0.9	1.7	26.9	0.6	1.2	31.9	0.193	0.356
5	4.94	0.6	0.7	26.8	0.61	1	29.8	0.249	0.360
4	6.87	0.4	0.3	26.8	0.62	0.8	27.8	0.249	0.282
3	8.23	0.4	0.3	26.7	0.63	0.7	26.7	0.173	0.173
2	8.65	0.3	0.3	26.7	0.64	0.7	26.7	0.055	0.055
1	8.9	0.3	0.3	26.7	0.65	0.7	26.7	0.031	0.031

Teste 5: 25/01/94; 14h00'

Camada	LAI _{cum.}	Q (cal/cm ²)	U (m/s)	T _a (°C)	HR	Q _{ABS} (cal/cm ²)	T ₁ (°C)	E _(Ta) (μg/g.h)	E _(T1) (μg/g.h)
8	0.451	0.7	2.3	11.9	0.7	1	15.9	0.009	0.015
7	1.53	0.6	1.9	11.9	0.74	0.9	14.9	0.023	0.033
6	3.01	0.5	1.4	11.9	0.77	0.8	13.9	0.031	0.040
5	4.94	0.3	0.6	11.8	0.8	0.7	12.8	0.040	0.045
4	6.87	0.2	0.3	11.8	0.83	0.6	11.8	0.040	0.040
3	8.23	0.2	0.3	11.7	0.86	0.5	11.7	0.028	0.028
2	8.65	0.2	0.3	11.7	0.9	0.5	11.7	0.009	0.009
1	8.9	0.2	0.3	11.7	0.93	0.5	11.6	0.005	0.005

Teste 6: 25/01/94; 16h15'

Camada	LAI _{cum.}	Q (cal/cm ²)	U (m/s)	T _a (°C)	HR	Q _{ABS} (cal/cm ²)	T ₁ (°C)	E _(Ta) (μg/g.h)	E _(T1) (μg/g.h)
8	0.451	0.7	4.1	12.4	0.74	1	15.4	0.010	0.014
7	1.53	0.6	3.4	12.4	0.77	0.9	15.4	0.024	0.035
6	3.01	0.5	2.4	12.4	0.8	0.8	14.4	0.033	0.042
5	4.94	0.3	1.1	12.3	0.83	0.7	13.3	0.042	0.048
4	6.87	0.2	0.3	12.3	0.86	0.6	12.3	0.042	0.042
3	8.23	0.2	0.3	12.2	0.89	0.5	12.2	0.029	0.029
2	8.65	0.2	0.3	12.2	0.92	0.5	12.2	0.009	0.009
1	8.9	0.2	0.3	12.2	0.95	0.5	12.2	0.005	0.005

Teste 7: 25/01/94; 18h15'

Camada	LAI _{cum.}	Q (cal/cm ²)	U (m/s)	T _a (°C)	HR	Q _{ABS} (cal/cm ²)	T1 (°C)	E _(Ta) (μg/g.h)	E _(T1) (μg/g.h)
8	0.451	0.2	3.1	11.1	0.88	0.5	11.1	0.009	0.009
7	1.53	0.2	2.5	11.1	0.88	0.5	11.1	0.021	0.021
6	3.01	0.1	1.8	11.1	0.88	0.5	11.1	0.028	0.028
5	4.94	0.1	0.8	11.2	0.88	0.5	11.2	0.037	0.037
4	6.87	0.1	0.3	11.2	0.88	0.4	11.2	0.037	0.037
3	8.23	0.05	0.3	11.3	0.88	0.4	11.3	0.026	0.026
2	8.65	0.04	0.3	11.3	0.88	0.4	11.3	0.008	0.008
1	8.9	0.04	0.3	11.4	0.88	0.4	11.4	0.005	0.005