

Origem e Distribuição do Enxofre na Atmosfera Costeira de Portugal Continental

Mário Miguel Azevedo Cerqueira



**Universidade de Aveiro • Departamento de Ambiente e Ordenamento
1999**

Resumo

A presente dissertação teve como objectivo principal contribuir para um melhor conhecimento sobre a circulação do enxofre num ambiente costeiro do sudoeste europeu. Nesse sentido, procedeu-se ao estudo da composição química da atmosfera de um local situado na orla costeira ocidental de Portugal Continental e investigou-se a produção e emissão de enxofre natural num meio de características tipicamente estuarinas: o Canal de Mira (Ria de Aveiro).

Os trabalhos de campo permitiram verificar que os níveis atmosféricos de sulfureto de dimetilo (DMS) e metano sulfonato (MSA^-) exibiam uma variabilidade sazonal bem marcada, em grande parte associada a flutuações da produtividade biológica do meio marinho. Das concentrações de dióxido de enxofre (SO_2) e sulfato 'não-marinho' (exSO_4^{2-}) não se destacou qualquer padrão de variação sazonal, pois tudo indica que o local de amostragem tenha sofrido o efeito regular do transporte de massas de ar contaminadas com poluentes antropogénicos, mascarando os ciclos naturais que caracterizam a atmosfera de fundo. A importância da perturbação antropogénica foi particularmente notada quando se discretizaram as amostras de acordo com a origem dominante das massas de ar que atravessaram o local de colheita. Em termos médios, os teores de SO_2 em massas de ar transportadas sobre terra foram cerca de 5 vezes superiores aos encontrados em massas de ar marinho. Quanto ao exSO_4^{2-} , a discrepância foi ainda maior, com as concentrações médias entre os dois regimes a variarem cerca de 7 vezes. Mas, não obstante as diferenças, os teores de SO_2 e exSO_4^{2-} associados a ventos marinhos foram consideravelmente superiores aos que caracterizam o ar de fundo sobre o Atlântico Central. Duas razões pareceram justificar este acréscimo nas concentrações de ambas as espécies: a maior produtividade biológica das águas costeiras, potenciadora de emissões elevadas de compostos de enxofre reduzido; e a contaminação das massas de ar por circulações atmosféricas locais ou de mesoscala.

A informação sobre a composição química da atmosfera foi cruzada com dados climatológicos de superfície, permitindo estimar a massa de enxofre natural que anualmente é transportada para o território continental português pelos ventos dominantes de oeste. O valor encontrado situa-se entre 6.4 e 7.9 GgS ano⁻¹, o que representa cerca de 5% do quantitativo total emitido por via antrópica. Da análise dos fluxos de enxofre por estação do ano, concluiu-se ainda que, no Verão – época do ano em que as emissões biogénicas são mais expressivas e os fluxos de origem antrópica menos importantes –, a importância relativa da fonte marinha deverá superar os 8%.

As medições realizadas no Canal de Mira permitiram verificar que as águas se encontravam sistematicamente saturadas com DMS e COS (sulfureto de carbonilo), característica que favorecia a transferência contínua de ambas as espécies para a atmosfera.

No Inverno, a decomposição do propionato de dimetilsulfónio (DMSP) de origem marinha era a principal responsável pelos teores de DMS dissolvido nas águas estuarinas, enquanto no Verão eram igualmente expressivas as fontes locais, associadas à decomposição de outros substratos de tipo orgânico.

Concluiu-se também que as taxas de emissão de compostos de enxofre reduzido pelos solos entremarés eram consideravelmente superiores às das águas naturais. No caso concreto do DMS os valores médios dos fluxos com origem nos solos situaram-se 2 a 8 vezes acima dos resultantes da transferência entre a superfície líquida e a atmosfera. Para o COS este factor multiplicativo era ainda maior, correspondendo a uma variação de 1 a 2 ordens de grandeza. Por outro lado, os fluxos de compostos de enxofre reduzido para a atmosfera apresentaram padrões de variação sazonal muito semelhantes, com mínimos durante o Inverno e máximos no Verão. A temperatura explicou grande parte da variabilidade associada aos fluxos sazonais, tendo-se verificado existirem dependências de tipo exponencial entre as duas variáveis.

Por fim, foi possível concluir que as taxas de emissão de compostos de enxofre reduzido por águas e solos entremarés eram duas a três ordens de magnitude inferiores às taxas de emissão de enxofre antropogénico que caracterizam a região de Aveiro, pelo que se considerou desprezível o contributo destes fluxos naturais para o balanço regional do enxofre atmosférico.

Abstract

The main purpose of the present thesis was to increase our knowledge about the sulphur cycle in a southwest european coastal environment. In order to accomplish this objective two different tasks were performed. First, the chemical composition of the atmosphere was studied in a site at the portuguese western sea border. Second, the production and release of natural sulphur were investigated in a typical estuarine environment: Canal de Mira (Ria de Aveiro).

The field work revealed pronounced seasonal trends for the levels of atmospheric dimethyl sulphide (DMS) and methane sulphonate (MSA), which may be explained, at least in part, by primary productivity fluctuations in the marine environment. No clear seasonal trends were observed for sulphur dioxide (SO_2) and non-sea-salt sulphate (nssSO_4^{2-}) concentrations as would be expected if the area was mainly influenced by biogenic emissions. These results clearly reflect the impact of anthropogenic sulphur in the air masses reaching the sampling site, which tend to overlay the contribution from natural sources. The impact of sulphur pollution was particularly evident when samples were characterized according to the origin of air masses. On average, SO_2 concentrations were approximately 5 times higher in air masses transported over land than in air masses arriving from the Atlantic Ocean. This discrepancy was even more important for nssSO_4^{2-} , as the variance between the two classes of air masses was of the order of 7. In spite of the difference, SO_2 and nssSO_4^{2-} concentrations in maritime air masses were higher than levels commonly observed over Central Atlantic areas. Two main reasons seem to explain this increase: a higher primary productivity of coastal waters, which tends to increase the emission of reduced sulphur compounds; and a contamination induced by mesoscale atmospheric circulations.

Atmospheric chemistry data along with surface climatological information, allowed an estimate to be made of the amount of sulphur which is transported yearly into mainland Portugal by the westerly wind regime. The resultant value ranged between 6.4 and 7.9 GgS year⁻¹, which represents about 5% of the total anthropogenic emission rate of sulphur from Portugal. During summer the relative importance of natural sources can be higher than 8%, not only because marine biogenic emissions are larger but also because anthropogenic fluxes are smaller.

Reduced sulphur measurements have shown that estuarine waters from Canal de Mira were always saturated with DMS and COS (carbonyl sulphide), suggesting a continuous flux of the two species into the atmosphere.

Winter DMS levels in estuarine waters were mainly explained by the cleavage of dimethylsulphoniopropionate (DMSP) with marine origin, while summer concentrations were also explained by a local decomposition of different organic matter substrates.

DMS emission rates from intertidal mud flats were a factor of 2 to 8 times higher than those estimated for estuarine waters. This factor was even higher for COS, corresponding to an increase of 1 to 2 orders of magnitude. In addition, the atmospheric flux of reduced sulphur compounds revealed a strong seasonal variation with a minimum in winter and a maximum in summer apparently related to ambient temperature.

This study has also shown that reduced sulphur emissions from estuarine waters and mud flats were 2 to 3 orders of magnitude lower than anthropogenic emissions in the area of Aveiro, which suggests that the contribution of natural sources for the local sulphur budget is insignificant.

Índice

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Índice

Símbolos e abreviaturas

Preâmbulo

1 O enxofre na atmosfera marinha natural	1
1.1 Introdução	1
1.2 O ciclo biogeoquímico global do enxofre	1
1.3 O ciclo do enxofre na atmosfera marinha natural	4
1.3.1 Produção e emissão de compostos de enxofre reduzido pelos oceanos	6
1.3.1.1 Sulfureto de dimetilo	6
1.3.1.2 Sulfureto de carbonilo	22
1.3.1.3 Outros compostos de enxofre reduzido	24
1.3.2 Produção e emissão de compostos de enxofre reduzido por solos costeiros	25
1.3.3 Química dos compostos de enxofre na atmosfera	28
1.3.3.1 Introdução	28
1.3.3.2 Reacções de oxidação de compostos de enxofre reduzido	28
1.3.3.3 Conversão química do dióxido de enxofre a ácido sulfúrico	36
1.3.3.4 Produção de aerossóis de enxofre	44
1.3.4 Deposição do enxofre atmosférico	45
1.3.5 Distribuição dos compostos de enxofre na atmosfera marinha natural	46
1.3.5.1 Sulfureto de dimetilo	46
1.3.5.2 Sulfureto de carbonilo	51
1.3.5.3 Metano sulfonato	53
1.3.5.4 Dióxido de enxofre e sulfato 'não-marinho'	54
1.4 O ciclo do enxofre e o clima	58
1.4.1 A regulação do clima pelas microalgas	59
1.4.2 A camada de sulfato estratosférico	62
1.5 Perturbações antropogénicas do ciclo atmosférico do enxofre	63
1.5.1 Emissões antropogénicas	63

1.5.2 O transporte do enxofre antropogénico a longas distâncias	65
1.5.3 O enxofre antropogénico na atmosfera do Atlântico Norte	66
2 O enxofre na atmosfera costeira de Portugal Continental	71
2.1 Introdução	71
2.2 Medição de substâncias gasosas e particuladas na atmosfera	72
2.2.1 Colheita e análise de compostos de enxofre reduzido	72
2.2.1.1 Introdução	72
2.2.1.2 Procedimentos de colheita de amostras para análise por cromatografia de fase gasosa	72
2.2.1.3 Estabilidade dos compostos de enxofre reduzido durante a concentração: efeito dos oxidantes	78
2.2.1.4 Colheitas em reservatórios	80
2.2.1.5 Análise por cromatografia de fase gasosa	81
2.2.2 Adaptação e desenvolvimento de uma técnica de colheita e análise de compostos de enxofre reduzido na atmosfera	87
2.2.2.1 Amostragem	87
2.2.2.2 Análise	89
2.2.2.3 Remoção de vapor de água	93
2.2.2.4 Remoção de oxidantes	95
2.2.3 Amostragem de compostos gasosos de enxofre e azoto com recurso a <i>denuders</i>	98
2.2.3.1 Introdução	98
2.2.3.2 Aplicação de <i>denuders</i> à amostragem de compostos gasosos de enxofre e azoto numa atmosfera costeira	100
2.2.4 Amostragem de aerossóis	102
2.2.4.1 Introdução	102
2.2.4.2 Aplicação de metodologias de amostragem de aerossóis a uma atmosfera costeira	104
2.2.5 Procedimentos de análise de aniões	106
2.2.5.1 Aplicação da cromatografia iónica com supressão à análise de soluções de extracção de <i>denuders</i> e filtros	106
2.2.6 Análise de catiões	110
2.3 Local de amostragem e organização das campanhas	111
2.4 Resultados e discussão	114
2.4.1 Condições meteorológicas	114
2.4.2 Compostos de enxofre na atmosfera	120
2.4.2.1 Sulfureto de dimetilo	121
2.4.2.2 Sulfureto de carbonilo	126
2.4.2.3 Dióxido de enxofre	129

2.4.2.4 Sulfato ‘não marinho’	135
2.4.2.5 Metano sulfonato	139
2.4.3 Compostos de azoto na atmosfera: interacções com o ciclo do enxofre	149
2.4.4 Contributo das emissões biogénicas do Atlântico Norte para o balanço atmosférico do enxofre em Portugal Continental	157
3 Produção e emissão de compostos de enxofre reduzido num meio estuarino	163
3.1 Introdução	163
3.2 O meio estuarino: Ria de Aveiro e Canal de Mira	163
3.2.1 Características gerais	163
3.2.2 Circulação hidrológica	165
3.2.3 Ambiente sedimentar	166
3.3 Metodologias aplicadas ao estudo do enxofre reduzido no meio estuarino	167
3.3.1 Medição de compostos de enxofre reduzido e parâmetros hidrográficos associados em águas naturais	168
3.3.1.1 Considerações gerais	168
3.3.1.2 Adaptação e desenvolvimento de uma técnica de medição de compostos de enxofre reduzido em águas naturais	169
3.3.1.3 Salinidade e temperatura	173
3.3.1.4 Clorofila <i>a</i>	174
3.3.2 Emissões de compostos de enxofre reduzido por águas estuarinas	176
3.3.3 Emissões de compostos de enxofre reduzido por solos entremarés	178
3.3.3.1 Considerações gerais	178
3.3.3.2 Quantificação de emissões de compostos de enxofre reduzido pelo ‘método dinâmico da caixa’	180
3.3.3.3 Adaptação e desenvolvimento de uma técnica de quantificação de emissões de compostos de enxofre reduzido por solos entremarés	184
3.3.4 Locais de amostragem e organização das campanhas	193
3.4 Resultados e discussão	194
3.4.1 Características hidrográficas do Canal de Mira	194
3.4.2 Distribuição espacial e temporal do sulfureto de dimetilo e propionato de dimetilsulfónio nas águas estuarinas	198
3.4.3 Distribuição espacial e temporal do sulfureto de carbonilo e dissulfureto de carbono nas águas estuarinas	208
3.4.3.1 Sulfureto de carbonilo	208
3.4.3.2 Dissulfureto de carbono	210

3.4.4 Emissões de compostos de enxofre reduzido pelas águas estuarinas do Canal de Mira	212
3.4.4.1 Sulfureto de dimetilo	212
3.4.4.2 Sulfureto de carbonilo	218
3.4.5 Emissões de compostos de enxofre reduzido pelos solos entremarés do Canal de Mira	221
3.4.5.1 Taxas de emissão	221
3.4.5.2 Variáveis que condicionam as taxas de emissão	227
3.4.6 Emissões totais de DMS pelo Canal de Mira	230
4 Conclusões	235
Bibliografia	241

Símbolos e abreviaturas

A	- área
c	- velocidade da luz
C	- concentração
D	- difusividade
d_p	- diâmetro aerodinâmico equivalente
f	- frequência de rumo do vento
F	- fluxo mássico
h	- constante de Planck
h'	- altura
H	- constante de Henry
H'	- constante adimensional de Henry
K	- constante de equilíbrio químico
K_w	- velocidade de transferência
K_z	- coeficiente de difusão turbulenta
l	- comprimento
M	- espécie catalisadora
Q	- caudal volúmico
S	- salinidade
Sc	- número de Schmidt
T	- temperatura
u	- velocidade horizontal do vento
V	- volume molar
V_c	- volume crítico
w	- velocidade vertical do vento
η	- viscosidade dinâmica
λ	- comprimento de onda
ν	- frequência
\emptyset	- diâmetro
\emptyset_{int}	- diâmetro interno
\emptyset_{ext}	- diâmetro externo
AED	- detector de emissão atómica (do inglês <i>atomic emission detector</i>)
CV	- coeficiente de variação
CZCS	- <i>Coastal Zone Color Scanner</i>
DAOUA	- Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
DMDS	- dissulfureto de dimetilo (do inglês <i>dimethyl disulphide</i>)

DMS	- sulfureto de dimetilo (do inglês <i>dimethyl sulphide</i>)
DMSO	- sulfóxido de dimetilo (do inglês <i>dimethyl sulphoxide</i>)
DMSO ₂	- sulfona de dimetilo
DMSP	- propionato de dimetilsulfônio (do inglês <i>dimethylsulphoniopropionate</i>)
DO	- densidade óptica
ELCD	- detector electrolítico de condutividade (do inglês <i>electrolytic conductivity detector</i>)
EUA	- Estados Unidos da América
FEP	- etileno-propileno fluoretado (do inglês <i>fluorinated ethylene-propylene</i>)
FIA	- análise por injeção em fluxo (do inglês <i>flow injection analysis</i>)
FPD	- detector fotométrico de chama (do inglês <i>flame photometric detector</i>)
HPLC	- cromatografia líquida de alta pressão (do inglês <i>high pressure liquid chromatography</i>)
MSA	- ácido metano sulfônico (do inglês <i>methane sulphonic acid</i>)
NCN	- núcleos de condensação das nuvens
n.d.	- não disponível
p.e.	- ponto de ebulição
PFA	- perfluoroalcóxido (do inglês <i>perfluoroalkoxy</i>)
PTFE	- politetrafluoroetileno (do inglês <i>polytetrafluoroethylene</i>)
PVC	- policloreto de vinilo (do inglês <i>polyvinylchloride</i>)
SCD	- detector de enxofre por luminescência química (do inglês <i>sulphur chemiluminescence detector</i>)
TFE	- tetrafluoroetileno (do inglês <i>tetrafluoroethylene</i>)
UTC	- tempo universal coordenado (do inglês <i>universal time coordinated</i>)
USP	- unidade de salinidade prática
UV	- radiação ultravioleta
ZH	- zero hidrográfico
<i>ap.</i>	- citado por (do latim <i>apud</i>)
<i>e.g.</i>	- por exemplo (do latim <i>exempli gratia</i>)
<i>et al.</i>	- e outros (do latim <i>et alia</i>)

Preâmbulo

No decurso das três últimas décadas assistiu-se a um interesse crescente pela circulação atmosférica do enxofre, em especial depois de se ter reconhecido o seu envolvimento em alguns dos principais problemas do meio ambiente global, como a precipitação ácida e as alterações climáticas.

Na verdade, é hoje um dado bem estabelecido que as emissões antropogénicas de dióxido de enxofre estão a determinar uma gradual delapidação dos ecossistemas em extensas regiões do globo, facto que se relaciona com a oxidação daquela espécie a ácido sulfúrico e o consequente contributo para o aumento da acidez na precipitação.

Por outro lado, estudos recentes demonstram que os aerossóis de sulfato antropogénico contribuem significativamente para o balanço radiativo terrestre, tanto de uma forma directa, por intersecção e reflexão da radiação solar incidente, como indirecta, devido à sua participação na génese das nuvens. O impacto do arrefecimento causado pelo sulfato antropogénico é de tal ordem que se admite compensar largamente o aquecimento global provocado pelo dióxido de carbono e outros gases de estufa (Charlson *et al.*, 1992).

Mas, não obstante o considerável volume de conhecimentos já acumulado, a verdadeira dimensão dos efeitos da poluição atmosférica pelo enxofre está ainda por esclarecer. Uma avaliação mais precisa depende, em larga medida, de um conhecimento detalhado do ciclo natural deste elemento, nomeadamente no que se refere à grandeza das emissões biogénicas e aos processos que controlam a produção e emissão de compostos de enxofre no meio natural.

A informação actualmente disponível aponta para que 30 a 40% do fluxo total de enxofre para a atmosfera possua origem natural, e deste, admite-se ainda que aproximadamente metade esteja associado às emissões marinhas de sulfureto de dimetilo, um composto resultante da actividade metabólica de diferentes espécies de microalgas. Quando na atmosfera, este composto é rapidamente oxidado, conduzindo à formação de sulfato, e, por conseguinte, condicionando também a deposição acídica e o balanço radiativo do planeta. Mas as implicações da circulação do enxofre no meio natural podem não se ficar por aqui. Segundo o proposto por Charlson *et al.* (1987), num controverso artigo publicado na revista científica *Nature*, a produção de sulfureto de dimetilo pelas microalgas pode intervir na regulação do clima através de um mecanismo retroactivo capaz de compensar as modificações da temperatura global da atmosfera.

Do exposto, não surpreende que nos últimos anos os esforços da comunidade científica se tenham vindo a conjugar no sentido da clarificação dos diferentes aspectos da dinâmica do enxofre natural. Ora, é precisamente nesta linha de interesse que se enquadra o principal objectivo da presente dissertação: contribuir para um melhor conhecimento sobre a circulação do enxofre num ambiente costeiro do sudoeste europeu.

Assim, numa primeira fase procurou-se avaliar sazonalmente a constituição química da atmosfera em relação aos principais compostos de enxofre e aprofundar o conhecimento sobre os processos que condicionam a sua distribuição. O trabalho foi parte integrante do projecto BMCAPE (*Background Maritime Contribution to Atmospheric Pollution in Europe*), a decorrer simultaneamente em mais cinco locais da costa ocidental europeia, e através do qual se pretendia estimar o contributo das massas de ar atlântico para os níveis de poluentes atmosféricos nessa região. Com esse enquadramento, uma das tarefas prioritárias incidia sobre a caracterização química do ar marinho de fundo, a qual serviria de base a uma primeira estimativa do contributo relativo das emissões biogénicas para o balanço do enxofre sobre o território continental português.

Numa fase posterior avançou-se no sentido da investigação das fontes de enxofre numa atmosfera costeira. Assim sendo, efectuaram-se medições de substâncias sulfurosas em águas estuarinas e exploraram-se os principais processos que determinam a sua distribuição. A informação reunida seria usada para se estimarem fluxos de enxofre na forma volátil através da interface água / atmosfera. Em simultâneo investigaram-se alguns aspectos da produção de compostos de enxofre reduzido em sedimentos estuarinos e estimaram-se taxas de emissão atmosférica por solos entremarés. Por fim, procedeu-se a uma discussão sobre a importância das fontes estuarinas para o conteúdo em enxofre da atmosfera costeira.

A dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos. Inicialmente (capítulo 1) procede-se a uma revisão de conhecimentos sobre o enxofre na atmosfera marinha natural. No capítulo 2 faz-se uma descrição dos trabalhos destinados à caracterização química de uma atmosfera costeira e à avaliação do contributo das emissões de enxofre marinho para a qualidade do ar em Portugal Continental. Para o capítulo 3 deixou-se a exposição das experiências relativas à dinâmica do enxofre num meio de características estuarinas. Por fim, o capítulo 4 foi reservado para a apresentação das principais conclusões.

1 O enxofre na atmosfera marinha natural

1.1 Introdução

No presente capítulo faz-se uma revisão de conhecimentos acerca da circulação do enxofre na atmosfera marinha natural, por forma a situar o leitor e enquadrar os trabalhos experimentais desenvolvidos no âmbito da presente dissertação.

O capítulo inicia-se com uma caracterização sumária do ciclo biogeoquímico global do enxofre, conferindo-se especial destaque à distribuição do elemento pelos diferentes reservatórios e aos processos envolvidos no seu transporte e transformação.

Seguidamente, focaliza-se a atenção no ambiente marinho, descrevendo-se a dinâmica do enxofre atmosférico e as interações com as superfícies oceânicas e costeiras. Nesta fase a informação foi organizada tendo como fio condutor o próprio ciclo do enxofre, ou seja, dando-se conhecimento sequencial dos processos de produção, emissão, transformação e deposição dos compostos sulfurosos.

Por fim, resumem-se as implicações climáticas do enxofre atmosférico e descrevem-se as principais consequências das emissões antropogénicas deste elemento sobre a atmosfera marinha.

1.2 O ciclo biogeoquímico global do enxofre

O enxofre é um dos elementos com uma participação mais activa na química da Terra. Na forma reduzida é um nutriente essencial à vida, conferindo, por exemplo, integridade estrutural às proteínas. No estado de maior oxidação ocorre como sulfato, o segundo anião mais abundante nas águas dos rios e dos mares, e o principal responsável pela acidez atmosférica, tanto em ambientes naturais como poluídos. Ainda na atmosfera, o sulfato tem sido identificado como constituinte maioritário dos núcleos de condensação das nuvens, pelo que possui importantes interações com o clima e o ciclo hidrológico.

Ora, para que se possa entender a participação do enxofre na química do planeta, e o seu envolvimento nos diferentes problemas ambientais, é necessário conhecer os aspectos fundamentais do seu ciclo global, nomeadamente a forma como se distribui pelos diversos

reservatórios e os processos envolvidos no seu transporte e transformação. Na Figura 1.1 faz-se uma representação esquemática do ciclo global do enxofre de acordo com o proposto por Charlson *et al.* (1994).

Globalmente, é na litosfera que se acumula a maior parte do enxofre. A distribuição é heterogénea e depende do tipo de material rochoso. Por exemplo, em termos mássicos, as rochas sedimentares contêm 0.38% de enxofre, enquanto as magmáticas se quedam apenas por 0.032%. Os minerais de enxofre dominantes são o gesso (CaSO_4) e a dolomite (MgSO_4), e ocorrem maioritariamente associados a depósitos sedimentares resultantes da evaporação da água do mar. Na crosta terrestre surgem também várias dezenas de sulfuretos metálicos, dos quais a pirite (FeS_2) é o mais abundante.

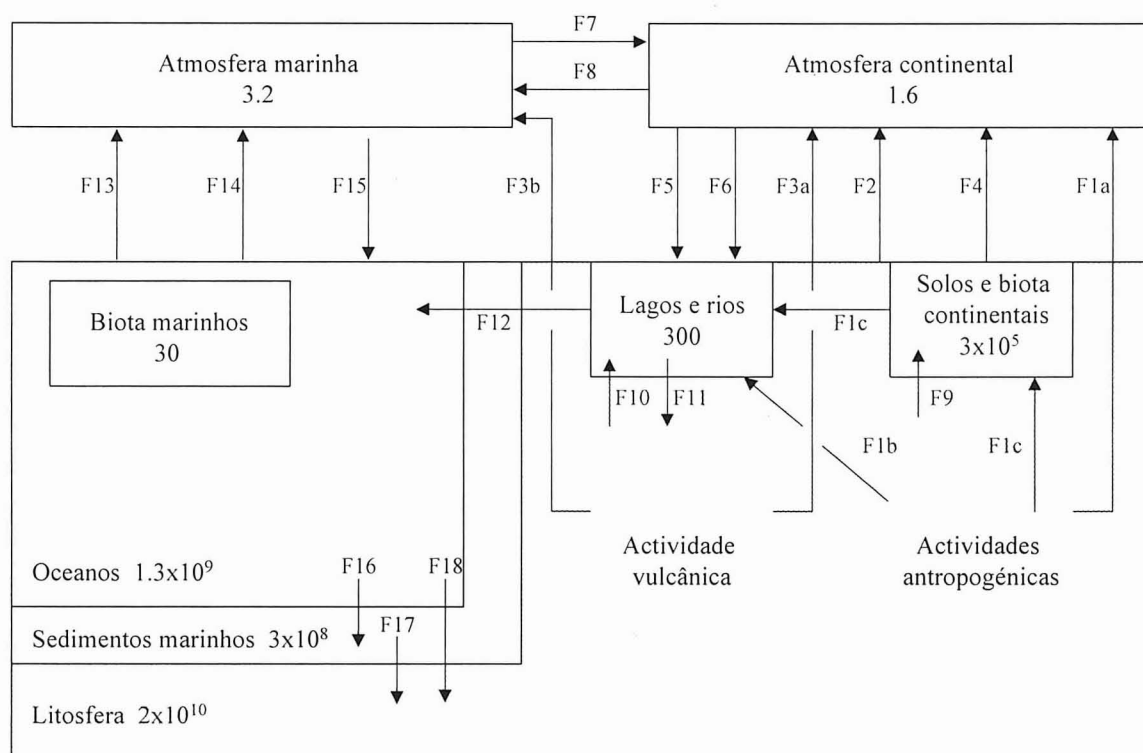


Figura 1.1 Ciclo biogeoquímico global do enxofre. O conteúdo dos reservatórios exprime-se em Tg S. Os fluxos são: F1a – emissões resultantes da queima de combustíveis fósseis e processamento de minérios ($113 \text{ Tg S ano}^{-1}$); F1b – efluentes da indústria química e mineira (29); F1c – Lixiviação de fertilizantes (28); F2 – emissões eólicas (20); F3a – emissões vulcânicas para a atmosfera continental (9); F3b – emissões vulcânicas para a atmosfera marinha (19); F4 – emissões biogénicas (18); F5 – deposição gravítica de partículas grosseiras (12); F6 – deposição de partículas finas (46); F7 – transporte para a atmosfera continental (24); F8 – transporte para a atmosfera marinha (13); F9 – desagregação de material rochoso (26); F10 - desagregação de material rochoso (93); F11 – incorporação nos sedimentos (35); F12 – transporte para os oceanos (104); F13 – emissões eólicas (140); F14 – emissões biogénicas (39); F15 – deposição de gases e partículas para os oceanos (187); F16 – incorporação nos sedimentos marinhos (69); F17 – litificação de sedimentos marinhos (69); F18 – deposição de sulfato por reacções térmicas nas dorsais oceânicas (43). Adaptado de Charlson *et al.* (1994).

A principal via de mobilização do enxofre litosférico resulta da acção da precipitação sobre a superfície terrestre, com a subsequente dissolução dos minerais de enxofre e transporte pelos cursos de água até aos oceanos. A actividade vulcânica contribui para libertar

e lançar na atmosfera quantidades significativas de enxofre geosférico. Em situações de extrema violência eruptiva, estas emissões – maioritariamente na forma de dióxido de enxofre (SO_2) – podem implicar consequências ambientais muito expressivas. A mobilização de compostos sulfurosos pelos seres vivos e a erosão eólica são também reconhecidas como importantes portas de saída para o enxofre acumulado na litosfera.

Ao nível da biosfera concentra-se uma parte significativa do enxofre, dado que este é um elemento fundamental à realização de diversas funções vitais. A circulação do enxofre biogénico é intensa e de extrema complexidade, envolvendo múltiplos processos de natureza bioquímica e diversas conversões entre compostos. Estas transformações incluem a produção de espécies voláteis, cuja evasão da biosfera contribui de modo expressivo para sustentar o conteúdo do reservatório atmosférico.

Os oceanos acumulam uma massa de enxofre enorme, o que se deve ao facto do sulfato ser o segundo anião mais importante nas águas marinhas, com uma concentração que ascende a 28 mmol dm^{-3} . A acção do vento sobre a superfície oceânica é responsável pela formação de aerossóis marinhos contendo uma fracção significativa de sulfato. Estima-se que cerca de 140 TgS ano^{-1} sejam lançadas na atmosfera marinha por esta via. Contudo, a maior parte das partículas regressa rapidamente à superfície, de modo que apenas 10% participam activamente na circulação atmosférica do enxofre. Mas os oceanos são também uma fonte importante de compostos de enxofre voláteis para a atmosfera, em especial sulfureto de dimetilo (DMS), um produto da actividade metabólica de certas espécies de microalgas.

Dos reservatórios que integram o ciclo global do enxofre a atmosfera é a que concentra a menor massa deste elemento. No entanto, é a este nível que os processos de transporte e transformação do enxofre adquirem maior relevo. A atmosfera é alimentada por diferentes fluxos de enxofre, em especial de compostos gasosos de baixo estado de oxidação que, regra geral, sofrem uma rápida transformação a dióxido de enxofre e, posteriormente, a sulfato. Pelas suas dimensões, as partículas de sulfato são facilmente transportáveis a longas distâncias, a menos que a acção dos processos de remoção física se sobreponha e se dê a rápida deposição do enxofre para a superfície terrestre.

Acrescente-se ainda que, dos ciclos biogeoquímicos globais dos principais elementos (C, N, O, P e S), o do enxofre é o que se caracteriza por uma perturbação antropogénica mais intensa. Por exemplo, a utilização abusiva de fertilizantes agrícolas tem-se traduzido num aumento considerável dos teores de sulfato nos cursos de água. Por outro lado, pensa-se que a modificação de práticas agrícolas e a destruição das áreas florestadas tenham contribuído para um importante crescimento das partículas de sulfato mineral presentes na atmosfera. Mas o impacto mais significativo sobre o sistema decorre das emissões de SO_2 para a atmosfera, em especial as resultantes da queima de combustíveis fósseis. Quantitativamente, estima-se que este fluxo de enxofre representa 60 a 70% do fluxo global de emissão (Charlson *et al.*, 1994; Berresheim *et al.*, 1995), o que se tem traduzido em importantes efeitos sobre a acidez atmosférica e, possivelmente, sobre o clima.

1.3 O ciclo do enxofre na atmosfera marinha natural

A atmosfera marinha natural caracteriza-se por uma intensa circulação do enxofre, com destaque para as fortes permutas com as superfícies oceânica e costeira, e a enorme diversidade de transformações químicas entre espécies sulfurosas. Os processos e os compostos que se julga serem os mais relevantes do ciclo do enxofre no meio marinho encontram-se esquematizados na Figura 1.2.

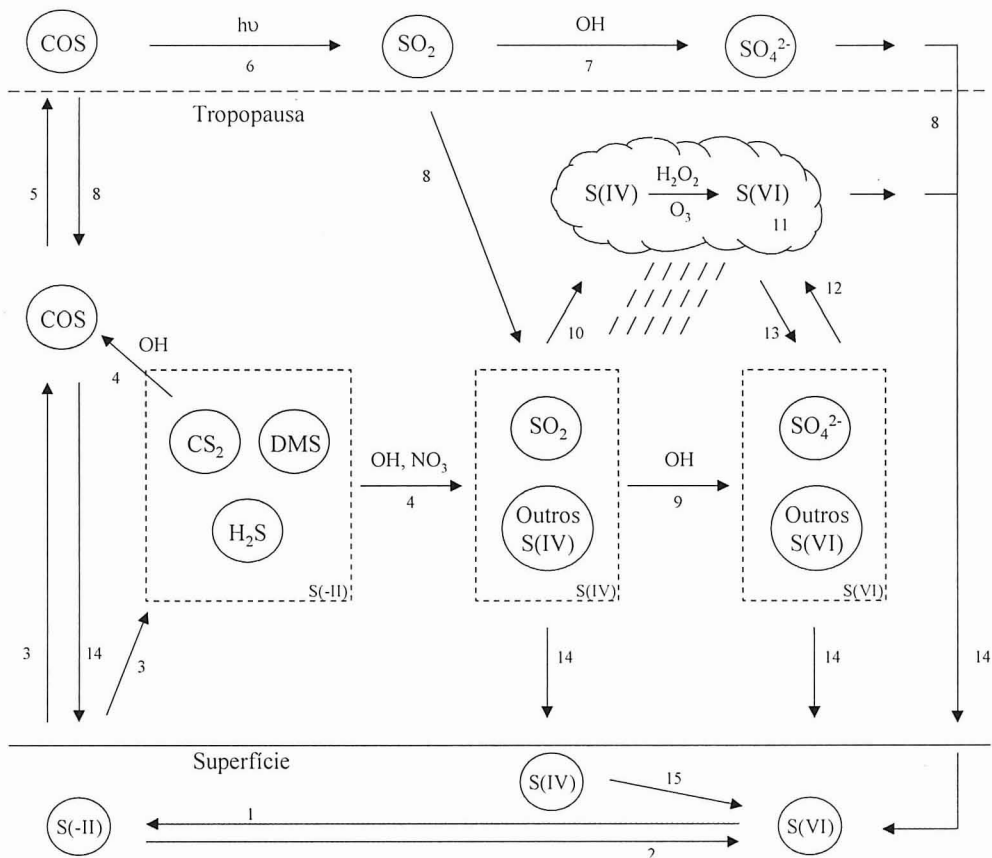


Figura 1.2 Principais processos físico-químicos envolvidos na circulação do enxofre entre o meio marinho e a atmosfera: 1-redução do sulfato por assimilação e desassimilação; 2-regeneração do sulfato por oxidação; 3-emissão de compostos de enxofre voláteis; 4-oxidação do DMS, H₂S, CS₂ pelo OH e do DMS pelo NO₃; 5-transporte do COS para a estratosfera; 6-fotólise do COS; 7-oxidação do SO₂ na estratosfera; 8-transporte do COS, SO₂ e SO₄²⁻ para a troposfera; 9-oxidação de S(IV) pelo radical OH; 10-incorporação do SO₂ nas gotículas; 11-oxidação de S(IV) na fase líquida por ação do O₃ e H₂O₂; 12-formação dos núcleos de condensação das nuvens; 13-evaporação da água das nuvens com regeneração das partículas de sulfato; 14-deposição do COS, S(IV) e S(VI); 15-oxidação de S(IV) a S(VI). A superfície representa tanto as águas marinhas como os solos costeiros.

A dinâmica do enxofre inicia-se com o sulfato, disponível em abundância nas águas marinhas e solos costeiros, e cuja redução é um processo fundamental para a produção de compostos voláteis e subsequente emissão para a atmosfera. Por outras palavras, os processos que conduzem à redução do sulfato podem ser considerados como a força motriz do ciclo atmosférico do enxofre.

Existem dois tipos de transformações de natureza bioquímica responsáveis por esta conversão: a redução por assimilação e a redução por desassimilação. No primeiro caso, os seres vivos assimilam o sulfato disponível no meio, reduzem-no intracelularmente, e fixam-no em moléculas orgânicas. Geralmente, o processo de assimilação não envolve a libertação de quantidades significativas de compostos voláteis. Tal só acontece quando os seres vivos terminam o seu ciclo de vida e se dá a decomposição microbiana da matéria orgânica. É nesta fase que os compostos voláteis podem escapar da água, ou do solo, para a atmosfera. No entanto, se o meio possuir características oxidantes, os compostos apresentam elevada instabilidade, pelo que podem ser novamente oxidados a sulfato por acção microbiana. Por outro lado, a redução por desassimilação é um processo que tem lugar apenas em meios anóxicos. Nestas condições, determinadas espécies de bactérias utilizam o sulfato como receptor terminal de electrões do seu metabolismo respiratório, conduzindo à síntese maioritária de H_2S .

O enxofre é então emitido para a atmosfera marinha sob a forma de compostos de enxofre reduzido, entre os quais se destaca o sulfureto de dimetilo, por contribuir com cerca de 90% das emanações totais de enxofre pelos oceanos e zonas húmidas costeiras (Berresheim *et al.*, 1995). De um modo geral, estes compostos possuem um tempo de vida atmosférico relativamente curto, dado que são rapidamente convertidos por acção de agentes oxidantes, como os radicais hidroxilo (OH) e nitrato (NO_3), a formas de enxofre mais estáveis. O SO_2 surge como um dos produtos maioritários destas transformações, podendo sofrer uma oxidação adicional a ácido sulfúrico, tanto por processos na fase gasosa como na fase líquida. A reacção com o radical OH é de longe o mecanismo que mais contribui para a oxidação do SO_2 em fase gasosa e as partículas de sulfato produzidas por esta via participam activamente em diversos processos atmosféricos. Em meio líquido a oxidação envolve a dissolução do gás nas gotículas das nuvens e nevoeiros, seguida do ataque pelo ozono ou o peróxido de hidrogénio. A eventual evaporação da água integrante das nuvens liberta o sulfato, que fica suspenso na atmosfera sob a forma particulada.

O ciclo completa-se com a remoção dos compostos de enxofre presentes na atmosfera através de dois processos, que se distinguem pela intervenção, ou não, da precipitação: deposição húmida e deposição seca.

Convém notar que a circulação do enxofre entre a atmosfera e a superfície terrestre, bem como a sua distribuição nos diferentes reservatórios são, em grande parte, controladas pelas propriedades físico-químicas dos compostos de enxofre. Na Tabela 1.1 mostram-se algumas dessas propriedades para os compostos mais frequentemente detectados na atmosfera.

Dos compostos listados, sabe-se que todos os que apresentam estados de oxidação negativos são produzidos biogenicamente nas águas e solos costeiros. Sendo estes também os mais voláteis, possuem uma forte tendência para escaparem para a atmosfera onde, como se viu, participam numa série de processos químicos que conduzem à formação de compostos com estados de oxidação mais elevados. Os ácidos sulfúrico e metano sulfónico são alguns dos produtos finais de reacção, distinguindo-se por uma baixa pressão de vapor, que favorece

a sua participação na génese de aerossóis. Algumas das partículas assim geradas podem actuar como núcleos de condensação das nuvens, daí que a deposição húmida constitua uma das vias preferenciais para a remoção do enxofre atmosférico.

Tabela 1.1 Propriedades físico-químicas dos principais compostos de enxofre presentes na atmosfera.

		Estado de oxidação	Peso molec.	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	H (25°C) (atm dm ³ mol ⁻¹)
Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S	-2	34.08	-85.5	-60.7	9.80
Sulfureto de dimetilo	CH ₃ SCH ₃	-2	62.13	-98.3	37.3	1.79
Dissulfureto de carbono	CS ₂	-2	76.14	-111.5	46.2	22.7
Sulfureto de carbonilo	COS	-2	60.08	-138.2	-50.2	47.6
Metanotiol	CH ₃ SH	-2	48.11	-123.0	6.2	2.54
Dissulfureto de dimetilo	CH ₃ SSCH ₃	-1	94.20	-84.7	109.7	1.10
Sulfóxido de dimetilo	CH ₃ SOCH ₃	0	78.13	18.4	189	1.03×10 ⁻⁵
Dióxido de enxofre	SO ₂	4	64.07	-72.7	-10	0.704
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	6	98.08	10.4	330	<1×10 ⁻⁹
Ácido metano sulfónico	CH ₃ SO ₃ H	6	96.10	20	167	n.d.
Sulfona de dimetilo	CH ₃ SO ₂ CH ₃	6	94.13	110	238	1×10 ⁻⁶ – 1×10 ⁻⁵

1.3.1 Produção e emissão de compostos de enxofre reduzido pelos oceanos

1.3.1.1 Sulfureto de dimetilo

1.3.1.1.1 Origem e circulação

O sulfureto de dimetilo (DMS) é o principal composto de enxofre volátil presente na água do mar, representando cerca de 90% da massa total dissolvida (Leck e Bågander, 1988; Leck e Rhode, 1991). A sua origem está associada à decomposição do propionato de dimetilsulfónio (DMSP), um composto sintetizado por grande número de espécies de fitoplâncton e macroalgas marinhas nas quais desempenha funções osmorreguladoras. Com efeito, alguns estudos laboratoriais têm demonstrado a ocorrência de uma relação directa entre a salinidade e os níveis de DMSP intracelular em certas espécies de microalgas marinhas (Vairavamurthy *et al.*, 1985; Kirst, 1996). O desempenho daquelas funções é igualmente sustentado pelo facto do DMSP possuir uma estrutura análoga à da glicina betaína, um composto azotado envolvido em processos osmorreguladores de plantas vasculares superiores (Andreae, 1990). Experiências conduzidas por Kirst *et al.* (1991) sugeriram ainda que o DMSP intracelular poderia actuar não só como osmorregulador mas também como crioprotector de microalgas que proliferassem a temperaturas tão baixas como as vulgarmente encontradas em águas e gelos polares.

A síntese do DMSP tem como ponto de partida o sulfato, facilmente acessível na água do mar, o qual é sujeito a uma sequência complexa de transformações (parte das quais ainda não esclarecida), em que tomam parte intermediários como a adenosina-5'-fosfo-sulfato, a cisteína e a metionina (Andreae, 1990).

Convém assinalar que nem todas as espécies de microalgas têm a capacidade de sintetizar DMSP. Efectivamente, diversos estudos realizados com populações naturais (Holligan *et al.*, 1987; Turner *et al.*, 1988, 1989; Liss *et al.*, 1993; Townsend e Keller, 1996) e culturas laboratoriais de fitoplâncton (Keller *et al.*, 1989), têm demonstrado que o teor de DMSP por unidade de biomassa depende fortemente do grupo taxonómico. A principal classe produtora daquele composto é a *Prymnesiophyceae*, com relevo para as espécies *Emiliana huxleyi*, *Phaeocystis pouchetii* e *Coccolithus pelagicus*. Seguem-se, por ordem decrescente de importância, as classes *Dinophyceae* (dinoflagelados) – onde se destaca a espécie *Gyrodinium aureolum* –, e *Bacillariophyceae* (diatomáceas). Acrescente-se ainda que as duas primeiras espécies acima referidas se distinguem das demais não só pela elevada produtividade por unidade de biomassa, mas também pelo facto de serem muito comuns em águas marinhas. À excepção dos pólos, a *Emiliana huxleyi* foi identificada em todos os oceanos do planeta, podendo formar colónias que se estendem por alguns milhares de quilómetros quadrados. Também a espécie *Phaeocystis pouchetii* apresenta uma distribuição generalizada, embora com mais exuberância na Antártida e Atlântico Nordeste. Os extensos mantos de espuma visíveis, durante a Primavera, nas praias da Europa Ocidental, são precisamente colónias desta espécie, que se mantêm aglutinadas pelas suas secreções mucilaginosas (Liss *et al.*, 1994).

No presente são ainda escassos os conhecimentos acerca da influência de diferentes factores ambientais sobre a produção de DMSP pelas microalgas, destacando-se apenas alguns estudos que relacionam a síntese deste composto com a disponibilidade de nutrientes. Conforme o anteriormente exposto, o DMSP não é a única substância cujas propriedades estruturais permitem o desempenho de funções osmorreguladoras. A glicina betaína distingue-se do DMSP apenas pelo facto de incorporar na sua estrutura química um átomo central de azoto em vez de um átomo de enxofre. Segundo o sugerido por Andreae (1986), as microalgas teriam a capacidade de responder a uma diminuição dos níveis de nitrato no meio, através de um aumento da produção de DMSP e de uma redução da síntese de glicina betaína, por forma a redireccionar o escasso azoto disponível para funções onde fosse, de facto, essencial. Apesar de existirem alguns estudos laboratoriais a sustentarem esta possibilidade (Turner *et al.*, 1988) a extrapolação para o meio natural carece ainda de comprovação.

A síntese do DMSP pelas microalgas consiste apenas no primeiro de um conjunto de processos, de natureza biológica e físico-química, capazes de condicionar a produção, transformação e remoção do DMS na água do mar. Na Figura 1.3 pretende-se ilustrar, de forma simplificada, e à luz dos conhecimentos actuais, os principais processos envolvidos na circulação do DMSP e DMS num ambiente marinho, os quais serão sucessivamente detalhados na presente secção.

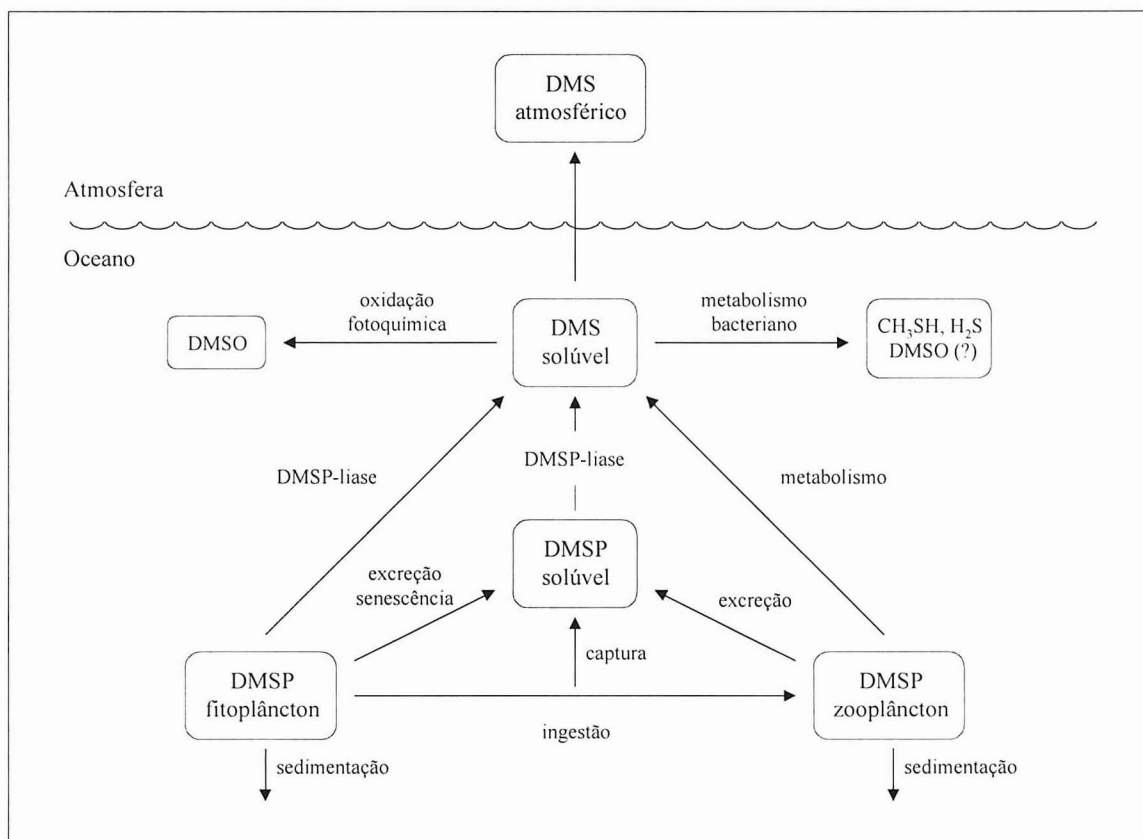


Figura 1.3 Representação esquemática dos principais mecanismos que controlam a produção e consumo do DMS na água do mar. Adaptado de Kwint e Kramer (1995).

Os mecanismos que conduzem à libertação do DMSP (ou DMS) contido nas microalgas parecem resumir-se aos quatro que a seguir se discriminam, não estando ainda totalmente esclarecida a importância relativa de cada um:

- **Excreção directa**

O DMSP é libertado pelas algas durante a osmorregulação ou em consequência da actividade metabólica, sendo posteriormente convertido a DMS. Alternativamente, a clivagem do DMSP pode ocorrer ainda no interior das células, pelo que a excreção se faz já na forma de DMS (Vairavamurthy *et al.*, 1985; Belviso *et al.*, 1990).

- **Senescência do fitoplâncton**

Ao completarem o seu ciclo de vida as células desintegram-se, o DMSP celular é libertado para o meio, e, posteriormente, convertido a DMS. Nguyen *et al.*, (1988) e Turner *et al.* (1988) demonstraram laboratorialmente que durante a fase de crescimento logarítmico de uma população de microalgas o teor de DMS livre no meio mantinha-se praticamente inalterável. À medida que a taxa de crescimento decaía os investigadores observaram um aumento dos teores de DMS, facto que associaram à senescência das microalgas.

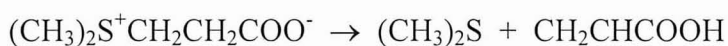
• **Ingestão pelo zooplâncton**

As microalgas estão na base de cadeias tróficas, servindo de alimento a diversas espécies do zooplâncton. A libertação do DMSP pode ocorrer logo no processo de captura, se ainda antes de ingeridas as células sofrerem danos que provoquem a sua ruptura. A ingestão completa das microalgas conduz a uma posterior excreção de DMSP, ou mesmo de DMS. Este mecanismo, que parece ser o mais relevante para a transferência do DMSP do interior das células para a fase aquosa, foi descrito pela primeira vez por Dacey e Wakeham (1986), ao verificarem laboratorialmente que a adição de exemplares de uma espécie de macrozooplâncton a uma cultura de dinoflagelados conduzia a um crescimento substancial dos níveis de DMS na água. Posteriormente, diferentes estudos de campo viriam confirmar a existência de correlações estreitas entre os níveis de DMSP (ou DMS) e a abundância de zooplâncton em águas marinhas (Leck *et al.*, 1990; Belviso *et al.*, 1993; Levasseur *et al.*, 1994).

• **Ataque por vírus**

O DMSP é libertado das células na sequência de uma infecção vírica que conduz à destruição do fitoplâncton. Este mecanismo de libertação de DMSP foi sugerido por Malin *et al.* (1994), sendo testado, pela primeira vez, em colónias da espécie *Emiliana huxleyi* (Bratbak *et al.*, 1995). Apesar daqueles ensaios não se terem revelado inteiramente conclusivos, estudos subsequentes com culturas de *Phaeocystis* mostraram que 48 horas após uma infecção os níveis de DMS nas águas se elevavam cerca de oito vezes acima do valor inicial (Malin *et al.* 1998).

A produção do DMS por decomposição do DMSP segue o mecanismo reactivo abaixo indicado, do qual resulta também a produção de ácido acrílico:



A reacção tanto pode ocorrer no interior, como no exterior das células, sendo catalisada pela enzima DMSP-liase, produzida por bactérias (Ledyard e Dacey, 1994) e microalgas (Stefels e VanBoekel, 1993). Note-se que, embora seja possível a decomposição abiótica do DMSP, é pouco provável que tenha alguma expressão para as condições prevalecentes na água do mar. Segundo os ensaios laboratoriais de Dacey e Blough (1987) a reacção pode ser catalisada por controlo da alcalinidade do meio, ocorrendo a máxima velocidade de produção de DMS para um valor de pH igual ou superior a 13, ou seja, bem acima do vulgarmente encontrado em águas marinhas (≈ 8).

Actualmente não existem grandes dúvidas quanto à presença generalizada da enzima DMSP-liase em águas marinhas, nem quanto ao seu contributo para a conversão do DMSP a DMS e ácido acrílico. Todavia, é conveniente assinalar que este não é o único mecanismo responsável pela transformação do DMSP existente na fase solúvel. Experiências laboratoriais

conduzidas no início dos anos 90 sugeriram que apenas uma pequena porção (<30%) do DMSP disponível seria realmente convertida a DMS (Kiene e Service, 1991; Kiene, 1992). Mais recentemente, esta possibilidade viria a ser explorada através da análise da composição de amostras de água do mar tratadas com DMSP e sujeitas a um curto período de incubação (Kiene, 1996). Pôde-se então constatar uma produção significativa de CH_3SH que correspondia, em média, a 24% do enxofre existente inicialmente na forma de DMSP. Comparativamente, o DMS produzido no decurso dos mesmos ensaios, representava 34% do quantitativo inicial em enxofre.

Descritos os processos que controlam a libertação do DMSP (ou DMS) existente nas microalgas, importa agora analisar o destino do DMS solubilizado na água do mar. De acordo com o ilustrado na Figura 1.3 são três os mecanismos responsáveis pela sua remoção do meio marinho:

• **Ventilação para a atmosfera**

O DMS é transferido através da interface água / ar por uma combinação de processos de transporte turbulento e difusivo. O mecanismo de transferência pode ser visualizado como consistindo em duas etapas distintas. A primeira etapa envolve o transporte da substância através da camada limite aquosa até à vizinhança imediata da superfície. Esta etapa é controlada pelo transporte turbulento, sendo designada por **componente hidrodinâmica** da transferência. A segunda etapa consiste na difusão molecular da substância através da camada laminar aquosa adjacente à superfície, sendo conhecida por **componente de superfície** da transferência. Os factores que exercem um maior controlo sobre a transferência do gás para a atmosfera são a concentração na fase líquida, a velocidade do vento e a temperatura da água.

• **Metabolismo bacteriano**

As primeiras experiências destinadas a avaliar a importância da decomposição do DMS por via bacteriana foram levadas a cabo por Kiene e Bates (1990). Os investigadores incubaram várias amostras de água do mar, parte das quais tinha sido previamente tratada com clorofórmio – a fim de inibir o crescimento bacteriano – e determinaram a evolução temporal do teor de DMS. Os resultados mostraram que as amostras tratadas com o biocida não apresentavam variações de concentração significativas, enquanto nas restantes o teor de DMS decrescia apreciavelmente, o que foi interpretado como uma consequência da sua decomposição por acção bacteriana. Todavia, os processos metabólicos envolvidos na transformação por esta via e o destino final do DMS não são ainda totalmente conhecidos. Numa revisão de conhecimentos sobre a circulação do DMS em águas marinhas Kiene (1992) referenciou alguns trabalhos laboratoriais em que tinham sido identificadas bactérias capazes de converter o DMS a CH_3SH e, posteriormente, a HS^- . O DMS seria assim um precursor do CH_3SH e H_2S , compostos regularmente identificados na água do mar (Leck e Bågander, 1988; Leck *et al.*, 1990). Outra via para a decomposição do DMS poderá ser a oxidação enzimática

a sulfóxido de dimetilo (DMSO). Sabe-se que esta é uma reacção que ocorre em meio anaeróbio por acção de uma bactéria fotossintética do género *Thiocistis* (Zeyer *et al.*, 1987; *ap.* Kiene, 1992), mas, até ao presente, ainda não se conseguiu demonstrar a sua actividade em condições aeróbias. Acrescente-se ainda que o DMSO é um dos compostos com maior envolvimento na circulação do enxofre reduzido em águas marinhas, tendo-se demonstrado, em estudos recentes, que pode ocorrer com concentrações idênticas, ou mesmo superiores, às do DMS e DMSP (Hatton *et al.*, 1996; Simó *et al.*, 1997). No entanto, a sua origem e funções no ciclo do enxofre permanecem desconhecidas, situação a que não serão alheias algumas dificuldades inerentes à sua determinação analítica e que só muito recentemente foram superadas (Simó *et al.*, 1996).

• Oxidação fotoquímica

Brimblecombe e Shooter (1986) demonstraram, através de ensaios laboratoriais, que, em meio líquido, o DMS podia ser rapidamente oxidado por intervenção da radiação solar. A reacção era de primeira ordem e o DMSO surgia como único produto de oxidação. Experiências semelhantes foram executadas mais recentemente por Kieber *et al.* (1996), confirmando-se, no essencial, a cinética da reacção. Contudo, aqueles investigadores verificaram que apenas 14% do DMS oxidado era convertido a DMSO, sem que, no entanto, conseguissem identificar outros produtos da reacção. Ainda de acordo com o observado no mesmo estudo, a máxima fotólise ocorria para comprimentos de onda compreendidos entre 380 e 460 nm. Neste intervalo a luz solar apresentava também uma considerável penetração na água do mar, estimando-se que a fotólise era viável em águas oligotróficas até cerca de 60 metros de profundidade.

Em face do exposto, é evidente a diversidade de processos e interacções envolvidas no controlo das concentrações de DMS na água do mar. Até ao presente, a maior parte dos estudos sobre esta matéria tem incidido sobre os processos de uma forma individual, sendo praticamente inexistentes os trabalhos que abarquem a análise simultânea das diferentes variáveis e, por conseguinte, possibilitem uma visão mais completa do ciclo biogeoquímico do DMS. Exemplos deste tipo de aproximação são as investigações conduzidas por Bates *et al.* (1994) e Kieber *et al.* (1996) em águas do Pacífico. Neste último caso, os investigadores avaliaram a importância relativa dos três processos de remoção acima descritos através de medições simultâneas das respectivas velocidades de consumo. O estudo incluiu oito locais de amostragem caracterizados a diferentes profundidades, por forma a definir três camadas da superfície oceânica (0-1, 0-20 e 0-60 m). Os resultados obtidos resumem-se na Figura 1.4 e mostram que os três processos contribuem de forma significativa para a remoção do DMS dissolvido nas águas. Conforme seria de esperar, considerando apenas a camada superficial, a perda para a atmosfera é o mecanismo dominante. Quando se estende esta camada até à profundidade de 20 m, todos os mecanismos contribuem de forma relevante para a remoção

do DMS. Por fim, avaliando a coluna de água até aos 60 m, constata-se que o consumo por via bacteriana é o processo que adquire maior expressão.

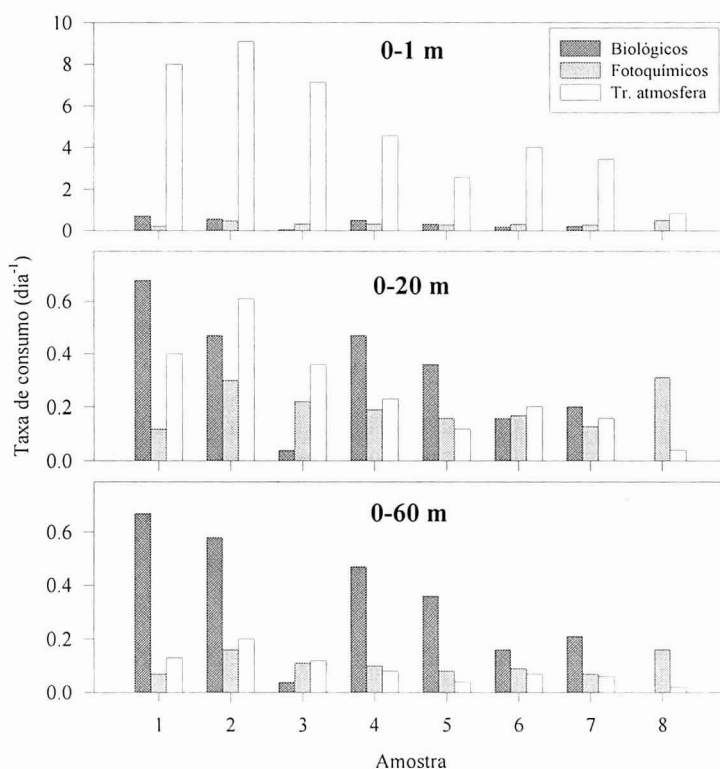


Figura 1.4 Comparação das taxas de consumo do DMS por processos biológicos, fotoquímicos e de transferência oceano / atmosfera. Adaptado de Kieber *et al.* (1996).

1.3.1.1.2 A produtividade dos oceanos e o DMS

Existindo uma relação estreita entre certas espécies de microalgas e a produção de DMS é normal que a distribuição deste composto esteja associada à produtividade biológica das águas marinhas. Por esse facto, ainda antes de se descrever a forma como se processa a distribuição do DMS entendeu-se que seria importante apresentar alguns conceitos gerais sobre a produtividade biológica do meio marinho.

Distribuição temporal e espacial do fitoplâncton

A radiação solar e a disponibilidade de nutrientes são os principais factores responsáveis pelo controlo dos níveis de fitoplâncton na água do mar. A luminosidade varia com a latitude e a época do ano, enquanto o teor de nutrientes na zona eufótica¹ é essencialmente

¹ A zona eufótica corresponde à camada superficial dos oceanos onde a radiação solar é suficientemente elevada para permitir a fotossíntese. O seu limite inferior é geralmente definido como o nível para o qual a radiação solar se restringe a 1% do total incidente na superfície das águas.

condicionado por fenómenos físicos que determinam a mistura vertical da água. A importância relativa de cada um dos factores vai condicionar a produtividade primária em qualquer ponto do oceano e, por extensão, determinar padrões de variação sazonal característicos de cada latitude.

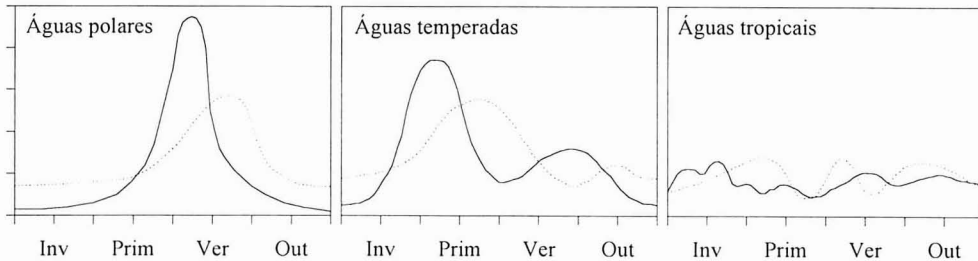


Figura 1.5 Ciclo sazonal das comunidades de plâncton em diferentes regiões oceânicas. As variações na biomassa de fitoplâncton e zooplâncton são representadas por linhas contínuas e tracejadas, respectivamente. As unidades são arbitrárias. Adaptado de Lalli e Parsons (1993).

Na Figura 1.5 ilustra-se a variação temporal do plâncton em três grandes regiões oceânicas. Na zona temperada, durante o Inverno, a luminosidade é demasiado baixa para permitir o desenvolvimento do fitoplâncton. No entanto, dá-se um aprofundamento da camada de mistura, o que permite o transporte de nutrientes das zonas mais baixas até à superfície. Com o início da Primavera a radiação solar intensifica-se, as águas estratificam-se, e a camada de mistura diminui. A abundância de nutrientes permite então um intenso crescimento das microalgas, fenómeno vulgarmente conhecido por *bloom* da Primavera. Por sua vez, estas microalgas vão servir de alimento a numerosas espécies do zooplâncton, propiciando a sua rápida proliferação nas águas. Durante algum tempo mantém-se um equilíbrio entre os nutrientes, o crescimento do fitoplâncton, e a actividade predadora do zooplâncton. No final do Verão os nutrientes tornam-se mais escassos, pelo que se assiste a uma regressão do fitoplâncton, logo seguida do zooplâncton. No Outono, a mistura das águas intensifica-se, permitindo novo transporte de nutrientes para a zona eufótica. Se a radiação solar for suficiente pode ainda verificar-se um segundo *bloom*, mais fraco do que o anterior, e só depois ocorrer o decréscimo do fitoplâncton para níveis típicos de Inverno.

Em águas polares a mistura é intensa ao longo do ano, daí que o teor de nutrientes se mantenha sempre em níveis elevados. Todavia, a luminosidade apenas permite um único *bloom* de microalgas, que ocorre um pouco mais tarde do que o principal *bloom* característico das águas temperadas.

Nos trópicos há sempre energia suficiente para sustentar a fotossíntese daí que o crescimento do fitoplâncton seja controlado unicamente pela abundância de nutrientes. A intensa radiação solar que se faz sentir ao longo do ano provoca uma permanente estratificação das águas impedindo o transporte de nutrientes para a superfície. Deste modo, os níveis de microalgas mantêm-se sempre constantes, ocorrendo apenas pequenos *blooms* na sequência de perturbações locais.

Circulação oceânica e distribuição do fitoplâncton

Em diversas regiões oceânicas os padrões de variação sazonal acima descritos sofrem modificações significativas, ditadas por processos físicos capazes de promover uma redistribuição dos nutrientes nas águas. Esses processos dão forma a várias estruturas, que se classificam de acordo com o padrão de circulação hidrológica dominante e as respectivas escalas de espaço e de tempo em que ocorrem. Algumas das estruturas de maior relevo para a redistribuição do fitoplâncton nas águas marinhas são analisadas de seguida:

• Giros

A circulação geral da água superficial dos oceanos está intimamente ligada à circulação geral da atmosfera uma vez que as correntes de superfície resultam da transferência da quantidade de movimento da atmosfera para o oceano. Neste contexto, as circulações sinópticas atmosféricas induzem nos oceanos correntes superficiais com a mesma dimensão e orientação daqueles movimentos: os giros. Num giro anticiclónico a circulação da água faz-se de modo convergente, o que se traduz no afundamento das águas da superfície para níveis mais profundos. Nestas condições os nutrientes ficam impedidos de ascender à camada superficial do oceano, pelo que as águas são extremamente pobres em plâncton. Por outro lado, num giro ciclónico a circulação da água faz-se de modo divergente, o que permite a ascensão de águas subsuperficiais para níveis próximos da superfície. Como resultado, os nutrientes surgem em abundância favorecendo-se o crescimento da produtividade primária.

• Afloramentos costeiros

Nas margens orientais dos oceanos os anticiclones subtropicais originam ventos com uma orientação equatorial. A estes ventos está associado um transporte de massa na camada superficial (transporte de Eckman), o qual é perpendicular à direcção do vento e diverge das zonas continentais. Para balancear este transporte de massa, águas frias subsuperficiais, ricas em nutrientes, ascendem à superfície, num fenómeno que é conhecido por afloramento costeiro (ou *upwelling* na designação anglo-saxónica). Estas regiões de afloramento encontram-se entre as mais produtivas do planeta e possuem a máxima expressão nas costas ocidentais de África e da América.

• Sistemas frontais

A convergência ou divergência de duas correntes de água com propriedades contrastantes origina os chamados sistemas frontais. É o que se passa na costa leste da América do Norte quando a corrente fria e rica em nutrientes do Labrador encontra a corrente quente do Golfo. A mistura de ambas produz uma extensa zona frontal, caracterizada por uma elevada produtividade biológica.

• *Plumas de rios*

Ao desaguardarem nos oceanos os rios descarregam enormes quantidades de nutrientes, derivados tanto de fontes naturais como antropogénicas (fertilizantes agrícolas; efluentes domésticos e industriais), os quais vão enriquecer as águas costeiras e favorecer o desenvolvimento do fitoplâncton.

Pigmentos como traçadores da produtividade primária

A produtividade primária das águas é frequentemente traçada através do teor de clorofila *a*, dado que este pigmento está associado aos processos fotossintéticos e, por conseguinte, estreitamente correlacionado com a biomassa do fitoplâncton.

A clorofila *a* absorve a radiação solar nas regiões vermelha e azul do espectro solar, reflectindo sobretudo na banda do verde. Por outro lado, a água do mar quando isenta de matéria suspensa absorve essencialmente na gama do vermelho. Estas diferenças na radiação reflectida pela superfície dos oceanos estão na base da utilização de sensores remotos para determinar a distribuição marinha do fitoplâncton. O sensor *Coastal Zone Color Scanner* (CZCS), transportado a bordo do satélite Nimbus-7, esteve em operação entre 1978 e 1986, fornecendo numerosa informação acerca da produtividade primária dos oceanos. Na Figura 1.6 mostra-se a distribuição sazonal média do teor de clorofila *a* em águas do Atlântico Norte, obtida por composição de imagens fornecidas pelo CZCS durante o seu período de actividade. Nesta sequência de mapas é evidente a proliferação do fitoplâncton durante a Primavera e Verão na região subpolar. Note-se também a diferença de produtividade entre o giro anticiclónico subtropical e as zonas costeiras, em particular a região de afloramento na costa ocidental de África.

Atendendo a que a produção do DMSP e do DMS está intimamente associada ao fitoplâncton marinho, desde os primeiros estudos sobre a dinâmica destes compostos que se especulou sobre a possibilidade de inferir as suas concentrações a partir dos níveis de clorofila *a*. Nesse quadro, o recurso a imagens de satélite permitiria conhecer a distribuição dos compostos sulfurosos sem que se tornasse necessário efectuar medições de campo. Porém, os estudos realizados ao longo da última década vieram refrear o entusiasmo inicial sobre essa possibilidade, em especial depois de se constatarem importantes diferenças na capacidade de síntese de DMSP pelas várias espécies de microalgas.

Deste modo, as atenções têm vindo a ser orientadas para outros pigmentos acessórios presentes no meio marinho, dada a sua potencial utilidade como traçadores de certas classes de fitoplâncton. Por exemplo, a fucoxantina é característica da classe *Bacillariophyceae*, a piridina da *Dinophyceae* e a 19'-hexanoil-oxi-fucoxantina da *Prymnesiophyceae* (Liss *et al.*, 1997, e referências aí incluídas). O recurso a novos sensores, dotados de elevada resolução espectral – como o *Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor* (SeaWiFS), lançado para o espaço em 1997 –, poderá facilitar a identificação desses pigmentos, e abrir novas perspectivas acerca da dinâmica do DMS e das microalgas que estão na sua origem.

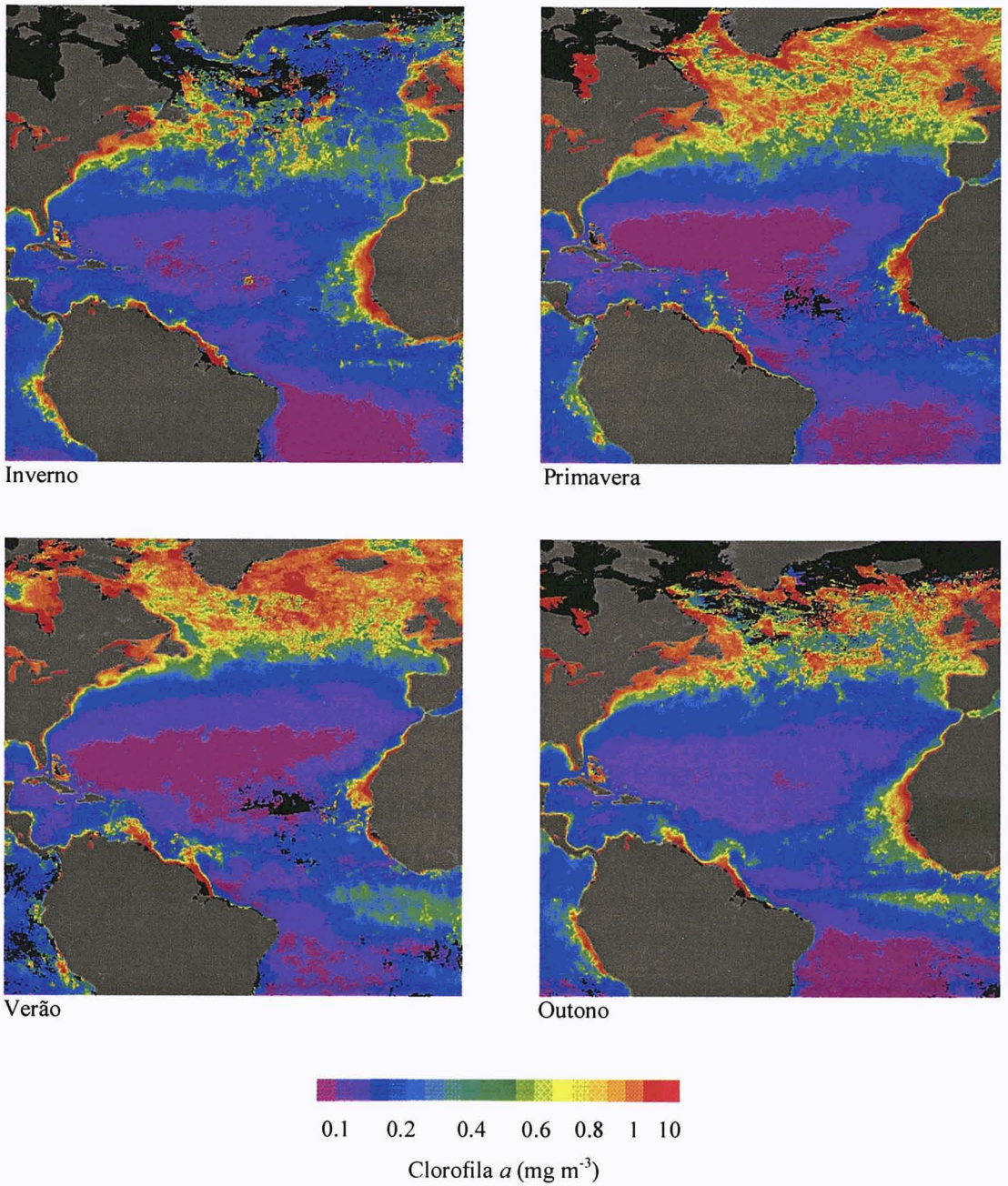


Figura 1.6 Distribuição sazonal do teor de clorofila *a* nas águas do Atlântico Norte. Adaptado das páginas da *National Aeronautics and Space Administration* na *World Wide Web* (http://seawifs.gsfc.nasa.gov/seawifs/czcs_data.html).

1.3.1.1.3 Distribuição do DMS nas águas marinhas

Os níveis de DMS nas águas marinhas são determinados pelo efeito combinado dos vários factores de natureza biológica e físico-química já apresentados na secção 1.3.1.1.1.

A distribuição do DMS e DMSP na coluna de água do mar tem sido descrita por diversos autores (*e.g.* Andreae, 1990; Simó *et al.*, 1995) e parece mostrar que a circulação daqueles compostos ocorre quase exclusivamente na zona eufótica. A Figura 1.7 ilustra essa distribuição em águas do Atlântico Nordeste, sendo notório que os máximos de concentração ocorrem alguns metros abaixo da superfície, e que a partir dos 100 m de profundidade – neste caso correspondentes ao limite inferior da zona eufótica – aqueles teores decrescem de modo apreciável. Segundo o autor que descreveu aqueles perfis, os máximos de enxofre não coincidem com o máximo de clorofila *a*, dado que a flora à profundidade de 100 m era composta maioritariamente por espécies de dinoflagelados com reduzida capacidade de síntese de DMSP.

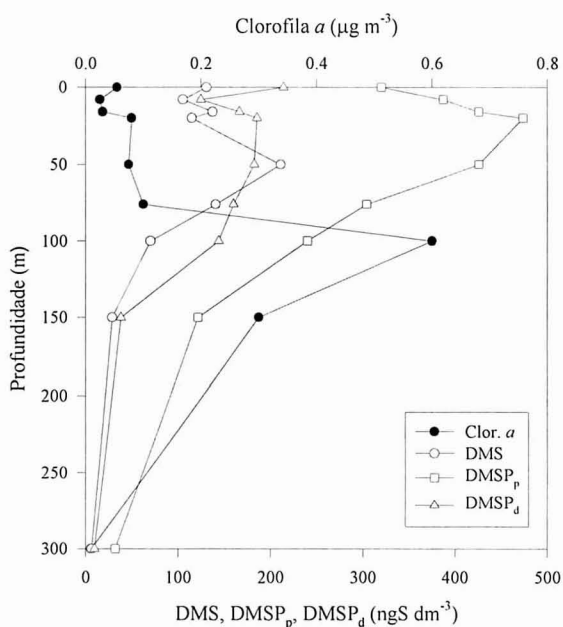


Figura 1.7 Distribuição vertical do DMSP particulado, DMSP dissolvido, DMS e clorofila *a* em águas do Atlântico Nordeste. Adaptado de Andreae (1990).

Atendendo a que o DMSP e o DMS ocorrem preferencialmente à superfície oceânica, não surpreende que a grande maioria dos estudos acerca da distribuição daqueles compostos tenha incidido preferencialmente sobre a camada superficial da coluna de água. As medições de ambas as espécies em águas de superfície estendem-se já a quase todos os oceanos. Todavia, não é ainda possível definir um mapa global da sua distribuição, sobretudo pelo facto desta se relacionar com a dinâmica das microalgas produtoras de DMSP, a qual, como se viu, é função de diversos factores nem sempre reprodutíveis anualmente. Ainda assim, as medições

disponíveis revelam algumas tendências claras, nomeadamente no que se refere à distribuição por áreas biogeográficas. Os níveis de DMS e DMSP apresentam máximos em áreas de elevada produtividade biológica, como as zonas costeiras e a plataforma continental, enquanto os mínimos se encontram normalmente associados a áreas de mar aberto. Segundo Andreae (1990), as águas tropicais, tipicamente oligotróficas, e as águas temperadas dos giros subtropicais, encontram-se entre as mais pobres do planeta. No entanto, os níveis detectados pelo autor revelaram para estes ambientes concentrações um pouco mais elevadas do que seria de supor tendo em linha de conta apenas a produtividade biológica. A variabilidade da capacidade de síntese de DMSP pelas microalgas características de cada ambiente justificaria então as diferenças observadas.

Disparidades marcantes entre regiões biogeográficas foram detectadas por Staubes e Georgii (1993 b), numa série de expedições oceanográficas que cobriram vastas áreas do Ártico, Atlântico e Antártida. Os resultados confirmaram a abundância de DMS em regiões de elevada produtividade, como o Mar do Norte, a costa ocidental de África e o extremo sul do continente americano, em nítido contraste com a escassez que caracterizava as áreas de mar aberto do Atlântico Central (Figura 1.8).

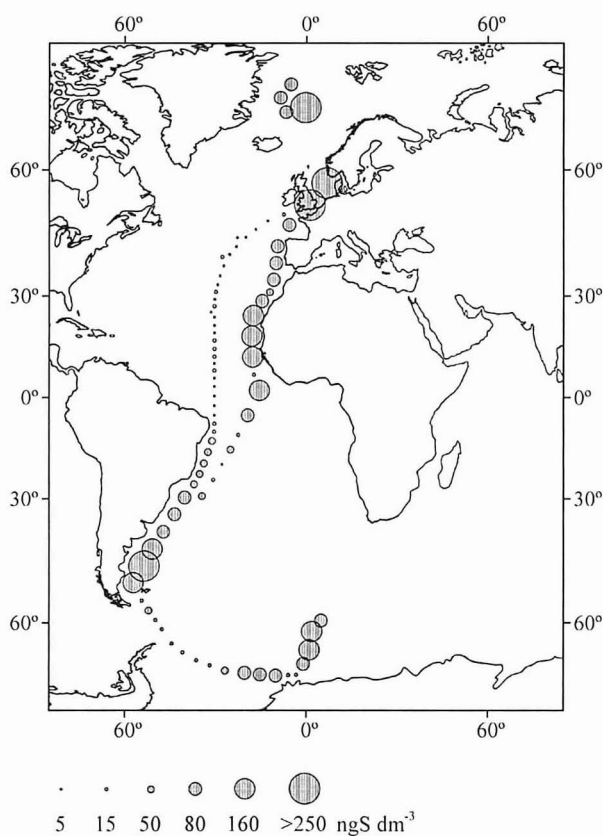


Figura 1.8 Distribuição dos níveis de DMS em águas superficiais do Atlântico, Ártico e Antártida. Adaptado de Staubes e Georgii (1993 b).

Também Andreae *et al.* (1994) descreveram um perfil de concentrações de DMS no Atlântico Sul, ao longo do paralelo 19°S, entre o Brasil e Angola. Aqueles investigadores observaram concentrações compreendidas entre 30 e 60 ngS dm⁻³ na zona correspondente ao giro do Atlântico Sul, subindo gradualmente à medida que se aproximavam da costa africana, com máximos (>500 ngS dm⁻³) na região da corrente de Benguela, conhecida pelo seu intenso afloramento costeiro.

Se em termos de distribuição espacial os níveis de DMS em águas marinhas acompanham a produtividade biológica das águas, no que se prende com a variação sazonal também os teores do sulfureto parecem seguir os ciclos biológicos anuais. Efectivamente, as medições conduzidas ao longo da última década mostram uma tendência para o incremento das concentrações de DMS durante o período da Primavera e Verão, ou seja, quando a produtividade primária é mais elevada. No entanto, a definição clara dos padrões de variação temporal está ainda muito longe de ser conhecida, em especial pelo facto das medições de DMS a longo prazo se restringirem a um reduzido número de áreas geográficas.

As sequências mais extensas actualmente disponíveis encontram-se resumidas na Figura 1.9. O primeiro gráfico refere-se ao Mar do Norte, cuja área sul foi intensamente explorada durante nove meses consecutivos por uma equipa de investigadores ingleses (Turner *et al.*, 1996). Os níveis mais baixos foram observados em Fevereiro, a que se seguiu uma subida gradual com o avanço da Primavera, até se atingir um máximo em Maio, coincidente com um importante *bloom* de microalgas da espécie *Phaeocystis pouchetii*. As concentrações assumiram então valores sucessivamente menores para voltarem a subir no final do Verão, em sintonia com o desenvolvimento de um segundo *bloom* de microalgas. O decréscimo registado nos meses de Setembro e Outubro antecipava já o início do Inverno com a correspondente diminuição da actividade biológica nas águas.

Leck *et al.* (1990) visitaram regularmente, durante um ano e meio, uma estação de colheita localizada no Mar Báltico, tendo procedido à medição de DMS e alguns parâmetros associados. Os valores médios obtidos naquele período mostraram que o sulfureto apresentava valores mínimos durante o Inverno e um máximo bem destacado durante o Verão. Segundo aqueles cientistas, o pico de concentração ocorria depois do *bloom* de fitoplâncton da Primavera e coincidia com o máximo desenvolvimento do zooplâncton, sugerindo que estes organismos seriam os principais responsáveis pela libertação do DMSP intracelular.

A informação respeitante à Antárctida não se refere a um conjunto de medições contínuas efectuadas num local mas sim a uma compilação de medições referentes a águas costeiras e oceânicas daquela região. Turner *et al.* (1995) reuniram os dados obtidos por diversas equipas de investigação e elaboraram uma curva de variação sazonal do DMS para latitudes inferiores a 50°, da qual se adaptou o gráfico da Figura 1.9. A tendência anual, com mínimos na época fria e máximos na quente, segue de perto o perfil de variação da produtividade biológica em águas polares, já descrito na secção precedente.

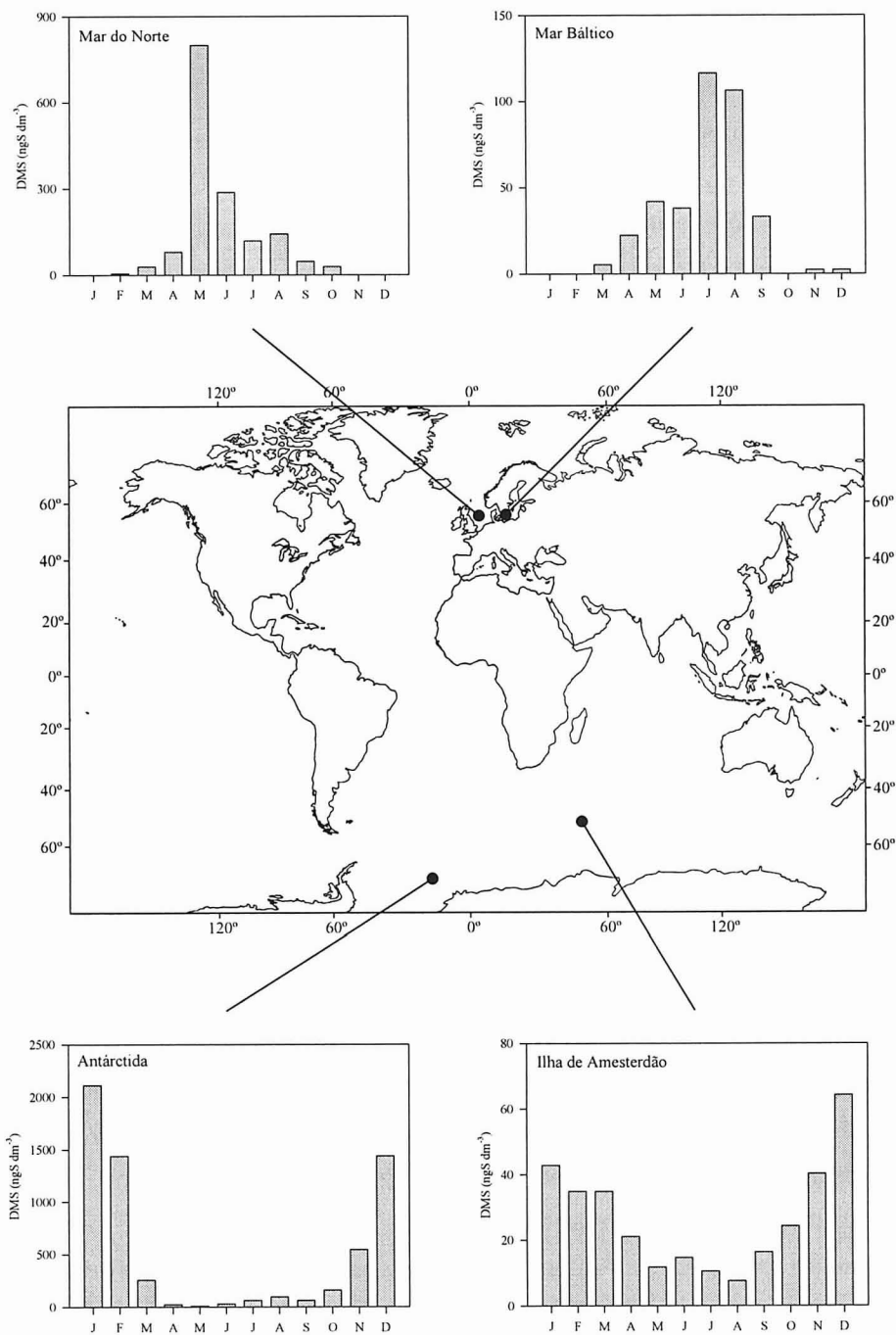


Figura 1.9 Variação sazonal dos níveis de DMS em águas superficiais. Adaptado de Leck *et al.* (1990), Nguyen *et al.* (1990) e Turner *et al.* (1995, 1996).

Os resultados referentes à Ilha de Amesterdão, no Índico Sul, mostram uma variação sazonal regular, com os teores mínimo e máximo a ocorrerem no Inverno e Verão austral, respectivamente (Nguyen *et al.*, 1990). Este local distingue-se dos demais pelo facto de ser o único verdadeiramente oceânico e de se situar nos limites de um giro, o que se reflecte nas baixas concentrações ao longo do ano e na reduzida amplitude entre os teores de Inverno e Verão. De facto, enquanto na Ilha de Amesterdão as concentrações máximas atingem 6 vezes o mínimo de Inverno, no Báltico a amplitude de variação toma um valor igual a 21, crescendo até cerca de 200 no Mar do Norte e Antártida.

1.3.1.1.4 Emissões de DMS para a atmosfera

Conforme se observou anteriormente, as emissões de DMS pelas águas marinhas dependem, de uma forma complexa, de factores como a concentração na fase líquida, a velocidade do vento e a temperatura. Destes parâmetros, tudo indica que o primeiro é aquele que mais condiciona o mapa de distribuição das emissões. As medições conduzidas por Putaud *et al.* (1993) em águas do Atlântico Norte parecem sustentar esta ideia dado que era estreita a relação observada entre concentrações e fluxos de DMS para a atmosfera. Nesta linha estão também os resultados obtidos por Andreae *et al.* (1994) no Atlântico Sul. Ao progredirem de águas oligotróficas, ao largo do Brasil, para águas de elevada produtividade biológica, na costa ocidental de Angola, os investigadores observaram que o acréscimo das concentrações de DMS era acompanhado de perto por uma subida das taxas de emissão para a atmosfera, demonstrando não só a relação entre as variáveis mas também a existência de áreas biogeográficas com características emissoras distintas.

Por outro lado, também a intensidade do vento é um factor importante a determinar a grandeza dos fluxos de enxofre para a atmosfera. Mesmo em regiões de elevada produtividade, com águas ricas em DMS, se a velocidade do vento for demasiado baixa as taxas de emissão poderão ser comparáveis às usualmente encontradas nos giros oceânicos (Andreae *et al.*, 1994). A importância da meteorologia como variável fundamental para o controlo dos fluxos de DMS para a atmosfera é também evidenciada através do trabalho realizado por Tarrasón *et al.* (1995). Os autores compilaram as medições de DMS disponíveis para o Atlântico Norte e extrapolaram-nas para toda a região. De seguida modelizaram as emissões através de um modelo de transferência associado a um campo de temperatura e velocidade do vento superficial. Os resultados mostraram que, a par das zonas costeiras, uma vasta região oceânica ao largo do continente americano se destacava por um máximo de emissão, em clara concordância com um máximo no campo de vento. Também na região caribenha os fluxos eram significativos, mas desta vez em resultado de valores de pico na temperatura das águas.

Sabendo-se que dois dos principais factores a determinarem a transferência do DMS através da interface água / atmosfera são a concentração na fase líquida e a temperatura, será de esperar que os fluxos do gás apresentem uma dependência sazonal que será tanto mais

expressiva quanto maior a distância ao equador. No presente são poucas as estimativas da variação sazonal dos fluxos de DMS para a atmosfera. Apenas Nguyen *et al.* (1990), na Ilha de Amesterdão, e Turner *et al.* (1996), no Mar do Norte, descrevem sequências completas que permitem definir com precisão as tendências anuais. Em ambos os casos se observaram picos de emissão durante o Verão. Por outro lado, é no Mar do Norte que a razão entre os fluxos de Verão e Inverno é maior (3.4 contra 2.0) reflectindo, muito provavelmente, uma distância ao equador superior àquela que separa a Ilha de Amesterdão do mesmo paralelo.

1.3.1.2 Sulfureto de carbonilo

Tanto quanto se sabe, a principal fonte do sulfureto de carbonilo (COS) existente na água do mar consiste na conversão fotoquímica de certos compostos orgânicos dissolvidos. Ferek e Andreae (1984) foram os primeiros investigadores a avançarem com esta explicação depois de observarem que as concentrações de COS em águas marinhas superficiais apresentavam um ciclo diário bem pronunciado, com um máximo ao princípio da tarde e um mínimo durante a noite. Esta explicação era ainda sustentada por experiências laboratoriais em que se verificara a produção de COS em amostras de água do mar irradiadas tanto pela luz solar como por luz ultravioleta. De acordo com aqueles autores, o envolvimento directo de processos biológicos na produção do sulfureto seria pouco provável, na medida em que a irradiação de amostras de água previamente filtradas e esterilizadas resultava na produção de quantidades de COS equivalentes às produzidas com amostras de água não tratadas. Nesse sentido, a função dos microrganismos na produção de COS deveria limitar-se à síntese de compostos orgânicos precursores, que seriam então fotolisados abioticamente para originarem COS.

Nos últimos anos têm-se realizado diversos ensaios laboratoriais com o intuito de avaliar o potencial produtor de COS por diferentes compostos organossulfurosos dissolvidos em águas naturais. Tióis como a glutathionina, cisteína, metanotiol e ácido mercaptopropiónico podem actuar como precursores do COS, segundo processos de conversão fotolítica catalisáveis pela presença de ácidos húmicos e fúlvicos. Pelo contrário, testes realizados com glutathionato, metionina, ácido metano sulfónico e DMSP sugerem que estes compostos não contribuem significativamente para a síntese do sulfureto (Zepp e Andreae, 1994; Flöck *et al.*, 1997).

Os mecanismos que descrevem a formação do COS a partir destes compostos não foram ainda desvendados. Existem somente indícios de que o esquema reaccional se inicia com a transformação dos tióis em radicais livres do tipo tiil, seguida da sua reacção com compostos de carbonilo (Flöck *et al.*, 1997).

Em ambientes costeiros é provável que existam outras fontes de COS para além da fotólise de compostos orgânicos solúveis. Cutter e Radford-Knoery (1993) determinaram perfis verticais de concentração de COS em águas de regiões costeiras do Atlântico Noroeste, observando um rápido acréscimo dos teores de sulfureto quando se transitava para as secções

mais profundas e anóxicas de uma coluna de água. Ao estenderem as medições às águas intersticiais dos sedimentos subjacentes, os investigadores verificaram que as concentrações poderiam crescer cerca de 2000 vezes relativamente às da coluna de água, o que seria demonstrativo da existência de outra fonte de COS nas águas pouco profundas destes ambientes costeiros. Contudo, ficavam ainda por identificar os mecanismos envolvidos na produção do gás nas águas intersticiais dos sedimentos, pelo que as justificações encontradas pelos autores, e que apontavam para processos como a decomposição microbiana de matéria orgânica, a oxidação de pirite, ou a redução de sulfato, não passavam de meras suposições.

Do exposto, facilmente se depreende que as águas mais ricas em matéria orgânica – como as que caracterizam as zonas costeiras – são aquelas em que se observam as maiores concentrações de COS. De facto, as medições realizadas em ambientes marinhos têm vindo a mostrar que os teores do sulfureto crescem à medida que se progride de águas oligotróficas para águas eutróficas: em mar aberto é usual encontrarem-se concentrações na gama 0.2 a 3 ngS dm⁻³ (Mihalopoulos *et al.*, 1992 b; Staubes e Georgii, 1993 a; Ulshöfer *et al.*, 1995); sobre a plataforma continental as concentrações sobem para 3 a 15 ngS dm⁻³; fixando-se acima dos 15 ngS dm⁻³ em águas estuarinas (Cutter e Radford-Knoery, 1993).

Estes resultados surgem na mesma linha das investigações laboratoriais realizadas por Weiss *et al.* (1995 a), acerca do potencial produtor de COS por águas marinhas. Os autores irradiaram amostras de água provenientes de diferentes regiões do Oceano Pacífico, tendo verificado que a taxa de produção de COS era significativamente maior em amostras colhidas em locais costeiros do que em amostras provenientes de locais oceânicos.

No que concerne à variação temporal dos teores de COS, já anteriormente se referiram os trabalhos de campo de Ferek e Andreae (1984), revelando a existência de um ciclo diário que acompanhava de perto a intensidade da radiação solar. A mesma tendência foi observada por Mihalopoulos *et al.* (1992 b), tanto em águas do Oceano Índico como no Mar Mediterrâneo, e por Weiss *et al.* (1995 b) em águas do Pacífico. O único estudo acerca da variabilidade sazonal do teor de COS em águas marinhas refere-se ao Índico sul (Ilha de Amesterdão). Dois anos consecutivos de medições permitiram observar um ciclo bem definido, com valores máximos no Verão e mínimos no Inverno, muito provavelmente relacionados com a intensidade da radiação solar (Mihalopoulos *et al.*, 1992 b).

As primeiras quantificações do teor de COS dissolvido em águas marinhas datam do início dos anos 80 e foram realizadas por Rasmussen *et al.* (1982 b). As medições sucederam-se durante a década seguinte, e em todas as amostras de água se observava uma característica comum: a sobressaturação de COS relativamente às concentrações de equilíbrio (Ferek e Andreae, 1983; Turner e Liss, 1985; Johnson e Harrison, 1986; Mihalopoulos *et al.*, 1992 b). A confirmar-se esta propriedade, os oceanos actuariam como a principal fonte de COS para a atmosfera. Todavia, dois estudos publicados em 1995 e realizados por equipas de investigação distintas, mostraram vastas regiões oceânicas com águas superficiais subsaturadas em COS, o que veio questionar o real contributo dos oceanos para o fluxo total do gás no sentido da atmosfera (Ulshöfer *et al.*, 1995; Weiss *et al.*, 1995 b). No entender destes investigadores,

uma identificação tão tardia de um fenómeno desta natureza estaria relacionada com o facto das medições precedentes terem incidido sobre regiões costeiras, ou sobre áreas de mar aberto durante a Primavera e o Verão, quando a radiação solar é mais intensa e a produtividade biológica atinge o seu máximo.

1.3.1.3 Outros compostos de enxofre reduzido

A informação actual acerca da origem do dissulfureto de carbono (CS_2) em águas marinhas é consideravelmente inferior à respeitante aos sulfuretos de dimetilo e carbonilo, o que reflecte um menor envolvimento daquele gás na circulação global do enxofre. Efectivamente, desde meados dos anos setenta – quando se percebeu pela primeira vez a dimensão planetária dos fluxos de enxofre biogénico – até ao presente, não terão sido realizados mais do que uma dezena de estudos focando a presença do CS_2 em águas naturais.

Destes estudos, merecem destaque os conduzidos por Kim e Andreae (1987, 1992), uma vez que se tratam dos únicos que abordam exclusivamente a circulação do CS_2 e, por conseguinte, são aqueles em que são mais aprofundados os temas relacionados com a sua produção e distribuição. Os investigadores efectuaram medições de CS_2 numa extensa região a leste dos EUA tendo observado um gradiente de concentrações bem marcado, com níveis médios de 0.9, 1.6 e 3.8 ngS dm^{-3} , respectivamente em águas oceânicas, da plataforma continental e estuarinas, o que parecia mostrar uma estreita ligação entre a distribuição do gás e a produtividade biológica. Contudo, ao compararem os seus resultados com os referentes ao DMS, obtidos por Iverson *et al.* (1989) durante as mesmas campanhas de investigação, Kim e Andreae concluíram que os mecanismos que controlavam os níveis de ambos os sulfuretos eram diferentes. Ou seja, embora a distribuição dos dois compostos se assemelhasse, os níveis de CS_2 só indirectamente se relacionavam com a produtividade biológica. Os autores determinaram ainda a distribuição vertical do CS_2 nas águas, constatando a existência de perfis de concentração com um máximo alguns metros abaixo da superfície, mas também aqui a correlação com outros parâmetros hidrográficos, como o teor de clorofila, não revelava uma tendência clara. Colocada de lado a possibilidade de uma participação maioritária do fitoplâncton na produção de CS_2 , e tendo como base estudos anteriores que indicavam os sedimentos costeiros como uma importante fonte deste gás, os autores apontaram a difusão pelos fundos marinhos como o principal mecanismo a condicionar a sua distribuição.

Há muito poucas medições de sulfureto de hidrogénio (H_2S) em águas naturais, e destas, apenas um escasso número poderá merecer alguma credibilidade, pois tratando-se de um composto extremamente reactivo a sua correcta determinação analítica processa-se com alguma dificuldade. O H_2S é rapidamente oxidado na água do mar, o que implica um tempo de vida muito curto – apenas algumas horas – e concentrações relativamente baixas. Leck e Rhode (1991) observaram níveis inferiores a 1 ngS dm^{-3} nos mares envolventes da Escandinávia. Um pouco superiores foram as concentrações detectadas por Cutter e Krahforst

(1988) em águas do Oceano Atlântico: <3 a 30 ngS dm^{-3} . O mecanismo de produção do H_2S não é ainda muito claro, mas a distribuição vertical em águas marinhas sugere que a decomposição microbiana de matéria orgânica nos fundos anóxicos é a via dominante (Andreae, 1990).

A presença de dissulfureto de dimetilo e metanotiol em águas naturais tem sido referenciada muito esporadicamente e em concentrações demasiado baixas (*e.g.* Leck e Rhode, 1991) para que o seu envolvimento no ciclo global do enxofre se possa considerar significativo. Assim, não surpreende que sejam relativamente modestos os esforços que têm sido devotados à investigação dos mecanismos de produção e transformação destes gases, pelo que a sua circulação no ambiente marinho permanece amplamente desconhecida.

1.3.2 Produção e emissão de compostos de enxofre reduzido por solos costeiros

O conhecimento que hoje se possui sobre a origem dos compostos de enxofre voláteis em solos costeiros é ainda incipiente, sobretudo quando comparado com o saber já adquirido ao nível das águas marinhas. Em certa medida, esta diferença de conhecimentos tem sido potenciada pela abundância do DMS nos oceanos e pelas consequências que a sua circulação pode trazer para o clima global. Mas esta não é a única razão. O enxofre ocorre nos solos costeiros sob uma enorme diversidade de compostos químicos e estados físicos, o que implica sérias dificuldades de segregação analítica e impede o completo entendimento da sua dinâmica (Giblin e Wieder, 1992).

No entanto, apesar das incógnitas existentes, parece bem estabelecido que a produção do enxofre volátil nos sedimentos se inicia pela redução do sulfato, segundo as duas vias já anteriormente indicadas: assimilação e desassimilação.

No primeiro caso, válido tanto para meios aeróbios como anaeróbios, os seres vivos assimilam o sulfato disponível no solo, reduzem-no intracelularmente, e fixam-no em moléculas orgânicas, sobretudo do grupo dos aminoácidos. A posterior decomposição destes compostos por acção microbiana conduz à formação de moléculas mais simples, que irão participar activamente na circulação biogeoquímica do enxofre ao nível do solo. A maior parte das reacções e conversões experimentadas pelo enxofre permanece ainda desconhecida, mas é certo o envolvimento de tióis (RSH), sulfuretos orgânicos (RSR) e dissulfuretos orgânicos (RSSR). É durante estes processos de transformação que se dá a síntese de compostos voláteis susceptíveis de escaparem para a atmosfera (Kiene e Visscher, 1987; Kiene e Capone, 1988; Luther e Church, 1992). No entanto, se o meio possuir características oxidantes, a instabilidade dos compostos voláteis assim gerados é elevada, pelo que é igualmente possível que ocorra uma oxidação, com eventual regeneração do sulfato (Andreae e Jaeschke, 1992).

Por outro lado, em sedimentos costeiros onde prevaleçam condições de anoxia, a desassimilação do sulfato possui uma importante função no processo de mineralização da matéria orgânica. O processo envolve um conjunto de etapas de natureza bioquímica em que microrganismos fermentadores procedem à decomposição de substratos orgânicos em moléculas mais simples, igualmente de tipo orgânico. Estas moléculas são então oxidadas a dióxido de carbono por acção de bactérias redutoras que utilizam o sulfato como aceitador terminal de electrões. Da reacção resulta também um composto de enxofre com características voláteis: o sulfureto de hidrogénio (H_2S).

Uma pequena fracção deste gás difunde através do solo escapando para a atmosfera. Outra fracção, provavelmente a mais significativa, precipita rapidamente sob a forma de sulfuretos metálicos como a pirite (FeS_2), ficando acumulada nos sedimentos. O restante H_2S difunde para zonas óxicas do solo onde pode ser convertido, por acção bacteriana, a formas sulfurosas tão diversas como o enxofre elementar (S^0), o polissulfureto (S_x^{2-}), o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) ou mesmo o sulfato (SO_4^{2-}). Diversos estudos sugerem ainda que o H_2S e alguns dos seus produtos de oxidação (S^0 e S_x^{2-}) participam em reacções com substâncias orgânicas, das quais resulta a síntese de compostos de enxofre não voláteis, pertencentes a grupos como o dos tióis (RSH), sulfuretos orgânicos (RSR) e dissulfuretos orgânicos (RSSR). As transformações microbianas de que são alvo estas substâncias conduzem ainda à produção de compostos mais simples, voláteis, favorecendo a sua evasão para a atmosfera (Luther e Church, 1992, e referências aí incluídas).

As emissões biogénicas de enxofre reduzido por solos de regiões costeiras, ou mesmo do interior continental, representam ainda uma das principais incógnitas do ciclo global do enxofre. São várias as razões que concorrem para essa incerteza: a diversidade dos compostos emitidos, onde se incluem o DMS, H_2S , COS, CS_2 , DMDS e CH_3SH ; a diversidade dos ecossistemas; a variabilidade temporal e espacial que caracteriza os fluxos de enxofre nesses ecossistemas; a adequabilidade das metodologias empregues na determinação dos fluxos; e dificuldades com a determinação analítica de alguns dos compostos mais representativos, nomeadamente o H_2S .

As primeiras estimativas das emanações terrestres de enxofre volátil foram efectuadas por Adams *et al.* (1979, 1981 a, b) e abrangeram uma grande variedade de solos situados na faixa leste dos EUA. Apesar do tempo decorrido desde então, e da reserva com que devem ser encarados aqueles resultados face aos conhecimentos presentes, algumas das conclusões ainda hoje permanecem inquestionáveis. Por exemplo, a expressão que as emissões de DMS, H_2S , COS e CS_2 apresentam relativamente ao enxofre total libertado pelos solos ou a relação estreita que é possível estabelecer entre emissões e temperatura ambiente.

Depois das experiências pioneiras de Adams e colaboradores sucederam-se, ainda nos EUA, diversos estudos que vieram expandir a base de dados sobre emissões terrestres e aprofundar os conhecimentos quanto aos factores que controlam essas emissões (*e.g.* Cooper *et al.*, 1987; Goldan *et al.*, 1987; Lamb *et al.*, 1987; MacTaggart *et al.*, 1987).

Em termos europeus, a informação disponível é manifestamente mais escassa, havendo a assinalar as medições efectuadas por Staubes *et al.* (1989) em 12 locais considerados como representativos dos solos alemães, e os estudos conduzidos por Harrison *et al.* (1992) e Jørgensen e Okholm-Hansen (1985) em solos característicos de ambientes estuarinos. A escassez de informação estende-se a outras regiões do globo, conhecendo-se apenas algumas medições isoladas na América do Sul (Andreae e Andreae, 1988; Dippell e Jaeschke, 1996) e no extremo oriente (Kanda e Minami, 1992; Kanda *et al.*, 1992; 1995).

A variabilidade espacial e temporal que caracteriza as emissões de enxofre pelas superfícies terrestres está associada a uma grande diversidade de factores que controlam a produção de compostos gasosos nos solos como, por exemplo, a temperatura ambiente, o teor de humidade e pH do solo, a abundância de matéria orgânica e nutrientes, o coberto vegetal, a radiação solar e a deposição de poluentes. De todos os factores, tem-se demonstrado que a temperatura desempenha um papel dominante no controlo dos fluxos para a atmosfera, conhecendo-se diversos estudos em que a relação entre estas variáveis era suficientemente estreita para permitir a definição de algoritmos de emissão por fonte e composto de enxofre (Goldan *et al.*, 1987; Lamb *et al.*, 1987; MacTaggart *et al.*, 1987; Harrison *et al.*, 1992). Regra geral, as emissões de enxofre tendem a aumentar exponencialmente com o aumento da temperatura ambiente e num intervalo de 10 a 35 °C. Para temperaturas próximas de 0 °C as emissões tornam-se demasiado baixas para permitirem uma quantificação pelas técnicas de medição actualmente disponíveis. Por outro lado, acima dos 35 °C os padrões de emissão nem sempre são claros, suspeitando-se que possa existir um ponto de saturação, ou seja, os processos microbiológicos que estão na origem dos compostos de enxofre possuem uma capacidade de síntese limitada (Bates *et al.*, 1992 b).

As zonas húmidas costeiras encontram-se entre os ecossistemas mais ricos do planeta, rivalizando em termos de produtividade biológica com as densas florestas tropicais. Por esta razão, ainda antes de se iniciarem as primeiras medições de fluxos de enxofre em superfícies continentais, em finais dos anos setenta, já se suspeitava do potencial emissor daquelas áreas. Daí a existência de um interesse precoce pela quantificação de fluxos nestes ecossistemas e a subsequente disponibilidade de informação comparativamente a outros tipos de superfície terrestre.

São essencialmente dois os aspectos que distinguem as emissões por solos costeiros das emissões pelos oceanos: a diversidade dos compostos emitidos e a ordem de grandeza dos fluxos. Enquanto nos oceanos, um único composto, o DMS, domina os fluxos de enxofre volátil para a atmosfera, em solos costeiros as emissões fazem-se sob um espectro mais alargado de compostos. Regra geral os fluxos de DMS e H₂S são maioritários, mas compostos como o CS₂, COS e DMDS também contribuem significativamente para o total libertado nestes ambientes (*e.g.* Steudler e Peterson, 1984; Cooper *et al.*, 1987; Harrison *et al.*, 1992). Por outro lado, ao nível dos solos costeiros as taxas de emissão de enxofre volátil são, em média, uma a duas ordens de grandeza superiores às dos oceanos, o que traduz diferenças apreciáveis na capacidade de redução de sulfato. Acresce ainda que, as medições realizadas

em solos costeiros têm demonstrado que os fluxos de voláteis para a atmosfera se caracterizam por uma enorme variabilidade espacial, podendo oscilar até quatro ordens de grandeza, reflexo provável da grande diversidade dos ecossistemas costeiros e dos factores que controlam a síntese desses compostos (Giblin e Wieder, 1992).

1.3.3 Química dos compostos de enxofre na atmosfera

1.3.3.1 Introdução

Uma vez libertados para a atmosfera, os compostos biogénicos de enxofre reduzido passam a ocupar um meio de características oxidantes, pelo que apresentam uma elevada instabilidade química, indutora da sua rápida conversão a formas mais estáveis. Ao longo desta secção apresentar-se-ão os mecanismos de oxidação dos principais compostos de enxofre reduzido, com uma ênfase particular sobre os que se referem ao sulfureto de dimetilo. A função do radical hidroxilo (OH), o chamado ‘detergente da atmosfera’, como indutor da maior parte desses processos oxidativos, será evidenciada à medida que se apresentarem os esquemas reactivos das diferentes espécies sulfurosas. Sendo o dióxido de enxofre o principal produto de oxidação dos compostos de enxofre reduzido, o seu destino na atmosfera será também analisado, em especial no que diz respeito aos mecanismos de produção de aerossóis de sulfato.

1.3.3.2 Reacções de oxidação de compostos de enxofre reduzido

1.3.3.2.1 Sulfureto de dimetilo

Ao longo dos últimos anos diversas experiências de campo e ensaios laboratoriais têm sido realizados com o intuito de desvendar mecanismos, compostos intermediários, e produtos finais de transformação do sulfureto de dimetilo. Não obstante os esforços desenvolvidos, são ainda numerosos os aspectos que permanecem incertos e obscuros. Em particular, não tem sido fácil justapor os resultados laboratoriais às observações na atmosfera real. É que, apesar da sofisticação dos sistemas experimentais, nem sempre se consegue uma reprodução fiel das condições ambientais. Por outro lado, as medições de campo reflectem muitas vezes a acção de variáveis químicas desconhecidas e processos meteorológicos de difícil controlo.

Em todo o caso, parece certo que a oxidação do DMS é maioritariamente promovida pelos radicais livres hidroxilo (OH) e nitrato (NO_3), que conduzem à formação de produtos gasosos como o ácido metano sulfónico (MSA) e o dióxido de enxofre (SO_2), e, em menor escala, sulfóxido de dimetilo (DMSO) e sulfona de dimetilo (DMSO_2).

Na Tabela 1.2 listam-se algumas das reacções que podem conduzir à remoção do DMS atmosférico, juntamente com as constantes cinéticas e tempos de vida correspondentes. Os

valores indicados são respeitantes à literatura citada e, embora se tenham observado algumas diferenças relativamente a outros trabalhos, a ordem de grandeza mantém-se inalterada.

Da análise da tabela fica claro que as reacções com o OH e o NO₃ são as que mais contribuem para a transformação do DMS e que o seu tempo de vida é da ordem de um dia. Convém notar que as concentrações de OH e NO₃ são apresentadas sob a forma de médias diárias, o que não permite ilustrar a forte oscilação diária nas concentrações dos radicais, nem os efeitos sobre a conversão do DMS, um assunto que será retomado mais adiante.

Durante algum tempo pensou-se que o monóxido de iodo (IO) seria o principal responsável pelo curto tempo de vida do DMS em atmosferas costeiras, o que motivou um enorme interesse pela química dos compostos halogenados e em especial pelas reacções entre os óxidos de halogéneo e o DMS (*e.g.* Barnes *et al.*, 1987). No entanto, estudos realizados no princípio dos anos 90 vieram demonstrar que as reacções eram demasiado lentas para contribuírem significativamente para a oxidação do DMS na atmosfera (Becker *et al.*, 1991). A única excepção parece ser a reacção com o monóxido de bromo (BrO) na atmosfera do Ártico, onde as concentrações deste composto podem atingir concentrações superiores a 10 ppt (2.4×10^8 moléculas cm⁻³), implicando um tempo de vida da ordem de 4 horas (Becker *et al.*, 1991, e referências aí incluídas).

Tabela 1.2 Constantes cinéticas (k) e tempos de vida (τ) do DMS para diferentes reacções de oxidação.

Reacção	[X] ^a (moléculas cm ⁻³)	k ^b (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	τ ^c (hora)	Referência
X + DMS				
OH + DMS	2.5×10^6 ^c	5.0×10^{-12}	22	Tyndall e Ravishankara (1991)
NO ₃ + DMS	7.0×10^6 ^d	1.0×10^{-12}	40	Tyndall e Ravishankara (1991)
IO + DMS	$<1.0 \times 10^7$	8.8×10^{-15}	>3000	Becker <i>et al.</i> (1991)
ClO + DMS	$<1.0 \times 10^7$	9.5×10^{-15}	>2900	Becker <i>et al.</i> (1991)
BrO + DMS	$<1.0 \times 10^6$	2.7×10^{-13}	>1000 ^d	Becker <i>et al.</i> (1991)

^a Teores médios em atmosfera remota.

^b As constantes cinéticas referem-se à temperatura de 298 K e à pressão de 1 atm.

^c O tempo de vida do DMS é dado pela expressão: $\tau = 1/k[X]$.

^d No Ártico o tempo de vida poderá ser apreciavelmente inferior.

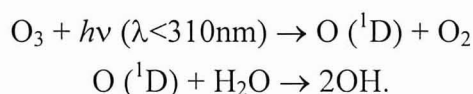
Nas próximas secções apresentam-se os principais esquemas reactivos que se seguem ao ataque do DMS pelos radicais OH e NO₃. Os mecanismos procuram integrar os conhecimentos mais recentes sobre uma matéria que está muito longe de um esclarecimento completo mas, por se enquadrar numa temática de grande actualidade como a da circulação atmosférica do enxofre, tem vindo a suscitar o interesse crescente de diversos grupos de investigação.

Convém salientar que não é certa a existência de algumas das reacções e produtos aqui descritos. É que, muitas vezes, as experiências laboratoriais revelam processos de transformação extensos e complexos, mas sem que seja possível esclarecer a totalidade dos mecanismos e espécies intermediárias. Nessas circunstâncias, é frequente os investigadores

elaborarem modelos de reacção parcialmente especulativos, embora globalmente coerentes, e só depois conceberem experiências adicionais capazes de detalhar pormenores reactivos e assim comprovarem (ou rejeitarem) as suposições iniciais.

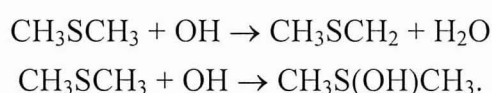
Reacção com o radical OH

O radical OH é o oxidante mais poderoso na atmosfera e a sua produção inicia-se com a fotólise do ozono, uma substância que tem a particularidade de absorver radiação na região do ultravioleta. Do processo de fragmentação, para além de oxigénio molecular, resulta um átomo de oxigénio electronicamente excitado, cuja combinação com vapor de água origina o radical hidroxilo:



O radical OH é continuamente produzido desde que para tal exista radiação que sustente a decomposição do O_3 . Por outro lado, tratando-se de uma espécie muito reactiva, o seu tempo de vida na atmosfera é extremamente curto, daí que as concentrações apresentem um ciclo bem definido, com um máximo coincidente com o pico de radiação solar e um mínimo durante o período nocturno, característica que irá determinar fortemente o comportamento diário do DMS na atmosfera marinha.

A reacção do DMS com o OH pode seguir uma de duas vias alternativas, a subtracção de um átomo de hidrogénio por cisão de uma ligação C-H ou a adição electrofílica do radical ao átomo de enxofre (Yin *et al.*, 1990 a, b; Barone *et al.*, 1996; Turnipseed *et al.*, 1996):



A temperatura parece ser dos factores mais importantes na ramificação entre as duas vias, admitindo-se que o seu aumento favoreça o mecanismo de subtracção. De acordo com o observado por Yin *et al.* (1990 b), à temperatura de 270 K cerca de 32% do DMS era transformado por subtracção de um átomo de hidrogénio, enquanto a 310 K o contributo deste mecanismo ascendia a 87%.

Na Figura 1.10 representam-se esquematicamente as cadeias de reacções desencadeadas na sequência do ataque à molécula de DMS pelo radical hidroxilo, as quais serão de imediato descritas e analisadas nos seus aspectos mais relevantes. Os mecanismos apresentados assentam no modelo proposto por Yin *et al.* (1990 a), o qual tem vindo a manter a actualidade apesar de alguns desenvolvimentos recentes sobre a cinética da reacção entre o DMS e o radical OH (Barone *et al.*, 1996; Turnipseed *et al.*, 1996; Ravishankara *et al.*, 1997).

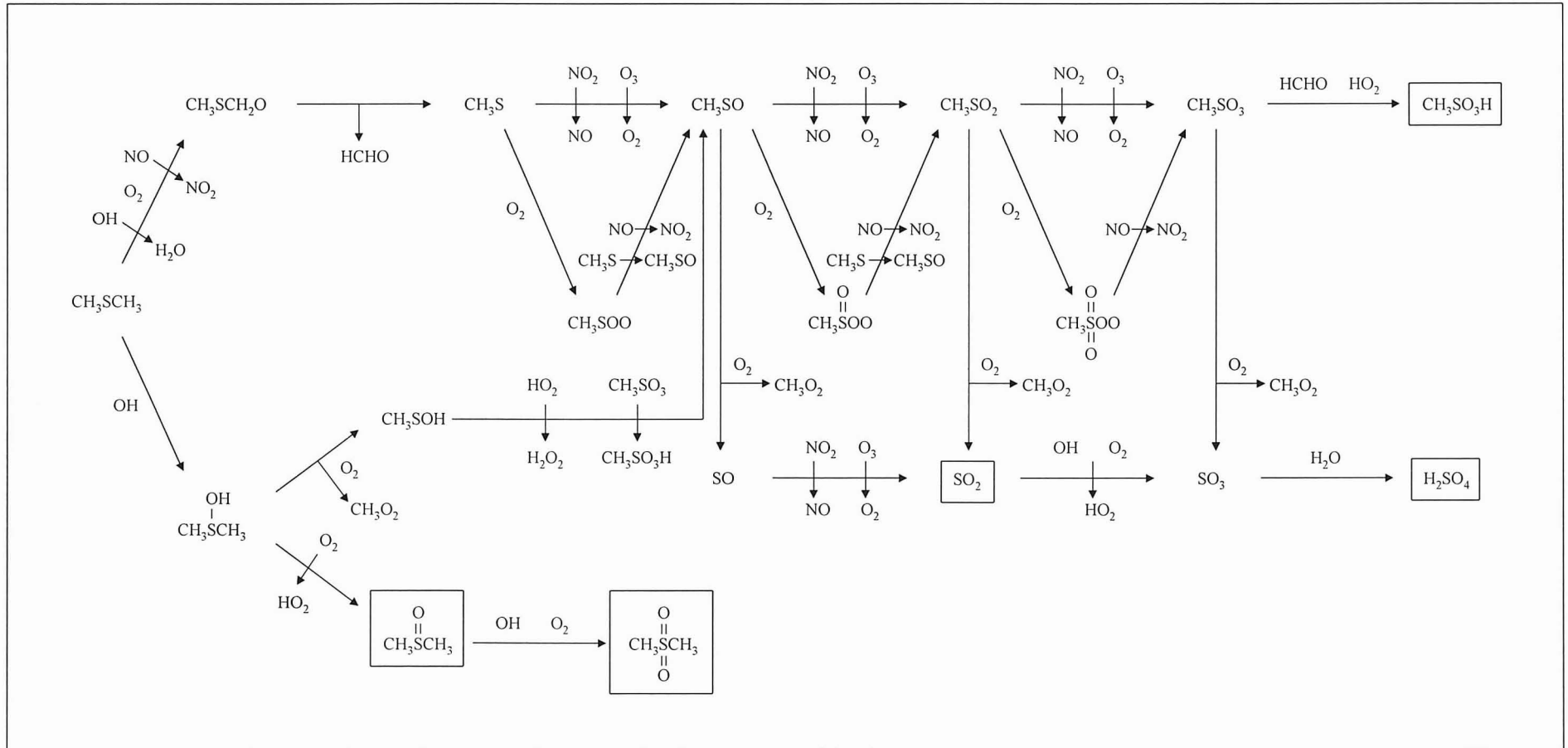
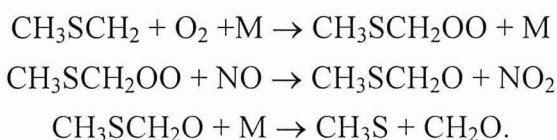


Figura 1.10 Mecanismos reaccionais do DMS com o radical OH. Os produtos de oxidação inseridos nos retângulos são as formas mais estáveis vulgarmente observadas na atmosfera e em ensaios laboratoriais. Adaptado de Yin *et al.* (1990 a).

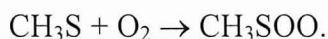
Mecanismo de subtração

O ataque do OH faz-se acompanhar da supressão de um átomo de hidrogénio a um grupo metilo do DMS, resultando na produção de um radical CH_3SCH_2 . Esta espécie comporta-se na atmosfera como um radical alquilo, iniciando uma sequência de reacções que conduzem à formação de CH_3S (radical metano sulfenilo):

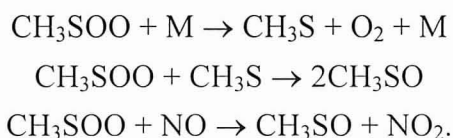


O CH_3S é um dos intermediários com maior envolvimento na transformação do DMS, participando em diversas reacções que conduzem à síntese dos principais compostos de enxofre oxidado encontrados na atmosfera. Embora sejam escassas as experiências que permitiram a identificação directa do CH_3S e das reacções em que participa, a sua existência foi inferida por numerosos investigadores, dado que seria a única forma de justificar a síntese de diversos produtos de oxidação vulgarmente encontrados nos reactores em que decorriam os ensaios sobre a química do DMS (*e.g.* Barnes *et al.*, 1988; Yin *et al.*, 1986, 1990 b).

Os mecanismos de conversão do CH_3S incluem a reacção com o O_2 , O_3 e NO_2 , dos quais se destaca a adição de oxigénio molecular, por se presumir ser a principal via para a transformação daquele radical na atmosfera. A reacção de adição foi prevista por Yin *et al.* (1990 a) e mais tarde confirmada por Turnipseed *et al.* (1992):

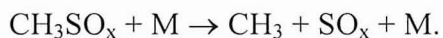


O radical resultante é instável, podendo decompor-se novamente em CH_3S e O_2 , ou reagir com outras espécies de acordo com as formulações seguintes:



O principal produto destas reacções, o radical CH_3SO (metano sulfinilo), pode ser sucessivamente oxidado por qualquer das espécies O_2 , O_3 e NO_2 , segundo esquemas reactivos idênticos aos do CH_3S e dos quais resulta a síntese de outros radicais do tipo CH_3SO_x . No final da sequência, a forma mais oxidada destes radicais, o CH_3SO_3 , subtrai um átomo de hidrogénio a uma espécie como o HCHO ou o HO_2 , originando uma substância estável, o ácido metano sulfónico (MSA), de fórmula química $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Alternativamente, os radicais CH_3SO_x podem dissociar-se de acordo com a reacção geral proposta por Yin *et al.* (1990 a):



A transformação por esta via conduz à produção de formas de enxofre não metiladas, com destaque para o SO_2 e SO_3 , cuja completa oxidação resulta na síntese de ácido sulfúrico.

Ainda a respeito deste processo, refira-se que a energia da ligação C-S no radical CH_3SO é demasiado elevada para permitir uma rápida decomposição à temperatura ambiente, pelo que a síntese de SO não deve ter grande expressão. Mas o mesmo não acontece com o CH_3SO_2 (metano sulfonilo) e CH_3SO_3 (metano sulfoniloxilo), cujas energias de ligação são suficientemente baixas, tornando o mecanismo de cisão altamente competitivo com o de oxidação. E é precisamente este um dos pontos mais interessantes do esquema global de transformação do DMS na atmosfera, na medida em que permite explicar o aumento com a latitude da razão entre MSA e sulfato biogénico nos aerossóis marinhos (*e.g.* Bates *et al.*, 1992 a). Uma temperatura ambiente elevada parece favorecer a dissociação dos radicais a SO_2 e SO_3 , com a subsequente produção de sulfato, enquanto uma temperatura mais baixa conduzirá à síntese preferencial de MSA (Yin *et al.* 1990 a; Ravishankara *et al.*, 1997).

A distribuição final dos produtos de oxidação SO_2 e MSA é também fortemente condicionada pela presença de NO_x . Diversas experiências laboratoriais têm demonstrado que as reacções $\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{NO}_2$ e $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OO} + \text{NO}$ competem fortemente com o mecanismo de dissociação do CH_3SO_2 . Baixos teores de NO_x conduzem a uma clara prevalência da dissociação do radical, com aumento da síntese de SO_2 em prejuízo do MSA (*e.g.* Grosjean *et al.*, 1984; Yin *et al.*, 1990 b).

Mecanismo de adição

A sequência de reacções iniciada com a adição do radical OH ao DMS não se encontra ainda totalmente esclarecida. Segundo Barnes *et al.* (1988) o complexo DMS-OH reage com oxigénio molecular para formar sulfóxido de dimetilo (DMSO) de acordo com a reacção:



Todavia, este é um processo postulado, dado que até ao presente nenhum estudo laboratorial permitiu identificar o DMSO como produto de oxidação daquele complexo. Na verdade, é mais frequente encontrar DMSO_2 , o que se pode ficar a dever a uma rápida conversão do composto de enxofre monoxigenado por intervenção do radical OH. Na atmosfera marinha é provável que uma parte significativa do DMSO não sofra qualquer oxidação na fase gasosa, pois, tratando-se de uma substância solúvel em água, poderá condensar sobre as partículas higroscópicas do sal marinho.

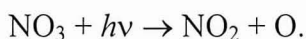
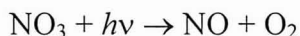
Em alternativa, o complexo DMS-OH pode ser consecutivamente convertido no ácido metano sulfénico (CH_3SOH) e no radical metano sulfínico (CH_3SO), segundo um processo potencialmente gerador de MSA (Yin *et al.*, 1990 a).

Reacção com o radical NO₃

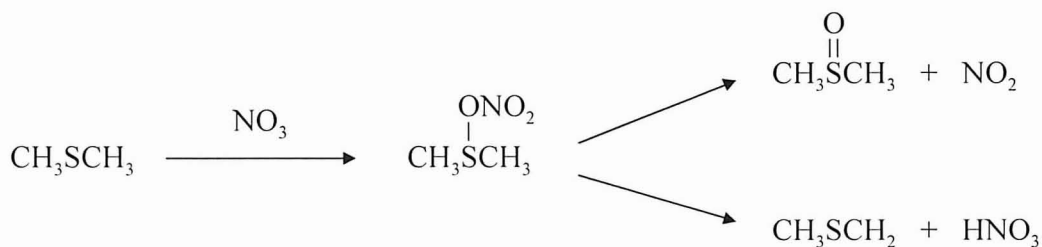
O radical nitrato é produzido na atmosfera por combinação do dióxido de azoto com o ozono, de acordo com a reacção seguinte:



Embora se trate de uma espécie muito menos reactiva do que o radical hidroxilo, desempenha um papel importante na transformação de diversos compostos químicos. A sua acção faz-se sentir exclusivamente durante a noite, dado que a radiação solar conduz a uma rápida fotólise através dos seguintes processos:



Os estudos acerca da transformação do DMS pelo radical NO₃ são manifestamente mais escassos do que os respeitantes à reacção com o OH, o que contribui para uma considerável incerteza quanto aos mecanismos e produtos de oxidação. O único dado bem estabelecido prende-se com a elevada velocidade com que se processa esta reacção, que se caracteriza por apresentar uma baixa energia de activação. Este facto levou Tyndall e Ravishankara (1991) a sugerirem que a transformação do DMS se iniciaria pela formação de um complexo em que o radical NO₃ se adicionava ao átomo de enxofre. A reacção prosseguiria então por uma de duas vias: a decomposição do complexo para originar DMSO e NO₂; ou a subtracção de um átomo de hidrogénio com a formação do radical CH₃SCH₂ e ácido nítrico:



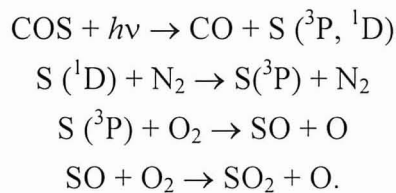
Ao evoluir pela segunda via, o radical CH₃SCH₂ participaria então da mesma sequência de reacções acima descrita para o processo de subtracção pelo radical hidroxilo. Investigações sobre a oxidação do DMS pelo radical NO₃, conduzidas por Jensen *et al.* (1992) num reactor experimental, sugerem que a segunda via é a mais expressiva, dado que os produtos maioritários da reacção eram o MSA e o ácido nítrico, sem que fosse detectado DMSO.

Em resumo, as reacções com os radicais OH e NO₃ são as principais vias para a oxidação do DMS na atmosfera. A reacção com o OH é a mais significativa e pode seguir dois caminhos: subtracção de um átomo de hidrogénio ou adição à molécula de DMS, não sendo

ainda claro qual dos mecanismos é dominante. Mais consensuais são os principais produtos de oxidação: SO₂ e MSA. A temperatura e o teor de óxidos de azoto parecem condicionar a importância relativa dos produtos finais ao intervirem na reactividade dos seus precursores mais directos, os radicais CH₃SO_x.

1.3.3.2 Sulfureto de carbonilo

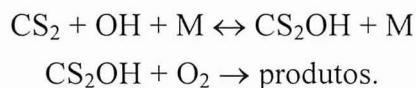
O sulfureto de carbonilo é um composto único entre os gases de enxofre presentes na troposfera pois reage muito lentamente com o radical OH (Wahner e Ravishankara, 1987). Em consequência desta inércia química estima-se que o tempo de vida do COS na atmosfera seja superior a um ano (Khalil e Rasmussen, 1984; Chin e Davis, 1995; Griffith *et al.*, 1998), o que permite o seu transporte para a estratosfera, onde fica exposto à acção da radiação ultravioleta. A fotodissociação do COS resulta na formação de CO e enxofre atómico nos estados tripleto ou singlete. O enxofre na forma mais instável (¹D) perde rapidamente o excesso de energia por colisão com moléculas de azoto, pelo que são os átomos no estado fundamental que reagem com O₂ para produzir SO e, subsequentemente, SO₂:



Segundo o proposto por Crutzen (1976), em períodos de dormência vulcânica a fotólise do COS deverá ser o principal mecanismo a sustentar a camada de sulfato existente na estratosfera.

1.3.3.3 Dissulfureto de carbono

O ataque pelo radical OH é a via preferencial para a oxidação do CS₂ na atmosfera. O mecanismo reaccional inclui a formação reversível do complexo CS₂OH e a posterior reacção com oxigénio molecular. Existe ainda alguma controvérsia quanto aos produtos finais de oxidação mas tudo leva a crer que os principais sejam o COS e o SO₂:



Stickel *et al.* (1993) estudaram laboratorialmente a cinética de oxidação do CS₂ observando como produtos maioritários COS, SO₂ e CO, com rendimentos moleculares de 0.83, 1.15 e 0.16, respectivamente. Tendo estes resultados como base de trabalho, Chin e

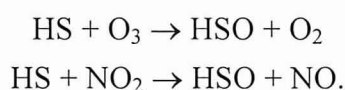
Davis (1993) estimaram que a reacção do CS₂ com o radical hidroxilo seria responsável pela produção de cerca de 30% do COS presente na atmosfera.

1.3.3.2.4 Sulfureto de hidrogénio

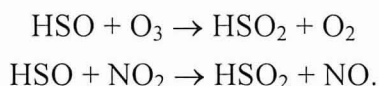
Na atmosfera o sulfureto de hidrogénio é maioritariamente atacado pelo radical OH, desencadeando uma sequência de reacções que conduzem à formação de dióxido de enxofre. As diferentes etapas do esquema reaccional encontram-se razoavelmente conhecidas, sobretudo em resultado dos esforços de investigação de Wang e Howard (1990). O mecanismo inicial envolve a subtracção de um átomo de hidrogénio e a concomitante produção do radical HS:



O HS possui um tempo de vida muito curto, da ordem do segundo, pois reage muito rapidamente com ozono ou com dióxido de azoto para produzir o radical HSO:



Este radical sulfuroso também é instável, pelo que se converte rapidamente a HSO₂ por acção do ozono ou do dióxido de azoto:



Finalmente, o HSO₂ sofre uma rápida conversão a SO₂ por reacção com o oxigénio molecular:



1.3.3.3 Conversão química do dióxido de enxofre a ácido sulfúrico

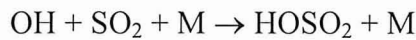
Na secção anterior fez-se uma análise dos possíveis mecanismos de oxidação dos compostos de enxofre reduzido na atmosfera marinha. Um dos principais produtos daquele conjunto de reacções, o dióxido de enxofre, pode ainda sofrer uma oxidação adicional a ácido sulfúrico, o qual possui um papel muito activo em diferentes processos atmosféricos. Por esse facto, é de todo o interesse explorar com algum detalhe as principais vias que conduzem à sua

produção. Assim, tanto quanto se sabe, a oxidação do SO₂ na atmosfera parece processar-se segundo três tipos de reacções:

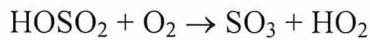
- oxidação na fase gasosa (reacções homogéneas);
- oxidação na fase líquida (reacções heterogéneas gás / líquido);
- oxidação do SO₂ adsorvido à superfície de partículas sólidas insolúveis (reacções heterogéneas gás / sólido).

1.3.3.3.1 Oxidação na fase gasosa

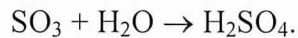
A reacção com o radical OH é de longe o mecanismo que mais contribui para a oxidação do SO₂ na fase gasosa. O esquema reaccional compreende a formação de um complexo entre o radical e a molécula de SO₂,



seguida da subtracção do átomo de hidrogénio para originar SO₃,



o qual, em presença de vapor de água, é rapidamente convertido a ácido sulfúrico:



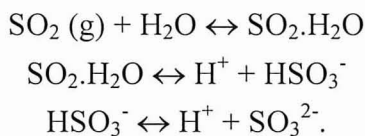
O tempo de vida do SO₂, tendo como base a reacção com o OH e concentrações típicas do radical na camada limite atmosférica ($\approx 10^6$ moléculas cm⁻³), é da ordem de uma semana. No mecanismo proposto, a reacção limitante para a conversão do SO₂ a ácido sulfúrico é a primeira, dado que as reacções subseqüentes ocorrem em menos de um segundo (Seinfeld e Pandis, 1998).

Outras vias possíveis para a oxidação do SO₂ na fase gasosa incluem o ataque pelos bi-radicaís Criegee (produzidos por reacção entre olefinas e o ozono), e alguns radicaís livres como o HO₂, RO₂ e RO. Todavia, quando comparado com a reacção com o radical OH o contributo destes processos pode-se considerar negligenciável.

1.3.3.3.2 Oxidação na fase líquida

A presença na troposfera de gotículas líquidas sob a forma de aerossóis, nuvens, nevoeiros e precipitação, oferece um meio privilegiado para a oxidação do SO₂. O processo inicia-se com a dissolução do gás no meio líquido e prossegue com a sua hidratação

(SO₂.H₂O) e ionização a bissulfito (HSO₃²⁻) e sulfito (SO₃²⁻), de acordo com as reacções reversíveis:



O conjunto de espécies em equilíbrio químico possui o mesmo estado de oxidação (+4) pelo que é usualmente denotado por S(IV), ou seja:

$$[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2.\text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}].$$

Por outro lado, as formas de enxofre resultantes da oxidação destas espécies (ácido sulfúrico e sulfato) possuem um estado de oxidação +6 sendo vulgar receberem o atributo S(VI).

As reacções individuais do sistema anterior são extremamente rápidas. Como exemplo, a constante de reacção para a dissociação do SO₂ hidratado é $3.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, o que equivale a um tempo de vida da ordem dos microssegundos. Por sua vez, a ionização do bissulfito processa-se a uma escala temporal da ordem dos milissegundos, pelo que é certo que o equilíbrio entre as concentrações nas duas fases se estabelece muito rapidamente. No entanto, se existem algumas certezas quanto à velocidade com que ocorre o equilíbrio no meio laboratorial, a sua transposição para as condições atmosféricas deve ser feita com alguma reserva. Um dos aspectos mais relevantes a considerar na atmosfera real prende-se com as dimensões das gotículas constituintes das nuvens e nevoeiros, consideravelmente menores do que as geradas em laboratório, implicando que o transporte de massa entre as fases gasosa e líquida não se efectue com tantas limitações. Por outro lado, também a natureza química das gotículas pode ser muito diversa, o que neste caso se traduz numa maior ou menor facilidade de transferência do SO₂ para a fase líquida (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

Da sequência de reacções anterior, e apelando ao princípio de Le Chatelier, é notório que a espécie dominante em solução depende fortemente da acidez do meio. Na gama de pH usual na atmosfera (2-7) a forma mais comum é o HSO₃⁻. Para valores de pH inferiores a 2 predomina o SO₂.H₂O, enquanto num meio alcalino (pH > 7) a espécie dominante é o ião SO₃²⁻. Uma consequência deste equilíbrio dinâmico reside na diminuição da capacidade de dissolução de SO₂ com o aumento da acidez de uma gotícula.

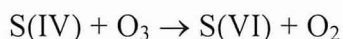
Por outro lado, a relação entre a espécie prevalecente e o pH da gotícula possui importantes repercussões sobre os mecanismos de oxidação de S(IV). Conforme se discutirá mais adiante, o ataque dos diferentes compostos oxidantes faz-se sobre um dos iões HSO₃⁻ ou SO₃²⁻, o que implica que seja o pH a determinar o mecanismo de oxidação dominante.

São muito diversos os mecanismos identificados como potenciais responsáveis pela oxidação de S(IV) a S(VI) e incluem a reacção com o O₃, H₂O₂, O₂ (catalisado ou não por

iões metálicos), OH, HO₂ e óxidos de azoto. No presente capítulo descrevem-se apenas aqueles que se julga serem os mais relevantes na atmosfera.

Oxidação pelo ozono

Embora na fase gasosa o ozono reaja muito lentamente com o SO₂, em meio aquoso a reacção



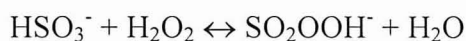
evolui rapidamente. A oxidação ocorre através do ataque nucleofílico do ozono pelas três espécies SO₂.H₂O, HSO₃⁻ e SO₃²⁻. A reactividade é encabeçada pelo ião sulfito, seguindo-se o bissulfito e, por fim, a forma hidratada do dióxido de enxofre. Um aumento do pH da fase líquida implica um crescimento das concentrações de equilíbrio de HSO₃⁻ e SO₃²⁻, e, em consequência, um crescimento da constante de velocidade de reacção. Por exemplo, para uma concentração de O₃ de 30 ppb e a uma temperatura de 298 K, a constante de velocidade de reacção varia entre 0.001 μmol dm⁻³ h⁻¹ a pH=2 e 3000 μmol dm⁻³ h⁻¹ a pH=6. Esta variação com o pH torna a reacção auto-limitativa dado que a produção crescente de sulfato aumenta a acidez, atenuando progressivamente o ataque ao ozono (Seinfeld e Pandis, 1998).

A elevada disponibilidade de O₃ na troposfera garante que esta reacção desempenha uma importante função na transformação do SO₂ e na acidificação da água da chuva, contanto que o pH da fase aquosa seja superior a 4.

Acrescente-se ainda que a oxidação do S(IV) pelo ozono pode ocorrer também em aerossóis de sal marinho. As experiências efectuadas por Sievering *et al.* (1992; 1995) mostram que as partículas higroscópicas e alcalinas de sal marinho são extremamente eficientes na absorção do SO₂, permitindo a sua conversão a ácido sulfúrico por reacção em meio líquido com o ozono.

Oxidação pelo peróxido de hidrogénio

O peróxido de hidrogénio é um dos oxidantes mais eficientes do S(IV) presente na água das nuvens e nevoeiros. Trata-se de uma substância altamente solúvel em água e, sob condições ambientais típicas, as concentrações na fase aquosa são aproximadamente seis ordens de grandeza superiores às do ozono dissolvido. A reacção processa-se por ataque nucleofílico do H₂O₂ sobre o ião bissulfito (McArdle e Hoffman, 1983)



a que se segue a reacção do ião peroximonossulfuroso com o H⁺, para originar ácido sulfúrico:



O processo de oxidação é tão rápido que o H_2O_2 e o SO_2 raramente coexistem nas nuvens e nevoeiros. Assim, a espécie que ocorrer com a concentração mais baixa será o reagente limitante e esgotar-se-á rapidamente no meio aquoso.

A velocidade da reacção é praticamente independente do pH da solução. A única excepção ocorre para concentrações de H^+ superiores a $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, e nesse caso a velocidade decresce com a diminuição do pH.

Oxidação pelo oxigénio

A importância da reacção de S(IV) com oxigénio dissolvido, na ausência de qualquer catalisador, tem sido motivo de grande controvérsia. Na verdade, tem-se observado uma considerável disparidade entre os valores das constantes de reacção obtidos por diferentes investigadores. Mas as diferenças não se limitam à grandeza das constantes: não existe sequer um consenso quanto ao efeito do pH sobre a cinética da oxidação pelo O_2 .

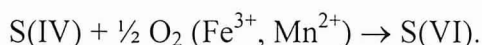
Estas discordâncias entre os resultados obtidos por diversas equipas de investigação, reflectem, com certeza, dificuldades experimentais no estudo da oxidação de S(IV), nomeadamente:

- a presença de quantidades vestigiais de metais pesados que funcionem como catalisadores, e cuja completa remoção dos meios experimentais nem sempre é exequível;
- a ocorrência de compostos orgânicos que actuem como inibidores da oxidação de S(IV) e que surjam também como impurezas na água ou reagentes usados nas experiências;
- problemas de transporte mássico entre as fases envolvidas, impedindo que se registre a verdadeira cinética das reacções. Tal pode ocorrer, por exemplo, quando as concentrações de reagentes são elevadas, deixando de haver espécies limitantes, com a consequente aceleração das reacções acima do que é normal na atmosfera real.

É certo que estes problemas podem verificar-se em estudos cinéticos que envolvam outros compostos oxidantes, mas também não é menos verdade que a oxidação pelo O_2 é a que proporciona resultados mais díspares, pelo que deverá ser das mais atreitas aos problemas acima indicados (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

Oxidação pelo oxigénio catalisada por ferro e manganês

Menos controverso parece ser o efeito de iões metálicos como o Fe^{3+} e o Mn^{2+} sobre a oxidação do S(IV) pelo oxigénio molecular,



A fonte maioritária destes iões nas gotículas atmosféricas reside na desagregação mecânica de solos, que emite para a atmosfera elementos metálicos associados a compostos minerais muito diversos. Em ambientes urbanos ou industriais, é provável que as emissões antropogénicas também contribuam de forma não desprezível para a composição metálica das gotículas.

A reacção tem sido alvo de intenso estudo, havendo referências a diferenças significativas entre constantes de reacção, leis cinéticas e dependências com o pH (e.g. Clarke e Radojevic, 1987). Segundo o descrito por Martin e Hill (1987 a, b) a maior parte das discrepâncias encontradas na literatura poder-se-ia explicar através de diferenças em factores como a força iónica, concentração de sulfato, presença de orgânicos e propriedades auto-inibidoras da reacção.

A reacção catalisada pelo ião Fe^{3+} é fortemente dependente do pH, apresentando um decréscimo acentuado com o aumento da acidez. Mas o efeito do pH reflecte-se ainda no tipo de lei cinética seguido pela oxidação: para valores de pH inferiores a 3.6 a cinética é de 1ª ordem em relação a S(IV), passando a uma cinética de 2ª ordem acima daquele valor (Martin e Hill, 1987 a).

Também a catálise pelo Mn^{2+} é condicionada pelo pH da gotícula, mas neste caso a máxima velocidade da reacção parece ocorrer para valores compreendidos entre 3 e 7.5, o que sugere um ataque preferencial ao ião bissulfito.

Importantes efeitos sinérgicos têm sido observados quando ambos os iões estão presentes nas gotículas, já que a velocidade global de oxidação ultrapassa a soma das duas velocidades quando consideradas individualmente (Martin e Good, 1991).

1.3.3.3 Oxidação do SO_2 adsorvido à superfície de partículas sólidas insolúveis

Uma terceira via para a produção de ácido sulfúrico na atmosfera consiste na adsorção de SO_2 à superfície de sólidos – tanto suspensos na fase gasosa como dispersos em gotículas – seguida da sua transformação por substâncias oxidantes.

A oxidação à superfície de partículas de carbono na presença de vapor de água foi amplamente estudada nos anos setenta, época em que se julgava ser um dos mecanismos preferenciais para a conversão do SO_2 na atmosfera. De acordo com os estudos então realizados a oxidação processava-se em três etapas: adsorção do SO_2 nos locais activos da superfície do sólido; ataque pelo oxigénio com formação de SO_3 segundo um mecanismo multirreaccional; e conversão do SO_3 a H_2SO_4 por reacção com vapor de água. Alguns investigadores verificaram ainda que, em condições laboratoriais, o processo poderia ser catalisado pela presença de outros poluentes, como o O_3 e o NO_2 (Pio, 1981). Contudo, esta possibilidade não era consensual, pois no entender de outros estudiosos as concentrações vulgarmente encontradas na atmosfera não seriam suficientes para acelerarem os mecanismos oxidativos.

Grande parte dos trabalhos sobre a oxidação do SO_2 realizados nos anos 70 e 80 decorreu nas proximidades de fontes emissoras de SO_2 e partículas, como os penachos de chaminés industriais, onde se observaram velocidades de conversão elevadas, dado que as limitações materiais raramente se faziam sentir. Contudo, diversas experiências laboratoriais sugerem que nas condições atmosféricas correntes a oxidação do SO_2 à superfície de partículas de

carbono parece pouco expressiva, o que se relaciona com o facto dos locais activos do carbono ficarem rapidamente saturados na presença de SO_2 , impedindo a continuidade do processo oxidativo. Por exemplo, Harrison e Pio (1983 a) efectuaram ensaios com partículas de carvão activado, tendo observado que a velocidade de remoção do SO_2 era máxima no início das experiências, decrescendo linearmente com a quantidade de SO_2 adsorvida.

São também numerosos os estudos que indicam que a reacção pode ocorrer à superfície de outras substâncias particuladas, lançadas na atmosfera em resultado de diversas práticas industriais. Encontram-se neste caso os óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio (Warneck, 1988, e referências aí incluídas). Contudo, à semelhança do observado com o material carbonáceo, a capacidade catalítica destes materiais é limitada, pelo que só poderá ter algum significado nas proximidades de fontes emissoras.

1.3.3.3.4 Importância relativa dos diferentes mecanismos de oxidação do SO_2

A importância relativa das três vias de oxidação do SO_2 – reacções na fase gasosa, na fase líquida e à superfície de sólidos – é extremamente difícil de avaliar pois, conforme se viu nos capítulos precedentes, os processos de transformação são condicionados por um grande número de factores, com destaque para a humidade, temperatura, radiação solar, presença de catalisadores e poluentes. No entanto, é possível definir algumas tendências gerais que atendem, sobretudo, ao grau de contaminação da atmosfera por poluentes antropogénicos e às condições meteorológicas dominantes.

Da discussão anterior ficou claro que as reacções heterogéneas entre as fases gasosa e sólida só possuem alguma expressão em ambientes extremamente poluídos – como áreas industrializadas –, onde ocorram simultaneamente níveis elevados de SO_2 , partículas e humidade relativa. Por esta razão, na grande maioria dos estudos sobre o enxofre na atmosfera terrestre tem-se assumido que o contributo destas reacções para a oxidação do SO_2 é muito pouco relevante.

Ao restringir a discussão aos processos de oxidação nas fases gasosa e líquida é evidente que a radiação solar (variável fundamental na produção do radical OH), a humidade e a ocorrência de nebulosidade, serão factores dominantes no controlo da produção de sulfato. Assim, sempre que as condições meteorológicas se caracterizarem por elevados teores de vapor de água na atmosfera, e pela presença de nuvens ou nevoeiros, será de esperar que as reacções na fase líquida sejam dominantes. Por outro lado, uma atmosfera seca e isenta de nebulosidade favorecerá as reacções em fase gasosa. Contudo, tendo em consideração que o ataque pelo radical OH é o mais importante dos mecanismos de conversão em fase gasosa e sabendo-se que a produção do radical depende da radiação solar, a prevalência desta via de oxidação dependerá ainda da hora do dia, estação do ano e latitude do lugar.

Mas, a par das diferenças entre os mecanismos prevalecentes consoante as condições meteorológicas, existem também diferenças entre as velocidades de conversão dos processos

homogéneos e heterogéneos quando considerados separadamente. Segundo as estimativas de Warneck (1988), para as reacções na fase líquida e condições ambientais típicas, a velocidade de conversão de SO_2 é, em média, cerca de $7\% \text{ h}^{-1}$, valor que decresce para $0.8\% \text{ h}^{-1}$ quando as reacções se processam na fase gasosa. Nestas condições, o tempo de vida do SO_2 oscila entre aproximadamente 1 dia e 1 semana.

Ainda no âmbito da oxidação do SO_2 parece igualmente oportuno discutir o contributo relativo dos diferentes processos heterogéneos gás / líquido anteriormente apresentados. Ao contrário dos processos em fase gasosa, não é a reactividade dos oxidantes o factor que determina a importância relativa das diferentes reacções de conversão do SO_2 . Neste caso, merece destaque a composição das gotículas onde decorrem as transformações químicas, em especial no que se refere ao teor em hidrogénio.

Na Tabela 1.3 mostram-se as velocidades de oxidação de S(IV) em função do pH para os mecanismos mais importantes na fase líquida, conforme as estimativas apresentadas por Finlayson-Pitts e Pitts (1986). Os dados referem-se a condições típicas da troposfera, tendo-se assumido a inexistência de limitações ao transporte mássico para as gotículas. A reacção com o oxigénio sem catálise por iões metálicos não é incluída nesta comparação por se julgar ter pouco significado relativamente a outros mecanismos na atmosfera real, meio em que as gotículas ocorrem com diversas substâncias dissolvidas, algumas das quais poderão ser metais com propriedades catalíticas.

Da análise dos valores constantes na tabela verifica-se que, próximo da neutralidade, todos os mecanismos são capazes de oxidar o SO_2 a uma velocidade apreciável. Para um $\text{pH}=3$ as velocidades são mais baixas, o que se deve à diminuição da solubilidade do SO_2 com o aumento da acidez. A única excepção é a reacção com o peróxido de hidrogénio, devido a um aumento da constante cinética com a diminuição do pH, compensando o decréscimo da solubilidade do SO_2 .

Tabela 1.3 Velocidades de oxidação de S(IV) para diferentes valores de pH. Adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts (1986).

Oxidante	Concentração	Velocidade de oxidação ($\% \text{ h}^{-1}$) ^c	
		pH=3	pH=6
O_3	50 ppb ^a	3×10^{-2}	5×10^3
H_2O_2	1 ppb ^a	8×10^2	5×10^2
Fe^{3+}	$3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ^b	2×10^{-2}	5×10^1
Mn^{2+}	$3 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ ^b	3×10^{-2}	7

^a Concentrações na fase gasosa

^b Concentrações na fase líquida

^c As condições referem-se a 5 ppb de SO_2 e 298 K.

1.3.3.4 Produção de aerossóis de enxofre

Os mecanismos expostos na secção anterior mostram que a oxidação do SO_2 resulta na produção de ácido sulfúrico, tanto na forma de vapor como solubilizado nas gotículas das nuvens e nevoeiros. Sobre o ácido podem então actuar processos de remoção física, como as deposições seca e húmida, ou, alternativamente, dar-se uma evolução no sentido da produção de aerossóis de ácido sulfúrico e sulfato.

Uma das vias possíveis para a produção de aerossóis consiste na nucleação homogénea heteromolecular do ácido sulfúrico – previamente produzido por oxidação em fase gasosa do SO_2 – segundo um processo que envolve vapor de água e, eventualmente, amónia. Quando as concentrações dos precursores gasosos assumem valores críticos (supersaturação) a colisão entre as moléculas origina núcleos estáveis que crescem rapidamente por combinação com outras moléculas ou núcleos. Os núcleos de Aitken possuem uma velocidade de difusão elevada devido ao seu pequeno tamanho e ao choque com moléculas de ar atmosférico. Este movimento rápido e desordenado (movimento ‘browniano’) favorece a colisão e coagulação entre núcleos, originando-se partículas com diâmetros até cerca de $0.1 \mu\text{m}$.

Os núcleos Aitken possuem uma área superficial muito favorável à condensação de compostos gasosos com uma baixa pressão de vapor (como o ácido sulfúrico), pelo que crescem rapidamente, formando aerossóis com dimensões de 0.1 a $1.0 \mu\text{m}$ (modo de acumulação). À excepção dos mecanismos de remoção húmida por formação de nuvens (*rain-out*), nenhum outro processo é suficientemente eficaz para remover da atmosfera partículas com estas dimensões, daí que possuam um longo tempo de residência atmosférico, o que facilita o seu transporte a longas distâncias.

Outra via para a produção de aerossóis de sulfato tem como base as gotículas de nuvens e nevoeiros onde se tenha processado a oxidação do SO_2 a ácido sulfúrico. Nestas gotículas o ácido poderá estar total ou parcialmente neutralizado por substâncias alcalinas igualmente solúveis em meio aquoso. Os sais de enxofre permanecem em solução enquanto as condições de humidade forem favoráveis. Ou seja, por alteração das características do meio poderá ocorrer uma evaporação da água integrante das gotículas, permanecendo em suspensão na atmosfera apenas os sais de sulfato inicialmente dissolvidos.

Tanto quanto se sabe, estes processos de conversão gás-partícula contribuem significativamente para moldar a fracção submicrométrica do aerossol marinho. Diversos estudos acerca da composição química de aerossóis colhidos em regiões marinhas do globo mostram que o sulfato é o composto dominante nas partículas mais finas, o que demonstra a importância de uma génese por processos de transformação físico-química (processos secundários)². Por outro lado, algumas medições de núcleos Aitken em ambientes marinhos

² Na atmosfera marinha é usual distinguir-se o sulfato resultante de processos de conversão gás-partícula do que é produzido por acção do vento sobre os oceanos (*spray* marinho), calculando-se o chamado ‘excesso de sulfato’ (exSO_4^{2-}), ou sulfato ‘não marinho’, que é dado pela diferença entre o sulfato total e o resultante do sal marinho. Por sua vez, o sulfato com origem no sal marinho é determinado pela concentração atmosférica de uma espécie iónica traçadora desse sal, e pela proporção entre as concentrações de ambos os iões na água do mar.

remotos têm revelado concentrações constantes por períodos que se estendem a uma semana, ou mesmo mais. Ora, sabendo-se que partículas com estas dimensões têm tendência a crescer rapidamente por processos de coagulação e condensação heteromolecular seria de esperar que os teores dos núcleos decaíssem mais rapidamente, o que sugere que as emissões de enxofre pelas águas contribuem para a manutenção de um nível constante de aerossóis com origem secundária (Fitzgerald, 1991).

1.3.4 Deposição do enxofre atmosférico

O ciclo atmosférico do enxofre completa-se com a deposição sobre a superfície terrestre segundo dois tipos de mecanismos:

-**deposição húmida**, que consiste na incorporação de gases e partículas pelas gotículas de água das nuvens (*rain-out*) e na sua captura e arrastamento pela chuva durante o percurso entre a base das nuvens e a superfície (*wash-out*);

-**deposição seca**, definida como a colheita de gases e partículas pela superfície terrestre devido ao transporte do material em suspensão por efeito da gravidade, difusão e transferência turbulenta.

A deposição dos compostos de enxofre só tem significado para as formas mais oxidadas. É que as espécies em que o enxofre apresenta estados de oxidação mais baixos possuem propriedades físico-químicas que tornam ineficazes a maior parte dos processos de remoção. A baixa solubilidade impede a acção dos mecanismos de deposição por via húmida, enquanto a alta pressão de vapor de saturação dificulta a condensação e a formação de partículas removíveis por via seca. Assim, os compostos de enxofre reduzido são removidos da atmosfera pela intervenção de mecanismos de oxidação que os convertem às formas de enxofre mais oxidadas. Conforme se observará adiante, a única excepção a esta tendência geral é o sulfureto de carbono.

De certo modo, os mecanismos de deposição húmida por *rain-out* já foram explorados em secções anteriores. Por exemplo, quando se descreveram os mecanismos de oxidação do SO₂ mostrou-se que a solubilização do gás nas gotículas das nuvens era uma etapa fundamental do processo de oxidação na fase líquida. Por outro lado, também se observou que as partículas submicrométricas dos aerossóis contendo sulfato actuavam como núcleos de condensação das nuvens. Assim, com a precipitação da água acumulada nas nuvens o enxofre solubilizado nas gotículas é devolvido à superfície terrestre. Mas, durante o percurso entre a base das nuvens e a superfície colectora, as gotículas vão incorporando também constituintes atmosféricos. A transferência dos gases para o interior destas gotículas é controlada pela difusão da atmosfera para a superfície líquida e pela mistura no interior da gotícula. Gases solúveis, como o SO₂, são removidos eficientemente por lavagem da atmosfera. A incorporação das partículas do aerossol é mais complexa pois resulta da acção de vários processos, com destaque para a difusão 'browniana', impacto inercial e intercepção. A difusão

controla a remoção das partículas mais pequenas ($d_p < 0.1 \mu\text{m}$) enquanto o impacto inercial e a interceptação controlam a remoção das partículas grosseiras ($d_p > 1.0 \mu\text{m}$). Para as partículas com diâmetros situados no intervalo $0.1-1.0 \mu\text{m}$ – o essencial das partículas do sulfato ‘não marinho’ – nenhum dos mecanismos actua de forma eficiente.

Os componentes atmosféricos que não são removidos por via húmida sofrem a acção dos mecanismos de deposição seca. No caso dos gases o processo de remoção inicia-se com o transporte turbulento das moléculas para próximo da superfície colectora, seguido da difusão através da camada laminar que lhe está adjacente. A transferência completa-se com a interacção entre as moléculas e a superfície, sendo controlada por factores físicos e químicos (*e.g.* solubilidade, reactividade). Para o SO_2 a remoção à superfície dos oceanos é extremamente eficiente dada a solubilidade do gás em meio aquoso e a propriedade levemente alcalina da água do mar ($\text{pH} \approx 8$).

As partículas mais pequenas do aerossol ($d_p < 0.1 \mu\text{m}$) são removidas de modo idêntico aos compostos na fase gasosa, enquanto as mais grosseiras ($d_p > 1.0 \mu\text{m}$) depositam essencialmente por acção da gravidade. No caso das partículas com diâmetros situados no intervalo 0.1 a $1.0 \mu\text{m}$ a remoção é pouco eficiente pois nem a difusão ‘browniana’ através da camada laminar nem a acção gravítica são suficientes para provocarem o seu transporte até à superfície.

Tanto quanto se sabe, o sulfureto de carbonilo é o único composto de enxofre reduzido sobre o qual a acção dos mecanismos de deposição seca possui algum significado. Na verdade, existem fortes indícios de que a vegetação intervém activamente na remoção do COS atmosférico (*e.g.* Brown e Bell, 1986; Goldan *et al.*, 1988; Mihalopoulos *et al.*, 1989). Embora a sua função nos processos metabólicos das plantas não se encontre ainda devidamente esclarecida, estima-se que a vegetação actue como o principal sorvedouro desta forma de enxofre (Chin e Davis, 1993; Weiss *et al.*, 1995 b).

1.3.5 Distribuição dos compostos de enxofre na atmosfera marinha natural

1.3.5.1 Sulfureto de dimetilo

Conforme se observou anteriormente, os fluxos de DMS através da interface oceano / atmosfera são uma função complexa da velocidade do vento, teor de gás dissolvido na água e produtividade do fitoplâncton. Uma vez lançado para a atmosfera o gás é misturado com o ar superficial podendo ser transportado à escala regional por acção dos movimentos atmosféricos. O ciclo completa-se com a remoção do DMS, que depende da qualidade e concentração de oxidantes na atmosfera, as quais, por sua vez, estão sujeitas à intensidade da radiação solar e à disponibilidade de compostos precursores. Ora, é o balanço entre estes

processos de emissão, transporte e remoção que vai condicionar a distribuição do DMS na atmosfera.

Ao que tudo indica, na atmosfera marinha remota, ou mesmo moderadamente poluída, as concentrações de DMS são ditadas pela grandeza das emissões gasosas. Como exemplo, Putaud *et al.* (1993) observaram uma correlação significativa entre fluxos e concentrações de DMS na atmosfera, durante uma expedição nas águas adjacentes às ilhas Canárias. Resultados semelhantes foram descritos por Andreae *et al.* (1994) na sequência de medições efectuadas no Atlântico Sul, entre os litorais brasileiro e angolano. Estes investigadores obtiveram resultados de qualidade inferior quando confrontaram as concentrações do gás presente na atmosfera com os teores dissolvidos nas águas, o que no seu entender era revelador da importância da velocidade do vento no controlo dos níveis atmosféricos. Nesta linha de pensamento estão também as conclusões extraídas por Wylie e de Mora (1996) de um conjunto de medições levadas a efeito numa estação costeira da Nova Zelândia e que apontavam para um acréscimo das concentrações de DMS com o aumento da velocidade do vento sobre os oceanos.

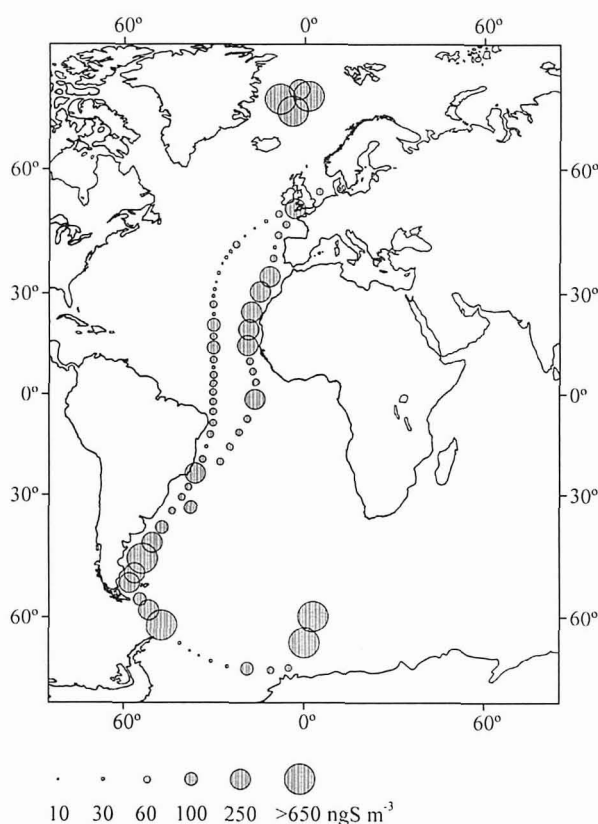


Figura 1.11 Distribuição dos níveis de DMS na atmosfera do Atlântico, Ártico e Antártida. Adaptado de Staubes e Georgii (1993 b).

Mas nem por isso os níveis de DMS nas águas marinhas deixam de ser um dos principais factores a contribuírem para a regulação dos teores deste composto sobre os oceanos. Como exemplo atente-se na Figura 1.11, onde se revelam as concentrações de DMS atmosférico detectadas por Staubes e Georgii (1993 b), durante uma série de campanhas de observação que cobriram extensas regiões marinhas do Ártico, Atlântico e Antártida. Compare-se agora esta distribuição com a referente ao DMS dissolvido nas águas, observada durante as mesmas campanhas de medição (ver Figura 1.8). A semelhança entre os gráficos é notável, ou seja, reveladora da existência de uma relação estreita entre as variáveis. Da apreciação das figuras fica igualmente evidenciada a ligação entre o DMS atmosférico e a produtividade biológica das águas. Por exemplo, em regiões costeiras as concentrações de DMS são muito superiores às encontradas sobre mar aberto no Atlântico Central.

Do exposto, também não surpreende que os níveis de DMS na atmosfera acompanhem as tendências sazonais anteriormente descritas para as águas marinhas. A Figura 1.12 ilustra essa variação temporal em dois locais remotos do Hemisfério Sul – Ilha de Amesterdão e Cape Grim –, sendo notória a ocorrência de máximos de concentração durante o Verão e mínimos durante o Inverno. No presente, estes são os únicos locais referidos na literatura onde se efectuaram medições de longo prazo por forma a caracterizar ciclos anuais completos. Apesar de existirem outros estudos a sugerirem que as variações sazonais do DMS na atmosfera seguem de perto os ciclos biológicos (Davison e Hewitt, 1992; Wylie e de Mora, 1996), está-se ainda longe da definição completa de um mapa da distribuição sazonal do DMS na atmosfera marinha.

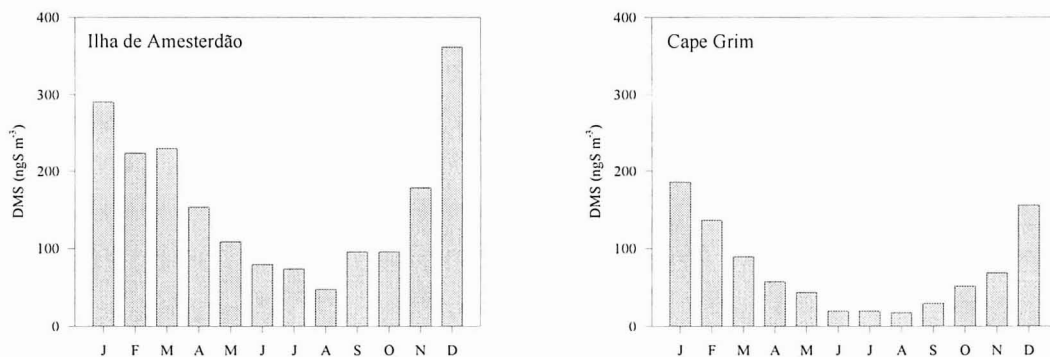


Figura 1.12 Variação sazonal dos níveis de DMS na atmosfera marinha de dois locais remotos: Ilha de Amesterdão (37° 50' S, 77° 31' E) e Cape Grim (40° 41' S, 114° 41' E). Adaptado de Nguyen *et al.* (1990) e Ayers *et al.* (1995).

A circulação de massas de ar sobre os oceanos contribui de forma significativa para a dispersão e transporte do DMS emitido pelas superfícies marinhas. Não obstante o tempo de vida do DMS na atmosfera ser demasiado curto para permitir o transporte a longas distâncias da fonte emissora, os movimentos atmosféricos facilitam a mistura das emanações gasosas

com o ar superficial, promovendo a sua distribuição a uma escala regional (Van Valin *et al.*, 1987).

Descritos alguns dos aspectos mais relevantes sobre a emissão e transporte, importa agora analisar de que forma é que os mecanismos de remoção determinam os níveis de DMS na atmosfera marinha. Conforme se observou anteriormente, nenhum dos processos físicos de remoção do enxofre atmosférico – como a deposição seca e a deposição húmida – é suficientemente eficaz para contribuir significativamente para a eliminação do DMS. Assim, é vulgar considerar-se que a oxidação pelos radicais OH e NO₃ representa a principal via para a remoção do DMS presente na atmosfera marinha.

Diferentes estudos têm demonstrado que os teores de DMS em locais marinhos remotos apresentam uma variação diária bem definida, com um máximo de madrugada e um mínimo durante a tarde (*e.g.* Cooper e Saltzman, 1991; Suhre *et al.*, 1995; Wylie e de Mora, 1996). Este comportamento é explicável admitindo que a oxidação pelo radical OH é dominante e que os fluxos de DMS para a atmosfera não diferem significativamente ao longo do dia. De facto, sendo o radical OH um produto de origem fotoquímica, as suas concentrações acompanham de perto o ciclo solar. Daí que o ataque ao sulfureto seja mais expressivo após o meio-dia e pouco importante durante o período nocturno.

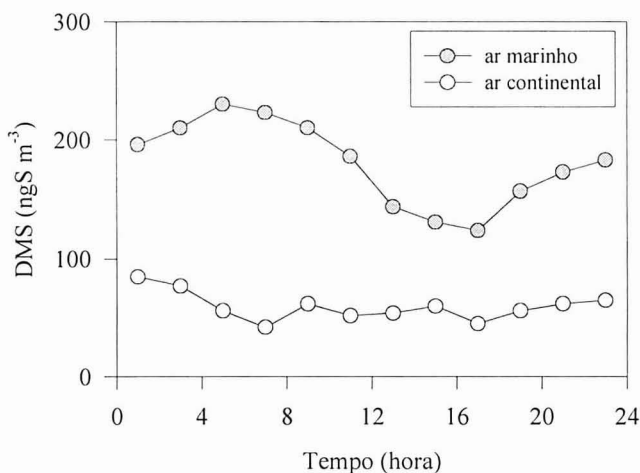


Figura 1.13 Ciclos diários de DMS observados sob a influência de massas de ar marinho e continental. Adaptado de Andreae *et al.* (1985) e Suhre *et al.* (1995).

Apesar do contributo do NO₃ para a oxidação do DMS em atmosferas remotas não possuir grande expressão, em ambientes marinhos contaminados por massas de ar com origem continental tem-se verificado que os ciclos sofrem uma atenuação considerável. Tendo em linha de conta que a radiação solar actua de forma oposta sobre as concentrações dos radicais OH e NO₃, o que implica ciclos diários complementares, é de esperar que o radical NO₃ actue como um sorvedouro nocturno para o sulfureto, atenuando as diferenças entre o dia e a noite

(Andreae *et al.*, 1985; Suhre *et al.*, 1995). A Figura 1.13 ilustra esse comportamento com exemplos de ciclos diários obtidos na região atlântica sob a influência de massas de ar marinho puro e ar marinho com forte contaminação continental.

Convém ainda notar que, em regiões marinhas situadas nas proximidades das margens continentais, a origem das massas de ar parece ser um dos factores com maior influência sobre os níveis de DMS. Num estudo efectuado sobre o Atlântico Noroeste, Berresheim *et al.* (1991) observaram que os teores deste gás baixavam sempre que as massas de ar marinho apresentavam uma trajectória inicial com passagem sobre o continente americano. De acordo com a interpretação daqueles investigadores as massas de ar incorporavam radicais, ou os seus precursores, que seriam responsáveis pela rápida oxidação do DMS durante o percurso até ao local de amostragem.

Regra geral, as concentrações de DMS na atmosfera marinha sobre águas oligotróficas situam-se no intervalo 50-200 ngS m⁻³, podendo crescer para valores da ordem de 1 µgS m⁻³ sobre águas eutróficas, como as regiões de afloramento costeiro. Em atmosferas marinhas poluídas os níveis baixam consideravelmente, sendo normais valores inferiores a 20 ngS m⁻³.

Os níveis na atmosfera apresentam uma variabilidade superior à detectada nas águas marinhas, o que pode ser atribuído a três razões fundamentais: variações nas perdas de DMS por transformação química, em consequência da distribuição e variedade dos compostos oxidantes; diluição do ar marinho com massas de ar terrestres ou de camadas superiores da atmosfera; e variações no regime de ventos, afectando a transferência do DMS para atmosfera.

A presente revisão de conhecimentos sobre a distribuição do DMS na atmosfera tem-se centrado nos primeiros metros acima da superfície marinha, o que reflecte não apenas a acessibilidade da camada mais baixa da troposfera para a exploração científica, mas também o facto de aí ocorrer o essencial da circulação atmosférica daquele gás. A Figura 1.14 vem ao encontro desta última ideia, mostrando a distribuição vertical do DMS na baixa troposfera do Atlântico Norte. Os perfis de concentração foram obtidos por Van Valin *et al.* (1987) a bordo de um avião de pesquisa que sobrevoou a região das Bermudas sob o efeito de condições anticiclónicas. As concentrações apresentam máximos junto da superfície emissora, decaindo acentuadamente com a altitude, o que reflecte o curto tempo de vida do DMS devido ao rápido ataque por oxidantes fotoquímicos. Perfis de concentração semelhantes foram detectados por Berresheim *et al.* (1990) sobre o Mar da Tasmânia e, mais recentemente, por Blomquist *et al.* (1996) numa região compreendida entre os arquipélagos da Madeira e dos Açores. Embora este seja o tipo de perfil mais comum, tem-se verificado que em situações de elevada turbulência atmosférica o DMS pode apresentar uma distribuição aproximadamente constante com a altitude. De facto, nestas condições, não só se intensifica a mistura ao nível da camada limite, como o aumento de nebulosidade associado a esses movimentos atmosféricos propicia uma diminuição da actividade fotoquímica e o consequente aumento do

tempo de vida do DMS. Deste modo, o gás distribui-se de forma mais homogénea com a altitude, ficando também facilitado o seu transporte para a troposfera livre (Van Valin *et al.*, 1987).

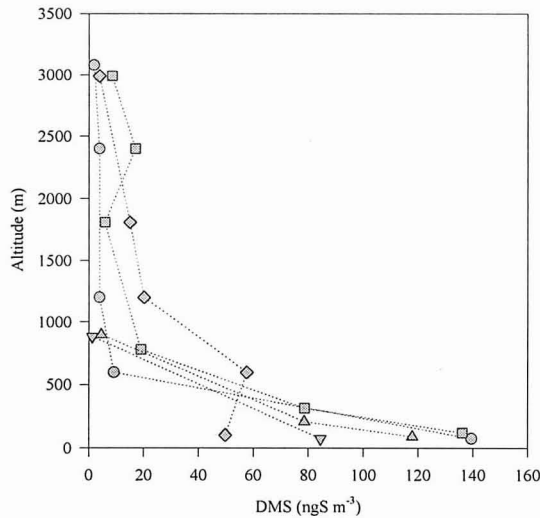


Figura 1.14 Perfis verticais de concentração de DMS observados na região das Bermudas em condições de estabilidade atmosférica. Adaptado de Van Valin *et al.* (1987).

1.3.5.2 Sulfureto de carbonilo

De todos os compostos de enxofre presentes na troposfera, o COS é aquele que apresenta uma concentração média mais elevada e regularidade de distribuição maior. De facto, as medições realizadas desde meados dos anos setenta, abrangendo extensas regiões do globo, têm demonstrado que os teores do gás se situam num intervalo compreendido entre 550 e 850 ngS m^{-3} , com uma média próxima dos 700 ngS m^{-3} . A Figura 1.15 ilustra essa homogeneidade das concentrações troposféricas, através da representação gráfica dos valores médios observados num conjunto significativo de estudos referente aos últimos vinte anos. Note-se que alguns dos valores indicados correspondem a medições efectuadas na troposfera livre (n^{os} 1, 2 e 5) mas nem por esse facto deixam de se enquadrar no conjunto das restantes observações. Num estudo datado de 1995, Chin e Davis apresentaram a distribuição vertical do COS tendo como base uma compilação de todas as medições até então realizadas nas duas camadas inferiores da atmosfera. Os resultados mostraram uma regularidade impressionante, desde a superfície até cerca de 14 Km de altitude, ou seja, até ao limite superior da troposfera. Daí para cima, já na estratosfera, os níveis decresciam rapidamente, para se situarem em cerca de 30 ngS m^{-3} a uma altitude de 30 Km.

A homogeneidade das concentrações de COS na troposfera relaciona-se com a sua elevada inércia química, a qual torna ineficaz a grande maioria dos mecanismos de remoção do gás e se traduz num longo tempo de vida (> 1 ano). Na verdade, um composto com um tempo de vida desta ordem de grandeza permite uma intensa mistura com o ar ambiente e facilita o transporte a longas distâncias das fontes emissoras. Daí a regularidade da sua distribuição à escala planetária. Em contrapartida, e relembando o que se afirmou numa das secções anteriores, o COS é rapidamente fotolisado na estratosfera por acção da radiação ultravioleta, o que justifica o decréscimo das concentrações acima da tropopausa.

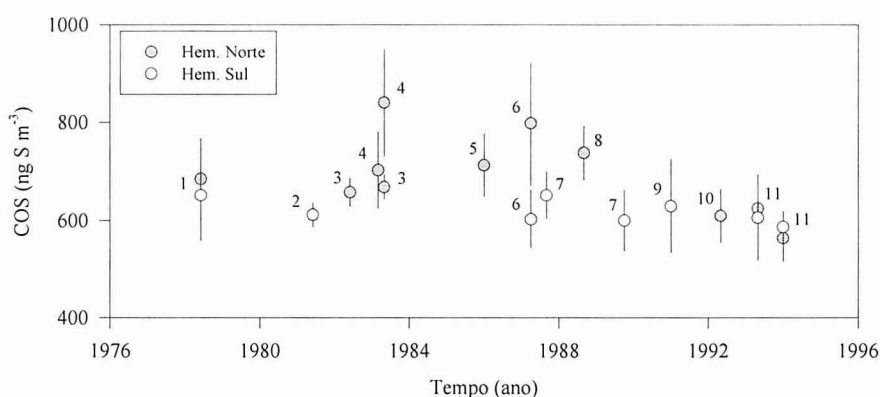


Figura 1.15 Concentrações médias de COS observadas na troposfera desde 1978. 1. Oceano Pacífico e América do Norte (Torres *et al.*; 1980); 2. Austrália (Rasmussen *et al.*; 1982 a); 3. Oceano Pacífico (Johnson e Harrison; 1986); 4. Costa leste dos EUA (Ferek e Andreae; 1984); 5. Ártico (Bandy *et al.*, 1992 b); 6. Oceano Atlântico (Bingemer *et al.*; 1990); 7. Ilha de Amesterdão (Mihalopoulos *et al.*; 1991); 8. Costa noroeste de França (Mihalopoulos *et al.*; 1989); 9. Antártida (Staubes e Georgii; 1993 a); 10. Oceano Atlântico (Ulshöfer *et al.*; 1995); 11. Oceano Pacífico (Weiss *et al.*; 1995 b).

Embora, numa perspectiva global, as concentrações de COS se possam considerar constantes, alguns estudos têm mostrado que a distribuição espacial desta espécie não é inteiramente homogénea. Em particular, tem-se notado uma pequena diferença entre a composição da troposfera dos dois hemisférios terrestres. A representação gráfica anterior parece evidenciar essa diferença, uma vez que os valores médios referentes ao Hemisfério Sul se situam abaixo dos relativos ao Hemisfério Norte. Mas é ao seguir passo a passo a evolução das concentrações entre hemisférios que esta desigualdade na distribuição do gás adquire um maior destaque. Bingemer *et al.* (1990) avaliaram a composição da atmosfera, ao nível da superfície marinha, durante uma expedição oceanográfica realizada entre a Argentina e a Alemanha (43°S a 51°N), tendo constatado que o teor de COS crescia em direcção ao norte, a um ritmo aproximado de 3.4 ng S m⁻³ por cada grau de latitude, o que equivalia a uma razão inter-hemisférica de 1.25. Também Johnson *et al.* (1993) traçaram um perfil latitudinal de concentrações sobre o Oceano Atlântico, mas neste caso através de uma série de missões aéreas realizadas entre os paralelos 5°S e 40°N. A tendência crescente em direcção a norte manteve-se, embora com um crescimento de apenas 2.4 ng S m⁻³ por grau de latitude.

No entender destes investigadores o aumento das concentrações com a transição para norte dever-se-ia ao maior relevo das emissões antropogénicas a norte do equador, hipótese que, em parte, era sustentada pelo facto de as amostras terem sido colhidas sob massas de ar com origem em regiões continentais. Todavia, esta explicação parece contradizer a importância relativa vulgarmente atribuída às emissões antropogénicas de COS e que não vai além de 5% do total das emissões (Khalil e Rasmussen, 1984; Chin e Davis, 1993, 1995). No presente, esta contradição está ainda por esclarecer, mas dois estudos recentes vieram relançar o debate, ao demonstrarem que durante o inverno os oceanos podiam actuar como sorvedouros do COS atmosférico (Ulshöfer *et al.*, 1995; Weiss *et al.*, 1995 b). Ora, como os perfis anteriores foram obtidos no Verão boreal, será de admitir que as tendências registadas traduzam essencialmente variações sazonais. Esta justificação poderá também explicar as diferenças inter-hemisféricas notadas no gráfico anterior. É que a grande maioria dos valores médios aí incluídos refere-se a medições efectuadas durante a Primavera e o Verão.

Desafortunadamente, os estudos acerca da variabilidade temporal do COS são praticamente inexistentes. Apenas Mihalopoulos *et al.* (1991) referem uma sequência de medições abrangendo dois ciclos sazonais completos num local remoto do Hemisfério Sul (Ilha de Amesterdão). Embora os autores tivessem detectado uma pequena variação entre os teores médios de Inverno e Verão, próxima de 5%, tratava-se de uma diferença pouco significativa, por ser da mesma ordem de grandeza dos erros associados às determinações experimentais.

1.3.5.3 Metano sulfonato

O metano sulfonato (MSA^-) – espécie iónica derivada do ácido metano sulfónico – foi referenciado pela primeira vez na atmosfera marinha em 1983, por Saltzman e colaboradores. Desde então, este composto tem vindo a ser utilizado como traçador do enxofre biogénico em ambientes marinhos, por se pensar que a sua origem se encontra maioritariamente associada à oxidação do DMS. Na verdade, embora se saiba que a reacção do metanotiol e do DMDS com o radical OH também produzem MSA^- (Hatakeyama e Akimoto, 1983), é hoje consensual que as emanações de enxofre volátil pelos oceanos se fazem quase totalmente na forma de DMS, pelo que deverá ser este o precursor maioritário daquele ácido.

As observações de campo vêm ao encontro desta ideia, na medida em que existe uma ligação estreita entre os teores de MSA^- , DMS e produtividade biológica dos oceanos. Por exemplo, durante uma expedição oceanográfica realizada no Oceano Atlântico, entre os paralelos 40°S e 50°N, uma equipa de investigação alemã estudou a distribuição daqueles compostos de enxofre e de alguns parâmetros biológicos associados, constatando que as concentrações de MSA^- evoluíam de forma paralela às de DMS e que os máximos se relacionavam com as regiões mais produtivas dos oceanos, ou seja, as margens continentais e as zonas de afloramento costeiro (Bürgermeister *et al.*, 1990; Bürgermeister e Georgii, 1991).

Mas a biogénese do metano sulfonato firma-se também em diversos estudos sobre a variação sazonal da composição química dos aerossóis marinhos. A Figura 1.16 reproduz os resultados de alguns desses estudos e pretende mostrar de que forma é que a variação temporal das concentrações de metano sulfonato se relaciona com os processos biológicos que estão na sua origem.

O primeiro gráfico refere-se a um conjunto de medições efectuadas durante um ano por Prospero *et al.* (1995) em Heimaey, uma ilha remota da Islândia. O perfil de concentrações, com mínimos no Outono e Inverno, e um máximo bem destacado no Verão, revela uma grande semelhança com o ciclo sazonal da produtividade primária a altas latitudes, o qual foi já apresentado e discutido numa secção precedente.

Os resultados obtidos por Watts *et al.* (1990) na região costeira de Plymouth são extremamente curiosos, pois revelam um perfil de concentrações que se assemelha de forma notável à tendência sazonal seguida pelo fitoplâncton em regiões temperadas (ver Figura 1.5). Assim, aos níveis baixos de Inverno, coincidentes com uma actividade biológica diminuta, sucede-se um crescimento gradual dos teores de MSA^- , que culmina num máximo durante o mês de Maio, em sintonia com o *bloom* de microalgas da Primavera. Durante o Verão as concentrações decaem acentuadamente, acompanhando a regressão do fitoplâncton. Voltam a subir na transição para o Outono, possivelmente em consequência de um segundo *bloom* de microalgas. Por fim, assiste-se a um novo decréscimo, desta vez definitivo, para os níveis típicos de Inverno.

Os dados referentes à Samoa Americana, no Pacífico Equatorial, correspondem a valores médios de teores de MSA^- quantificados de modo descontínuo entre 1983 e 1992 (Savoie *et al.*, 1994). Da observação do gráfico não é evidente qualquer tendência sazonal pois as concentrações do composto mantêm-se aproximadamente constantes com a sucessão das estações. Este comportamento sazonal já tinha sido observado por Savoie e Prospero (1989) em Fanning, outra ilha situada nas proximidades do equador, e surge em perfeita sintonia com a homogeneidade temporal dos níveis de fitoplâncton em águas tropicais (ver Figura 1.5).

Por fim, uma referência ao perfil de concentrações observado por Savoie *et al.* (1993) em Mawson, na Antárctida. A tendência sazonal é característica de uma latitude elevada, ou seja, muito idêntica à observada em Heimaey, com os teores mínimos a ocorrerem no Inverno e os máximos no Verão.

1.3.5.4 Dióxido de enxofre e sulfato 'não-marinho'

Caracterizar a distribuição do SO_2 e do exSO_4^{2-} de origem biológica na atmosfera marinha é uma tarefa extremamente difícil pelo facto de existirem extensas regiões do globo em que os níveis de fundo desses compostos se encontram mascarados por enxofre antropogénico. O problema não é exclusivo de regiões marinhas próximas de fontes poluentes continentais, pois o tempo de vida do SO_2 e, em especial, do exSO_4^{2-} é suficientemente longo

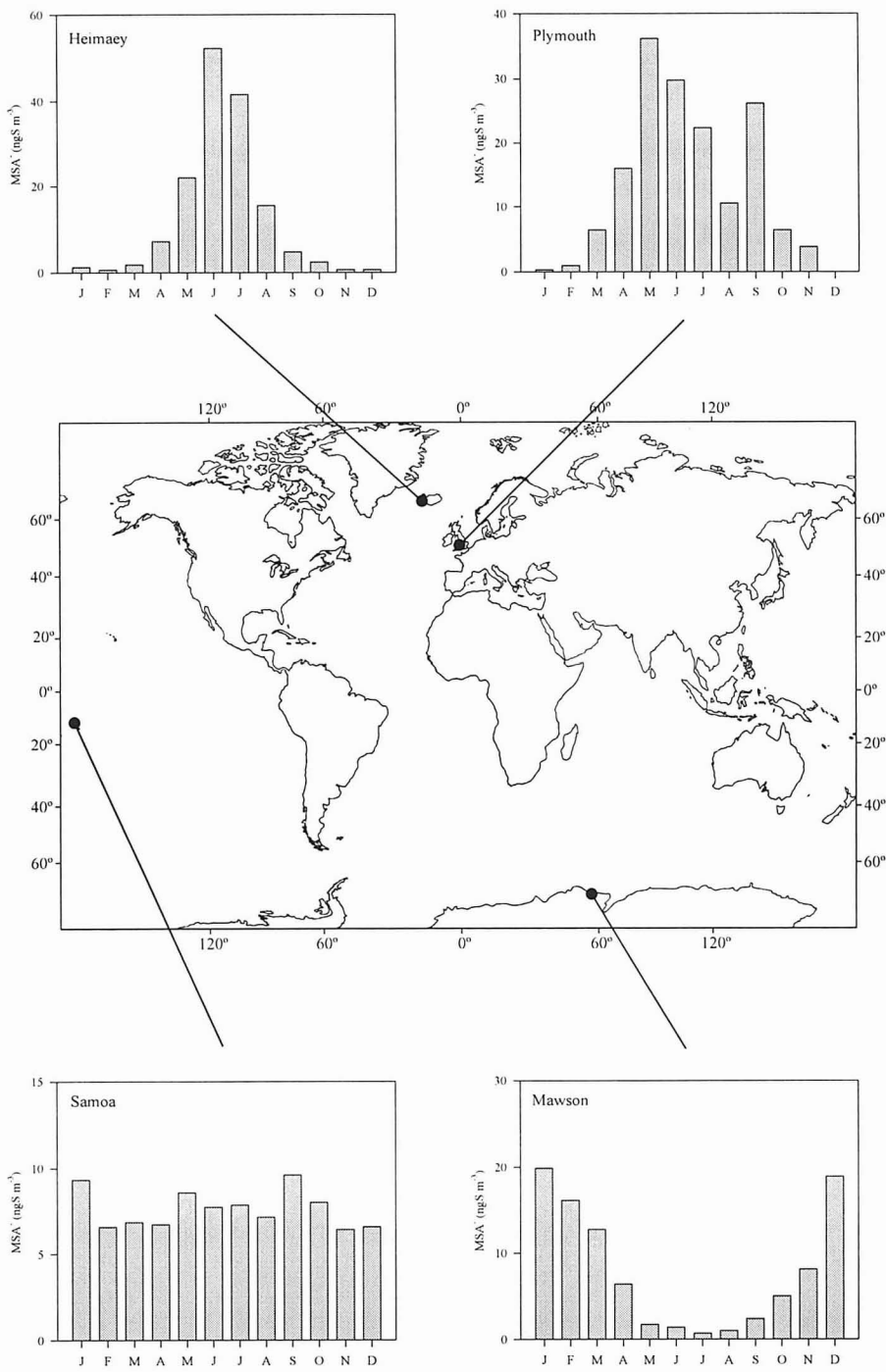


Figura 1.16 Variação sazonal dos níveis de MSA^- na atmosfera marinha. Adaptado de Prospero *et al.* (1995), Watts *et al.* (1990) e Savoie *et al.* (1993, 1994).

para permitir o transporte a longas distâncias e conferir dimensão global à contaminação antropogénica da atmosfera. Em todo o caso, existem alguns locais do planeta onde a influência de massas de ar com origem continental praticamente não se faz sentir, reunindo condições excelentes para o estudo da circulação do enxofre com origem natural e do seu contributo para os processos físicos e químicos da atmosfera.

Actualmente não existem dúvidas de que o SO_2 presente na atmosfera marinha remota resulta da oxidação de compostos de enxofre voláteis, nomeadamente DMS. Bonsang *et al.* (1980) e Nguyen *et al.* (1983) foram os primeiros investigadores a sugerirem uma origem natural para o SO_2 na sequência de expedições realizadas aos mares equatoriais e austrais, onde verificaram que os teores do gás na atmosfera eram claramente dependentes da produtividade biológica das águas marinhas.

Trabalhos mais recentes, levados a cabo em locais remotos do Hemisfério Sul, comprovam as características biogénicas do SO_2 . Putaud *et al.* (1992) quantificaram os níveis deste composto na Ilha de Amesterdão (Índico Sul) entre 1989 e 1991, fazendo notar uma tendência sazonal bem definida, com mínimos no Inverno e máximos no Verão austral, em estreita ligação com os perfis temporais seguidos pelo DMS presente nas águas e na atmosfera. As mesmas tendências sazonais, tanto para o SO_2 como para o DMS, foram observadas por Ayers *et al.* (1997) em Cape Grim, na Tasmânia.

Todavia, esta relação entre o SO_2 e a produtividade biológica dos oceanos não é evidente no ambiente marinho do Hemisfério Norte. Na verdade, a norte do equador os níveis de SO_2 são consideravelmente superiores aos das regiões mais remotas do planeta. Mesmo quando as colheitas se processam em massas de ar com um longo tempo de residência sobre o oceano as concentrações medidas nestas duas áreas geográficas diferem cerca de uma ordem de grandeza (*e.g.* Berresheim *et al.*, 1991; Harrison *et al.*, 1996). Esta diferença reflecte o profundo impacto das emissões antropogénicas de SO_2 sobre a atmosfera do Hemisfério Norte e justifica as dificuldades em observar alguns dos aspectos mais relevantes do ciclo do enxofre no meio marinho natural. Mas este será um assunto a explorar mais adiante neste capítulo.

A informação actual acerca da distribuição do exSO_4^{2-} na atmosfera marinha é manifestamente superior à referente ao SO_2 . A principal razão para essa divergência decorre da simplicidade dos procedimentos usualmente adoptados na colheita dos aerossóis. Um sistema que se fundamente na concentração da massa do aerossol num filtro, permite a sua instalação em regiões remotas sem que sejam necessárias grandes exigências de operação, ao mesmo tempo que possibilita a posterior análise laboratorial de um grande número de substâncias com interesse na química da atmosfera. É assim que ao longo da última década têm sido instaladas, um pouco por todo o planeta, inúmeras estações de monitorização do aerossol marinho, integradas em projectos de estudo do ambiente à escala global.

Na Figura 1.17 mostra-se a variação sazonal do exSO_4^{2-} na atmosfera de quatro locais marinhos – mais precisamente, os mesmos que foram apresentados na alínea anterior sobre a

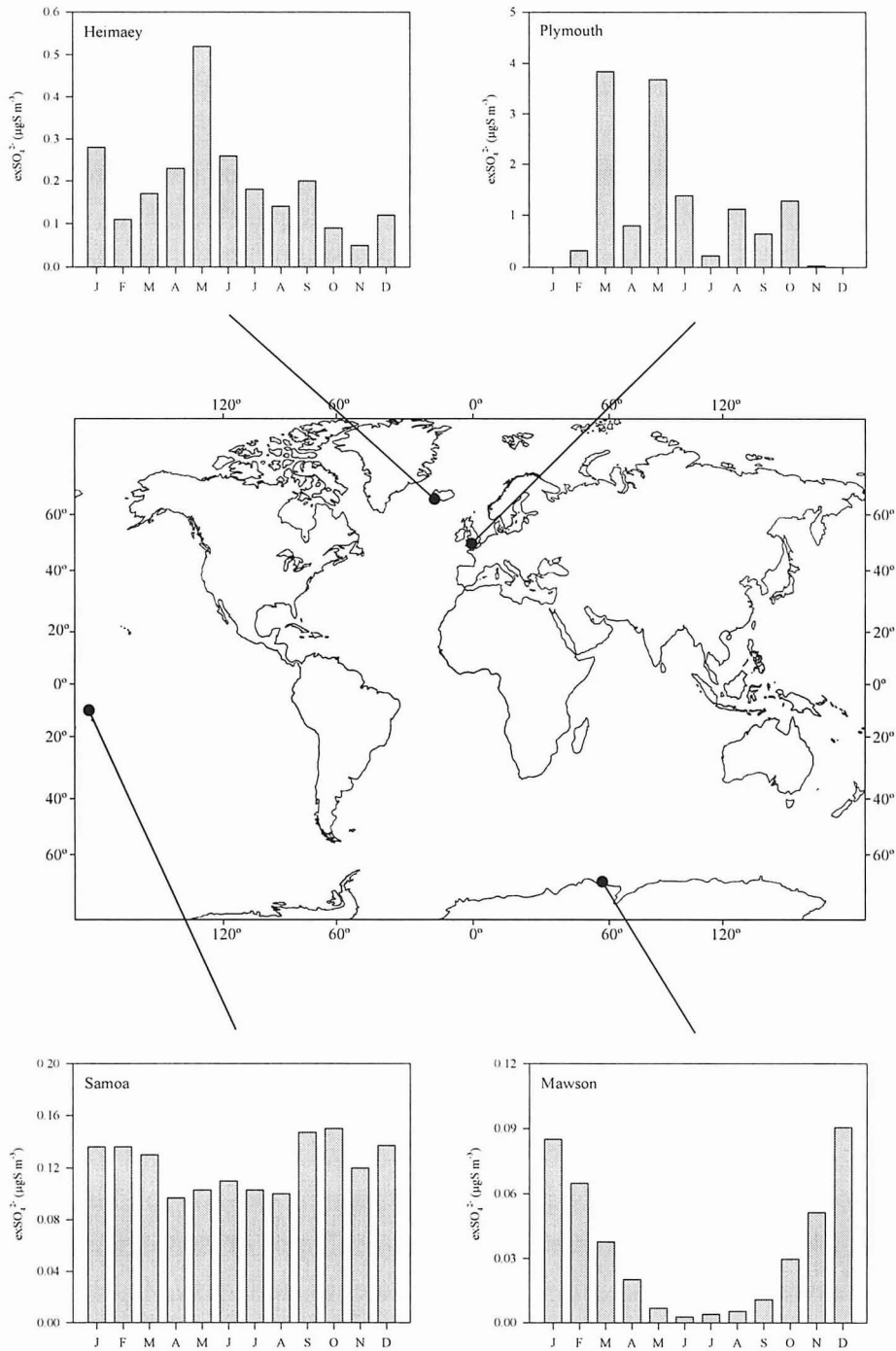


Figura 1.17 Variação sazonal dos níveis de exSO_4^{2-} na atmosfera marinha. Adaptado de Prospero *et al.* (1995), Watts *et al.* (1990) e Savoie *et al.* (1993, 1994). Para Plymouth a informação relativa aos meses de Janeiro e Dezembro não se encontrava disponível.

distribuição do metano sulfonato. Mas, ao contrário do exposto nessa alínea, a distribuição do exSO_4^{2-} é agora apresentada por ordem inversa, ou seja, com início nos locais menos atreitos a uma perturbação antropogénica. Assim, da análise dos gráficos referentes a Mawson e à Samoa Americana, parece notório que são os ritmos biológicos a determinarem os níveis de exSO_4^{2-} , pois esta espécie segue uma tendência sazonal semelhante à usualmente apresentada pelo fitoplâncton naquelas latitudes (Savoie *et al.*, 1993; 1994).

Os resultados de Heimaey mostram uma variação sazonal que parece acompanhar o ciclo da produtividade primária. Mas neste caso há dois aspectos que evidenciam alguma influência de tipo antropogénico: por um lado, os níveis anormalmente elevados registados durante o mês de Janeiro, e que no entender de Prospero *et al.* (1995) ficaram a dever-se à passagem pelo local de massas de ar poluídas associadas a um centro de altas pressões localizado sobre as Ilhas Britânicas; por outro, a ocorrência de concentrações globalmente mais elevadas do que as detectadas em locais remotos do Hemisfério Sul.

Mais significativa parece ser a contaminação antropogénica em Plymouth, pois não só não é visível qualquer tendência sazonal, como os níveis de exSO_4^{2-} são consideravelmente superiores aos de regiões remotas (Watts *et al.*, 1990).

1.4 O ciclo do enxofre e o clima

Os aerossóis submicrométricos de sulfato possuem uma influência considerável sobre o clima terrestre devido ao duplo efeito do longo tempo de residência atmosférico e da propriedade que possuem de intersectar e reflectir a radiação solar incidente.

A influência do sulfato no balanço radiativo também se faz sentir de forma indirecta através do seu contributo para a formação das nuvens. Na verdade, a génese das nuvens exige a presença de um conjunto de partículas, a que já se aludiu anteriormente – os núcleos de condensação das nuvens (NCN) – possuidoras de uma elevada afinidade com o vapor de água e que permitem uma condensação sobre as mesmas para condições de humidade relativa da ordem de 101%, ou seja, para valores de sobressaturação de 1%. Sucede que os aerossóis de sulfato biogénico são excelentes NCN, pois apresentam uma elevada solubilidade, permitindo que a condensação de vapor de água se inicie com um valor de sobressaturação inferior ao exigido por partículas compostas por substâncias menos solúveis. Mas a importância dos aerossóis de sulfato como NCN decorre também das suas dimensões, as quais, conforme se referiu anteriormente, dificultam a sua remoção da atmosfera por mecanismos de deposição seca, aumentando o tempo de residência e, por conseguinte, aumentando a probabilidade de intervirem na formação das nuvens. Em atmosferas marinhas é possível que os aerossóis submicrométricos contribuam de forma significativa para a formação das nuvens, e, daí, a sua participação indirecta no balanço radiativo terrestre.

1.4.1 A regulação do clima pelas microalgas

O reconhecimento da estreita ligação existente entre os NCN e o albedo das nuvens, juntamente com as observações que sugerem que as partículas que dominam a produção de NCN têm origem na oxidação do DMS emitido pelos oceanos, levaram Charlson *et al.* (1987) a proporem que o DMS na atmosfera marinha afectaria o clima global através do seu efeito nas concentrações de NCN e, por conseguinte, no albedo das nuvens.

Mas aqueles investigadores foram mais longe ao aventarem a possibilidade deste processo fazer parte de um mecanismo biológico capaz de regular o clima à escala global. Para que se possa compreender melhor como é que este mecanismo funcionaria suponha-se uma subida da temperatura da atmosfera, por exemplo, por acção dos gases de estufa. Em consequência desse aumento verificar-se-ia um concomitante aumento da temperatura dos oceanos, o que favoreceria a produção de DMS pelas microalgas e um crescimento das emissões para a atmosfera. Ora acontece que mais DMS implicaria uma maior produção de sulfato e de NCN com o consequente aumento do albedo planetário. Ou seja, esta sequência de alterações induziria uma maior reflexão da radiação solar incidente, o que provocaria um arrefecimento global da atmosfera, contrariando assim a perturbação inicial do sistema. Segundo as estimativas do mesmo grupo de investigadores, seria necessário que as concentrações de NCN aumentassem para o dobro para contrariarem o aumento da temperatura global ($\approx 3\text{ }^{\circ}\text{C}$) resultante de uma duplicação das concentrações de CO_2 na atmosfera.

Sem dúvida que um dos aspectos mais intrigantes e apelativos do cenário proposto por Charlson *et al.* (1987) é precisamente o ciclo retroactivo devido ao efeito das alterações climáticas sobre a produção de DMS nos oceanos, conforme se representa esquematicamente na Figura 1.18. Se esta hipótese estiver correcta então as microalgas produtoras de DMSP desempenham um papel crucial na regulação do clima, actuando como um verdadeiro termóstato planetário.

Aquele grupo de investigadores fez ainda notar que a existência de um mecanismo auto-regulador seria um importante argumento a favor da teoria de Gaia postulada por Lovelock e Margulis, em 1974, e desenvolvida mais tarde pelo primeiro cientista (*e.g.* Lovelock, 1986; 1988), segundo a qual a Terra se comportaria como um super-organismo em que todos os sistemas biológicos e físicos actuariam de forma concertada para a manterem em condições óptimas para a sobrevivência dos seres vivos.

Sabendo-se que o mecanismo de auto-regulação proposto por Charlson *et al.* (1987) assenta em pressupostos especulativos, não surpreende que se tenha gerado uma enorme controvérsia em seu redor. As críticas mais contundentes foram da autoria de Schwartz (1988), que baseou a sua argumentação no facto de, ao longo deste século, se ter registado uma contaminação progressiva da atmosfera do Hemisfério Norte por sulfato com origem antropogénica. Deste modo, a um aumento do teor de sulfato deveria corresponder um aumento do número de NCN e do albedo das nuvens, pelo que seria de esperar que os registos

climatológicos deste século mostrassem diferenças significativas entre as temperaturas superficiais dos dois hemisférios. Como tal não se verificou, o investigador concluiu que as emissões antropogénicas de enxofre e, por extensão, as emissões de DMS marinho não afectariam o clima global.

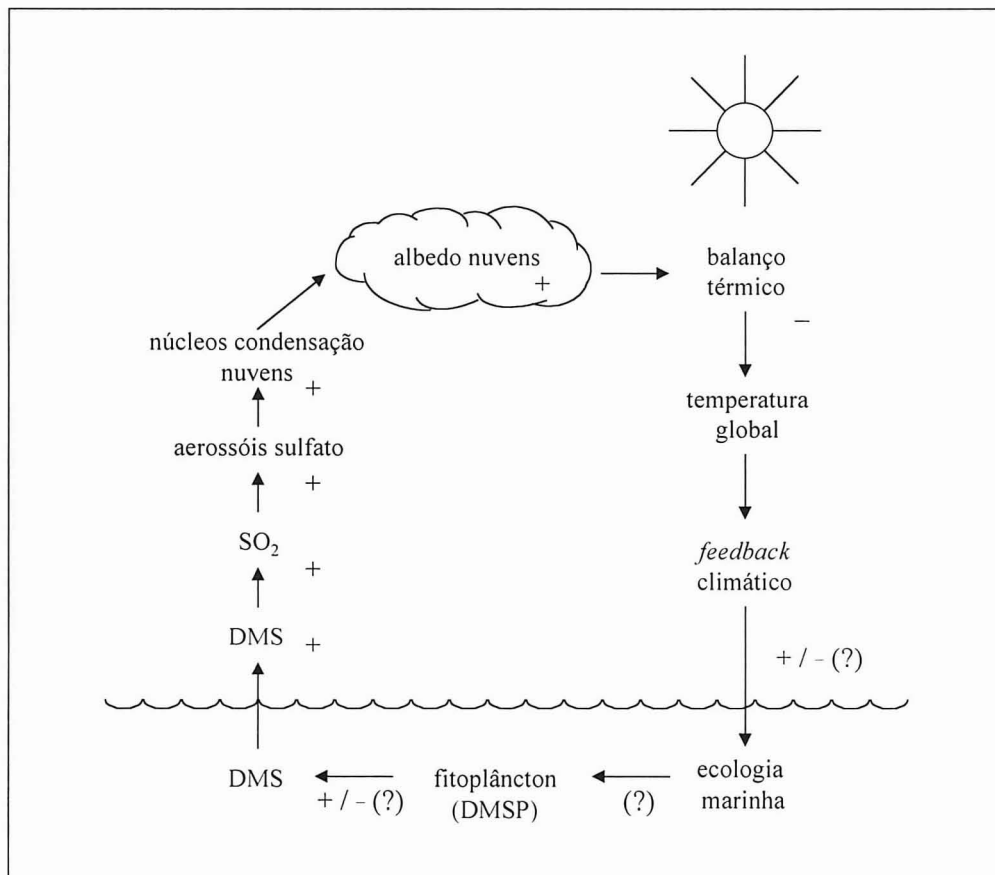


Figura 1.18 Ciclo retroactivo entre o clima e a produção de DMS pelas microalgas marinhas. Os sinais '+' e '-' pretendem indicar se um acréscimo no valor do parâmetro precedente conduz a um acréscimo ou decréscimo no valor do parâmetro subsequente. Os pontos de interrogação indicam as principais incertezas do ciclo. Adaptado de Andreae (1990).

Todavia, estes argumentos seriam vivamente refutados por diversos investigadores numa sequência de artigos publicados na revista científica *Nature* (Slingo, 1988; Charlson *et al.*, 1989; Gavin *et al.*, 1989; Ghan *et al.*, 1989; Henderson-Sellers e McGuffie, 1989). O principal argumento então invocado prendia-se com o facto da relação entre as emissões de enxofre antropogénico e a densidade de NCN não obedecer a uma lei linear, devido à complexidade de mecanismos envolvidos na oxidação do SO_2 , produção de partículas e remoção do enxofre da atmosfera.

Uma das provas mais consistentes a propósito da ligação entre o DMS e os NCN são os resultados das medições de MSA^- e NCN conduzidas por cientistas australianos em Cape Grim, um local remoto situado na costa oeste da Tasmânia (Ayers e Gras, 1991). Tanto os níveis de MSA^- como os de NCN apresentaram variações sazonais significativas, com os

valores máximos a ocorrerem durante o Verão austral. Estudos posteriores da mesma equipa de investigação mostraram que não só o MSA^- , mas também o DMS e outros compostos associados (exSO_4^{2-} e SO_2) apresentavam ciclos sazonais muito semelhantes aos dos NCN (Ayers *et al.*, 1991; Gillett *et al.*, 1993). Outros investigadores encontraram correlações significativas entre os níveis de DMS atmosférico e a densidade de NCN (Bates *et al.*, 1987; Hegg *et al.*, 1991; Putaud *et al.*, 1993; Andreae *et al.*, 1995). Contudo, estes resultados não são de forma alguma universais, dado que algumas medições de campo ou não mostraram qualquer relação estatisticamente significativa entre as variáveis ou então a relação era válida apenas para grupos de amostras com características particulares (Berresheim *et al.*, 1993; Huebert *et al.*, 1993; Schäfer *et al.*, 1993).

Estudos recentes sugerem que a ligação entre as emissões de DMS e a produção de NCN dependem fortemente dos mecanismos de oxidação que conduzem à síntese de ácido sulfúrico. Bandy *et al.* (1992 a) efectuaram medições simultâneas de DMS e SO_2 na camada limite atmosférica do Pacífico, concluindo que os níveis de SO_2 eram demasiado baixos para que este composto pudesse ser considerado como o principal produto de oxidação do sulfureto de dimetilo e, por extensão, para que se pudesse admitir como o precursor maioritário dos NCN. À mesma conclusão chegaram Lin e Chameides (1993) através da modelização matemática do ciclo do enxofre na atmosfera marinha. Em ambos os estudos os autores invocaram o esquema reaccional proposto por Yin *et al.* (1990 a), já descrito na secção 1.3.3.2.1, para sugerirem que a oxidação do DMS produzia preferencialmente o radical SO_3 em desfavor do SO_2 . Recordando a sequência reaccional que se inicia com a subtracção de um átomo de hidrogénio à molécula de DMS, importa reafirmar que o CH_3SO é um dos radicais intermédios cuja produção é indispensável à síntese do ácido sulfúrico e do ácido metano sulfónico (Figura 1.10). Aquela espécie pode dissociar-se unimolecularmente a SO , com subsequente oxidação a SO_2 . Em alternativa o radical pode ser oxidado a CH_3SO_2 e só depois sofrer uma dissociação a SO_2 . Relembre-se ainda que, para além destas vias, aquele esquema não apresenta mais nenhum mecanismo capaz de originar dióxido de enxofre. Ora, de acordo com os investigadores aqui nomeados, a reduzida importância do SO_2 na atmosfera marinha ficar-se-á a dever ao facto da decomposição dos radicais CH_3SO e CH_3SO_2 ser demasiado lenta relativamente à adição sucessiva de oxigénio, responsável pela produção de CH_3SO_3 . Este radical pode então dissociar-se a SO_3 , espécie que reage rapidamente com vapor de água para produzir H_2SO_4 . Ou seja, a transformação do DMS no ácido faz-se sem a intervenção do SO_2 .

A confirmar-se a importância desta via de oxidação contrariam-se as interrogações apontadas por Sievering *et al.* (1992; 1995) acerca do potencial efeito do DMS sobre a produção de novos NCN. De facto, as pesquisas levadas a cabo por este grupo de investigadores – e que se deram já a conhecer em secções anteriores – parecem mostrar que as partículas alcalinas do sal marinho contribuem significativamente para a oxidação do SO_2 . Assim, se este composto fosse o principal intermediário na transformação do DMS, e se a sua

oxidação ocorresse maioritariamente sobre partículas já existentes, o contributo do DMS para a formação de novos NCN poder-se-ia considerar irrelevante.

Em conclusão, apesar do intenso debate e da proliferação de estudos sobre o ciclo biogeoquímico do enxofre que se seguiram à formulação da hipótese de Charlson e colaboradores, a maior parte dos elos que caracterizam o mecanismo regulador entre o DMS e o clima permanecem especulativos. Por exemplo, existem numerosos aspectos da química do DMS na atmosfera que estão ainda por esclarecer e quantificar: falta demonstrar a ocorrência de uma parte dos mecanismos de transformação; desconhecem-se as constantes cinéticas de algumas reacções; e não existe informação concludente quanto à importância relativa dos diversos produtos intermediários e finais das reacções. As incertezas estendem-se ainda aos mecanismos de conversão gás-partícula e ao possível contributo do DMS para a produção de novos NCN. Acresce ainda que existe um enorme desconhecimento quanto à importância relativa do enxofre biogénico e antropogénico na atmosfera das regiões oceânicas e o correspondente contributo para o albedo das nuvens.

Mas as maiores dúvidas permanecem associadas ao possível efeito das alterações climáticas sobre a produtividade biológica das águas e a síntese de DMSP. Apesar de algumas experiências apontarem para uma ligação entre a temperatura das águas (ou a intensidade da radiação solar) e a produção de DMS, não é sequer possível afirmar com toda a certeza que um aquecimento global conduz a um acréscimo dos níveis de DMS nas águas e, muito menos, quantificar a dependência que existe entre as variáveis.

1.4.2 A camada de sulfato estratosférico

A existência de uma camada de aerossóis estratosféricos constituídos maioritariamente por sulfato foi referenciada pela primeira vez no início dos anos 60 (Junge *et al.*, 1961, *ap.* Chin e Davis, 1995). Desde então sucederam-se os estudos no sentido de aprofundar a sua caracterização físico-química e identificar os mecanismos que estão na sua origem. Hoje parece claro que esta camada envolve todo o planeta, com uma densidade máxima a uma altitude compreendida entre 15 e 23 Km, ou seja, aproximadamente coincidente com o máximo do ozono estratosférico. Durante alguns anos pensou-se que as emissões vulcânicas de SO₂ seriam as principais responsáveis pela 'camada de Junge'. Contudo, a persistência de um nível de fundo de sulfato estratosférico após longos períodos de dormência vulcânica induziu Crutzen (1976) a propor que a fotólise do COS daria um contributo importante para a génese daquela camada. Esta possibilidade motivou um considerável interesse pelo ciclo atmosférico do COS nos anos seguintes.

Tendo como base um extenso conjunto de medições do aerossol estratosférico Hofmann (1990) concluiu que no período compreendido entre 1979 e 1989 teria ocorrido um aumento anual na concentração mássica do aerossol da ordem de $5 \pm 2\%$. A justificação encontrada

pelo autor, de carácter essencialmente especulativo, assentava num possível aumento das emissões globais de COS. Todavia, as medições efectuadas no decurso das duas últimas décadas não revelaram qualquer acréscimo temporal nos níveis do gás (Mihalopoulos *et al.*, 1991; Bandy *et al.*, 1992 b).

Num estudo recente acerca da circulação atmosférica do COS, Chin e Davis (1995) questionaram o real contributo deste gás para os níveis de fundo do sulfato estratosférico. Segundo os autores, a maior parte (91%) do COS transportado para a estratosfera regressa à camada mais baixa da atmosfera. Por outro lado, cerca de 71% do COS troposférico é removido pela vegetação e 22% por reacção com o radical OH. Por esta razão, os estudos anteriores parecem ter sobrestimado o contributo do COS para a produção de sulfato estratosférico e, eventualmente, subestimado a influência das emissões vulcânicas.

Erupções vulcânicas violentas – como a do Monte Pinatubo, nas Filipinas, em Junho de 1991 –, aumentam significativamente a densidade de partículas de sulfato estratosférico por vários anos. Como estas partículas reflectem eficientemente a radiação solar, a superfície terrestre das regiões mais afectadas pela presença do aerossol sofre um arrefecimento apreciável. Por exemplo, medições por satélite dos efeitos radiativos do penacho do Pinatubo mostraram que, nas proximidades do equador, alguns dias após a erupção, o arrefecimento atingiu valores da ordem de -10 W m^{-2} (Minnis *et al.*, 1993).

1.5 Perturbações antropogénicas do ciclo atmosférico do enxofre

1.5.1 Emissões antropogénicas

O ciclo atmosférico do enxofre encontra-se consideravelmente perturbado por emissões resultantes de actividades humanas, um processo que teve o seu início com o advento da Revolução Industrial, em finais do século XVIII. A industrialização assentava no carvão como fonte de energia, e no ferro como matéria prima para a construção de máquinas e infra-estruturas. Sucede que tanto a queima de carvão como a fundição de minérios de ferro eram processos que libertavam importantes quantidades de SO_2 , o que provocou os primeiros impactos significativos sobre a circulação atmosférica do enxofre. Desde então, o ritmo das emissões não parou de crescer: de uma forma moderada até à II Guerra Mundial, e a um ritmo acelerado no período seguinte. Na Europa e América do Norte as emissões tiveram um pico no início dos anos setenta, a que se sucedeu um decréscimo – que ainda hoje se mantém – em consequência da melhoria da qualidade dos combustíveis e da adopção de tecnologias mais limpas. Todavia, em termos globais, o fluxo de enxofre antropogénico continua a aumentar. É que, ao contrário do Ocidente, nas economias emergentes da Ásia e América Latina a industrialização não pára de crescer, arrastando consigo um aumento das emissões.

Actualmente, a queima de combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo, é a fonte maioritária do enxofre antropogénico, representando cerca de 90% do total, enquanto a fundição de minérios não-ferrosos e uma miscelânea de processos industriais é responsável pelo restante. O SO_2 é a mais importante forma de enxofre emitida por via antropogénica, dado tratar-se do principal produto sulfuroso libertado durante a queima de combustíveis fósseis.

A importância relativa das fontes naturais e antropogénicas para os fluxos globais do enxofre tem acolhido o interesse de diversos investigadores. Assim, à medida que vão crescendo as bases de dados sobre as emissões para a atmosfera vão-se aperfeiçoando também as estimativas dos fluxos à escala global. Berresheim *et al.* (1995) realizaram um dos trabalhos mais recentes nesse domínio, de onde se extraíram os resultados constantes na Tabela 1.4.

A magnitude dos fluxos naturais é ainda muito incerta, em grande medida fruto de dificuldades técnicas e metodológicas na determinação das emissões e de uma inadequada cobertura geográfica das bases de dados. Em todo o caso, a informação disponível actualmente aponta para que as emissões naturais – ignorando o contributo das partículas do *spray* marinho e da desagregação dos solos – representem 30 a 40 % do fluxo total de enxofre para a atmosfera. Deste quantitativo natural pensa-se ainda que cerca de 50% se fique a dever às emissões oceânicas de DMS.

Assim, os fluxos de enxofre antropogénico são dominantes à escala global. Todavia, estas emissões distribuem-se de forma desigual à superfície terrestre, dado que só no Hemisfério Norte concentra-se 90 a 94% do total emitido. Segundo Berresheim *et al.* (1995) esta desigualdade equivale a afirmar que o contributo do enxofre antropogénico para o total lançado na atmosfera de cada um dos hemisférios terrestres é cerca de 80% a norte e 30% a sul.

Tabela 1.4 Emissões globais de enxofre para a atmosfera (Tg S ano^{-1}).

Fonte	DMS	COS	CS_2	H_2S	SO_2	SO_4^{2-}
Oceanos	15-25	0.17	0.08	<0.3	-	40-320
Zonas húmidas costeiras	0.003-0.68	0.0006-0.12	0.0003-0.06	0.006-1.1	-	-
Solos e vegetação	0.05-0.16	0.01-0.03	0.02-0.05	0.17-0.53	-	2-4
Queima biomassa florestal	-	0.08	<0.01	<0.01	2.8	0.1
Actividade vulcânica	-	0.01	0.01	0.5-1.5	7-8	2-4
Actividades antropogénicas		Total: 2.2			70	2.2
Total natural (sem <i>spray</i> marinho nem poeiras do solo): 25-40						
Total antropogénico: 73-80						

Embora a maior parte das fontes de enxofre antropogénico se concentre em áreas restritas do planeta, como a Europa Central e a região oriental da América do Norte, os impactos sobre o ambiente também se fazem sentir a grandes distâncias destes locais. É certo que os efeitos

são mais notórios nas regiões industrializadas, onde as concentrações atmosféricas de SO_2 e SO_4^{2-} atingem valores máximos. Mas o acréscimo dos níveis de fundo do enxofre está igualmente bem documentado em locais situados a milhares de quilómetros das fontes emissoras. A forma como se processa esse transporte a longas distâncias será o tema da próxima secção.

1.5.2 O transporte do enxofre antropogénico a longas distâncias

O transporte de poluentes atmosféricos encontra-se estreitamente associado à dinâmica da atmosfera pelo que é possível definir tantas escalas de transporte como de movimentos atmosféricos. A escala **local** é utilizada para caracterizar o transporte desde fontes pontuais até distâncias da ordem de 5 Km. Por sua vez, a escala **regional** relaciona-se com movimentos da ordem da dezena ou centena de quilómetros. Como é evidente, pela ordem de grandeza envolvida, nenhuma destas circulações atmosféricas é apropriada para explicar o transporte de poluentes para regiões remotas. Mas o mesmo não se poderá dizer das escalas seguintes: a **continental**, onde o transporte é ditado por perturbações sinópticas que se estendem das centenas à dezena de milhar de quilómetros, e onde se enquadram, por exemplo, os sistemas de altas e baixas pressões; e a **global** em que o transporte é controlado pelos grandes movimentos que caracterizam a circulação geral da atmosfera, como os ventos alísios e os ventos de oeste.

As condições mais favoráveis ao transporte de poluentes a longas distâncias requerem um sistema meteorológico que possua, pelo menos, uma escala sinóptica e que permita o movimento de uma massa poluente sem que ocorra dispersão ou remoção significativa. Encontram-se nestas condições as circulações atmosféricas do tipo anticiclónico. Duas características físicas da atmosfera são então cruciais. A primeira é a ocorrência de uma inversão térmica de escala sinóptica que reduza a distribuição vertical dos poluentes e os restrinja a uma estreita camada da atmosfera. A segunda consiste na existência de uma baixa advecção horizontal da camada de ar que contém os poluentes. Ambas as situações ocorrem mais facilmente sobre áreas superficiais planas por forma a que não existam obstáculos à circulação. O transporte dos poluentes faz-se então de acordo com o movimento dominante das massas de ar.

Por outro lado, as condições mais desfavoráveis ao transporte a longas distâncias são as que se caracterizam por uma elevada turbulência atmosférica, associada a ventos fortes e precipitação intensa. Nestas circunstâncias, qualquer massa organizada de poluentes será rapidamente dispersa e removida da atmosfera ainda nas proximidades da fonte emissora.

Mas o transporte de poluentes a longas distâncias não depende unicamente da dinâmica atmosférica. A reactividade dos compostos em causa é também um factor dominante. Conforme se observou anteriormente, compostos de enxofre reduzido como o DMS, o CS_2 ou o H_2S possuem tempos de vida na atmosfera de apenas algumas horas, o que dificulta o seu

transporte a longas distâncias. Por sua vez, as formas oxidadas são mais estáveis, com tempos de vida da ordem de um dia, o que permite o transporte a maiores distâncias das fontes emissoras de enxofre.

1.5.3 O enxofre antropogénico na atmosfera do Atlântico Norte

O Atlântico Norte é das regiões do globo mais afectadas pelo transporte de enxofre antropogénico a longas distâncias. Duas razões fundamentais concorrem para explicar este fenómeno. Primeiro, a profunda industrialização da América do Norte, em especial na sua faixa leste, responsável pela emissão de quantidades muito significativas de enxofre para a atmosfera. Segundo, os movimentos atmosféricos de larga escala, dominados pelo anticiclone dos Açores e pela cintura dos ventos de oeste, que se estende, aproximadamente, entre os 30 e os 60°N. A acção combinada destas duas causas permite justificar então grande parte do fluxo de enxofre antropogénico para a atmosfera do Atlântico Norte.

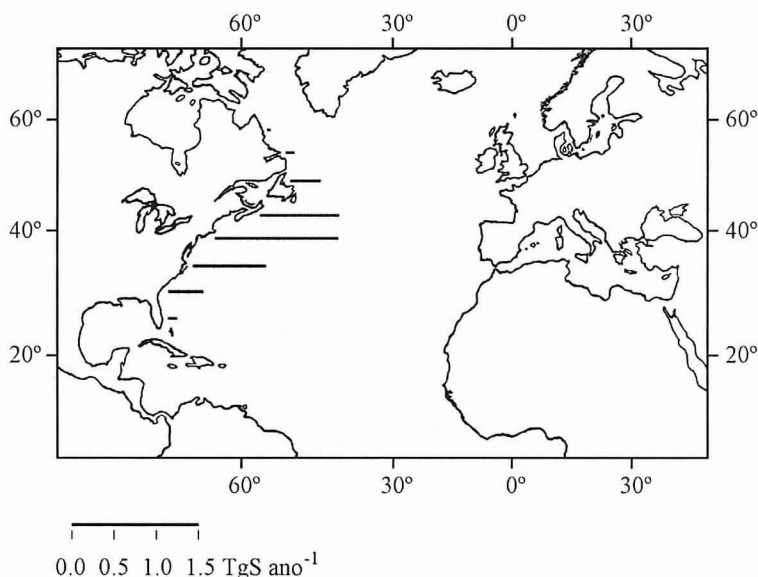


Figura 1.19 Fluxos de enxofre (TgS ano^{-1}) através da costa leste da América do Norte. Adaptado de Galloway *et al.* (1984).

Galloway *et al.* (1984) estimaram o transporte de enxofre através da costa leste da América do Norte recorrendo a dados climatológicos do vento e concentrações médias de dióxido de enxofre e sulfato em função da latitude e altitude. No total os autores consideraram oito cinturas de latitude com uma altitude máxima de 5500 m. A Figura 1.19 reproduz os resultados referentes a cada uma das cinturas, podendo-se verificar que o transporte é mais expressivo para um intervalo de latitudes situado entre os 30 e os 50°, o que é explicável pela ocorrência simultânea nesta região de valores máximos de concentração e de fluxo de ar. Em termos globais este estudo mostra que o transporte de enxofre em direcção ao Atlântico

representa cerca de 30% do total emitido na região leste da América do Norte. A um valor idêntico chegaram Galloway e Whelpdale (1988) através do cálculo de novo balanço do enxofre apoiado em extensa base de dados sobre a composição química da atmosfera naquela região.

Ainda de acordo com as estimativas de Galloway *et al.* (1984), o transporte do enxofre é mais relevante ao nível da camada limite atmosférica, reflectindo o facto das emissões se processarem à superfície. Mas, acima desta camada, o transporte também possui algum significado, dado que a intensidade do vento aumenta com a altitude, compensando, pelo menos em parte, o decréscimo das concentrações com a distância à superfície.

Do enxofre transportado para leste, cerca de 90% encontra-se na forma de SO_2 e o restante na forma de SO_4^{2-} (Luria *et al.*, 1988). À medida que as massas de ar progridem sobre o oceano, e mesmo que as condições meteorológicas sejam as mais favoráveis ao transporte a longas distâncias, vai-se verificando uma rápida remoção do enxofre. O SO_2 perde-se rapidamente, tanto por deposição seca como por oxidação, enquanto o SO_4^{2-} é removido de forma menos eficiente, apenas por acção dos mecanismos de deposição seca. Segundo Hastie *et al.* (1988), ao atingirem o arquipélago das Bermudas, a cerca de 1000 Km da costa leste dos EUA, as massas de ar já apresentam uma composição radicalmente diferente. A concentração total de enxofre na camada limite decresce para cerca de 20% do valor inicial, e na troposfera livre para 44%. Entretanto, o enxofre na forma particulada passa a representar, aproximadamente, 90% do total presente na atmosfera.

Uma questão que habitualmente se coloca quando se discute o transporte do enxofre antropogénico sobre o Oceano Atlântico é o de saber quanto desse enxofre atinge o continente Europeu. Há muito poucos estudos sobre o assunto. Whelpdale *et al.* (1988) apresentaram duas estimativas independentes: a primeira assentava na variação espacial dos níveis de sulfato na precipitação e no subsequente cálculo de uma taxa de decaimento com a distância à fonte emissora; a segunda recorria a um modelo matemático de dispersão de poluentes atmosféricos. Os resultados obtidos por ambos os métodos não foram substancialmente diferentes, situando-se entre 0.2 e 0.4 TgS ano⁻¹, o que representa 5 a 10% do enxofre total que atravessa a costa leste da América do Norte.

Tarrasón e Iversen (1992) usaram um modelo 'euleriano' de dispersão para avaliarem a influência das emissões de enxofre norte-americanas na costa ocidental europeia. De acordo com as suas estimativas apenas 1 a 2% do enxofre antropogénico emitido anualmente na América do Norte atinge a faixa costeira da Europa, o que equivale a cerca de 0.1 a 0.2 TgS ano⁻¹. No que se refere aos níveis atmosféricos os investigadores sugeriram que o enxofre proveniente do outro lado do Atlântico contribui apenas com 2.5% do sulfato antropogénico total presente ao nível da superfície, valor que cresce com a altitude para apresentar um máximo da ordem de 50% a 5000 m.

Como é evidente, este transporte para leste repercute-se fortemente na distribuição dos compostos de enxofre na atmosfera do Atlântico Norte. A Figura 1.20 mostra concentrações médias de exSO_4^{2-} obtidas em diferentes locais atlânticos no âmbito de um programa de

investigação destinado a aprofundar o conhecimento sobre as interações químicas entre a atmosfera e o oceano. Como termo de comparação o gráfico inclui também valores médios de exSO_4^{2-} referentes a regiões marinhas de características remotas. Dos valores apresentados sobressaem as concentrações referentes a Miami e às Bermudas, em clara concordância com o facto de serem os locais mais próximos das fontes de enxofre norte-americanas. Os níveis de sulfato são também elevados em Mace Head, reflectindo a influência de perturbações originárias do continente europeu. Em Heimaey e Barbados os níveis são os mais baixos do conjunto, pois estes locais não se situam na cintura dos ventos de oeste. Todavia, os valores médios são ainda consideravelmente superiores aos registados nas regiões mais remotas do globo, o que sugere a presença de um nível de fundo de poluentes antropogénicos na atmosfera do Atlântico Norte. À partida seria de esperar que em Izaña o nível médio se aproximasse mais dos observados em outras regiões costeiras, dado que, para além do local se situar próximo de uma área continental, sofre ainda o efeito dos ventos alísios, com uma orientação dominante de leste. No entanto, este local situa-se a 2400 m de altitude, pelo que a maior parte das colheitas foi efectuada na troposfera livre, uma camada da atmosfera onde os níveis de sulfato tendem a apresentar-se mais baixos.

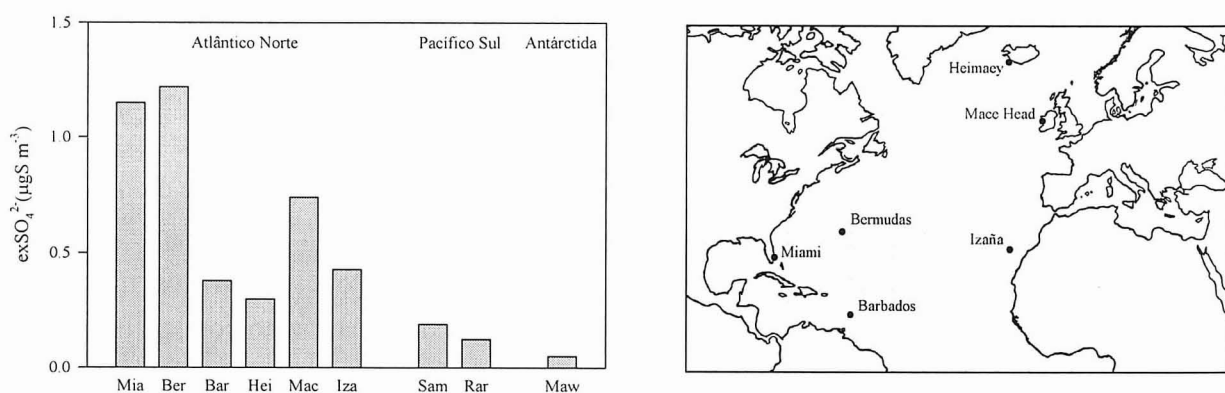


Figura 1.20 Concentrações médias anuais de exSO_4^{2-} em diferentes locais do Atlântico Norte, Pacífico Sul e Antártida. Legenda: Bar - Barbados (13°N, 59°O); Mia - Miami (26°N, 80°O); Iza - Izaña, Canárias (28°N, 16°O); Ber - Bermudas (32°N, 65°O); Mac - Mace Head, Irlanda (53°N, 10°O); Hei - Heimaey, Islândia (63°N, 20°O); Sam - Samoa Americana (14°S, 170°O); Rar - Rarotonga, Ilhas Cook (21°S, 159°O); Maw - Mawson (68°S, 62°E). Adaptado de Prospero *et al.* (1995).

A existência de um nível de fundo de sulfato com origem antropogénica na atmosfera do Atlântico Norte tem sido igualmente apoiada na análise da precipitação acumulada nas calotas glaciares e na subsequente reconstituição das características químicas das paleoatmosferas.

O grau de contaminação da presente atmosfera do Hemisfério Norte fica demonstrado através da Figura 1.21, onde se mostra a evolução temporal das concentrações de exSO_4^{2-} observadas por Mayewski *et al.* (1990) num glaciador do sul da Gronelândia, uma região livre da influência de fontes locais de contaminação. Até finais do século XIX, e exceptuando algumas perturbações devidas a violentas erupções vulcânicas, o registo não evidencia

qualquer tendência no teor médio deste composto. A partir daquela data é notório um crescimento gradual na deposição de sulfato que parece acompanhar a evolução das emissões globais de SO_2 resultantes da queima de combustíveis fósseis (Möller, 1984). Este estudo, a par dos realizados por Neftel *et al.* (1985), Finkel *et al.* (1986) e Mayewski *et al.* (1986), demonstra que o teor médio de sulfato sobre a Gronelândia é actualmente cerca de 3 a 4 vezes superior ao registado na viragem do século. Em qualquer dos trabalhos o acréscimo observado foi atribuído a um aumento das emissões antropogénicas, associado à circulação em direcção ao Ártico de massas de ar provenientes das zonas mais industrializadas da América do Norte e Eurásia.

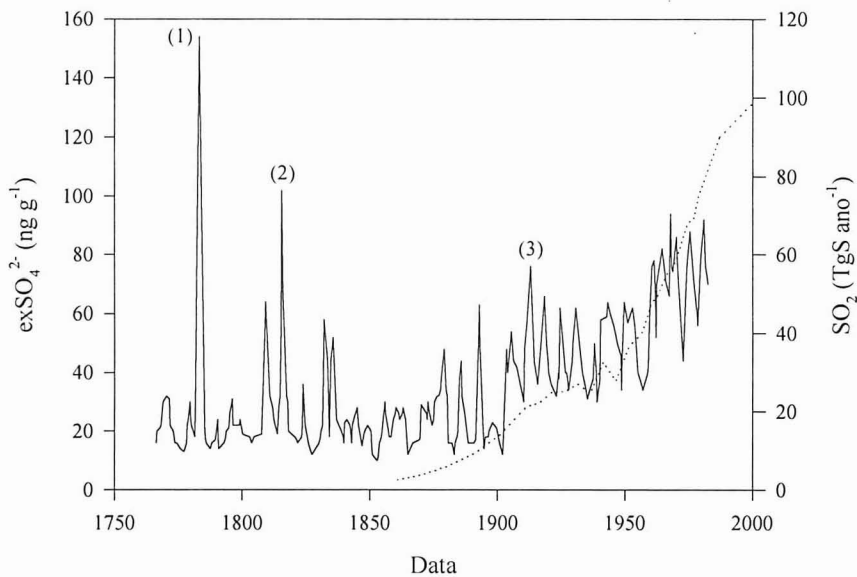


Figura 1.21 Concentração de exSO_4^{2-} em amostras de gelo acumuladas no sul da Gronelândia entre 1767 e 1984 (linha contínua) comparada com as emissões antrópicas globais de SO_2 para a atmosfera (linha tracejada). Os três picos numerados são atribuídos às seguintes erupções vulcânicas: 1. Laki, Islândia (1783); 2. Tambora, Indonésia (1815); 3. Katmai, Alasca (1912). Adaptado de Mayewski *et al.* (1990) e Möller (1984).

Em contraste, investigações conduzidas por Delmas e Boutron (1980) e Legrand e Delmas (1987) nos âmagos gelados da Antárctida não evidenciaram qualquer tendência no teor médio de sulfato no decurso dos dois últimos séculos. A ausência de um padrão de variação de sulfato nas amostras analisadas por estes glaciólogos sugere que o transporte de poluentes para a Antárctida se pode considerar negligenciável. Assinale-se, no entanto, que também estas séries cronológicas revelaram alguns episódios de deposição acentuada de sulfato na sequência de fortes erupções vulcânicas. Estes eventos lançam para a estratosfera quantidades consideráveis de SO_2 , cuja oxidação conduz à formação de aerossóis de ácido sulfúrico com dimensões submicrométricas. Antes de se depositarem, estas partículas podem permanecer na estratosfera 2 a 3 anos o que facilita a sua distribuição inter-hemisférica e a consequente presença em amostras de gelo nas regiões mais remotas do planeta.

2

O enxofre na atmosfera costeira de Portugal Continental

2.1 Introdução

A circulação atmosférica do Atlântico Norte é fortemente influenciada pela presença regular de um anticiclone subtropical sobre os Açores e de uma depressão subpolar sobre a Islândia. Este posicionamento implica que a área limitada aproximadamente pelos paralelos 30 e 60°N se caracterize por um regime de ventos com um forte pendor oeste, o que favorece o transporte sobre a Europa de uma parte das emissões oceânicas e, porventura, de poluentes oriundos do continente americano. Actualmente sabe-se muito pouco acerca da composição química do ar marinho que atinge a costa atlântica europeia, e os escassos estudos que sobre esta matéria se encontram disponíveis referem-se apenas a latitudes superiores a 50°N. Daí que os possíveis impactos do transporte de massas de ar atlântico sobre o ambiente atmosférico da Europa permaneçam largamente desconhecidos.

Com o presente capítulo pretende-se contribuir para uma melhor compreensão das propriedades químicas das massas de ar que atingem a costa oeste de Portugal Continental, por travessia do Atlântico Norte. Assim sendo, a maior parte do esforço de pesquisa que aqui se descreve incide sobre a distribuição atmosférica do enxofre de origem natural. Apresentam-se também medições de compostos azotados, realizadas com o intuito de se investigarem algumas interações entre os ciclos atmosféricos do enxofre e do azoto. Uma atenção particular é ainda conferida ao contributo do enxofre atlântico de origem natural para a qualidade do ar sobre o território continental português.

O capítulo começa com uma exposição das metodologias empregues na caracterização da atmosfera costeira, com especial relevo para a técnica de medição de compostos de enxofre reduzido, dada a importância que possuiu nesta fase do trabalho e o posterior desenvolvimento no sentido da investigação de novos aspectos da circulação natural do enxofre, conforme o que se dará a conhecer no capítulo 3. Segue-se uma descrição do local de amostragem e da estratégia seguida durante os trabalhos de campo. Uma vez apresentados os resultados experimentais procede-se à sua análise crítica e exploram-se as conclusões mais relevantes.

2.2 Medição de substâncias gasosas e particuladas na atmosfera

2.2.1 Colheita e análise de compostos de enxofre reduzido

2.2.1.1 Introdução

Até finais dos anos sessenta, os procedimentos analíticos destinados à quantificação de enxofre reduzido na atmosfera, tanto instrumentais como de química molhada, eram dotados de baixa sensibilidade, elevada complexidade, e encontravam-se sujeitos a numerosas interferências. Nessa época assiste-se ao desenvolvimento do primeiro detector específico de enxofre, o detector fotométrico de chama, cuja aplicação à cromatografia de fase gasosa viria revolucionar a análise de compostos sulfurosos (Brody e Chaney, 1966). Efectivamente, nas décadas seguintes, não só a aplicabilidade da cromatografia gasosa se generalizou como se registaram progressos notáveis no desenvolvimento de metodologias de colheita e no aperfeiçoamento e concepção de novas formas de detecção.

Contudo, no presente, uma das principais dificuldades encontradas na determinação quantitativa de compostos de enxofre voláteis continua a residir na inexistência de detectores verdadeiramente específicos e dotados de sensibilidade analítica adequada aos baixos teores em que esses compostos ocorrem na atmosfera natural (regra geral na gama 10^{-9} a 10^{-6} g m⁻³). Por esse motivo, ainda não é possível a sua monitorização em tempo real, o que implica que a detecção tenha de ser necessariamente antecedida de um enriquecimento da amostra, através de um processo de condensação criogénica ou de concentração num suporte sólido, ao que se segue a separação e quantificação dos constituintes por cromatografia gasosa.

2.2.1.2 Procedimentos de colheita de amostras para análise por cromatografia de fase gasosa

2.2.1.2.1 Condensação criogénica

A condensação criogénica fundamenta-se no arrefecimento de uma amostra de ar a uma temperatura significativamente inferior à dos pontos de ebulição dos compostos de enxofre que se pretendem separar da matriz. Como unidade de concentração recorre-se a um tubo de material inerte, o qual é imerso num líquido ou mistura criogénica, e através do qual se força a passagem do ar a caracterizar. Na sua forma mais simples um sistema de condensação criogénica fica completo conjugando a unidade de colheita com uma fonte de sucção e uma unidade de controlo de caudal.

Um dispositivo como este deve permitir amostrar um volume de ar que garanta a concentração de uma massa de condensados acima do limite de detecção analítico. Idealmente, esse volume mínimo deve ser amostrado por um período curto (< 2 horas) para que seja possível uma elevada resolução temporal dos teores de enxofre reduzido. Contudo,

uma concentração eficiente exige que os caudais não excedam os $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Na prática, e por razões que se explorarão ainda neste capítulo, as dificuldades surgidas durante a utilização de um dispositivo como o acima descrito podem implicar um acréscimo das unidades constituintes, ou seja, uma complexidade de colheita superior, o que impõe compromissos de operação ainda maiores.

Muito frequentemente os tubos utilizados na concentração de compostos de enxofre reduzido são construídos em vidro (borossilicato) com a forma de 'U', a fim de facilitarem a imersão nos recipientes criogénicos, e as suas dimensões devem permitir que a superfície interna seja suficientemente extensa para garantirem uma elevada eficiência de colheita. Assim, apesar de alguns investigadores referirem a utilização de tubos com o interior simplesmente livre (Jørgensen e Okholm-Hansen; 1985; Staubes *et al.*, 1989; Bingemer *et al.* 1990), outros há que recorreram a diversos tipos de enchimento para aumentarem a área disponível à condensação: por exemplo, Adams *et al.* (1979) e Lamb *et al.* (1987) preencheram a sua unidade de colheita com esférulas de vidro, Persson e Leck (1994) recorreram a fibra de vidro, enquanto Simó *et al.* (1993) utilizaram lã de quartzo.

Acrescente-se ainda que, em diversos trabalhos de medição de enxofre reduzido o material de vidro e o enchimento que compõe a unidade de colheita são alvo de um processo de silanização, o qual consiste em tratar todas as superfícies que contactam a amostra com clorosilano de dimetilo. Apesar de nem todos os investigadores o considerarem essencial, este procedimento parece ser importante na inertização das superfícies, evitando-se assim algumas perdas de enxofre por adsorção.

Um material alternativo ao vidro e também amplamente utilizado na concepção de unidades de colheita de enxofre reduzido é o *teflon*. Uma das primeiras aplicações deste material foi descrita por Torres *et al.* (1980) ao utilizarem como unidade de concentração um tubo simples, com cerca de 30 cm ($\varnothing_{\text{ext}} = 3.2 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{int}} = 1.6 \text{ mm}$), enrolado sobre si próprio, e varrido por um caudal de amostragem da ordem dos $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A concepção de unidades de concentração em *teflon*, embora com pequenas variantes e aperfeiçoamentos, vulgarizou-se nos anos seguintes (Carrol *et al.*, 1986; Goldan *et al.*, 1987; Morrison e Hines, 1990; Davison e Hewitt, 1992). À semelhança do que aconteceu com a utilização do vidro, também neste caso se utilizaram alguns artifícios para aumento da superfície de contacto com o ar a amostrar. Como exemplo, Saltzman e Cooper (1988) recorreram a um tubo de *teflon* com o interior parcialmente preenchido com lã do mesmo material, permitindo-lhes um aumento do caudal de amostragem sem perda de eficiência de concentração.

Conforme o anteriormente exposto, a unidade de colheita deve ser arrefecida a uma temperatura inferior à do ponto de ebulição dos gases que se pretendem amostrar. No entanto, essa temperatura não pode ser demasiado baixa, dado que pode ocorrer condensação simultânea de alguns dos principais gases constituintes da atmosfera o que, a verificar-se, inviabilizaria a amostragem. Deste modo, o azoto líquido (p.e. = $-195 \text{ }^\circ\text{C}$) não pode ser usado directamente, pois tal implicaria a condensação de oxigénio (p.e. = $-183 \text{ }^\circ\text{C}$), entupindo

facilmente a unidade de colheita. Uma forma de ultrapassar esta limitação foi sugerida por Turner *et al.* (1990) através da utilização de vapores de azoto líquido. Para o efeito, aqueles investigadores suspenderam um tubo de *teflon* (enrolado em forma de *loop*) cerca de 1 cm acima da superfície líquida de azoto contido no interior de um *dewar*³. A temperatura no espaço livre acima da superfície era então mantida a -150 ± 5 °C, através de um sensor e de uma resistência eléctrica, que permitiam a produção automática de vapor sempre que aquele parâmetro subisse acima de um determinado valor limite.

Outra alternativa, de aplicação mais simples, consiste na utilização directa de árgon (p.e. = -186 °C). Quando liquefeita, esta substância parece apresentar características ideais para a concentração criogénica, não se registando acumulações significativas de oxigénio no interior das unidades de concentração, razão pela qual tem sido adoptada em numerosas pesquisas sobre o enxofre atmosférico (*e.g.* Carrol *et al.*, 1986; Staubes *et al.*, 1989; Simó *et al.*, 1993; Persson e Leck, 1994). Contudo, ao contrário do azoto líquido, a disponibilidade e os custos de utilização não estão ao alcance de todos os grupos de investigação no domínio da química da atmosfera, pelo que têm vindo a ser experimentadas outras soluções.

Por exemplo, Davison e Hewitt (1992) efectuaram colheitas de sulfureto de dimetilo atmosférico recorrendo a uma mistura de azoto líquido e etanol. É que a lenta adição do líquido criogénico ao álcool permite que este arrefeça até ao seu ponto de fusão (-117 °C), adquirindo uma consistência pastosa que o torna apropriado para receber uma unidade de concentração em *teflon*.

Existem ainda algumas referências à utilização bem sucedida de oxigénio líquido (Saltzman e Cooper, 1988; Cooper e Saltzman, 1991). No entanto, este é um procedimento desaconselhável atendendo aos riscos de explosão normalmente associados ao seu manuseamento.

Por fim, convém ainda assinalar que as colheitas por captura criogénica possuem o inconveniente de concentrarem não só os compostos de enxofre mas também água em tal quantidade que pode provocar reduções consideráveis do caudal de amostragem ou mesmo interferir significativamente com o desempenho do detector. Este problema é tanto mais importante quanto maior for o volume de ar a amostrar e menor for o diâmetro interno do tubo onde se processa a condensação. As formas de superar este inconveniente têm sido muito diversas, recorrendo-se a técnicas mais ou menos engenhosas. Em qualquer dos casos a unidade de remoção do vapor de água é obviamente colocada a montante do dispositivo de crioconcentração, localização que não deve provocar qualquer interferência na medição das espécies com interesse analítico.

Três procedimentos distintos têm sido normalmente seguidos: o arrefecimento do ar em amostragem a uma temperatura suficientemente baixa para permitir a condensação do vapor de água e, ao mesmo tempo, suficientemente elevada para que não se dê a condensação dos gases com interesse analítico; o recurso a produtos químicos com propriedades exsiccantes; e a

³ O termo anglo-saxónico *dewar* é vulgarmente usado em química laboratorial como sinónimo de vaso criogénico.

utilização de tubos de *nafion*⁴. Como exemplos do primeiro procedimento, Morrison e Hines (1990) utilizaram com sucesso um tubo de *teflon* envolto em gelo seco (-79 °C) antes da concentração criogénica de diferentes formas gasosas de enxofre, enquanto Cooper e Saltzman (1993) recorreram a uma mistura de água nos estados líquido e sólido (0 °C), a fim de facilitar a concentração de DMS e CS₂ atmosféricos. Das substâncias exsiccantes, o perclorato de magnésio é a que tem conhecido maior aceitação, dada a sua inocuidade perante os sulfuretos de dimetilo e carbonilo (Belviso *et al.*, 1987; Nguyen *et al.*, 1990; Mihalopoulos *et al.*, 1992 a; Putaud e Nguyen, 1996).

Quanto aos tubos exsiccantes de *nafion*, têm-se revelado como a técnica melhor sucedida na remoção do vapor de água, havendo numerosos registos da sua aplicação à amostragem de compostos de enxofre reduzido na atmosfera (*e.g.* Berresheim, 1993; Persson e Leck, 1994; Levasseur *et al.*, 1997). As potencialidades desta técnica foram exploradas por Hofmann *et al.* (1992), através de ensaios laboratoriais e de campo, tendo ficado demonstrada a sua inocuidade perante compostos como o H₂S, DMS, COS e CS₂.

2.2.1.2.2 Concentração em suportes sólidos

A concentração de compostos gasosos em suportes sólidos processa-se por adsorção de tipo físico ou químico. No primeiro caso, as moléculas de um gás são adsorvidas por um sólido finamente dividido ou possuidor de uma estrutura microporosa. Contanto que esse suporte possua afinidade para com o composto a colher, a sua elevada superfície específica permite acumular grandes quantidades do mesmo, ficando as moléculas retidas através de forças fracas, do tipo van der Waals. Por outro lado, a adsorção química envolve a formação de ligações entre os átomos de uma superfície sólida e as moléculas de um gás que com ela contacta. Estas ligações são comparáveis em força às ligações químicas comuns e, portanto, muito superiores às que caracterizam um processo de adsorção física. Qualquer que seja o suporte sólido a usar, a configuração mínima de um dispositivo de amostragem é idêntica à descrita para a concentração criogénica, substituindo apenas a unidade de colheita por um tubo contendo o sólido adequado à concentração dos gases a analisar. As considerações que então se teceram quanto à operação daquele sistema são igualmente válidas para esta situação.

A utilização de sólidos com propriedades de adsorção física é uma prática recorrente na amostragem de gases atmosféricos, em especial compostos orgânicos voláteis (COV's). Três tipos base de adsorventes são vulgarmente empregues: polímeros orgânicos (*e.g.* *Tenax TA*,

⁴ O *nafion* é um copolímero de tetrafluoroetileno (*teflon*) e ácido perfluorossulfónico. À semelhança do *teflon*, é altamente resistente a ataques químicos, mas a presença do ácido sulfónico confere-lhe propriedades higroscópicas muito peculiares. Na verdade, cada grupo ácido pode absorver até 13 'águas-de-hidratação', o que significa que o copolímero pode absorver até 22% do seu peso em água. Quando uma mistura gasosa contendo vapor de água percorre um tubo de *nafion* envolvido por ar seco, a água é absorvida movendo-se através das paredes para se evaporar no exterior. Atendendo a que se está em presença de uma reacção química específica com a água, moléculas gasosas de outra natureza não são afectadas ao atravessarem o tubo de *nafion*.

Porapak); substratos inorgânicos (e.g. peneiros moleculares⁵, sílica-gel, alumina, diatomite); e carvões de diversas variedades, como o carvão activado, o carbono negro grafitizado⁶ (e.g. *Carbotrap*, *Carbopack*) e peneiros moleculares de carbono (e.g. *Carbosieve*). A selecção do material adsorvente depende da sua afinidade, selectividade e inércia química relativamente às substâncias a concentrar, capacidade limite de adsorção, estabilidade térmica, facilidade de extracção e possibilidades de reutilização (Lewis e Gordon, 1996).

Uma das primeiras aplicações de adsorventes sólidos à medição de compostos de enxofre voláteis foi descrita por Smith *et al.* (1977), ao utilizarem um tubo de vidro preenchido com volumes idênticos de *Porapak QS* e *Carbosieve B*. Data da mesma época o recurso a *Molecular Sieve 5A* para a determinação conjunta de SO₂ e H₂S numa atmosfera costeira (Black *et al.*, 1978). Posteriormente, investigadores do Laboratório de Biologia Marinha de Woods Hole, Massachusetts, conceberam uma unidade de concentração em *Molecular Sieve 5A* e *Tenax TA*, apresentando um dos primeiros sistemas que permitiam a medição simultânea de um largo espectro de compostos de enxofre reduzido (Stuedler e Kijowski, 1984). Nos anos seguintes, à excepção de alguns estudos realizados por investigadores do citado laboratório (Stuedler e Peterson, 1984; 1985), a utilização simples de adsorventes sólidos veio dar lugar a técnicas que combinavam a adsorção com a captura criogénica, garantindo-se assim amostragens ainda mais eficientes. Dos diversos estudos publicados desde então, a concentração em tubos de *Teflon*, preenchidos com *Tenax GC* ou *TA* e arrefecidos a temperaturas negativas, tem conhecido assinalável êxito (e.g. Belviso *et al.*, 1987; Nguyen *et al.*, 1990; Mihalopoulos *et al.*, 1992; Cooper e Saltzman, 1993; Hewitt e Davison, 1997). Procedimento similar, mas desta feita com um enchimento de *Chromosorb W*⁷, foi o seguido por Kanda e Minami (1992) e Kanda *et al.* (1992; 1995) na medição de fluxos de enxofre reduzido para a atmosfera.

A colheita simples em adsorventes sólidos, mais precisamente *Molecular Sieve 5A*, viria a ser recuperada por Davison e Allen (1994) e Davison *et al.* (1996 a, b) essencialmente por razões logísticas, dado que se pretendia um procedimento de colheita de DMS adequado a regiões remotas, onde não era fácil dispor de líquidos criogénicos.

Tanto quanto se sabe, a utilização de superfícies metálicas para concentrar compostos de enxofre voláteis na atmosfera remonta também a finais dos anos 70 (Ammons, 1976; *ap.* Braman *et al.*, 1978). As experiências então realizadas incluíram diversos metais, dos quais se

⁵ Os peneiros moleculares (*molecular sieves*) são alumino silicatos de metais alcalinos, também conhecidos pela designação genérica de zeólitos. Embora ocorram naturalmente, podem ser sintetizados, encontrando-se disponíveis comercialmente com vários tamanhos de poro (geralmente na gama de 3 a 10Å). Estes adsorventes possuem a particularidade de reterem somente moléculas, ou partes de moléculas, que se ajustem ao tamanho dos microporos da sua estrutura cristalina.

⁶ O carbono negro grafitizado distingue-se do carvão activado sobretudo por não apresentar qualquer porosidade. As propriedades adsorventes decorrem unicamente da interacção molecular com a superfície do sólido que se apresenta finamente dividido.

⁷ O *Chromosorb W* é um substrato inorgânico preparado por calcinação da diatomite, um sólido constituído por 88% de sílica e resultante da formação, em tempos pré-históricos, de depósitos marinhos de frústulas de diatomáceas.

viria a concluir que o ouro reunia as características mais adequadas à adsorção química daqueles gases, nomeadamente, facilidade de regeneração e elevada estabilidade quando em contacto com o ar. Braman *et al.* (1978) desenvolveram a aplicação de esférulas de vidro revestidas a ouro para a medição de H₂S e DMS. Contudo, de acordo com os autores, a técnica padecia ainda de importantes limitações, dado que tanto o COS como o CS₂ interferiam na identificação do H₂S.

Alguns anos mais tarde, Barnard *et al.* (1982) investigaram a distribuição do DMS nas águas superficiais e na atmosfera da região atlântica, executando um extenso conjunto de medições com recurso a uma técnica que consistia em concentrar o gás num tubo de quartzo preenchido com lã de ouro, seguida da dessorção térmica e análise por cromatografia gasosa. Este procedimento conheceu assinalável êxito nos anos seguintes, vindo a ser aplicado, com alguns aperfeiçoamentos, em numerosas investigações acerca do ciclo atmosférico do enxofre (*e.g.* Andreae *et al.*, 1985; Van Valin *et al.*, 1987; Berresheim *et al.*, 1990; Ayers *et al.*, 1991).

Um estudo da autoria de Davison e Allen (1994) viria, no entanto, a colocar em causa o rigor das numerosas medições efectuadas com base nesta técnica. Os dois investigadores testaram a estabilidade do DMS em tubos de quartzo contendo enchimentos de natureza muito diversa, entre os quais se incluía a lã de ouro e a areia revestida de ouro. Como exemplo, concentraram 20 ng de DMS em 10 tubos contendo o mesmo enchimento de ouro, os quais foram fechados e armazenados no escuro à temperatura de 20 °C. Ao fim de intervalos de tempo sucessivamente crescentes era determinado o conteúdo de DMS num tubo, o que permitiu observações surpreendentes, dado que 4 horas após o início da experiência a quantidade de DMS recuperada da última unidade era praticamente nula. As experiências foram repetidas, desta vez expondo os tubos com DMS a diferentes caudais de ar ambiente, ou sintético, altamente purificados, seguidos da análise imediata do seu conteúdo. De modo idêntico, registaram-se percas quase totais do gás acumulado inicialmente. As explicações para este comportamento não foram conclusivas, pois se para a segunda das experiências os autores justificaram os resultados com uma possível reacção catalisada pelo oxigénio à superfície do ouro, no primeiro caso, aparentemente, só uma eventual difusão através das tampas de *teflon* usadas na vedação dos tubos poderia explicar as percas durante o armazenamento.

Apesar da discussão e dissensão que entretanto se gerou acerca da melhor metodologia de concentração de enxofre reduzido (Davison, 1994; comunicação pessoal) o recurso à lã de ouro continuou a ser uma prática frequente (Andreae *et al.*, 1995; Ayers *et al.*, 1995; Ferek *et al.*, 1995). Andreae *et al.* (1994) conceberam mesmo um sistema que permitia concentrar e analisar DMS automaticamente, discretizando as concentrações atmosféricas com uma resolução de 15 minutos.

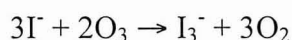
2.2.1.3 Estabilidade dos compostos de enxofre reduzido durante a concentração: efeito dos oxidantes

Os compostos de enxofre reduzido não ocorrem isolados numa atmosfera constituída maioritariamente por azoto e oxigénio, representam apenas uma pequena fracção de uma enorme diversidade de espécies existentes em concentrações vestigiais. Destas espécies há um grupo que possui importância crucial na transformação do enxofre reduzido atmosférico: o dos oxidantes. Os mais vulgares, e potencialmente responsáveis pela oxidação dos sulfuretos, incluem o ozono (O₃), dióxido de azoto (NO₂), peróxido de hidrogénio (H₂O₂), e ainda um conjunto de radicais, com destaque para o hidroxilo (OH) e os peróxido (HO₂ e RO₂).

Pelas suas propriedades, e a menos que sejam tomadas medidas para o impedir, estas espécies representam uma dificuldade adicional para a correcta quantificação dos níveis de enxofre reduzido na atmosfera. De facto, independentemente da unidade de colheita adoptada, alguns investigadores observaram perdas consideráveis de DMS quando procediam a amostragens de ar ambiente. Essas perdas, apesar de comuns qualquer que fosse a origem da massa de ar amostrada, eram mais significativas quando provinham de regiões continentais, o que lhes permitiu associar a decomposição do DMS à acumulação conjunta de espécies de natureza oxidante (Andreae *et al.*, 1985; Saltzman e Cooper, 1988).

A partir do momento em que se detectou a causa das perdas de DMS foram propostas diversas soluções para as minimizar e que, no essencial, consistiam na colocação de um filtro de oxidantes a montante da unidade de concentração. Andreae *et al.* (1985), Van Valin *et al.* (1987), Saltzman e Cooper (1988), Berresheim *et al.* (1990, 1991), Bürgermeister e Georgii (1991) e Staubes e Georgii (1993 a, b) utilizaram um tubo preenchido com grânulos de Anakrom C22 (um preparado cromatográfico) cobertos com carbonato de sódio (Na₂CO₃) depositado de uma solução aquosa a 5%. Por sua vez, Bates *et al.* (1990) e Quinn *et al.* (1990) usaram um filtro de fibra de vidro impregnado com hidróxido de potássio (KOH), enquanto Ayers *et al.* (1991) recorreram a um pré-filtro impregnado com hidróxido de sódio (NaOH).

Cooper e Saltzman (1991) e Davison e Hewitt (1992), sugeriram a remoção de oxidantes fazendo uso de uma reacção conhecida desde meados do século passado, quando se identificou pela primeira vez o ozono atmosférico:



Assim, aqueles investigadores prepararam uma solução aquosa tamponificada (pH=7) de iodeto de potássio (KI) a 2%, através da qual fizeram borbulhar o ar a amostrar antes da concentração criogénica. Cooper e Saltzman (1991) fizeram notar que este era um método extremamente eficiente, tanto na remoção do O₃ como do NO₂, possuindo uma capacidade superior à dos primeiros filtros. No entanto, o borbulhamento numa solução desta natureza possui a importante desvantagem de arrastar quantidades consideráveis de vapor de água, o que pode dificultar a concentração dos sulfuretos, sobretudo se esta se processar criogenicamente. Neste sentido, Kittler *et al.* (1992) propuseram uma técnica que, apesar de

fundada na mesma reacção química, voltava a recorrer a um substrato sólido, mais concretamente, um filtro de fibra de vidro impregnado com uma mistura de KI, glicerol e Vitex (substância à base de amilose e indicadora da presença de iodo, ou seja, do estado de oxidação do filtro durante a amostragem). Estes autores dedicaram particular atenção à acção dos oxidantes durante a colheita de DMS, tendo procedido ainda a uma intercomparação do desempenho dos filtros até então usados por outras equipas de investigação, concluindo que a técnica por eles desenvolvida apresentava uma eficiência superior à dos filtros de Na_2CO_3 ou KOH / NaOH .

Davison e Allen (1994) questionaram as conclusões deste último estudo por considerarem que o método não garantia a remoção de todos os oxidantes potencialmente interferentes na colheita de DMS, motivo pelo qual também decidiram testar a eficiência de diferentes substratos filtrantes. Nessa perspectiva, recorreram a vários tubos de vidro preenchidos com *Molecular Sieve 5A*, concentrando em cada um 20 ng de DMS. Colocaram à sua entrada diversos materiais filtrantes que incluíam o Na_2CO_3 em Anakrom, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em Anakrom, KBr cristalino, KI cristalino e KI em solução aquosa tamponificada. Para cada situação, fizeram passar através do conjunto volumes sucessivamente crescentes de ar ambiente laboratorial, analisando de imediato o conteúdo dos tubos. Os resultados mostraram que nenhum dos substratos impedia de modo satisfatório as perdas de DMS. No entanto, o mesmo estudo levado a cabo numa atmosfera marinha remota mostrou que o KI cristalino era o material mais eficiente na remoção dos oxidantes. Segundo o sugerido pelos dois investigadores, a principal limitação dos métodos até então descritos na literatura resultaria de um insuficiente tempo de residência das espécies interferentes nos filtros destinados à sua remoção. Como alternativa, Davison e Allen apresentaram uma técnica que permitia eliminar totalmente os oxidantes em atmosferas poluídas e que, resumidamente, consistia em encher com o ar a amostrar um saco de plástico opaco (28 litros de capacidade), cujas paredes haviam sido previamente molhadas com uma solução alcalina de iodeto de potássio. Depois de uma presença prolongada da amostra no interior do saco (cerca de 12 horas) era possível concentrar o DMS partindo de um volume de ar supostamente isento de oxidantes.

Em princípios dos anos 90 passou a ser igualmente frequente o uso de algodão hidrófilo como substrato filtrante. O estudo de Hofmann *et al.* (1992) é um bom exemplo de como este material, acessível a qualquer laboratório, fácil de utilizar e de uma inocuidade total, permite remover com eficácia os oxidantes presentes no ar ambiente, sem interferir na medição dos compostos de enxofre reduzido mais comuns. Aqueles investigadores associaram um exsicante de *nafion* e um porta-filtro contendo algodão a uma unidade destinada à captura criogénica de DMS, COS, CS_2 , H_2S e CH_3SH . A avaliar pelos resultados obtidos, tanto em testes laboratoriais como de campo, apenas o CH_3SH era removido significativamente pelo algodão. Na esteira deste trabalho, Persson e Leck (1994) desenvolveram um sistema de colheita semelhante, o qual testaram em laboratório sujeitando-o a misturas padrão de sulfuretos com níveis variáveis de ozono e de humidade relativa. Os resultados confirmaram a dificuldade na quantificação do CH_3SH e mostraram a necessidade de remoção da humidade

antes de os compostos de enxofre passarem pelo filtro de algodão, para que fosse minorada a possibilidade de perdas dos restantes sulfuretos.

2.2.1.4 Colheitas em reservatórios

Por vezes, quando se dispõe de técnicas analíticas dotadas de elevada sensibilidade, um pequeno volume de ar pode ser o suficiente para a identificação e quantificação directa de um poluente atmosférico, dispensando, por conseguinte, uma concentração prévia da amostra. Nestes casos recorre-se a recipientes em vidro, plástico ou metal – consoante a natureza do gás a determinar – para a recolha de um determinado volume de ar, a partir do qual se tomam posteriormente alíquotas que são injectadas directamente num instrumento analítico. Em face dos teores de enxofre reduzido vulgarmente encontrados na atmosfera, a análise directa não é obviamente viável. No entanto, a utilização de recipientes de colheita pressurizáveis, como botijas de aço inoxidável, permite a compressão de volumes de ar suficientes para uma posterior concentração de quantidades mensuráveis pelos meios analíticos actualmente disponíveis. E esta possibilidade de recolha não é de forma alguma desprezável, atendendo a que muitas vezes se pretende a realização de colheitas em locais remotos, para onde o transporte e instalação de equipamento de concentração e análise nem sempre é exequível.

Nos últimos anos assistiu-se a uma utilização crescente destas botijas de aço inoxidável (ou *canisters* na literatura anglo-saxónica), em especial depois do desenvolvimento de processos de passivação⁸ das suas superfícies internas, o que veio permitir o armazenamento estável de um grande número de compostos orgânicos voláteis (*e.g.* McClenny *et al.*, 1991). A variabilidade natural destes compostos e a necessidade de discretizar os seus teores atmosféricos, ditou mesmo o desenvolvimento de sistemas de amostragem sequencial, programáveis através de microcomputadores e formando unidades integradas com total autonomia de operação.

Ao contrário do sucedido com outras substâncias voláteis, são ainda escassas as referências à utilização de botijas para a colheita de compostos de enxofre, o que, provavelmente, se ficará a dever à elevada reactividade de alguns sulfuretos. Em todo o caso, investigações conduzidas por Mihalopoulos *et al.* (1989, 1992 a, b) e Nguyen *et al.* (1990) revelaram a sua aplicação bem sucedida, tanto na colheita de DMS como de COS. Também Hoyt *et al.* (1993) referem a adequabilidade dos *canisters* passivados internamente para a colheita de COS, CS₂ e DMS, mas desaconselham o seu uso para os compostos mais reactivos como o H₂S e o CH₃SH.

Refira-se ainda que, muito recentemente, surgiram no mercado *canisters* passivados internamente por um técnica que inclui o revestimento com uma fina camada de sílica fundida (série SilcoCan, *Restek Corporation*). Este tratamento tem a particularidade de impedir o

⁸ A passivação é um processo de natureza electroquímica que se destina a remover o ferro livre existente à superfície do aço, deixando-a imune ao ataque por diversos compostos químicos.

contacto da amostra com a superfície metálica, permitindo assim armazenar os compostos de enxofre mais reactivos sem que ocorra qualquer adsorção no seu interior.

2.2.1.5 Análise por cromatografia de fase gasosa

2.2.1.5.1 Generalidades

Nas secções precedentes deu-se particular ênfase a metodologias de concentração de compostos de enxofre reduzido, por forma a permitir a sua análise por cromatografia de fase gasosa. Sem se pretender uma descrição exaustiva desta técnica analítica, dado que os seus princípios teóricos e aplicações práticas mais correntes encontram-se descritos em diversas publicações da especialidade (*e.g.* Neves e Freitas, 1996), importa, pelo desenvolvimento metodológico e aplicação constante ao longo do presente projecto, que se faça uma descrição muito sucinta da teoria da separação cromatográfica, seguida de uma revisão da instrumentação mais vulgarmente empregue na análise do enxofre volátil.

Todas as técnicas de separação cromatográfica envolvem a partição dos constituintes de uma amostra entre duas fases diferentes, transportados por intermédio de um veículo fluído – **fase móvel** – através de um meio imiscível com o anterior – **fase estacionária** – movendo-se a velocidades diferentes, consoante a sua solubilidade. Como consequência destas diferenças de mobilidade, os constituintes da amostra são separados fisicamente em bandas discretas que permitem a sua análise. Na cromatografia gás - líquido, a que genericamente se atribui a designação de cromatografia de fase gasosa, a fase móvel é um gás inerte e a fase estacionária é um líquido de elevado peso molecular imobilizado à superfície de um sólido inerte.

2.2.1.5.2 Equipamento

Os componentes básicos de um cromatógrafo de fase gasosa encontram-se ilustrados na Figura 2.1.

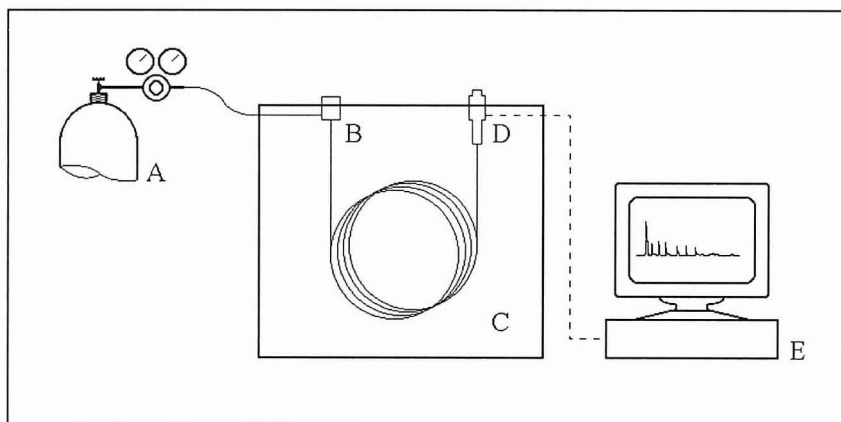


Figura 2.1 Representação esquemática de um cromatógrafo de fase gasosa (A-cilindro de gás de arraste; B-injetores; C-coluna; D-detector; E-sistema de registo de sinal).

Geralmente, o gás transportador é fornecido por um cilindro, sendo a sua pressão controlada por um mano-reductor e válvulas de regulação. A amostra é introduzida no fluxo de gás de arraste, sendo transportada para a coluna onde se processa a separação dos diferentes constituintes. O efluente da coluna é continuamente analisado por meio de um detector cujo sinal é monitorizado num sistema de registo de sinal.

Nas secções seguintes faz-se então uma abordagem dos principais constituintes de um cromatógrafo de fase gasosa, essencialmente numa perspectiva de análise de compostos de enxofre voláteis.

Injectores de amostra

Para uma separação eficiente dos constituintes de uma amostra é particularmente importante que esta possua um volume adequado e que ocupe à entrada da coluna uma banda muito estreita. Uma injeção lenta, ou com um volume excessivo, provoca um alargamento da banda inicial com inevitável perda de resolução.

O tipo de injektor mais comum consiste numa câmara atravessada pelo gás de arraste e aquecida a uma temperatura superior à do ponto de ebulição do componente menos volátil. A amostra é injectada com uma micro-seringa, através de um septo de borracha, sendo vaporizada instantaneamente, seguindo para a coluna misturada com o gás de arraste.

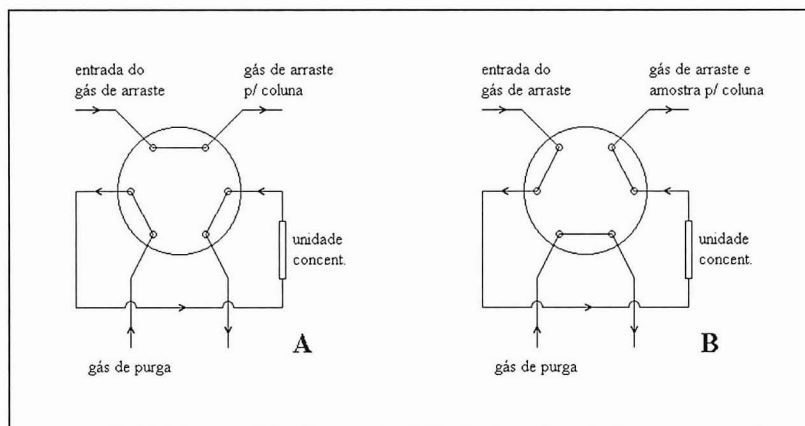


Figura 2.2 Modo de injeção de uma amostra com recurso a uma válvula de seis vias.

Na análise de enxofre volátil em ambientes naturais este tipo de injektor tem aplicabilidade limitada, atendendo a que, vulgarmente, se necessita de um enriquecimento da amostra numa unidade de concentração exterior ao sistema analítico. Assim, a forma mais adequada de proceder à injeção consiste no uso de uma válvula de 6 vias e duas posições, cujo funcionamento se ilustra na Figura 2.2. Na posição A a unidade de concentração contendo a amostra é ligada à válvula fazendo-se uma purga do sistema com gás de qualidade idêntica ao de eluição. Quando a válvula é comutada (posição B) o gás de eluição é forçado a passar através da unidade de concentração, procedendo-se então à dessorção da amostra e transporte em direcção à coluna. Sendo viável a instalação do cromatógrafo no local de

amostragem, a unidade de colheita pode ficar ligada à válvula com carácter permanente, o que permite usar a posição A para fazer circular o ar ambiente e concentrar o enxofre, integrando-se as fases de concentração e análise num único sistema (e.g. Nguyen *et al.*, 1990).

Colunas

Dois tipos de colunas são vulgarmente empregues em cromatografia de fase gasosa: colunas de enchimento e colunas capilares. As colunas de enchimento foram as primeiras a ser usadas, conhecendo uma aplicação quase exclusiva até há bem pouco tempo. Consistem fundamentalmente num tubo de vidro, metal, ou *teflon*, cheio de finas partículas de um suporte sólido inerte, revestido com um filme de um líquido de elevado peso molecular. As dimensões típicas são de 2 a 4 mm de diâmetro e 2 a 5 m de comprimento. Actualmente regista-se uma utilização crescente de colunas capilares, possuidoras de eficiências separativas muito mais elevadas do que as anteriores. Consistem em tubos de sílica fundida, com diâmetros inferiores a 0.5 mm e comprimentos que podem atingir os 100 m. Não possuem qualquer enchimento, a fase estacionária é formada por um filme com uma espessura da ordem de 0.5 μm depositado sobre as paredes internas da coluna.

As medições de enxofre volátil no meio ambiente têm recorrido, quase exclusivamente, a colunas de enchimento. O *Chromosil* 330, uma variedade de sílica-gel, tem sido o enchimento mais utilizado, pois permite separar um grande espectro de compostos de enxofre, incluindo os de peso molecular mais elevado (e.g. Persson e Leck, 1994). No entanto, a eficiência de separação entre o COS e o H₂S é relativamente baixa pelo que, quando a análise dos compostos leves é mais relevante recorre-se, geralmente, a outra variedade de sílica-gel, o *Chromosil* 310 (Mihalopoulos *et al.*, 1992 b). Outros enchimentos de interesse reconhecido na separação do enxofre incluem o *Carbopack* B HT 100 (Bingemer *et al.*, 1990; Simó *et al.*, 1993), o *Carbopack* B / 1.5% XE-60 / 1% H₃PO₄ (Berresheim, 1993) e o *Chromosorb* T / 12% éter polifenílico / 0.5% H₃PO₄ (Thornton e Bandy, 1993).

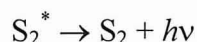
O uso de colunas capilares para a separação de compostos de enxofre só muito recentemente conheceu as primeiras aplicações. Por exemplo, Ayers *et al.* (1995) e Levasseur *et al.* (1997) utilizaram colunas capilares revestidas interiormente com polisiloxano de dimetilo, para a quantificação de DMS.

Detectores

Detector fotométrico de chama

O detector fotométrico de chama (FPD) tem sido amplamente utilizado em cromatografia gasosa como detector específico de compostos de enxofre. Quando em operação, o efluente proveniente da coluna de cromatografia é misturado com ar, ou oxigénio, e queimado numa atmosfera rica em hidrogénio. As moléculas contendo enxofre decompõem-se originando, maioritariamente, S₂, CO₂ e H₂O, as quais são posteriormente conduzidas a uma segunda chama onde o enxofre molecular sofre uma excitação térmica a S₂^{*}. Ao regressar ao estado

fundamental esta espécie emite radiação luminescente numa banda de comprimentos de onda centrados a 394 nm:



com

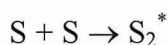
$$\nu = c / \lambda$$

A radiação resultante é então transmitida a um fotomultiplicador e posteriormente amplificada para produzir o sinal do detector.

O comportamento do FPD pode ser modelizado, de forma simplificada, assumindo que toda a intensidade de emissão de radiação luminescente (I) resulta de S_2^* , ou seja:

$$I = k | S_2^* |$$

sendo k uma constante de proporcionalidade. Por sua vez, admitindo que o S_2^* se forma por combinação de dois átomos de enxofre, pode-se escrever a seguinte reacção em que K é a constante de equilíbrio químico:



É então simples demonstrar que

$$I = k K | S |^2$$

o que permite afirmar que a resposta do detector é proporcional ao quadrado da concentração de enxofre. Experimentalmente, alguns investigadores comprovaram este comportamento, tendo validado o modelo para vários compostos de enxofre (Attar *et al.*, 1977; Maruyama e Kakemoto, 1978; Patterson *et al.* 1978). Autores houve, porém, que demonstraram que a resposta do FPD nem sempre obedecia a uma lei quadrática (Burnett *et al.*, 1977; 1978; Cardwell e Marriott, 1982). Com efeito, os seus estudos indicaram que a intensidade de emissão associada a um determinado composto era descrita, mais apropriadamente, como uma função de $[S]^n$ com n – conhecida por constante exponencial ou factor de linearidade – a variar entre aproximadamente 1 e pouco mais do que 2.

As razões para estes desvios do valor teórico podem ser muito diversas. Numerosas experiências demonstraram que os processos químicos que ocorrem nas chamas H_2/Ar e H_2/O_2 apresentam uma complexidade superior à anteriormente descrita. Farwell e Barinaga (1986) reviram e discutiram os estudos então disponíveis acerca desta matéria, acentuando que o S_2 não era o único destino do enxofre introduzido no FPD. Na verdade, foram identificadas algumas reacções químicas que afectavam negativamente a resposta do detector ao competirem pelos mesmos átomos de enxofre para originarem produtos diferentes de S_2 .

Acresce que, apesar do apreciável desconhecimento relativamente aos mecanismos de formação de S_2^* , foram detectados indícios de que nem todas as moléculas de S_2 eram efectivamente sujeitas a uma excitação térmica com posterior emissão de radiação luminescente.

Ainda de acordo com aqueles autores, a resposta do FPD poderia sofrer uma considerável atenuação por processos de desactivação não radiativa do S_2^* (*quenching* na literatura anglo-saxónica). Concentrações elevadas dos compostos em análise provocariam a colisão de moléculas de S_2^* com moléculas idênticas, activadas ou não, perdendo-se a energia de excitação sem que ocorresse emissão de radiação. Quer isto dizer que, aquando da operação do detector, é necessário um controlo rigoroso da gama de concentrações de trabalho, a fim de evitar a sua saturação. O mesmo fenómeno de desactivação pode ser induzido por moléculas de hidrocarbonetos, se eluírem da coluna de cromatografia ao mesmo tempo que os compostos de enxofre. Assinale-se, no entanto, que a utilização do detector de dupla chama, com separação da zona de decomposição da amostra da zona de emissão permitiu minimizar consideravelmente estes efeitos (Maruyama e Kakemoto, 1978; Patterson *et al.*, 1978).

Pelo contrário, interferências positivas podem ser a consequência da formação de subprodutos não sulfurosos que emitam radiação luminescente com um comprimento de onda próximo da banda de emissão do S_2^* , como por exemplo CH ($\lambda = 390$ nm) e CN ($\lambda = 385$ nm).

Importa também salientar que o valor da constante exponencial depende fortemente dos compostos de enxofre em análise, o que parece estar associado ao tipo de ligações químicas em que participam os átomos de enxofre e às consequentes diferenças nas energias de dissociação necessárias à decomposição daquelas espécies na chama do FPD (Burnett *et al.*, 1977; 1978; Maruyama e Kakemoto, 1978).

Vários estudos acerca das condições de operação do FPD evidenciaram ainda que a sua resposta é fortemente condicionada pelos caudais dos gases de combustão e pela razão H_2/Ar ou H_2/O_2 (Burnett *et al.*, 1977; 1978; Cardwell e Marriott, 1982).

O próprio desenho do FPD pode afectar o modo de resposta aos diversos compostos de enxofre. McGaughey e Gangwal (1980) compararam três FPD's de diferentes fabricantes, operados com os mesmos gases de combustão e o mesmo cromatógrafo de suporte, tendo observado, para compostos idênticos, diferentes constantes exponenciais. Por exemplo, para o COS o valor de n variou entre 1.83 e 2.07, e para o H_2S situou-se entre 1.81 e 2.00.

Acrescente-se ainda que, além das idiosincrasias que caracterizam a operação do FPD, a sua não-linearidade impede que se possa generalizar uma resposta característica por quantidade de enxofre injectada. Ou seja, a variação de forma apresentada pelos picos dos diferentes compostos de enxofre implica que a calibração se processe individualmente e para tempos de retenção constantes.

Por esse motivo, foram diversos os autores que procuraram soluções para linearizar a resposta do FPD. Contudo, dos procedimentos empregues, o que tem acolhido maior aceitação consiste em efectuar o chamado *doping* do detector. A introdução de um fluxo

constante de enxofre no FPD permite uma melhoria considerável do seu desempenho, não só por linearizar a resposta (constante exponencial = 1) mas também por baixar o limite de detecção analítico. A aplicação do *doping* ao detector tem também algumas desvantagens, a saber: o intervalo de linearidade do detector não chega a duas ordens de grandeza; e o equipamento analítico fica com uma complexidade necessariamente acrescida (Farwell e Barinaga, 1986).

A despeito da especificidade da resposta do FPD, dos diversos condicionalismos operacionais, e mesmo do seu funcionamento por vezes contraditório, convém realçar que este detector se tem revelado de extrema utilidade na análise de compostos de enxofre. Vem a propósito referir o trabalho de Burnett *et al.* (1978) em que são enfatizadas as potencialidades práticas do FPD, alertando-se, no entanto, para aquela que poderá ser a sua principal limitação: o desconhecimento por parte do analista das suas peculiaridades operacionais.

Outros detectores de enxofre

As dificuldades decorrentes da não linearidade da resposta do FPD motivaram vários investigadores para o desenvolvimento de alternativas àquele sistema.

O detector electrolítico de condutividade (ELCD), proposto inicialmente por Hall (1974), possui a importante vantagem de poder ser operado em diferentes modos de selectividade, respondendo não só ao enxofre, mas também a compostos contendo carbono, azoto ou halogéneos. Ehrlich *et al.* (1981) e Gluck (1982) optimizaram e caracterizaram com detalhe a sua operação para a análise de enxofre, tendo igualmente comparado o seu desempenho com o de um FPD. No ELCD, os compostos provenientes da coluna de cromatografia são queimados a alta temperatura para originarem formas oxidadas como o SO_2 e o SO_3 . Estes compostos são então dissolvidos em água, ou metanol, resultando na formação de espécies altamente ionizadas que possibilitam a sua detecção por condutividade. Embora apresente uma resposta linear e um limite de detecção um pouco mais baixo do que o FPD, a análise de enxofre pelo ELCD continua a sofrer interferências por hidrocarbonetos. A esta limitação acresce um modo de operação complexo e elevadas exigências de manutenção, factores que não têm favorecido o interesse pela sua utilização (Ogle *et al.*, 1993).

Os princípios da espectroscopia de emissão com atomização por uma fonte de plasma estão na base do detector de emissão atómica (AED) para cromatografia gasosa, desenvolvido por Quimby e Sullivan (1990). Basicamente, o detector consiste numa fonte de plasma e num espectrómetro óptico que quantifica a emissão atómica em função do tempo para os elementos em análise. As características mais atractivas deste detector residem na sua resposta linear, nas pequenas interferências por compostos não sulfurosos, e, ainda, na possibilidade de análise simultânea de vários elementos químicos. No entanto, algumas restrições importantes têm impedido uma maior vulgarização desta forma de detecção: custos elevados de instalação e manutenção; e procedimentos operativos complexos.

O detector de enxofre por luminescência química (SCD) foi descrito pela primeira vez por Benner e Stedman (1989). No SCD o efluente gasoso da coluna é combinado com

hidrogénio e a mistura resultante queimada, a fim de converter todos os compostos sulfurosos a monóxido de enxofre (SO). O fluxo deste gás é então transportado para uma câmara reaccional onde é misturado com ozono para produzir SO₂ num estado electricamente excitado. A passagem das moléculas ao estado fundamental de energia dá-se com emissão de radiação luminescente ($\lambda = 340$ nm) que é detectada por um tubo fotomultiplicador e transformada num sinal eléctrico. Diferentes estudos acerca do comportamento do SCD revelaram características que o aproximam do detector ideal para a análise de enxofre: resposta linear e praticamente equimolar para um grande número de compostos; ausência de interferências por outras espécies não sulfurosas presentes na matriz; sensibilidade e selectividade cerca de duas ordens de grandeza superiores às do FPD (*e.g.* Benner e Stedman, 1990). As primeiras versões do SCD apresentavam algumas dificuldades operativas, o que restringia a sua utilização a analistas muito experimentados. No entanto, desenvolvimentos recentes deste detector vieram simplificar a sua operação, facilitando a entrada nos circuitos comerciais (Shearer, 1992; Dominguez Jr. e Wadley, 1993) a ponto de começar a adquirir alguma popularidade junto dos estudiosos do ciclo natural do enxofre (*e.g.* Jodwalis e Benner, 1996; Levasseur *et al.*, 1997).

As técnicas descritas, não sendo as únicas alternativas propostas no decurso das duas últimas décadas para a quantificação de enxofre reduzido por cromatografia gasosa, foram, porém, aquelas que se revelaram mais promissoras e, por esse motivo, justificaram maiores esforços tendentes ao seu desenvolvimento.

2.2.2 Adaptação e desenvolvimento de uma técnica de colheita e análise de compostos de enxofre reduzido na atmosfera

2.2.2.1 Amostragem

O procedimento de colheita adoptado neste trabalho tomou naturalmente em consideração as vantagens e limitações apontadas aos diversos procedimentos de concentração anteriormente descritos. Em face das dúvidas recentemente levantadas quanto à qualidade das numerosas medições de enxofre reduzido por concentração em lã de ouro, optou-se pela adaptação e desenvolvimento de uma metodologia que incluísse o arrefecimento criogénico das amostras. Como ponto de partida seguiu-se o trabalho de Davison e Hewitt (1992), que descrevia uma unidade de colheita constituída por um tubo de *teflon* ($l = 12$ in; $\varnothing_{\text{ext}} = 1/4$ in; $\varnothing_{\text{int}} = 3/16$ in) imerso numa mistura de etanol e azoto líquido, circulando o ar no seu interior a um caudal de $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Assim sendo, procurou-se reproduzir em laboratório o procedimento seguido pelos dois autores. Todavia, os primeiros ensaios efectuados não revelaram eficiências muito satisfatórias, pelo que se tentou aumentar a superfície de contacto com a amostra, tanto por recurso a tubos de menor diâmetro, como pelo teste de diversos tipos de enchimento. Dos materiais experimentados, que incluíram a fibra de

vidro, lã de *teflon* e *Tenax TA*, constatou-se que este último possuía a melhor capacidade de retenção para com os compostos de enxofre. Contudo, o seu uso apresentava uma condicionante importante: a elevada perda de carga produzida pela compactação dos grânulos do polímero. Assim, a quantidade de *Tenax TA* a usar teve que reflectir um compromisso entre o mínimo necessário a uma colheita eficiente e o máximo suportável para operar o sistema a um determinado caudal de amostragem. A unidade de colheita desenvolvida, e que viria então a ser usada nas medições de campo, era composta por um tubo de *teflon* ($l = 60$ cm; $\varnothing_{\text{ext}} = 1/8$ in; $\varnothing_{\text{int}} = 1/16$ in), enrolado helicoidalmente, e parcialmente preenchido com 0.06 mg de *Tenax TA* (20-35 mesh).

A remoção de vapor de água foi efectuada com um tubo exsiccante de *nafion* (modelo MD-250-48F, *Perma Pure*) o qual, por sua vez, se encontrava envolvido por um tubo de *teflon* de diâmetro superior, a fim de permitir a circulação de ar seco no espaço existente entre ambos. Desta forma, conseguiu-se manter entre o interior e o exterior do tubo de *nafion* o gradiente de concentrações necessário à remoção contínua de vapor de água. Contudo, atendendo a que em condições de humidade ambiente mais desfavoráveis este dispositivo não se revelou totalmente eficiente, foi necessário associar-lhe uma unidade em *teflon* ($l = 16$ cm; $\varnothing_{\text{ext}} = 5/16$ in; $\varnothing_{\text{int}} = 1/4$ in) contendo cerca de 6 g de perclorato de magnésio.

No que diz respeito à remoção de oxidantes optou-se pelo uso de iodeto de potássio cristalino, em conformidade com as investigações de Davison e Allen (1994) anteriormente descritas. Aproximadamente 2 g de KI foram então colocados no mesmo tubo de *teflon* que continha o perclorato de magnésio.

Para as colheitas de enxofre reduzido preparou-se uma mistura frigorífica por adição lenta de azoto líquido a etanol, no interior de um *dewar*. A preparação envolveu a agitação manual por meio de uma vara de *nylon*, por forma a que o preparado adquirisse uma consistência pastosa. Seguiu-se a imersão da unidade de colheita na mistura e a sua ligação aos filtros de oxidantes e vapor de água. Integraram ainda o sistema uma bomba de vácuo (modelo 107CD18, *Thomas*), uma válvula de micro-regulação e um medidor de fluxo mássico (modelo GFM 1700, *Aalborg*) que serviram para movimentar e manter constante um caudal de amostragem de $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Todas as ligações entre as unidades que contactaram a amostra foram efectuadas com tubo de *teflon* e uniões em aço inoxidável (*Swagelok*). As amostragens de campo decorreram por períodos que variaram entre 1.5 e 3 horas, consoante os níveis vulgarmente encontrados na atmosfera. Durante a colheita, a mistura frigorífica requereu a adição frequente de azoto líquido e constante agitação, com o propósito de manter uma consistência pastosa. Uma vez concluída cada amostragem o tubo de concentração foi separado do sistema e as suas extremidades ligadas com uma união em aço inoxidável. Seguiu-se a imersão num *dewar* contendo azoto líquido e o transporte até ao laboratório onde decorreu a análise.

2.2.2.2 Análise

Para a análise do enxofre reduzido utilizou-se um cromatógrafo de fase gasosa equipado com uma coluna de enchimento contendo *Chromosil 330* e um detector fotométrico de dupla chama. A opção pelo FPD, sem dúvida o mais popular dos detectores para a análise de enxofre, deveu-se, sobretudo, à sua elevada selectividade, facilidade de operação e diminutas exigências de manutenção.

Uma válvula de seis vias e duas posições foi adaptada à coluna para facilitar a injeção das amostras. Como gás de arraste usou-se azoto (pureza >99.999%), e como gases de combustão no detector, hidrogénio (> 99.999%) e ar reconstituído (> 99.999%).

O procedimento de análise envolveu duas etapas. Inicialmente, o tubo contendo a amostra, ainda imerso na mistura criogénica, foi ligado à válvula, posicionada numa situação de espera. Nestas condições, o interior do tubo foi varrido por azoto, o que permitiu uma purga do ar residual da amostragem, diminuindo a possibilidade de oxidação dos compostos de enxofre durante a fase de dessorção que se seguiu. Passados cerca de 15 segundos naquelas condições procedeu-se então à injeção da amostra: o vaso criogénico foi rapidamente removido; a válvula comutada, por forma a que o gás de arraste fluísse através do *loop*; e um recipiente com água a ferver tomou então o lugar do vaso criogénico; em simultâneo deu-se início ao programa de temperaturas e à aquisição do sinal do detector.

Tabela 2.1 Condições de análise de compostos de enxofre reduzido por cromatografia de fase gasosa.

Equipamento	
• cromatógrafo	<i>Chrompack</i> , CP 9000
• válvula de injeção	<i>Valco</i> , série 6WT
• coluna:	
• tipo	<i>Chrompack</i> (enchimento)
• material	<i>Teflon</i> FEP com <i>Chromosil 330</i>
• dimensões	$l=12$ ft; $\varnothing_{\text{ext}}=1/8$ in
• detector	<i>Chrompack</i> , FPD 906
Programa de temperaturas do forno	
• temperatura inicial	40 °C
• tempo inicial	1.5 min
• gradiente de temperatura	10 °C min ⁻¹
• temperatura final do gradiente	65 °C
• tempo no início do patamar	4 min
• tempo final do programa	9 min
Condições do detector	
• temperatura	230 °C
Gases e caudais	
• gás de arraste	Azoto (14 cm ³ min ⁻¹)
• gases de combustão no FPD	Ar 1 (54 cm ³ min ⁻¹)
	Ar 2 (164 cm ³ min ⁻¹)
	Hidrogénio (142 cm ³ min ⁻¹)

A separação do DMS dos restantes compostos de enxofre tornou-se possível programando o cromatógrafo para uma temperatura inicial de 40 °C, durante 1.5 min, seguido de um gradiente de 15 °C min⁻¹ até 65 °C, permanecendo nestas condições durante mais cinco minutos (ver Tabela 2.1).

Os objectivos iniciais deste trabalho versavam fundamentalmente a circulação natural do sulfureto de dimetilo, pelo que as metodologias de colheita e análise desenvolvidas procuraram, prioritariamente, a sua correcta quantificação na atmosfera. Contudo, atendendo a que existia um potencial elevado para a identificação simultânea de outros compostos de enxofre reduzido, procurou-se aperfeiçoar os procedimentos em estudo e, assim, obter informação mais completa acerca do ciclo natural do enxofre. Deste modo, testes conduzidos com misturas padrão demonstraram que esta coluna permitia ainda separar o CH₃SH, CS₂ e DMDS. Quanto ao COS, não foi possível isolá-lo do H₂S, em conformidade com o anteriormente descrito para as propriedades do *Chromosil* 330. Todavia, este facto não impediu a quantificação do COS atmosférico dado que o sulfureto de hidrogénio é extremamente reactivo, perdendo-se durante a fase de amostragem, em especial por contacto com o perclorato de magnésio. Mas esse será um assunto a retomar mais adiante neste capítulo. Em amostras atmosféricas os níveis de CH₃SH e DMDS encontram-se abaixo dos limites de detecção permitidos pela técnica de colheita pelo que nunca foi possível a sua quantificação. Para o segundo dos compostos, este facto, a par do elevado tempo de retenção na coluna (superior a 12 min) ditou mesmo o encurtamento do programa de temperaturas para o tempo indicado na Tabela 2.1. A título ilustrativo, mostra-se na Figura 2.3 um cromatograma característico do ar ambiente numa zona costeira da periferia de Aveiro.

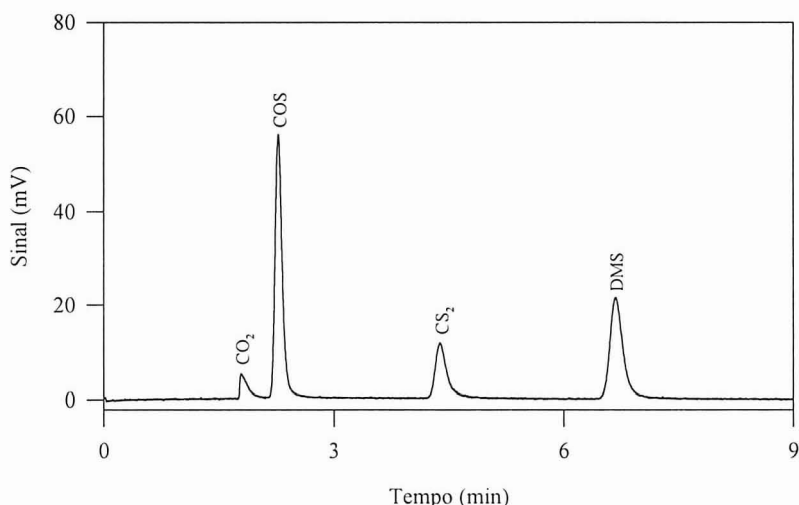


Figura 2.3 Cromatograma respeitante à análise de uma amostra de ar ambiente colhida na zona costeira de Aveiro. Tempos de retenção: CO₂ (1.79 min)⁹; COS (2.27 min); CS₂ (4.38 min); DMS (6.68 min).

⁹ Em amostras atmosféricas este é um pico usual, dado que o FPD é sensível ao dióxido de carbono.

2.2.2.2.1 Calibração e quantificação

As primeiras aplicações de campo da técnica de medição desenvolvida demonstraram que os gases de enxofre com maior expressão na atmosfera marinha eram os sulfuretos de dimetilo e carbonilo, só muito pontualmente se identificando o dissulfureto de carbono.

A calibração do cromatógrafo para o DMS e CS_2 foi efectuada preparando atmosferas padrão com tubos de permeação disponíveis comercialmente (*VICI Metronics*) e com taxas de emissão certificadas a 30 °C ($t_{\text{DMS}} = 4.5 \text{ ng min}^{-1}$; $t_{\text{CS}_2} = 13.8 \text{ ng min}^{-1}$). Os tubos foram colocados numa câmara de permeação termostatizada a 30 °C e continuamente varridos por um fluxo constante de azoto altamente purificado. Uma porção da mistura gasosa foi então colhida à saída da câmara utilizando o dispositivo de concentração anteriormente descrito mas dispensando as unidades de remoção de oxidantes e vapor de água. Misturas com diferentes teores de enxofre foram preparadas fazendo variar o caudal do gás de arraste no interior da câmara.

Quanto ao COS, a calibração foi efectuada através da injeção directa na coluna de cromatografia de diferentes volumes de uma mistura padrão (20 ppmv COS / N_2). Para o efeito, procedeu-se à ligação aos dois terminais externos da válvula de seis vias de um 'T' em aço inoxidável contendo um septo de borracha. A válvula foi comutada para a posição de injeção, por forma a que o gás de arrastamento percorresse o 'T', e o padrão foi então inserido por meio de uma seringa apropriada para gases (*Hamilton*).

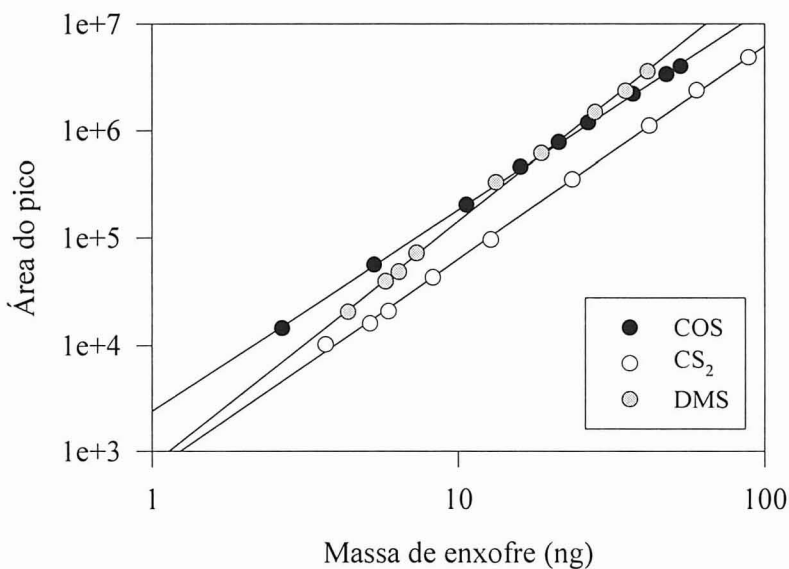


Figura 2.4 Representação gráfica, em escalas logarítmicas, da resposta do FPD em função da massa de enxofre injectada sob a forma de COS, CS_2 e DMS. As linhas representam as rectas de regressão linear obtidas pelo método dos mínimos quadrados. Os declives correspondentes são: 1.88 (COS), 1.99 (CS_2) e 2.28 (DMS).

A identificação dos compostos de enxofre foi feita por confrontação dos tempos de retenção dos picos entre cromatogramas amostra e padrão. Por sua vez, a quantificação foi feita através de curvas de calibração obtidas pela injeção repetida de massas variáveis de compostos de enxofre. Atendendo a que a resposta do FPD é do tipo exponencial, optou-se pela representação gráfica do logaritmo da área do pico em função do logaritmo da massa de enxofre injectada. A calibração foi feita por interpolação das rectas de regressão linear aplicadas aos dados assim representados. Na Figura 2.4 mostram-se rectas de calibração típicas obtidas para o COS, CS₂ e DMS. O declive das rectas corresponde ao factor de linearidade, já descrito anteriormente, e apresenta valores consideravelmente diferentes entre os três compostos estudados, o que demonstra a especificidade da resposta do detector e o afastamento da lei quadrática vulgarmente utilizada para descrever o seu comportamento.

Com o propósito de se ultrapassarem as dificuldades decorrentes do comportamento não-linear do FPD e melhorar a sua sensibilidade analítica, experimentou-se também o *doping* do detector, artifício frequentemente aplicado à determinação de compostos de enxofre voláteis por cromatografia gasosa (e.g. Morrison e Hines, 1990; Davison e Hewitt, 1992; Harrison *et al.*, 1992). A introdução de enxofre no detector foi inicialmente testada com a adição ao primeiro dos gases comburentes de uma mistura de COS / N₂ (20 ppmv). Apesar de ser notório o aumento da sensibilidade, o sinal gerado apresentou flutuações consideráveis e a reprodutibilidade analítica foi baixa, o que impediu a sua utilização para os fins pretendidos. Pensando-se que o comportamento observado se poderia dever a uma dificuldade de regularização do caudal da mistura, experimentaram-se outras soluções, que passaram, nomeadamente, pelo controlo do fluxo com válvulas de micro-regulação. No entanto, todas as tentativas se revelaram infrutíferas. Experimentou-se ainda fazer passar um dos gases comburentes sobre um tubo de permeação de SO₂ termostaticado a 30 °C mas, uma vez mais, manteve-se o comportamento errático do FPD. Em face dos insucessos acabou-se por prescindir do *doping* e manter a operação do detector com as condições apresentadas inicialmente.

2.2.2.2 Limites de detecção e incerteza

Os limites de detecção da técnica analítica foram calculados a partir do ruído da linha de base de um cromatograma referente a um 'branco' e para secções correspondentes aos tempos de retenção dos compostos de enxofre. O 'branco' foi obtido por injeção no cromatógrafo do conteúdo de uma unidade de concentração, previamente limpa por imersão em água a ferver. O limite de detecção para cada composto de enxofre foi então determinado a partir da respectiva curva de calibração aplicada ao triplo do desvio-padrão do ruído da linha de base. Os valores obtidos para o DMS, CS₂ e COS foram, respectivamente: 1.5, 1.2 e 0.64 ngS.

A incerteza da técnica analítica, expressa em termos de coeficiente de variação (desvio padrão em percentagem do valor médio) e determinada através da injeção sucessiva de padrões com as concentrações usuais de trabalho, situou-se entre 5 e 10%.

2.2.2.3 Remoção de vapor de água

Conforme referido anteriormente, uma das principais limitações associadas à concentração criogénica de compostos voláteis prende-se com a acumulação simultânea de vapor de água. Com o propósito de ultrapassar esta dificuldade, durante o desenvolvimento da presente técnica optou-se pela utilização de um exsicante de *nafion* (modelo MD-250-48F, *Perma Pure*). Contudo, este procedimento não demonstrou ser suficientemente eficaz, sobretudo quando a humidade relativa era elevada e, em simultâneo, havia a necessidade de concentrar o enxofre diluído num grande volume de ar. Por esse motivo, passou-se a incluir na linha de amostragem um tubo contendo uma substância com propriedades exsiccantes: o perclorato de magnésio.

Ainda que fossem numerosas as referências à aplicação destes procedimentos para a remoção de vapor de água, entendeu-se que seria apropriado verificar se os mesmos poderiam interferir na medição dos compostos em estudo. Assim, o efeito de cada uma das unidades foi testado isoladamente através de amostragens em paralelo. Uma linha contendo o filtro de vapor de água e a outra isenta do mesmo, foram usadas para colheitas de atmosferas sulfurosas preparadas no laboratório.

Para os testes com o exsicante de *nafion* prepararam-se atmosferas de COS, CS₂ e DMS, no primeiro caso por diluição de uma mistura padrão com ar ambiente, nos restantes por diluição de uma mistura proveniente de uma câmara de permeação onde se encontravam tubos com aquelas substâncias. A excessiva condensação de vapor de água nas unidades de concentração foi evitada amostrando volumes de ar inferiores aos usualmente necessários para as colheitas de campo. Dessa forma, e para que se colhessem quantidades mensuráveis pela técnica analítica, foi indispensável trabalhar com concentrações acima das usualmente observáveis na atmosfera. Os ensaios com os diferentes compostos foram efectuados simultaneamente, e os resultados obtidos encontram-se representados nos gráficos da Figura 2.5. Apesar do número de testes realizado não ser muito representativo, pode-se assumir, tendo em conta as ordenadas na origem e os declives das rectas de regressão linear, que as diferenças entre ambas as situações, para qualquer dos compostos estudados, não são importantes. No caso do DMS, essas diferenças atenuam-se consideravelmente por exclusão de um ponto (assinalado pela seta) que parece desviar-se claramente do alinhamento dos restantes. Dado que o desfasamento é comum aos ensaios com DMS e CS₂ tudo leva a crer que se terá tratado de um erro na quantificação de volumes. Para o DMS o declive passa então a ser 1.01 e a ordenada na origem 0.04.

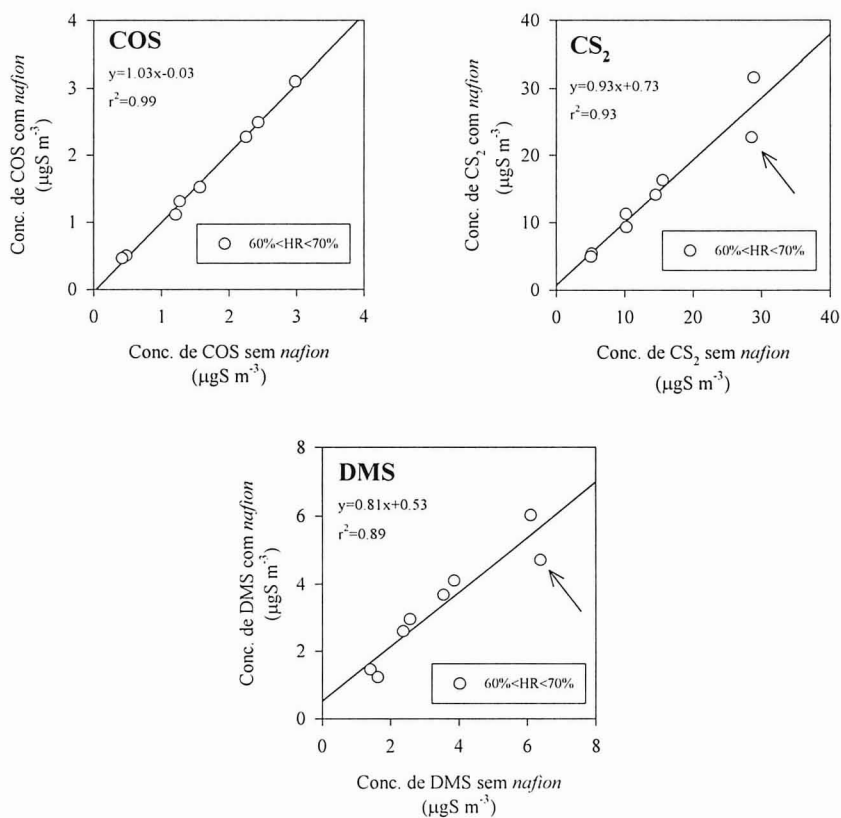


Figura 2.5 Estudo comparativo do efeito de um excicante de *nafion* na medição de compostos de enxofre voláteis.

Os testes com perclorato de magnésio foram um pouco mais aprofundados do que os anteriores, envolvendo mesmo um composto adicional: o H_2S . A preparação de atmosferas dos diferentes compostos seguiu o procedimento acabado de descrever para o excicante de *nafion*. No caso do H_2S recorreu-se também a um tubo de permeação. Aproveitando-se uma certa variabilidade da composição do ar de diluição, parte dos testes com DMS e CS_2 processou-se a humidades relativas inferiores a 50%. Na Figura 2.6 resumem-se os resultados obtidos na sequência destes ensaios. Para o COS, e salvaguardando o facto de o número de amostragens não ser muito representativo, os resultados sugerem que ambos os procedimentos proporcionam resultados idênticos. Por sua vez, no que diz respeito ao CS_2 e DMS, parece haver pequenas interferências sistemáticas com a utilização do perclorato de magnésio, que no primeiro caso indiciam uma contaminação e no segundo uma remoção da substância em causa. Em todo o caso, para ambos os compostos a diferença observada entre as duas situações em estudo possui a mesma grandeza do erro associado à técnica de medição, pelo que a utilização do perclorato de magnésio é perfeitamente viável.

Os testes efectuados com H_2S mostram que este composto reage extensamente com o perclorato de magnésio, inviabilizando qualquer tentativa de determinação.

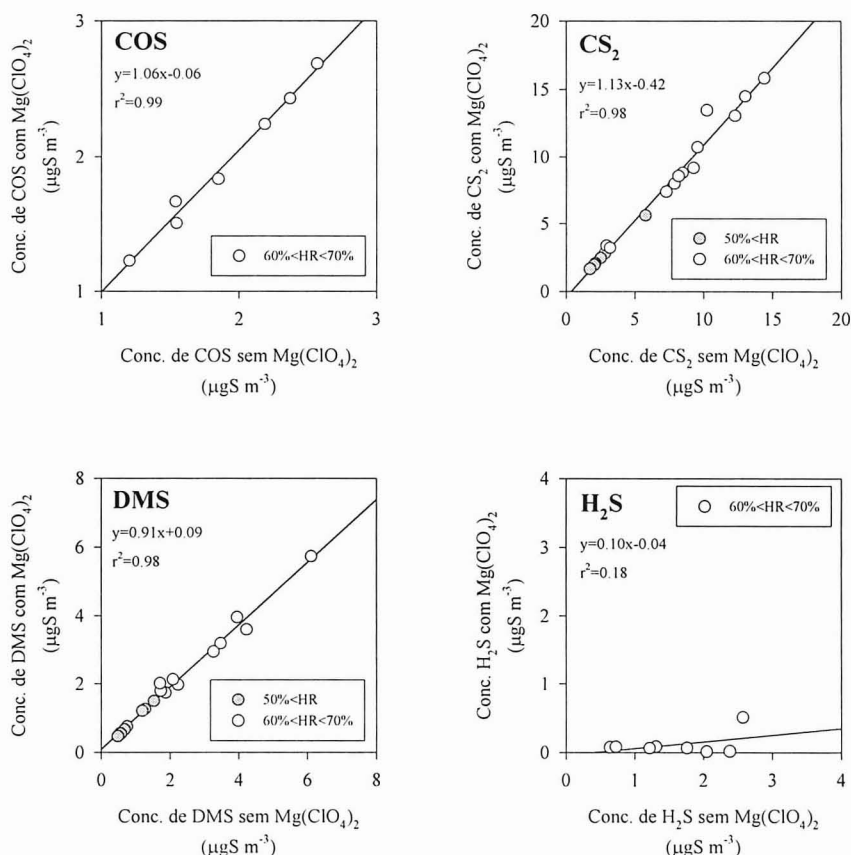


Figura 2.6 Estudo comparativo do efeito do perclorato de magnésio na medição de compostos de enxofre voláteis.

2.2.2.4 Remoção de oxidantes

O filtro de oxidantes seleccionado teve em linha de conta as experiências descritas por outros investigadores, das quais se apresentou já um resumo na secção 2.2.1.3. Do que então se expôs, ficou claro que as técnicas baseadas na remoção pelo iodeto de potássio ou pelo algodão hidrófilo eram as que apresentavam maior eficiência. No entanto, antes da opção por um dos materiais, entendeu-se que seria oportuno comprovar aquele comportamento através de alguns ensaios em laboratório, e só então seleccionar o tipo de filtro mais adequado ao sistema de colheita em desenvolvimento. Atendendo a que não seria exequível testar o efeito de todas as substâncias com propriedades oxidantes, optou-se pela realização de testes com um único gás, o ozono, que tem a propriedade de ser um dos oxidantes mais poderosos e abundantes na atmosfera e, em simultâneo, ser facilmente gerado com equipamento acessível à grande maioria dos laboratórios de investigação no domínio da química da atmosfera.

A montagem instalada no laboratório encontra-se representada de forma esquemática na Figura 2.7. Do equipamento, para além do elemento filtrante, fizeram parte dois analisadores

automáticos de ozono (modelos 1108 e O₃ 41M, da *Dasibi e Environnement*, respectivamente) cujo princípio de operação tinha como base a absorção selectiva pelas moléculas de ozono de radiação UV ($\lambda = 253.7$ nm), produzida por uma lâmpada de mercúrio. Qualquer dos analisadores dispunha ainda de um gerador de gás de calibração constituído por uma fonte de radiação UV ($\lambda = 184.9$ nm) que permitia transformar o oxigénio ambiente em ozono, de acordo com as seguintes reacções:



Um dos instrumentos foi utilizado unicamente com a função de gerar a mistura de ozono, enquanto o outro se destinou apenas à monitorização daquele gás à saída do filtro. O procedimento adoptado consistiu em fazer circular a mistura gasosa (180 ppb em O₃) através de uma linha paralela ao filtro, a um caudal de $1.7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, durante 5 minutos, seguido da comutação simultânea de duas válvulas, a fim de obrigar o fluxo gasoso a passar pelo substrato filtrante. Entretanto, o teor em ozono foi continuamente avaliado a jusante, por toma de uma fracção ($\approx 1.4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) do caudal total.

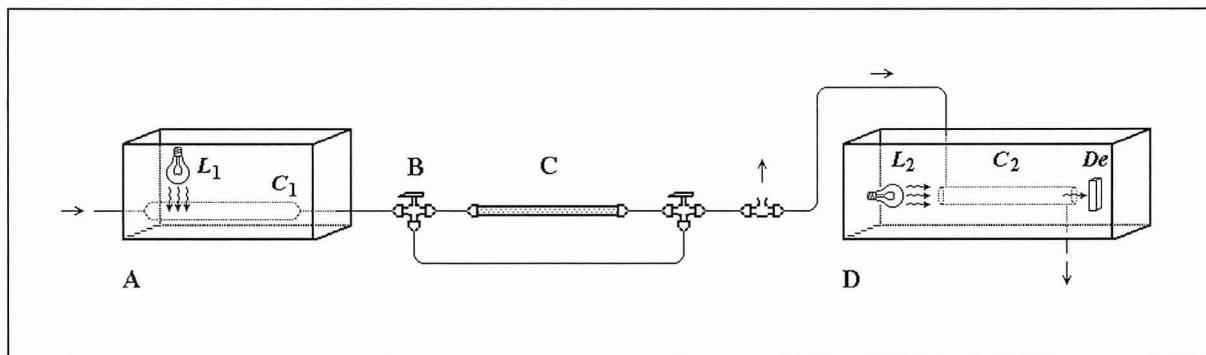


Figura 2.7 Representação esquemática do sistema de ensaio de filtros de ozono (A-gerador de ozono; L_1 -lâmpada de UV; C_1 -câmara de reacção; B-válvula de três vias; C-filtro de ozono; D-analisador de ozono; L_2 -lâmpada de UV; C_2 -célula; De -detector).

O primeiro filtro testado consistiu num tubo de *teflon* ($l = 8$ cm; $\varnothing_{\text{ext}} = 5/16$ in; $\varnothing_{\text{int}} = 1/4$ in), contendo 2.0 g de iodeto de potássio. Na Figura 2.8 mostra-se a evolução temporal das concentrações registadas durante aquele ensaio, sendo notória a eficiência do filtro na remoção do ozono, dado que, após a comutação das válvulas, o teor deste gás baixou rapidamente para valores próximos de zero, não se registando alterações significativas durante os 55 minutos seguintes. Posteriormente, preencheu-se o mesmo tubo de suporte com 0.2 g de algodão hidrófilo e procedeu-se a novo teste. Contudo, apesar de um rápido decréscimo nos teores de O₃, observou-se uma progressiva perda de eficiência ao longo do tempo. Este resultado não constituiu uma verdadeira surpresa atendendo a que as elevadas eficiências descritas por outros autores apontavam para o uso de uma massa de algodão cerca de dez vezes superior à que fora ensaiada (Persson e Leck, 1994). Realizou-se então uma terceira

experiência, desta vez com 2.0 g de algodão inseridos num tubo de *teflon* com as seguintes características: $l = 75$ cm; $\varnothing_{\text{ext}} = 3/8$ in; $\varnothing_{\text{int}} = 5/16$ in. A opção por uma unidade com dimensões consideravelmente superiores à anterior prendia-se com a necessidade de dispersar o mais possível as fibras de algodão que, sendo facilmente compactáveis, poderiam provocar no sistema quedas de pressão muito significativas. Os resultados da aplicação deste filtro foram semelhantes ao que incluía iodeto de potássio. Contudo, as maiores dimensões desta unidade filtrante e a dificuldade de preenchimento com o algodão foram determinantes em optar pela primeira das unidades testadas, nas subseqüentes amostragens de campo. Resta ainda acrescentar que a melhor forma de garantir que o material usado seria amplamente eficaz na remoção de oxidantes consistiria em forçar a passagem de um volume considerável de ar ambiente através de um filtro ligado a uma unidade de concentração contendo uma quantidade conhecida de enxofre reduzido, seguida da análise do seu conteúdo. Contudo, os ensaios acabados de descrever, com níveis de ozono uma ordem de grandeza superiores aos usualmente encontrados em atmosferas marinhas de fundo e caudais muito superiores aos permitidos pelas unidades de concentração, permitem encarar com confiança a adopção do iodeto de potássio na remoção de oxidantes. A reforçar esta ideia acrescem também os resultados experimentais anteriormente descritos por Cooper e Saltzman (1991) e Davison e Allen (1994).

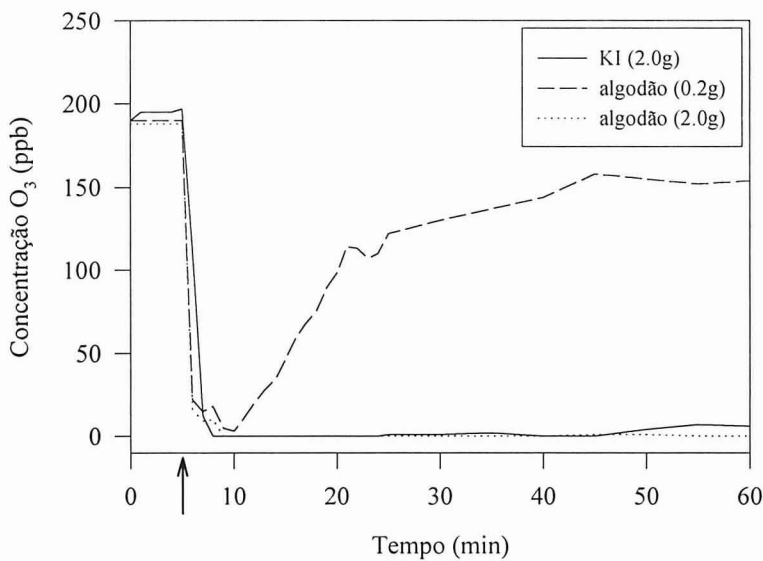


Figura 2.8 Variação temporal do teor de ozono à saída de três filtros, quando varridos por uma mistura daquele gás com caudal e composição constantes. A seta assinala o instante em que as válvulas foram comutadas.

2.2.3 Amostragem de compostos gasosos de enxofre e azoto com recurso a *denuders*

2.2.3.1 Introdução

A aplicação de *denuders* à colheita de compostos gasosos de enxofre e azoto tem conhecido um interesse crescente, dado tratar-se de uma metodologia que não padece das principais limitações apontadas aos procedimentos clássicos de amostragem. Por exemplo, a absorção por borbulhamento em meio líquido é pouco eficiente e sofre de falta de selectividade para gases e matéria particulada, enquanto as colheitas com substratos filtrantes propiciam resultados erróneos, em consequência de reacções entre gases e partículas ou volatilização de material acumulado.

Na sua forma mais simples, um *denuder* não é mais do que um tubo cilíndrico de vidro, revestido interiormente por uma substância absorvente do gás a colher e através do qual o ar a amostrar é transportado sob condições de fluxo laminar. A separação do gás da matéria particulada baseia-se no maior coeficiente de difusão das moléculas gasosas relativamente às partículas do aerossol e à absorção selectiva do gás na substância que reveste as paredes. Contanto que o tempo de residência do ar em amostragem no *denuder* seja suficiente, todas as moléculas gasosas são removidas eficientemente, enquanto as partículas do aerossol prosseguem o seu percurso sem serem perturbadas. Este processo de separação e absorção é ilustrado na figura seguinte:

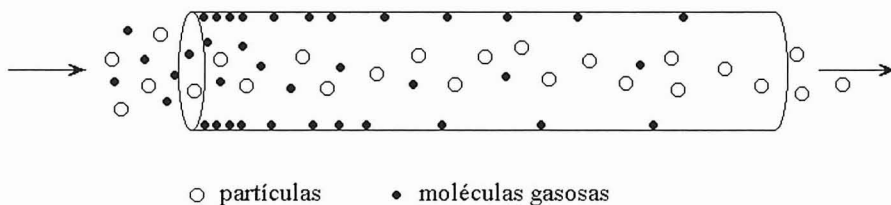


Figura 2.9 Separação de gases e partículas no interior de um *denuder*.

A principal desvantagem apontada ao uso de *denuders* construídos com um simples tubo de vidro decorre dos baixos caudais a que devem ser operados – normalmente 0.5 a $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ – para que fique garantida uma colheita eficiente. Tendo em linha de conta as baixas concentrações da generalidade dos compostos atmosféricos e a sensibilidade limitada de muitos procedimentos analíticos, o recurso a unidades deste tipo fica condicionada a amostragens por períodos longos. Uma forma de ultrapassar esta dificuldade consiste em recorrer ao chamado *denuder* anelar, o qual é composto por dois tubos coaxiais em vidro delimitando um espaço anelar. Com esta geometria aumenta-se consideravelmente a superfície de contacto com o ar a amostrar, possibilitando amostragens a caudais da ordem de $20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, com eficiências próximas de 100% (Possanzini *et al.*, 1983). Como é evidente,

denuders compostos por vários tubos coaxiais podem ser operados a caudais ainda maiores e sem perda da eficiência de colheita.

Ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos sistemas de amostragem por *denuders*, consequência não só da diversidade de espécies a colher mas também do interesse em conjugar no mesmo sistema a amostragem de vários compostos e, eventualmente, a diferenciação e concentração de substâncias nas formas gasosa e particulada.

Regra geral, as colheitas de dióxido de enxofre e ácido nítrico processam-se simultaneamente, fazendo passar o ar a amostrar através de dois *denuders* colocados em série e revestidos com carbonato de sódio (e.g. Koutrakis *et al.*, 1988; Vossler *et al.*, 1988; Dasch *et al.*, 1989). O segundo *denuder* destina-se a garantir uma colheita eficiente do SO₂ e, acima de tudo, a corrigir a concentração de HNO₃ das interferências resultantes da reacção do NO₂ com o revestimento de carbonato. É que desta interacção resulta a produção de nitrato, que se irá depositar à superfície do primeiro *denuder* conjuntamente com o que já existe no fluxo gasoso. Assumindo que o primeiro *denuder* apresenta uma eficiência de remoção de HNO₃ próxima de 100% e que a interferência do NO₂ é igual nas duas unidades, então a concentração atmosférica do ácido será obtida a partir da diferença entre a massa de nitrato colhida nos dois dispositivos.

Outro sistema destinado à colheita simultânea de dióxido de enxofre e ácido nítrico foi proposto por Perrino *et al.* (1990) e Allegrini *et al.* (1992). Segundo os autores, as amostragens envolviam três *denuders* em série: o primeiro era revestido interiormente com NaCl, permitindo a remoção completa do HNO₃, sem quaisquer interferências de outras espécies azotadas; os dois últimos apresentavam um revestimento de Na₂CO₃, a fim de garantirem uma colheita eficiente do SO₂. Como a unidade revestida por NaCl também removia parcialmente esta última espécie, para o cálculo da sua concentração atmosférica os autores tomaram em linha de conta a massa de sulfato presente nos três *denuders*.

Como é natural, para a colheita de amónia na atmosfera o material empregue no revestimento dos *denuders* deverá possuir características ácidas. As substâncias mais comuns são os ácidos fosforoso (Harrison e Kitto, 1990), fosfórico (Pio, 1992), oxálico (Ferm, 1979; Dimmock e Marshall, 1986) e cítrico (Vossler *et al.*, 1988; Allegrini *et al.*, 1992). Os dois primeiros são pouco adequados a ambiente húmidos, dado que possuem um baixo ponto de deliquescência, podendo, por conseguinte, ser arrastados da superfície do *denuder* durante a amostragem. Por outro lado, os dois últimos não são apropriados quando a temperatura ambiente é elevada, uma vez que podem sublimar, arrastando consigo a amónia entretanto absorvida.

A medição de dióxido de azoto na atmosfera pode ser igualmente realizada por concentração num *denuder* revestido com uma substância alcalina, seguida da análise do material depositado sob a forma de nitrito. A concentração selectiva do NO₂ não é fácil, dado que a grande maioria das substâncias alcalinas colhe simultaneamente outras espécies interferentes, como o peroxi acetil nitrato (PAN). De acordo com os testes conduzidos por Buttini *et al.* (1987) e Parmar e Grosjean (1990), o guaiacol (2-metoxi-fenol) em meio

alcalino é a substância de revestimento que melhor se adequa a este tipo de medição, pois permite que a colheita se faça com elevada eficiência e selectividade.

2.2.3.2 Aplicação de *denuders* à amostragem de compostos gasosos de enxofre e azoto numa atmosfera costeira

No presente estudo aplicaram-se *denuders* de geometria bi-anelar construídos na Universidade de Aveiro segundo o desenho de Lopes (1998). Cada unidade de colheita era composta por três tubos de vidro concêntricos com 200 mm de comprimento e 16, 12 e 8 mm de diâmetro, respectivamente. Os espaços anelares possuíam uma espessura de 0.8 mm, permitindo amostragens altamente eficientes para caudais que, teoricamente, poderiam chegar aos $20 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

O SO_2 e o HNO_3 foram colhidos num sistema composto por três *denuders* dispostos em série, conforme o proposto por Perrino *et al.* (1990) e Allegrini *et al.* (1992). A primeira unidade foi revestida com NaCl, tendo-se recorrido, para o efeito, a uma solução 0.5% (m/v) daquele sal em metanol. As duas unidades restantes foram cobertas internamente com Na_2CO_3 proveniente de uma solução 1% (m/v) em metanol e água na proporção 1:1.

A amónia foi amostrada com um único *denuder* revestido com ácido fosfórico, depositado de uma solução de H_3PO_4 (0.02 M) em metanol.

Por sua vez, para o dióxido de azoto seguiu-se o procedimento indicado por Parmar e Grosjean (1990) e que consistiu em recorrer a um *denuder* coberto interiormente com guaiacol alcalino. A solução de revestimento continha 10% de guaiacol (v/v) diluídos numa solução de KOH em metanol a 2% (m/v).

A deposição da substância absorvente envolveu a transferência para o interior do *denuder* de 4 cm^3 da solução de revestimento. Com as extremidades devidamente tapadas procedeu-se a uma agitação suave do *denuder*, a fim de molhar integralmente as suas paredes. Depois de esvaziar o tubo e repetir o processo por uma vez fez-se passar no seu interior uma corrente de ar reconstituído até à evaporação completa do solvente. Por fim, as extremidades do *denuder* foram rapidamente tapadas até à data da amostragem, a qual deveria ter o seu início menos de 24 horas após o revestimento.

Para a amostragem, os *denuders* foram destapados e ligados por intermédio de uniões em *teflon* às restantes unidades dos sistemas de colheita: bomba de vácuo (modelo 107CD18, Thomas); contador de gás seco (Schlumberger); e válvula reguladora de caudal. O esquema das montagens encontra-se ilustrado na Figura 2.10, sendo de assinalar a instalação vertical dos *denuders*, com o propósito de se evitar a deposição de partículas por sedimentação. Durante as colheitas o ar circulou pelos sistemas a um caudal de $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. A única excepção consistiu no conjunto de amostragem de NO_2 , que foi operado a $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. O

volume total de ar amostrado foi o indicado pelo contador, previamente calibrado por confrontação com um medidor de gás húmido.

Depois da colheita os *denuders* foram cuidadosamente separados do trem de amostragem, as suas extremidades vedadas com tampas de polietileno lavadas, seguindo-se o transporte para o laboratório, onde decorreu a imediata extracção dos revestimentos internos. Para o efeito, a extremidade de um *denuder* foi aberta, inserindo-se no seu interior 8 cm³ de solução de lavagem. O *denuder* foi novamente tapado e movimentado cuidadosamente, por forma a que a solução percorresse integralmente as paredes internas, solubilizando por completo o seu revestimento. Por fim, procedeu-se à trasfega do extracto resultante para um frasco de polietileno devidamente lavado. Se a análise fosse possível algumas horas após a extracção, o frasco era armazenado num frigorífico à temperatura de 4 °C, de outro modo, recolhia a uma câmara frigorífica, sendo conservado a -13 °C.

Refira-se ainda que a lavagem do *denuder* usado na colheita da amónia foi efectuada com água ultra-pura, enquanto os restantes *denuders* foram lavados com a mesma solução de carbonatos usada como eluente na análise dos aniões por cromatografia iónica.

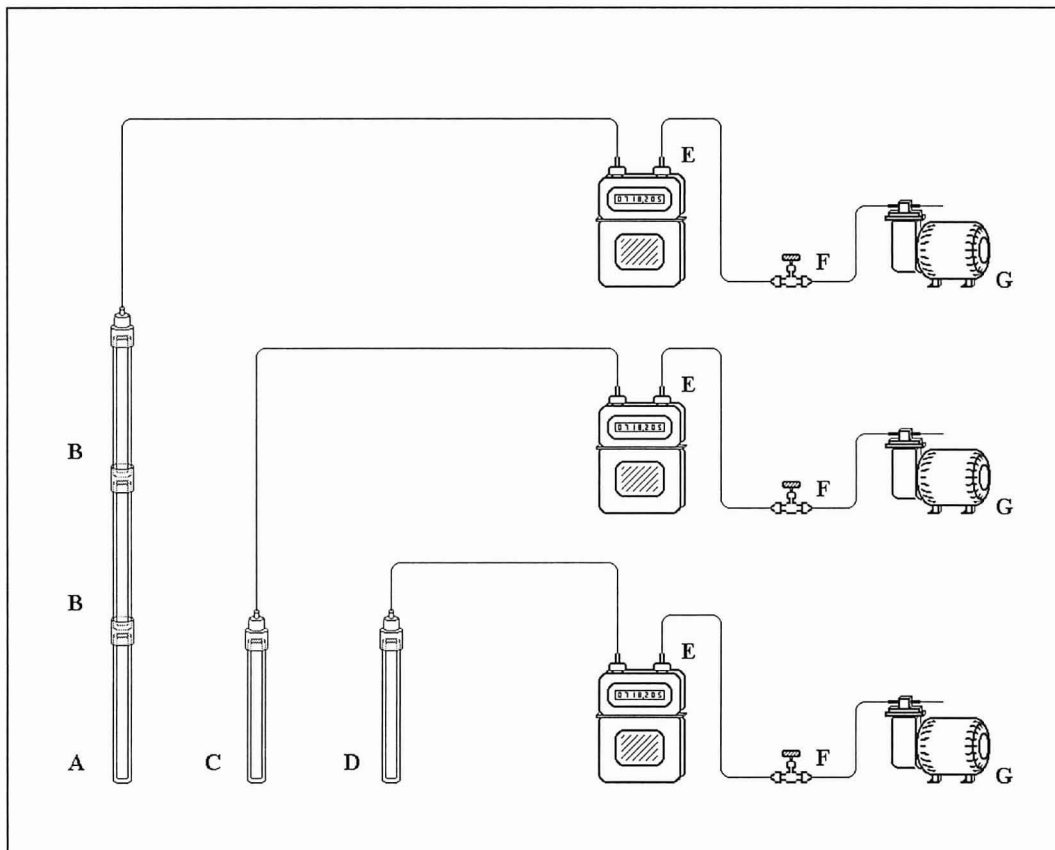


Figura 2.10 Esquema dos sistemas de amostragem por *denuders* (A-*denuder* revestido com NaCl, B-*denuder* revestido com Na₂CO₃; C-*denuder* revestido com H₃PO₄; D-*denuder* revestido com guaiacol; E-contador de gás seco; F-válvula; G-bomba de vácuo).

A técnica usada na determinação de espécies aniónicas implicou ainda uma filtração dos correspondentes extractos através de filtros de membrana com 0.45 µm de porosidade (Millex HV4, *Millipore*), tarefa que foi executada imediatamente antes da análise. Para tal, encheu-se uma seringa descartável com cerca de 1 cm³ de amostra, ajustou-se-lhe um filtro e forçou-se a passagem do líquido através da membrana. A solução resultante foi recolhida num frasco do injector automático, parte integrante do sistema analítico.

É importante notar que todo o material empregue nas colheitas foi devidamente cuidado a fim de se minimizar a possibilidade de contaminações. Em particular, recorreu-se a procedimentos criteriosos de lavagem e manuseou-se o material com luvas descartáveis. O controlo do nível de contaminantes foi aferido regularmente através da análise do conteúdo de *denuders* não expostos.

2.2.4 Amostragem de aerossóis

2.2.4.1 Introdução

Os procedimentos mais vulgarmente empregues na colheita de partículas em suspensão na atmosfera baseiam-se na passagem do ar a caracterizar através de um filtro instalado numa unidade de suporte adequada às suas dimensões. As partículas são removidas do fluxo gasoso e concentradas sobre a superfície filtrante por intermédio de um conjunto de mecanismos que incluem a intercepção, deposição inercial, difusão, atracção eléctrica e atracção gravítica. O mecanismo ou mecanismos preponderantes dependem do caudal, natureza do filtro e características do aerossol (Lippman e Harman, 1989).

A selecção de um filtro destinado a uma determinada colheita de aerossóis é, invariavelmente, o resultado de um compromisso entre factores muito diversos, nos quais se incluem a eficiência de colheita, as exigências das técnicas analíticas, a composição química, e a capacidade do filtro para manter as características de filtração e integridade física durante a amostragem.

Os filtros mais divulgados para colheita e análise química de aerossóis são os de celulose, os de membrana e os de fibra de vidro ou quartzo.

Os primeiros, embora sejam os mais económicos, apresentam algumas desvantagens importantes: uma baixa eficiência de colheita para partículas submicrométricas, elevada resistência ao caudal e altos níveis de contaminantes.

Os filtros de membrana são particularmente eficientes na colheita de partículas de reduzidas dimensões. Devido à actuação de mecanismos de inércia, difusão e electrostáticos, conseguem-se excelentes resultados, mesmo para partículas mais pequenas do que a dimensão dos poros. Uma importante vantagem consiste nos baixos níveis de contaminantes e na grande inércia química que possuem. Contudo, a sua capacidade de colheita é, geralmente, baixa: a deposição de mais do que uma camada de partículas aumenta rapidamente a resistência ao

fluxo, havendo tendência para que o material depositado seja removido e arrastado pelo ar amostrado.

Os filtros de fibra de vidro e de quartzo combinam uma boa eficiência de colheita com uma baixa resistência ao caudal, permitindo a amostragem de elevados volumes de ar em períodos relativamente curtos. No entanto, possuem uma desvantagem importante: níveis elevados e variáveis de algumas espécies iónicas solúveis, entre as quais Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} e NO_3^- , o que impede o seu uso em atmosferas pouco poluídas sem a realização prévia de uma lavagem. Outra limitação apontada a estes filtros decorre da sua capacidade para absorverem e oxidarem SO_2 . Todavia, está demonstrado que esta propriedade pode ser neutralizada de modo eficiente através de um tratamento térmico associado a uma lavagem ácida (e.g. Forrest e Newman, 1989).

Para além das limitações próprias de cada filtro têm vindo a ser assinaladas diversas interferências durante o processo de amostragem, nomeadamente, reacções entre o material colhido, ou entre este e substâncias gasosas, dificultando a correcta medição de alguns dos compostos presentes na atmosfera. Por exemplo, o SO_2 pode reagir com partículas alcalinas depositadas nos filtros, com a conseqüente produção de sulfato (Hitchcock *et al.*, 1980). Sabe-se também que uma correcta discretização entre ácido sulfúrico e sulfatos não é fácil, dado que a amónia pode ser absorvida do fluxo de ar em amostragem, neutralizando o ácido acumulado na superfície filtrante (Forrest e Newman, 1989).

Em relação ao metano sulfonato não há qualquer notícia de eventuais interferências resultantes do processo de colheita. A sua estabilidade em filtros de celulose foi investigada por Saltzman *et al.* (1983) através da operação em paralelo de dois amostradores de aerossóis de alto caudal, durante oito dias consecutivos. Num dos sistemas o filtro foi sucessivamente mudado ao fim de intervalos de tempo de 1 a 3 dias, enquanto no outro se manteve o mesmo filtro durante todo o período em que decorreu o ensaio. No final, os autores verificaram que a massa total acumulada no conjunto de amostragens curtas e na amostragem contínua era a mesma, pelo que, durante o processo de colheita, não havia decomposição nem produção de metano sulfonato.

Outra técnica vulgarmente empregue na colheita de aerossóis consiste na passagem do ar a amostrar através de uma restrição onde a velocidade do caudal é elevada, seguida pela colisão abrupta do jacto de ar com uma obstrução. As partículas do aerossol que possuam uma elevada inércia não conseguem seguir as linhas de corrente no local de desvio brusco de direcção e impactam na superfície de obstrução onde ficam retidas. Desta forma, para além de se proceder à colheita das partículas do aerossol, é possível dividi-las em dois grupos: as maiores, que ficam depositadas; e as pequenas, que se mantêm em suspensão. Dispondo-se de um sistema de amostragem composto por vários estágios, em que as restrições são sucessivamente maiores e, por conseguinte, as velocidades sucessivamente crescentes – o chamado impactor em cascata –, consegue-se obter uma informação detalhada acerca da distribuição por tamanhos das partículas do aerossol. As superfícies de impacto nos diversos

estágios de um impactor são, frequentemente, dos mesmos materiais usados na colheita de aerossóis por filtração, daí que algumas das limitações anteriormente apontadas a cada tipo de elemento filtrante sejam igualmente válidas para as colheitas por impacto inercial.

2.2.4.2 Aplicação de metodologias de amostragem de aerossóis a uma atmosfera costeira

No presente estudo as colheitas de aerossóis foram efectuadas com um impactor em cascata (modelo 235, *Sierra Instruments*) equipado com um prato, por forma a separar as partículas do aerossol em duas fracções de diâmetro aerodinâmico equivalente (d_p): uma fracção fina, com d_p menor do que $0.95 \mu\text{m}$, e uma fracção grosseira, com d_p compreendido entre 0.95 e $10 \mu\text{m}$. O impactor encontrava-se associado a um amostrador de caudal elevado (ou *high-volume sampler* na designação anglo-saxónica), com a finalidade de movimentar o ar através do sistema e promover a concentração das partículas. O conjunto foi instalado no interior de um abrigo que dispunha ainda de uma cabeça de pré-separação (modelo SSI 1220, *Sierra Instruments*), permitindo remover por impacto as partículas de diâmetro aerodinâmico equivalente (d_p) superior a $10 \mu\text{m}$.

Ao prescindir da informação relativa às partículas com dimensões superiores a este valor limite seguiu-se a ideia corrente de que o seu envolvimento na maioria dos processos atmosféricos é pouco expressivo, pois as suas dimensões provocam uma rápida deposição após a emissão e, por conseguinte, o seu tempo de residência na atmosfera é relativamente limitado. Acresce que, ao adoptar este procedimento, seguiu-se a norma da *Environmental Protection Agency* dos EUA, que estipulou para aquele país que as partículas com dimensões inferiores a $10 \mu\text{m}$ fossem usadas como referência para a caracterização da qualidade do ar em termos de material particulado. Por outro lado, ao diferenciar as restantes partículas em duas classes de tamanho aerodinâmico procurou-se obter mais informação acerca dos processos de génese, transformação, transporte e remoção do aerossol.

Com o intuito de garantir a separação das partículas pelos diâmetros acima indicados seguiram-se as condições para as quais o equipamento tinha sido calibrado e que indicavam um caudal constante de $1.13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Como, durante uma amostragem, o caudal tende a diminuir por colmatação do filtro, associou-se ao motor do *high-volume* um controlador, baseado num medidor de pressão barométrica, que, ao actuar sobre a potência eléctrica fornecida ao motor, permitiu que o sistema fosse operado a um caudal regular. A calibração do caudal volumétrico foi efectuada antes e após a amostragem com o auxílio de um orifício calibrado. Por fim, o volume total de ar amostrado foi determinado a partir do caudal volumétrico e do tempo de amostragem.

Refira-se ainda que as partículas colhidas no impactor em cascata foram concentradas sobre filtros de fibra de quartzo (*Whatman QM-A*). Mas, ainda antes de serem expostos ao ar a amostrar, os filtros foram alvo de um tratamento – onde se incluíam processos térmicos e de

lavagem ácida – destinado a neutralizar as suas características alcalinas, bem como a reduzir os níveis de iões solúveis, elementos vestigiais e matéria orgânica. Neste estudo, dispensa-se uma descrição detalhada do pré-tratamento, na medida em que as diferentes etapas que o compõem foram já pormenorizadas por Castro (1997).

Depois da colheita, os filtros foram separados do amostrador, transferidos para caixas individuais e transportados para o laboratório. Cada filtro foi então seccionado em quatro partes iguais, das quais apenas uma se destinou à extracção e análise de iões solúveis em água. As restantes foram utilizadas noutros estudos de caracterização do aerossol costeiro a decorrerem em simultâneo com o presente trabalho (Pio *et al.*, 1995; 1996 a, b; Castro, 1997). Na impossibilidade de se proceder à imediata extracção e análise dos iões solúveis, as secções de filtro eram colocadas num saco de polietileno e armazenadas numa câmara frigorífica, a $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, para posterior processamento, o que ocorreria, no máximo, até um mês após a data da colheita.

De estudos anteriores, tanto realizados pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (DAOUA), como por outros laboratórios de investigação, não há notícia de alterações importantes na composição de filtros preservados nestas condições (*e.g.* Pio *et al.*, 1991; Putaud *et al.*, 1993; Li *et al.*, 1996). Mesmo em relação ao metano sulfonato, a espécie que poderia colocar mais problemas, devido à sua natureza orgânica, não parecem existir grandes dúvidas quanto à integridade temporal. Sobre esta matéria vale a pena mencionar um estudo conduzido por cientistas da Universidade de Miami (Saltzman *et al.*, 1986), em que se investigou a variabilidade temporal do teor de metano sulfonato em filtros preservados à temperatura de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os autores procederam à análise separada no tempo de sucessivas fracções de um mesmo filtro previamente utilizado na colheita de aerossóis marinhos, tendo verificado que, pelo menos até dois anos após a amostragem, não ocorriam diferenças significativas na composição das fracções.

Para a extracção dos iões, fraccionou-se cada secção de filtro em pequenos pedaços, os quais foram de imediato colocados no interior de um frasco de polietileno de 100 cm^3 . Depois da adição de 60 cm^3 de água ultra-pura o frasco foi fechado e levado a um banho ultra-sónico durante meia hora, ao que se seguiu uma agitação mecânica durante uma noite. A mistura resultante foi então filtrada sob vácuo através de um filtro de celulose (*Whatman 42*) previamente lavado, sendo o extracto recolhido num frasco de polietileno e armazenado a uma temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, se a análise decorresse dentro de poucas horas, ou $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, se decorresse dentro de alguns dias.

2.2.5 Procedimentos de análise de aniões

2.2.5.1 Aplicação da cromatografia iónica com supressão à análise de soluções de extracção de *denuders* e filtros

2.2.5.1.1 Análise de sulfato, nitrato e nitrito

Para a quantificação dos níveis de aniões nos extractos dos *denuders* e filtros procedeu-se à instalação em laboratório de um sistema de análise por cromatografia iónica com supressão, conforme o ilustrado na Figura 2.11.

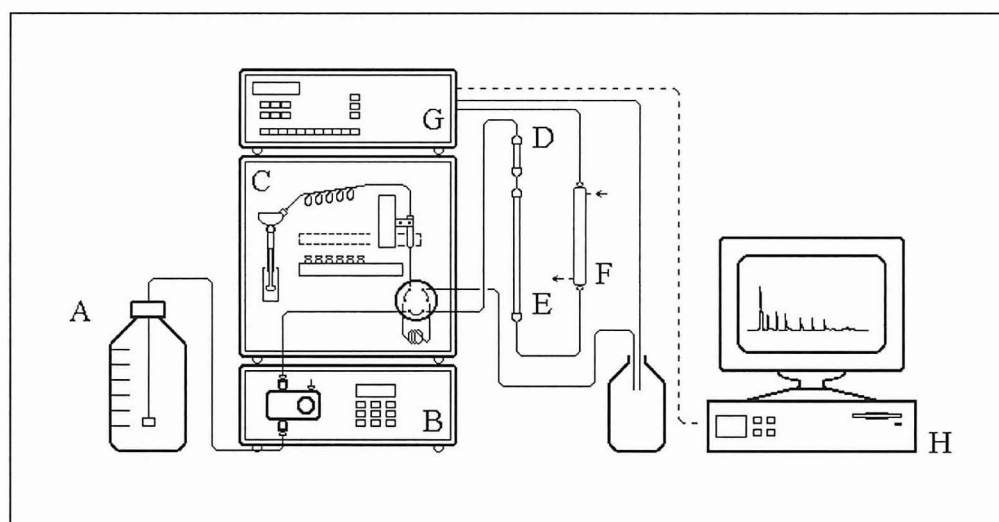


Figura 2.11 Configuração do sistema de análise de SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- (A-reservatório de eluente; B-Bomba; C-injector automático; D-pré-coluna; E-coluna; F-membrana supressora; G-detector; H-sistema de registo do sinal).

Uma bomba tipo pistão alternativo foi utilizada para movimentar o eluente a um caudal de $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A injeção da amostra na corrente líquida processou-se por intermédio de um injector automático – equipado com uma válvula de seis portas e um *loop* com a capacidade de $200 \mu\text{l}$ –, sendo transportada, sucessivamente, através de uma pré-coluna e uma coluna de separação. De seguida, o fluxo líquido foi conduzido a uma membrana supressora – operada com uma solução de H_2SO_4 a $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ –, passando, por fim, através de um detector destinado à monitorização contínua da condutividade. Para o efeito, o sinal gerado no detector foi transmitido a um conversor analógico-digital, e enviado a um computador para armazenamento e posterior processamento. A identificação e quantificação dos iões presentes na amostra processou-se por comparação do cromatograma respectivo com os produzidos, em condições idênticas, por soluções padrão de SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- . Um resumo das principais características do equipamento analítico e condições de operação é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Equipamento e condições de operação do sistema de análise de SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- .

Equipamento	
• cromatógrafo:	- <i>Dionex</i> , DX-100
• bomba:	- tipo isocrático, pistão alternativo
• injektor:	- tipo automático (modelo 231, <i>Gilson</i>) com válvula de 6 vias (modelo 7010, <i>Rheodyne</i>) e <i>loop</i> de 100 μl
• pré-coluna:	- <i>Dionex</i> , HPIC AS4
• coluna:	- <i>Dionex</i> , HPIC AG4
• membrana supressora:	- <i>Dionex</i> , AMMS-II
• detector:	- condutividade com célula de 1.25 μl
• sistema de aquisição:	- conversor anal./dig.; computador com programa de aquisição e processamento de dados (<i>Baseline</i> , <i>Waters</i>)
Condições de operação	
• eluente:	- solução de NaHCO_3 (2.8 mM) e Na_2CO_3 (2.25 mM) a um caudal de 2 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
• regenerante:	- solução de H_2SO_4 (0.025 N) a um caudal de 4 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$

Os limites de detecção da técnica analítica foram calculados a partir do ruído da linha de base de um cromatograma referente a uma injeção de água ultra-pura, e para secções correspondentes aos tempos de retenção das espécies iónicas. Aplicando as rectas de calibração correspondentes ao triplo do desvio-padrão do ruído da linha de base, obtiveram-se os limites de detecção da técnica analítica: 0.021 $\mu\text{g SO}_4^{2-} \text{cm}^{-3}$; 0.018 $\mu\text{g NO}_3^- \text{cm}^{-3}$ e 0.018 $\mu\text{g NO}_2^- \text{cm}^{-3}$. A incerteza analítica, expressa em termos de coeficiente de variação e determinada através da injeção sucessiva de padrões com as concentrações usuais de trabalho, foi inferior a 10%.

Para a determinação dos limites de detecção das técnicas de medição por *denuders* e amostrador de caudal elevado procedeu-se à extracção e análise do conteúdo de oito unidades de colheita não expostas (*denuders* revestidos ou filtros). Considerando-se que o teor de cada espécie nas unidades de colheita seguia uma distribuição normal, tomou-se como limite de detecção o valor correspondente ao triplo do desvio-padrão. As concentrações atmosféricas correspondentes, tendo em consideração os caudais de operação anteriormente propostos e um período de amostragem de 24 horas, foram as seguintes: SO_2 – 0.010 $\mu\text{gS m}^{-3}$; HNO_3 – 0.0038 $\mu\text{gN m}^{-3}$; NO_2 – 0.0060 $\mu\text{gN m}^{-3}$; SO_4^{2-} – 0.43 ngS m^{-3} ; NO_3^- – 0.86 ngN m^{-3} .

A precisão das técnicas de medição não foi avaliada neste estudo, tendo-se assumido que era idêntica à determinada em aplicações semelhantes anteriormente realizadas pelo DAOUA, e que apontavam para valores da ordem de 10%.

2.2.5.1.2 Análise de metano sulfonato

A cromatografia iónica com supressão tem sido a técnica preferida para a análise do metano sulfonato desde que se efectuaram as primeiras medições desta substância na atmosfera marinha (Saltzman *et al.*, 1983). Tratando-se de uma espécie aniónica, seria de

admitir que a sua determinação pudesse decorrer em simultâneo com os aniões mais comuns na atmosfera, ou seja, recorrendo-se a um procedimento idêntico ao descrito para a análise de SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- . Sucede, porém, que o tipo de eluente mais frequentemente usado neste tipo de análise provoca uma rápida eluição do metano sulfonato, uma vez que se trata de uma espécie pouco afim para com a generalidade das resinas de permuta aniónica. Por esse facto, é usual proceder-se à análise separada do MSA^- , recorrendo-se, para o efeito, a um eluente de características mais fracas que permita aumentar o tempo de retenção na coluna e, ao mesmo tempo, possibilite uma completa separação de potenciais interferentes, nomeadamente, alguns ácidos orgânicos de baixo peso molecular, o fluoreto e o cloreto. Esta última espécie é, porventura, dos interferentes mais críticos na análise do MSA^- , devido à diferença de concentrações entre os dois aniões, a qual, geralmente, se situa nas três ordens de grandeza (e.g. Davison *et al.*, 1996 a, b; Pio *et al.*, 1996 b). Como forma de minimizar esta interferência, alguns autores sugerem a passagem da amostra através de um pequeno cartucho com uma resina permutadora à base de prata, a fim de remover os halogenetos da matriz aquosa (Ayers *et al.*, 1986; Saltzman *et al.*, 1986; Mihalopoulos *et al.*, 1993).

No presente estudo, e numa fase inicial do trabalho, optou-se pela estratégia mais vulgarmente empregue por outras equipas de investigação, e que consiste em analisar separadamente o metano sulfonato dos restantes aniões presentes na solução de extracção dos filtros (e.g. Quinn *et al.*, 1990; Bürgermeister e Georgii, 1991; Davison e Hewitt, 1992). Para o efeito, recorreu-se ao mesmo sistema analítico anteriormente descrito para a análise de SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- , introduzindo-se apenas uma alteração na composição do eluente, dado que se passou a utilizar uma solução 0.65 mM em NaHCO_3 . A técnica permitia uma separação eficiente entre o metano sulfonato e o cloreto mas apresentava uma importante desvantagem: o longo tempo de residência na coluna das espécies iónicas mais afins à resina permutadora – nitrato e sulfato –, o que impedia a realização de uma análise em tempo útil. Uma forma de ultrapassar o problema consistiu em aproveitar o longo tempo de eluição daquelas espécies para proceder à injeção e análise de mais amostras. Este artifício mostrou-se viável até um máximo de três injeções, findo o qual era inevitável a limpeza da coluna com uma solução mais concentrada em carbonatos (2.8 mM NaHCO_3 / 2.25 mM Na_2CO_3). Para se iniciar outra sequência de análises a coluna era reequilibrada com o eluente mais diluído, seguindo-se a injeção das amostras, a limpeza da coluna, e assim sucessivamente até que se concluísse a análise de um lote de extractos. Ora, como é evidente, um procedimento como o que acaba de se descrever revelava-se extremamente exigente em termos humanos, tornando-se mesmo impraticável quando o número de amostras a analisar é elevado.

Sendo assim, pensou-se em substituir o sistema de eluição isocrático por outro que permitisse variar a composição do eluente durante a separação cromatográfica, ou seja, fazendo-se a chamada eluição por gradiente, e que tinha sido já aplicada com sucesso à análise do MSA^- por Mihalopoulos *et al.* (1993). Para tal seriam necessárias duas bombas programáveis que permitissem a mistura de duas soluções, uma inicial, com baixa força iónica, a fim de separar o MSA^- do Cl^- , seguida de outra mais forte, que garantisse a eluição

do NO_3^- e do SO_4^{2-} . Este sistema possuiria então uma dupla vantagem: a automatização de todo o procedimento analítico do metano sulfonato e a determinação simultânea das espécies aniónicas mais vulgarmente encontradas nas soluções de extracção dos filtros.

Para o desenvolvimento da técnica analítica organizou-se um sistema composto, sequencialmente, por duas bombas programáveis, unidade de mistura, injector automático, pré-coluna, coluna de separação, membrana supressora e detector de condutividade. Por razões de natureza prática pensou-se inicialmente em afectar a uma das bombas uma solução concentrada de carbonatos, enquanto a segunda bomba seria operada apenas com água ultra-pura. O eluente a utilizar na primeira fase de uma análise resultaria então da combinação de ambas as soluções segundo um programa ainda a explorar.

Tabela 2.3 Equipamento e condições de operação do sistema de análise de MSA^- .

<i>Equipamento</i>			
• bombas:	- tipo programável, pistão alternativo (modelo PU 980, <i>Jasco</i>)		
• injector:	- tipo automático (modelo 234, <i>Gilson</i>) com válvula de 6 vias (modelo 7010, <i>Rheodyne</i>) e <i>loop</i> de 200 μl		
• pré-coluna:	- <i>Dionex</i> , HPIC AS4		
• coluna:	- <i>Dionex</i> , HPIC AG4		
• membrana supressora:	- <i>Dionex</i> , AMMS-II		
• detector:	- condutividade; célula de 0.25 μl (modelo CDD-6A, <i>Shimadzu</i>)		
• sistema de aquisição:	- conversor anal./dig.; computador com programa de aquisição e processamento de dados (<i>Baseline</i> , <i>Waters</i>)		
<i>Condições de operação</i>			
• eluente:	- solução A: NaHCO_3 (2.8 mM) e Na_2CO_3 (2.25 mM) - solução B: NaHCO_3 (1.30 mM) - caudal da mistura eluente: 2 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$		
• regenerante:	- solução de H_2SO_4 (0.025 N) a um caudal de 4 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$		
• programa de eluição:	tempo (min)	solução A (%)	solução B (%)
	0	0	100
	7	0	100
	8	100	0
	16	100	0
	17	0	100

Os primeiros testes foram realizados com uma solução carbonatada de composição idêntica à utilizada para a eluição das espécies mais afins ao enchimento da coluna (2.25 mM em Na_2CO_3 e 2.8 mM em NaHCO_3). Quanto aos programas experimentados, incluíram misturas em que o contributo inicial desta solução se situou entre 5 e 35 %, por um intervalo de tempo tido como razoável para a separação completa do MSA^- e Cl^- (até 10 min), seguido de um rápido acréscimo do teor de carbonatos até um máximo (100%) da solução mais concentrada, a fim de se dar a eluição das restantes espécies iónicas. Para além de gradientes em degrau, testou-se ainda um acréscimo contínuo do teor de carbonatos, desde o momento

de injeção da amostra. Mas, não obstante os inúmeros testes efectuados, nunca se obteve uma resolução do MSA^- e Cl^- com a mesma qualidade da que se obtinha com o método de eluição isocrático. Daí que se tivesse optado por incluir na fase inicial do programa um eluente de composição 0.65 mM em NaHCO_3 , seguido de uma rápida permuta para a solução concentrada de carbonatos, método que viria a proporcionar a obtenção de resultados francamente melhores. Com o decorrer dos ensaios laboratoriais e a necessidade de evitar interferências de outras espécies potencialmente presentes na atmosfera, veio ainda a verificar-se que a melhor resolução se conseguia com um gradiente em degrau, em que a mistura inicial era composta por NaHCO_3 com uma concentração de 1.30 mM.

Na Tabela 2.3 resumem-se as características do equipamento e as condições de operação do sistema que passaram a vigorar para a análise de metano sulfonato, enquanto na Figura 2.12 se mostra um cromatograma típico de um padrão contendo as espécies aniónicas mais características do aerossol marinho e em proporções idênticas ao que é normal observar-se no meio natural. O pequeno máximo de condutividade no início do patamar trata-se de um pico do sistema, sendo comum a todos os cromatogramas analisados.

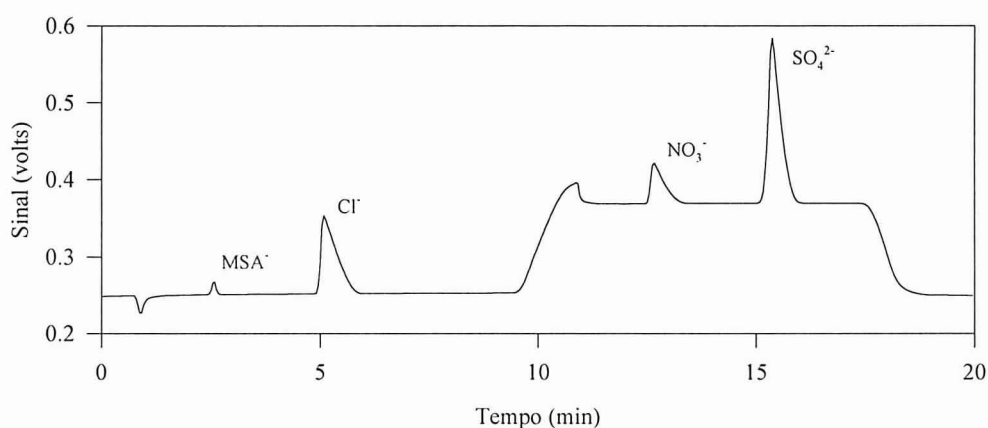


Figura 2.12 Cromatograma típico de uma análise de um padrão de MSA^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} .

O limite de detecção estimado para o MSA^- foi de $0.031 \mu\text{g cm}^{-3}$, sendo a incerteza das determinações analíticas inferior a 10%. Como limite de detecção da técnica de medição de MSA^- na atmosfera encontrou-se o seguinte valor: 0.60 ngS m^{-3} .

2.2.6 Análise de catiões

A análise do amoníaco nas soluções de extracção de *denuders* e filtros recorreu a uma adaptação do procedimento desenvolvido por Weatherburn (1967), que se fundamenta na determinação espectrofotométrica do indofenol, uma espécie de intensa coloração azul

resultante da reacção do NH_4^+ com fenol e hipoclorito, em presença de nitroprussiato de sódio. Como limite de detecção da técnica de análise obteve-se o valor $0.008 \mu\text{gN cm}^{-3}$. Os limites de detecção das técnicas de medição de NH_3 e NH_4^+ na atmosfera foram, respectivamente, $0.013 \mu\text{gN m}^{-3}$ e 5.1 ngN m^{-3} .

A determinação do sodião nos extractos dos filtros foi efectuada por fotometria de chama de emissão atómica num espectrofotómetro de absorção atómica (modelo 904AA, *GBC*).

2.3 Local de amostragem e organização das campanhas

Atendendo a que uma das vertentes deste trabalho incidia sobre a composição química da atmosfera marinha natural, interessava seleccionar um local de amostragem tão próximo quanto possível da orla costeira e, em simultâneo, numa região em que a influência de fontes emissoras locais fosse negligenciável. A localidade escolhida, o Areão, situa-se no extremo norte do concelho de Mira (latitude $40^\circ 30' \text{N}$; longitude $8^\circ 47' \text{W}$), a uma distância aproximada de 20 km para sudoeste da cidade de Aveiro, sendo conhecida por uma das áreas mais impolutas de todo o litoral português.

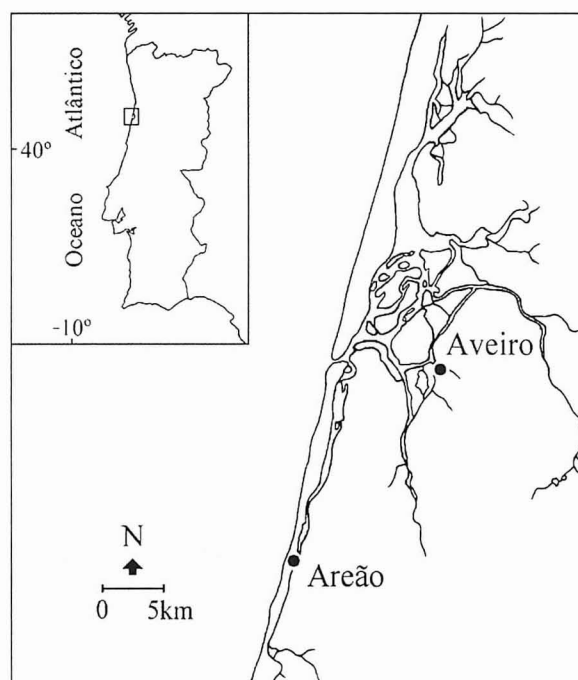


Figura 2.13 Mapa da região de Aveiro com indicação do local de amostragem.

Uma estação de amostragem, constituída por uma torre com 10 metros de altura e um contentor destinado ao abrigo de equipamento, foi instalada a cerca de 300 metros da linha de costa, entre uma formação dunar e o braço sul da Ria de Aveiro (Canal de Mira). A área envolvente apresenta um coberto vegetal característico dos sistemas dunares do sudoeste europeu, em que as espécies dominantes, do litoral para o interior, são, sucessivamente, o estorno (*Ammophila arenaria*), a acácia (*Acacia longifolia*) e o pinheiro bravo (*Pinus pinaster*). O local encontra-se afastado de vias de comunicação, só podendo ser alcançado com recurso a veículos de tracção às quatro rodas. As habitações mais próximas, em escasso número, situam-se a cerca de 1km para nordeste.



Figura 2.14 Vista geral do posto de amostragem instalado no Areão.

Para o estudo da variação sazonal da composição química da atmosfera efectuaram-se quatro campanhas intensivas de amostragem, cada uma correspondendo a uma estação do ano diferente:

- 1ª campanha: 17 de Novembro a 19 de Dezembro de 1993
- 2ª campanha: 14 de Fevereiro a 10 de Março de 1994
- 3ª campanha: 9 de Maio a 9 de Junho de 1994
- 4ª campanha: 18 de Julho a 11 de Agosto de 1994

Durante as campanhas efectuaram-se colheitas consecutivas, por intervalos de 24 horas (12:00 às 12:00 UTC), de gases e partículas. A única excepção foi para o esquema de amostragens de compostos de enxofre reduzido. É que as exigências operativas do sistema permitiam apenas 1 a 3 colheitas diárias – geralmente entre as 10:00 e as 14:00 horas (UTC).

As unidades de concentração de gases e partículas foram instaladas no topo da torre, excepto o sistema de colheita de compostos de enxofre reduzido que foi colocado no interior do contentor, com uma tomada de ar exterior a cerca de 3 metros acima do solo. Nas mesmas condições foi também instalado um analisador de ozono por absorção de radiação UV (O_3 41M, *Environnement*) a fim de debitar informação em contínuo sobre o teor daquele gás.

As condições meteorológicas no local foram continuamente observadas recorrendo a uma estação automática portátil (*Didcot Instrument Company*), fixada no topo da torre, à altura de 10 metros acima do solo. A estação dispunha de um cata-vento e de um anemómetro de copos para medição, respectivamente, da direcção e intensidade do vento na horizontal; um psicrómetro, possuindo dois termómetros de resistência – seco e húmido –, a fim de disponibilizarem informação acerca da temperatura e humidade relativa; e um piranómetro de estrela, para quantificação da intensidade da radiação solar na gama de comprimentos de onda 0.3-3 μm , também designada por radiação global.

Os sensores encontravam-se ligados, através de uma interface, a um micro-processador que efectuava leituras dos sinais analógicos segundo uma frequência de seis medições por minuto e com as quais calculava médias de um quarto de hora que ficavam arquivadas em memória. A programação do sistema de aquisição, assim como a recolha dos dados, foi efectuada periodicamente por comunicação local com um computador portátil. De assinalar ainda que a autonomia energética da estação se encontrava assegurada por meio de uma bateria (6 V; 9.5 Ah) que, por sua vez, era alimentada através de um pequeno painel solar.

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Condições meteorológicas

Para a análise das condições meteorológicas prevalentes durante as quatro campanhas intensivas de amostragem utilizaram-se os registos obtidos no local, em paralelo com informação sinóptica de superfície reproduzida em cartas meteorológicas do Atlântico Nordeste, facultadas pela *Royal Meteorological Society* de Londres. Foi possível uma interpretação mais precisa das circulações sinópticas através de trajetórias isobáricas (925 hPa) de quatro dias, a terminarem no Areão, calculadas para as 0, 6, 12 e 18 horas (UTC), pelo *Norwegian Meteorological Institute* de Oslo e disponibilizadas pelo *Norwegian Institute for Air Research*, no âmbito do projecto BMCAPE. O valor de 925 hPa, (correspondente a uma altitude de 750 metros acima do nível médio do mar) foi assumido como representativo da circulação das massas de ar na camada limite atmosférica.

Na Tabela 2.4 resumem-se as condições meteorológicas observadas no Areão em cada uma das campanhas de amostragem. Os valores indicados são médias diárias, excepto o rumo do vento que é apresentado como percentagem de tempo total por sector. Para a classificação de um rumo consideraram-se quatro sectores centrados no Areão, conforme o descrito na Figura 2.15. O sector marinho (S1), com abertura para o Oceano Atlântico, foi definido por um ângulo de 120° e bissetriz perpendicular à linha de costa. Com a mesma amplitude, mas sentido oposto, considerou-se um sector continental (S2). Dois sectores mistos (S3 e S4), com uma abertura de 60° , enquadravam os rumos de transição entre o mar e a terra.

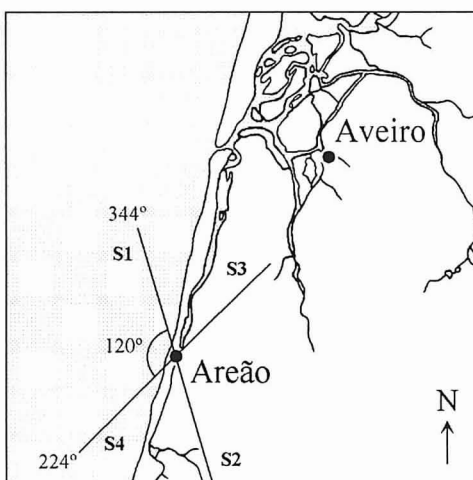


Figura 2.15 Classificação do rumo do vento à escala local (sector S1 - marinho; S2 - continental; S3 e S4 - mistos).

Tabela 2.4 Resumo das condições meteorológicas observadas no Areão. Os valores indicados são médias diárias. A única exceção é o rumo do vento, que é apresentado como percentagem de tempo total por sector.

Parâmetro	Unidade	Campanha			
		Outono	Inverno	Primavera	Verão
Temperatura	°C	10.4 ± 2.1	11.9 ± 1.8	15.7 ± 2.5	17.7 ± 0.9
Humidade Relativa	%	84.9 ± 5.5	91.5 ± 4.6	79.8 ± 10.2	88.3 ± 3.9
Radiação Solar	W m ⁻²	178 ± 17	281 ± 78	410 ± 164	421 ± 90
Precipitação*	mm	2.0 ± 5.6	2.9 ± 4.5	5.5 ± 9.2	1.5 ± 4.3
Intensidade do Vento	m s ⁻¹	2.6 ± 1.6	3.4 ± 1.5	3.8 ± 1.4	2.3 ± 1.0
Rumo do Vento:	% tempo				
- S1		11.9	27.1	45.1	30.4
- S2		45.3	26.6	16.4	14.3
- S3		21.5	25.2	27.8	47.5
- S4		21.3	21.1	10.7	7.8

* Dados recolhidos na estação meteorológica da Universidade de Aveiro.

Sendo o rumo do vento uma variável importante a determinar a composição química da atmosfera num local costeiro e, por conseguinte, fundamental à interpretação dos resultados experimentais, mostra-se na Figura 2.16 a distribuição relativa do tempo diário em que este parâmetro surgiu associado a cada sector. Para simplificação dos gráficos, incluiu-se sob a designação ‘misto’ o tempo referente aos sectores S3 e S4. Cada dia corresponde ao período compreendido entre as 12 horas do próprio dia e as 12 horas do dia seguinte, em coerência com o convencionado para as amostragens.

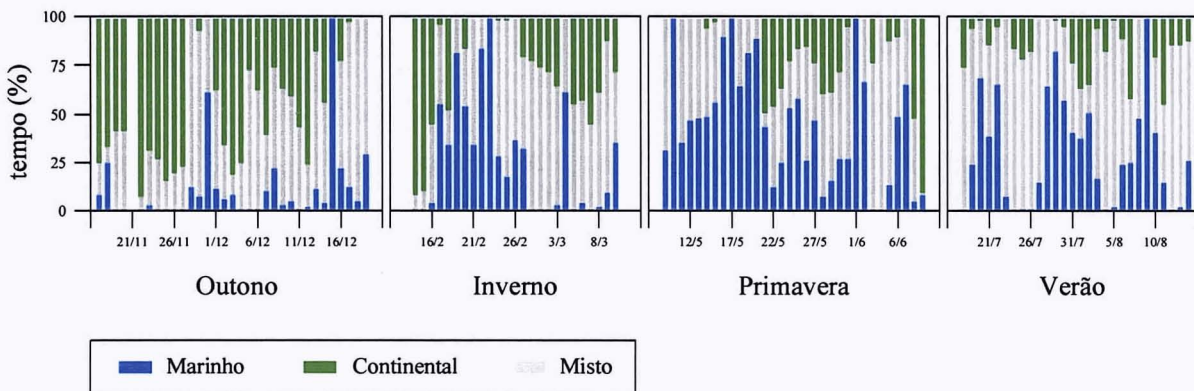


Figura 2.16 Distribuição percentual do tempo por cada um dos sectores considerados na classificação dos rumos.

Tendo como base as diferentes escalas de informação disponibilizadas é então possível a apresentação de um resumo das condições meteorológicas prevalentes em cada uma das campanhas, com particular incidência sobre as circulações atmosféricas.

Primeira campanha (17 de Novembro a 19 de Dezembro de 1993)

O transporte de massas de ar continentais sobre o local de amostragem foi a característica dominante deste período de amostragem. Inicialmente, entre 17 e 19 de Novembro, um centro de altas pressões em dissipação, localizado sobre a Península Ibérica, foi o responsável pelo transporte sobre o Areão de massas de ar com origem na região centro / norte de Espanha. De 19 a 27 do mesmo mês seria um centro depressionário, situado a norte de África, a incentivar o deslocamento sobre o local de ar tipicamente continental (Figura 2.17 a). Esta situação foi interrompida nos últimos dias de Novembro pelo desenvolvimento de uma depressão que se estendia em cauda para sudeste, o que implicou um importante movimento de ar marinho através da costa ocidental da Península. Associada a esta circulação esteve uma superfície frontal, responsável por precipitação intensa durante aquele período. Daí em diante fez-se sentir o efeito de um anticiclone centrado sobre os Açores. As massas de ar possuíam uma origem maioritária no Atlântico mas era frequente atravessarem a Península pelo Norte. Daí que ao chegarem ao Areão já tivessem residido algum tempo sobre terra (Figura 2.17 b). No final da campanha o anticiclone deslocou-se mais para sul, proporcionando um período curto de transporte de ar tipicamente marinho. Em termos locais o rumo do vento acompanhou de perto as circulações sinópticas.

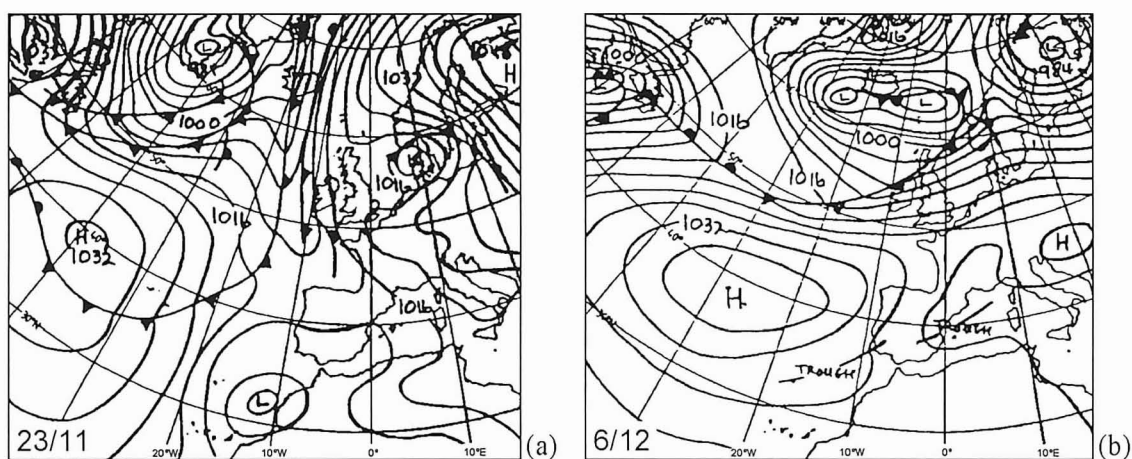


Figura 2.17 Campos da pressão atmosférica à superfície (em mbar) para as 12:00 horas dos dias 23/11/93 (a) e 6/12/93 (b).

Segunda campanha (14 de Fevereiro a 10 de Março de 1994)

A segunda campanha teve início com uma situação de transporte de massas de ar oriundas do norte de África, associada a uma depressão localizada a noroeste da Península Ibérica. Entre 17 e 22 de Fevereiro observou-se um quadro sinóptico típico de Inverno, com um centro depressionário entre os Açores e a Islândia e o consequente transporte de massas de ar atlântico sobre o extremo sudoeste da Europa. Regularmente assistiu-se à passagem de superfícies frontais que se traduziram em precipitação intensa nessa região (Figura 2.18 a). A partir de 28 de Fevereiro ocorreu uma deslocação do centro de baixas pressões mais para norte, passando a circulação atmosférica na Península a ser ditada por um anticiclone centrado sobre os Açores. Inicialmente o transporte possuía um cariz maioritariamente marinho, o qual foi progressivamente mudando para continental, pelo facto do anticiclone apresentar um desenvolvimento em crista sobre o Golfo da Biscaia (Figura 2.18 b). A circulação à escala local reflectiu essencialmente os movimentos sinópticos.

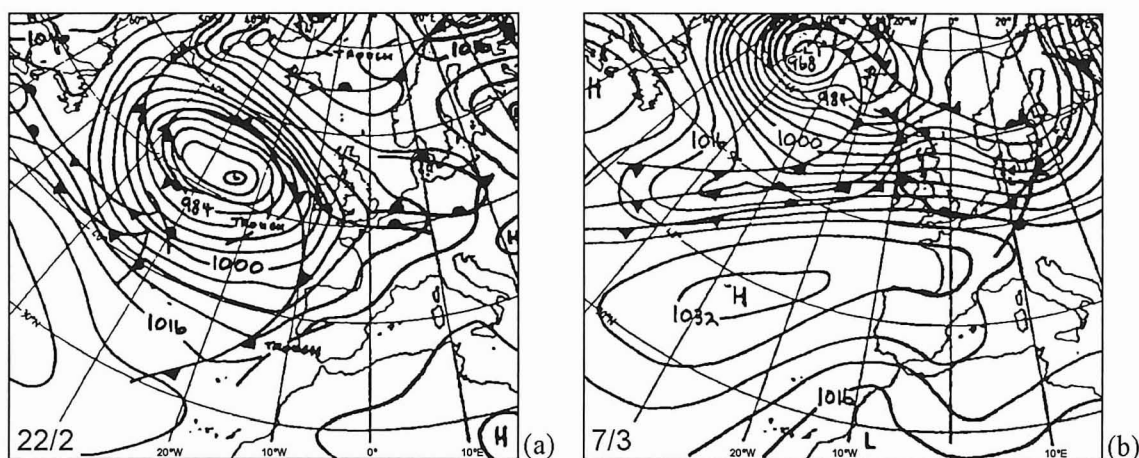


Figura 2.18 Campos da pressão atmosférica à superfície (em mbar) para as 12:00 horas dos dias 22/2/94 (a) e 7/3/94 (b).

Terceira campanha (9 de Maio a 9 de Junho de 1994)

Os primeiros doze dias da campanha caracterizaram-se por um importante transporte de massas de ar marinho, muitas vezes associado a fenómenos de precipitação intensa. Para tal contribuiu o posicionamento quase constante de um centro depressionário a noroeste da Península Ibérica e de um anticlone centrado a oeste dos Açores (Figura 2.19 a). Nos dias seguintes os dois sistemas dissiparam-se, surgindo na região atlântica centros de altas e baixas pressões pouco desenvolvidos, implicando um transporte sinóptico de ar marinho e favorecendo-se o desenvolvimento de brisas costeiras. A situação manteve-se até final de Maio, quando se assistiu ao desenvolvimento de novo centro de altas pressões sobre o Atlântico, com o consequente transporte de ar marinho sobre o local. Esta situação limitou-se a escassos dois dias, pois o avanço progressivo do centro anticiclónico para leste provocou a circulação das massas de ar sobre o norte da Península. Nos últimos dias da campanha o

posicionamento de um centro de altas pressões a sudoeste das Ilhas Britânicas promoveu o transporte de ar continental sobre o local (Figura 2.19 b).

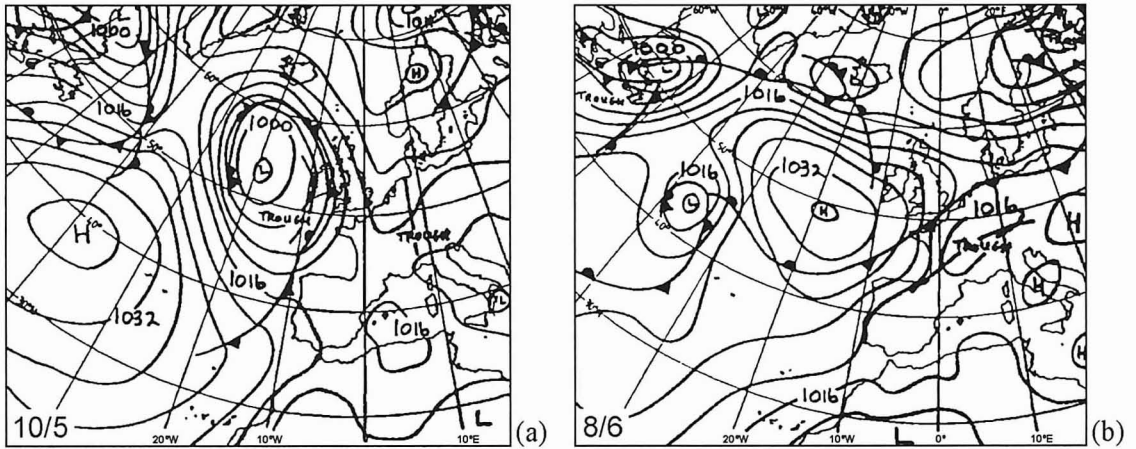


Figura 2.19 Campos da pressão atmosférica à superfície (em mbar) para as 12:00 horas dos dias 10/5/94 (a) e 8/6/94 (b).

Quarta campanha (18 de Julho a 11 de Agosto de 1994)

A última campanha reflecte, em grande parte, condições típicas de Verão no Atlântico Norte. Um anticiclone centrado sobre os Açores determinou, a oeste da Península, circulações sinóticas com um forte pendore Norte-Sul, favorecendo o desenvolvimento das brisas costeiras (Figura 2.20 a). Somente em dois períodos se observaram movimentos atmosféricos um pouco diferentes: 29 / 30 de Julho e 8 / 9 de Agosto (Figura 2.20 b), quando o transporte de massas de ar atlântico foi incentivado pela presença de centros de baixas pressões situados a noroeste das Ilhas Britânicas e da Península Ibérica, respectivamente.

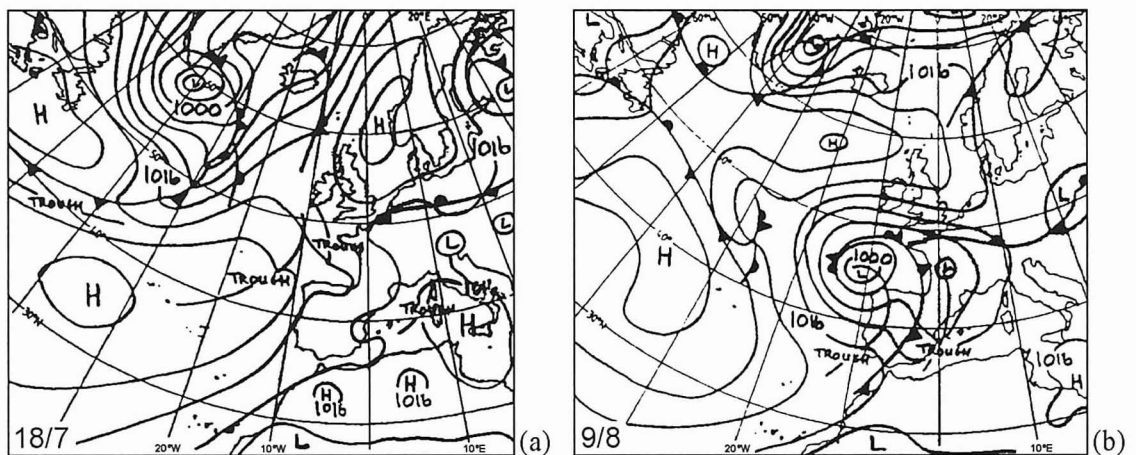


Figura 2.20 Campos da pressão atmosférica à superfície (em mbar) para as 12:00 horas dos dias 18/7/94 (a) e 9/8/94 (b).

Conforme foi referido anteriormente, a composição da atmosfera é fortemente condicionada pela origem das massas de ar que incidem num local. Assim sendo, para uma interpretação mais pormenorizada das medições químicas efectuadas na atmosfera do Areão entendeu-se como apropriado classificar cada um dos dias de amostragem sob o ponto de vista da origem dominante das massas de ar. Para tal utilizou-se, simultaneamente, a informação meteorológica disponibilizada localmente e as trajectórias isobáricas, distribuindo-se os dias pelas três classes seguintes:

Marinha – se as quatro trajectórias diárias mostrassem transporte das massas de ar sobre o Oceano Atlântico e, em simultâneo, o rumo do vento à escala local fosse predominantemente marinho (no mínimo deveria situar-se 50% do dia no sector marinho, enquanto a orientação continental deveria ser inferior a 5%).

Continental – se as trajectórias mostrassem transporte das massas de ar sobre superfícies terrestres pelo menos nos dois dias anteriores à amostragem e, em simultâneo, o rumo do vento à escala local indicasse uma origem predominantemente terrestre (no mínimo deveria situar-se 50% do dia no sector continental, enquanto a orientação marinha deveria ser inferior a 5%).

Mista – todos os dias que não se enquadrassem nas classes anteriores.

2.4.2 Compostos de enxofre na atmosfera

A Figura 2.21 ilustra a variação sazonal das concentrações de compostos de enxofre medidas durante as campanhas intensivas de amostragem realizadas no Areão. Os mesmos teores atmosféricos, resumidos sob a forma de valores médios por campanha, são apresentados nas Tabelas 2.5 e 2.6.

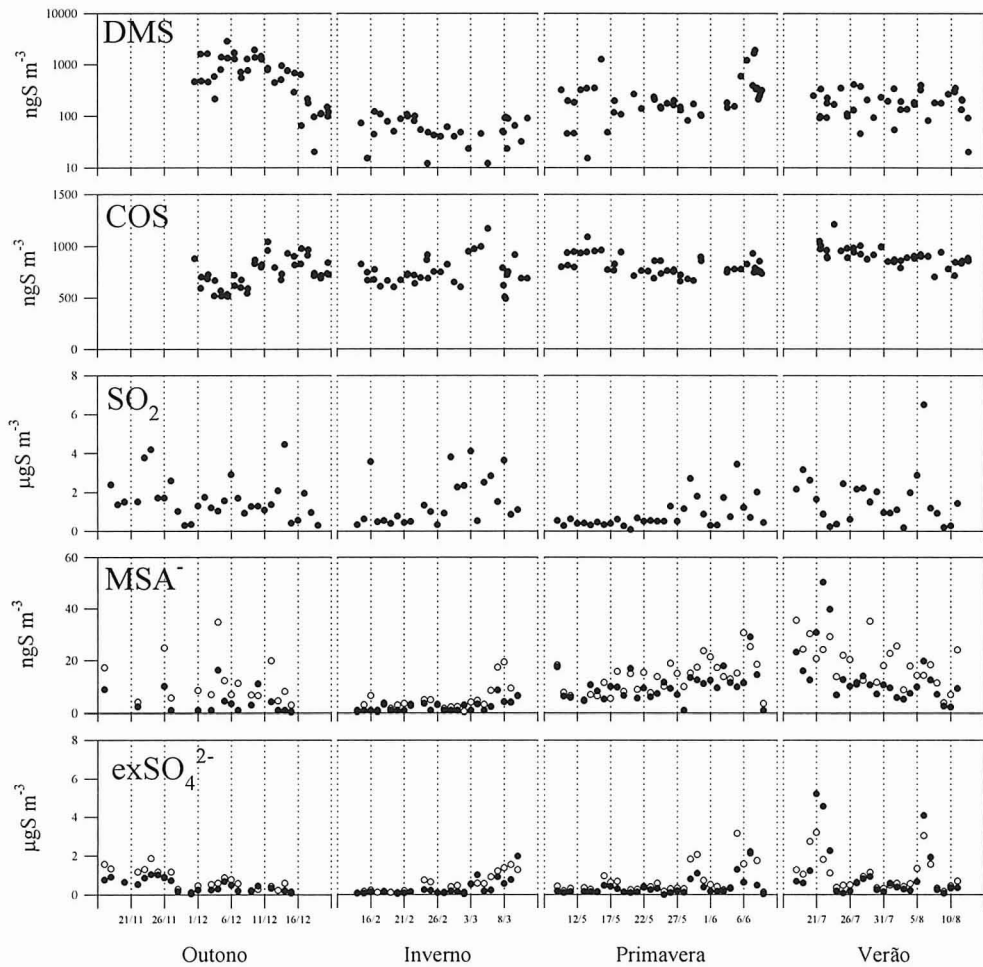


Figura 2.21 Evolução temporal das concentrações de compostos de enxofre na atmosfera do Areão. Para as espécies aniônicas os símbolos brancos indicam concentrações na fracção fina enquanto os símbolos pretos indicam concentrações na fracção grosseira.

Tabela 2.5 Concentrações médias e desvios-padrão (25 °C; 1 atm) para as medições de enxofre gasoso efectuadas no Areão. O número total de amostras é indicado entre parênteses.

	DMS (ngS m ⁻³)	COS (ngS m ⁻³)	SO ₂ (μgS m ⁻³)
Outono	776 ± 625 (40)	741 ± 141 (40)	1.6 ± 1.0 (31)
Inverno	60 ± 31 (33)	743 ± 139 (35)	1.5 ± 1.2 (24)
Primavera	322 ± 402 (43)	808 ± 93 (44)	0.83 ± 0.75 (32)
Verão	194 ± 102 (39)	903 ± 89 (38)	1.6 ± 1.3 (25)

Tabela 2.6 Concentrações médias e desvios-padrão (25 °C; 1 atm) para as medições de enxofre particulado efectuadas no Areão. O número total de amostras é indicado entre parênteses.

	exSO ₄ ²⁻ (μgS m ⁻³) ^a			MSA ⁻ (ngS m ⁻³)		
	fina	grosseira	total	fina	grosseira	total
Outono	0.74 ± 0.48 (23)	0.49 ± 0.30 (23)	1.22 ± 0.75 (23)	11.3 ± 8.7 (16)	4.4 ± 4.7 (16)	15.7 ± 12.7 (16)
Inverno	0.52 ± 0.45 (22)	0.36 ± 0.45 (22)	0.88 ± 0.83 (22)	4.9 ± 4.6 (24)	2.4 ± 2.0 (24)	7.3 ± 6.1 (24)
Primavera	0.70 ± 0.73 (31)	0.37 ± 0.44 (31)	1.07 ± 1.13 (31)	13.6 ± 6.4 (31)	10.1 ± 5.4 (31)	23.6 ± 10.5 (31)
Verão	1.01 ± 0.84 (25)	1.07 ± 1.41 (25)	2.08 ± 2.21 (25)	19.1 ± 8.2 (25)	13.9 ± 11.1 (25)	32.9 ± 16.6 (25)

^a O teor atmosférico de exSO₄²⁻ foi determinado pela diferença entre a concentração total e a concentração com origem marinha, admitindo que a razão mássica entre as concentrações de SO₄²⁻ e Na⁺ era igual a 0.252 (Wilson, 1975) e o Na⁺ possuía uma origem exclusivamente marinha.

2.4.2.1 Sulfureto de dimetilo

As medições de DMS efectuadas no Areão permitiram observar uma tendência sazonal bem marcada, com as concentrações a evoluírem de valores máximos no Outono para mínimos na estação fria, sucedendo-se novo aumento durante a campanha da Primavera para níveis que se mantiveram relativamente elevados durante todo o período estival. Tendo em consideração o que se expôs no capítulo 1 acerca dos ciclos sazonais da produtividade biológica e do sulfureto de dimetilo no meio marinho, sem dúvida que o aspecto mais saliente das medições que aqui se dão a conhecer reside no pico de concentração registado durante o Outono. De facto, tanto quanto se sabe do referido na literatura, este evento não tem paralelo em nenhum dos perfis de variação temporal anteriormente obtidos.

Durante os trabalhos de campo, e à medida que foram surgindo concentrações outonais desta grandeza, colocou-se a hipótese de se estar perante uma contaminação do equipamento de medição. Todavia, a realização de alguns ensaios com ar isento de enxofre não permitiu confirmar essa possibilidade.

Assim sendo, a procura de respostas para este comportamento deveria estar no próprio meio ambiente. Mas esta era uma tarefa difícil de concretizar, dada a inexistência de medições complementares ao nível do oceano costeiro, como por exemplo, os teores de DMS e clorofila *a*, a temperatura, ou a distribuição específica do fitoplâncton. Perante este cenário, a discussão dos resultados foi somente possível com base em conhecimentos anteriores sobre as características ambientais do meio envolvente ao local de estudo.

Um dos trabalhos com maior interesse para a interpretação destes resultados é da autoria de Peliz e Fiúza (1998) e consiste numa investigação sobre a variabilidade espacial e temporal dos teores de pigmentos do fitoplâncton nas águas ocidentais da Península Ibérica. Os investigadores processaram e analisaram cerca de sete centenas de imagens obtidas pelo sensor remoto CZCS, entre 1979 e 1985, com as quais elaboraram mapas de concentração de pigmentos para diferentes épocas do ano. A distribuição dominante dos pigmentos permitiu a divisão da área em estudo em duas regiões principais: o alto mar e a faixa costeira.

No alto mar, e em termos gerais, as concentrações médias apresentavam uma nítida variação sazonal, com os valores mais elevados (0.1 a 0.4 mg m^{-3}) a ocorrerem em Fevereiro / Março e os mais baixos (0.03 a 0.1 mg m^{-3}) num período que se estendia entre Julho e Setembro. Em certa medida, este comportamento contradiz o que anteriormente se descreveu acerca da tendência sazonal seguida pelo teor de fitoplâncton nas águas temperadas, em que o máximo se registava na Primavera e o mínimo no Inverno. Segundo Peliz e Fiúza, este facto estaria relacionado com a dinâmica da camada superficial do oceano e as implicações daí resultantes para a distribuição vertical dos nutrientes e o desenvolvimento do fitoplâncton. Assim, o máximo de concentração no Inverno reflectiria a intensificação da mistura vertical das águas e o conseqüente aumento da disponibilidade de nutrientes na camada eufótica, enquanto o mínimo estival seria fruto da estratificação da coluna de água e, por conseguinte, do impedimento do transporte de nutrientes para a superfície.

Por sua vez, na faixa costeira, os autores observaram durante todo o ano a presença de uma banda contínua com elevadas concentrações de pigmentos, que se estendia, aproximadamente, entre o Cabo da Roca e o Cabo Finisterra. No Inverno, as concentrações atingiam o seu máximo, com valores médios acima de 1 mg m^{-3} , possivelmente em consequência do aumento das descargas de nutrientes pelos rios e da ressuspensão dos sedimentos costeiros, induzida pela intensificação da mistura vertical das águas. Durante o Verão era possível notar um segundo pico de concentração relacionado com o afloramento costeiro, fenómeno frequente nesta época do ano, dado o pendor meridional dos ventos dominantes. As concentrações junto à costa eram agora inferiores às de Inverno mas, em contrapartida, a banda de pigmentos estendia-se mais para o largo, formando, em vários

locais, extensões em forma de plumas ou filamentos, que podiam atingir regiões situadas a algumas centenas de quilómetros da margem continental.

Peliz e Fiúza fizeram ainda notar que embora se pudesse definir um conjunto de tendências espaciais e temporais médias, a sequência de imagens CZCS revelava profundas variações interanuais na distribuição dos pigmentos, o que, no seu entender, sugeria que os factores que governaram o crescimento do fitoplâncton a ocidente da Península Ibérica apresentaram variações significativas de ano para ano.

Em face do exposto, parece claro que ao largo da costa ocidental portuguesa a distribuição da produtividade primária é bem mais complexa do que aquela que, em termos gerais, caracteriza as águas temperadas do Oceano Atlântico.

Conforme se referiu numa fase anterior deste trabalho, não é possível estabelecer-se um nexo de causalidade entre produtividade primária e níveis de DMS nas águas (ou na atmosfera), dado que nem todas as espécies de fitoplâncton têm a capacidade de sintetizar DMSP. Mesmo assim, alguns estudos têm revelado tendências sazonais muito semelhantes para as diferentes variáveis. Perante este quadro, será de esperar que os níveis de DMS obtidos no Areão sejam o reflexo de uma flutuação da produtividade primária característica de um ano atípico, isto é, um ano em que a variação temporal dos níveis de fitoplâncton nas águas se afaste do comportamento médio descrito por Peliz e Fiúza. Mas convém também notar que, no seu conjunto, as medições efectuadas no Areão se referem apenas a cerca de quatro meses de um ano, pelo que a visão completa do ciclo sazonal fica um tanto condicionada e, por conseguinte, uma aproximação aos perfis médios de variação da produtividade primária torna-se muito difícil.

Com o propósito de confirmar se o máximo de DMS obtido no Outono era um fenómeno reproduzível anualmente efectuaram-se algumas medições complementares durante os meses de Novembro e Dezembro de 1994. O teor médio correspondente às 21 determinações de DMS efectuadas durante aquele período foi igual a $40 \pm 37 \text{ ngS m}^{-3}$. Ou seja, não muito diferente do valor médio obtido durante o Inverno anterior. Este dado complementar sugere então que, para além da produtividade primária, também o teor de DMS na atmosfera apresenta variações interanuais significativas.

Mas há ainda uma informação adicional que vale a pena acrescentar a esta discussão. Numa fase posterior do presente trabalho efectuaram-se medições sazonais dos teores de DMS e DMSP em amostras de água colhidas na proximidade da embocadura da Ria de Aveiro, as quais se podem assumir como representativas do oceano costeiro. Os resultados – a apresentar e discutir com pormenor mais adiante nesta dissertação – revelaram uma tendência sazonal clara, com concentrações mínimas no Inverno e máximas na Primavera e Verão, sugerindo que a dinâmica do DMS nas águas estaria sobretudo dependente de um *bloom* de microalgas na Primavera – um pouco desfasado do pico de produtividade descrito por Peliz e Fiúza para o final do Inverno – e do afloramento costeiro característico do período estival. Ora, se for este o comportamento sazonal típico nas águas da faixa costeira ocidental, é provável que os dados referentes à primeira campanha de amostragem no Areão sejam a

excepção a uma tendência geral que aponta para valores mínimos na atmosfera durante o Outono e o Inverno. Mas este é um ponto de vista que entra já no campo da especulação pelo que o melhor será aguardar por novos trabalhos que permitam clarificar este e outros aspectos acerca da distribuição do enxofre natural no meio marinho.

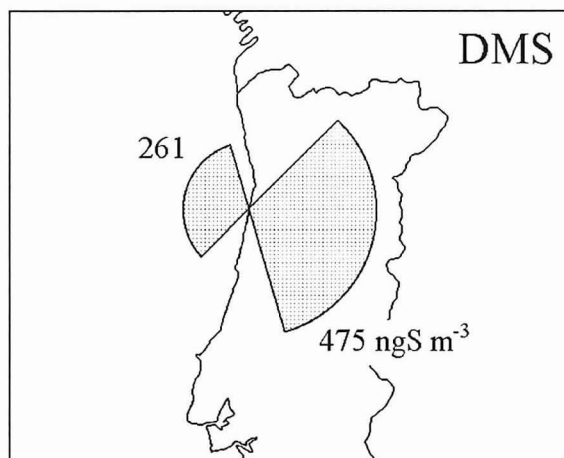


Figura 2.22 Concentrações médias de DMS em massas de ar marinho e continental.

Voltando às medições de DMS efectuadas na atmosfera do Areão, é importante afirmar que se consideraram outras hipóteses que permitissem justificar a aparente anormalidade dos níveis observados no Outono. Uma das possibilidades ventiladas consistia na contaminação das massas de ar com DMS de origem continental, pois a análise sectorial das amostras revelava que os teores mais elevados estavam associados a ventos de leste ($C_{\text{mar}} = 261 \pm 327$ ngS m⁻³; $C_{\text{cont}} = 475 \pm 823$ ngS m⁻³¹⁰; ver Figura 2.22). O facto do posto de amostragem se localizar entre o mar e o braço sul da Ria de Aveiro poderia fazer supor que a origem do DMS estaria em emissões do gás, tanto por águas estuarinas, como por solos entremarés. Na verdade, conforme se veio a demonstrar através de medições experimentais que se darão a conhecer mais adiante, estas superfícies costeiras apresentam taxas de emissão de compostos de enxofre voláteis extremamente elevadas. Todavia, a reduzida área ocupada pela laguna, relativamente à dimensão do oceano, e a proximidade do posto de amostragem à linha de costa – não mais do que 300 m – tornam aquela fonte quase desprezável. Isso mesmo parece sobressair do confronto das quatro campanhas de amostragem em termos de concentração atmosférica total de ião sódio – uma espécie conhecida como excelente traçadora das emissões marinhas. Do Outono ao Verão as concentrações médias observadas foram, sucessivamente, 6.2, 10.7, 7.1 e 6.1 µg m⁻³, o que parece demonstrar que o contributo da fonte marinha foi bastante regular ao longo de todo o projecto e pouco dependente da direcção do vento. Quanto à variabilidade decorrente da classificação sectorial, facilmente perde sentido

¹⁰ Os símbolos C_{mar} e C_{cont} indicam concentrações médias em massas de ar marinho e continental, respectivamente.

Tabela 2.7 Valores médios de concentrações de DMS observadas na atmosfera de regiões costeiras e oceânicas do globo.

Localização Geográfica	Período de amostragem	DMS (ngS m ⁻³)	Comentários	Autor
Zonas costeiras e plataforma continental				
Ilha de Lewis, noroeste da Escócia	Janeiro 1989	2	Em massas de ar marinho	Davison e Hewitt (1992)
	Maio 1989	101	Em massas de ar marinho	
	Maio 1989	46	Em massas de ar continental	
Canal da Mancha	Abril 1987	185 ± 46.6		Bürgermeister e Georgii (1991)
Mar do Norte	Maio 1988	149 ± 80.6		
Mar do Norte, Ilha de Sylt	Abril e Maio 1986	561 ± 438		Mihalopoulos <i>et al.</i> (1992 a)
Bretanha, França	Junho 1989	560 ± 416	Medições nas proximidades de um campo de algas	
Leigh, Nova Zelândia	Dezembro 1990 a Novembro 1992	170	Em massas de ar marinho	Wylie e de Mora (1996)
		68	Em massas de ar continental	
Zonas oceânicas				
Atlântico Sul (34°S-0°)	Março e Abril 1987	31.8 ± 20.9		Bürgermeister e Georgii (1991)
Atlântico Norte (0°-49°N)	Abril 1987	37.7 ± 46.7		
Atlântico Nordeste (30°N-42°N)	Junho 1992	225 ± 141		Blomquist <i>et al.</i> (1996)
Atlântico Nordeste (18°N-28°N)	Setembro e Outubro 1991	99		
Atlântico Noroeste	Abril e Maio 1985	180	Em massas de ar marinho	Andreae <i>et al.</i> (1985)
		59	Em massas de ar continental	
Atlântico (52°N-52°S)	Outubro 1992	18		Davison <i>et al.</i> (1996 b)
Pacífico Central (29°N-15°N) (14°N-11°S)	Abril e Maio 1988	80 ± 16		Quinn <i>et al.</i> (1990)
		358 ± 228		
Índico, Ilha de Amsterdão	Março 1987 a Fevereiro 1988	230	Média de Verão	Nguyen <i>et al.</i> (1990)
		94	Média de Inverno	
Índico, sudoeste da Tasmânia	Novembro e Dezembro, 1995	147 ± 80		De Bruyn <i>et al.</i> (1998)
Estreito de Drake, Antártida	Março 1986	154 ± 60.8		Berresheim (1987)
Estreito de Gerlache, Antártida	Abril 1986	141 ± 80.0		
Ártico	Julho e Agosto 1990	1380		Staubes e Georgii (1993 b)

através de uma análise mais pormenorizada. É que, estatisticamente, a diferença entre os teores de DMS em massas de ar marinho e continental não é significativa (teste *t*; $P = 0.05$). O facto de ocorrerem concentrações máximas associadas a ventos de leste resulta de uma distorção induzida pelos dados da primeira campanha, pois grande parte das amostras classificadas como ‘continentais’ foi colhida no período em que os níveis de DMS na atmosfera local se apresentaram mais elevados.

Outro factor potencialmente responsável pela distribuição temporal do DMS consiste na disponibilidade de espécies oxidantes, as quais, como se sabe, são as principais responsáveis pela remoção do enxofre reduzido presente na atmosfera. Infelizmente não se dispõe de informação quanto à variabilidade temporal dos radicais OH ou NO₃, pelo que não é fácil avançar com uma justificação desta natureza. Em todo o caso, é bom lembrar que a maioria dos estudos realizados até ao presente tem mostrado que as tendências sazonais do DMS na atmosfera acompanham preferencialmente a grandeza das emissões, sendo pouco perturbados pela presença de oxidantes, cujos ciclos de distribuição apresentam, geralmente, máximos na estação quente e mínimos na fria. Assim, o mais provável é que também neste caso as concentrações de DMS sejam o reflexo maioritário dos fluxos para a atmosfera.

Em termos comparativos pode ainda verificar-se que os resultados das amostragens efectuadas no Areão se enquadram perfeitamente no conjunto de medições disponibilizadas para outras regiões do globo (ver Tabela 2.7). A dispersão de concentrações é, porventura, a nota mais saliente que decorre da distribuição do DMS nos diferentes ambientes marinhos já caracterizados. Daí que os níveis detectados nas campanhas do Areão se encaixem com alguma facilidade no conjunto de valores referidos na literatura. Mesmo os resultados da primeira campanha não diferem substancialmente do observado em alguns ambientes costeiros da Europa, como o Mar do Norte ou a região costeira da Bretanha (França). Teores mais elevados do que estes só os registados por Staubes e Georgii (1993 b) sobre águas do Ártico.

2.4.2.2 Sulfureto de carbonilo

Da análise das medições de COS sobressaem duas características com interesse para o conhecimento do ciclo atmosférico deste composto. Uma, relaciona-se com o posicionamento dos níveis locais no contexto das medições actualmente disponíveis para outras regiões do globo. A outra, refere-se à evolução temporal das concentrações atmosféricas face aos desenvolvimentos mais recentes acerca do comportamento sazonal dos fluxos de COS no ambiente marinho.

Os níveis de COS medidos na atmosfera do Areão situam-se um pouco acima do valor médio global que é da ordem de 700 ngS m⁻³. De um modo mais preciso, e confrontando os resultados presentes com os constantes na Figura 1.15, pode-se mesmo afirmar que os teores do litoral português se encontram no limite superior do conjunto de concentrações referentes ao Hemisfério Norte. Centrando a atenção nas medições conduzidas na região atlântica,

merecem destaque, pela semelhança de resultados, os trabalhos de Ferek e Andreae (1984) na costa leste dos EUA. Em campanhas de investigação realizadas no Inverno e na Primavera de 1983, aqueles autores observaram níveis médios de 703 ± 77 e 821 ± 110 ngS m⁻³, respectivamente, ou seja, teores muito próximos dos detectados em períodos homólogos no posto de amostragem do Areão. A semelhança de resultados é também flagrante quando se procede a um confronto com a informação obtida por Bingemer *et al.* (1990) sobre águas do Oceano Atlântico. Em Março e Abril de 1987 os investigadores procederam a uma caracterização química da atmosfera marinha ao longo de um meridiano terrestre, entre os paralelos 43°S e 51°N, tendo registado, nesse sentido, um forte pendor crescente das concentrações de COS. Os teores médios mais elevados foram obtidos em duas cinturas com 10° de amplitude, centradas nos paralelos 35 e 45°N, e foram, respectivamente, de 800 e 890 ngS m⁻³. O facto das concentrações se situarem entre as mais altas até então observadas e a correlação que foi possível estabelecer entre os níveis atmosféricos de sulfureto de carbonilo, monóxido de carbono e metano, foi interpretada como sendo devida ao transporte a longas distâncias de massas de ar contaminadas antropogenicamente.

Mas nem todos os estudos realizados nesta região do globo apontam para concentrações atmosféricas idênticas. As campanhas de pesquisa realizadas por Ulshöfer *et al.* (1995) no Atlântico Nordeste, durante os meses de Abril e Maio de 1992, permitiram detectar um teor médio de COS de 610 ngS m⁻³, valor esse que diminuiria para 524 ngS m⁻³ quando as mesmas experiências foram repetidas em Janeiro de 1994. Ambos os valores se situam entre os mais baixos já observados à superfície marinha do globo e são da mesma ordem dos vulgarmente encontrados em locais remotos do Hemisfério Sul. Ao reflectirem sobre as suas medições os autores não apontaram qualquer justificação para a discrepância que as separava das restantes observações atlânticas, pelo que, muito provavelmente, terão assumido que os valores por eles encontrados corresponderiam aos níveis de fundo característicos daquela região.

Em face do exposto, é natural que se questione o motivo do acréscimo dos teores de COS observados no Areão relativamente aos níveis de fundo característicos da atmosfera marinha. A contaminação das massas de ar com COS antropogénico é uma possibilidade a ter em consideração, porquanto um local de amostragem situado na faixa costeira do sudoeste europeu deverá estar mais sujeito à influência de fontes continentais do que os locais de características tipicamente oceânicas. Mas, se estas fontes fossem realmente importantes, deveriam traduzir-se em diferenças significativas de composição atmosférica quando as amostras fossem discretizadas de acordo com a origem dominante das massas de ar, e tal não parece acontecer. A análise dos teores médios característicos de massas de ar marinho e continental aponta mesmo em sentido contrário ($C_{\text{mar}} = 809 \pm 101$ ngS m⁻³; $C_{\text{cont}} = 652 \pm 124$ ngS m⁻³; ver Figura 2.23). É certo que o conjunto de amostras caracterizadas como 'continentais' não é representativo de toda a sequência sazonal pois, tanto na Primavera como no Verão, os períodos de colheita não coincidiram com o transporte de massas de ar com origem terrestre. Ainda assim, procedendo-se a uma nova análise dos resultados considerando apenas as duas primeiras campanhas de amostragem a tendência permanece a mesma, pois os

níveis médios em massas de ar marinho e continental passam então a 765 ± 95 e 652 ± 124 ngS m^{-3} , respectivamente.

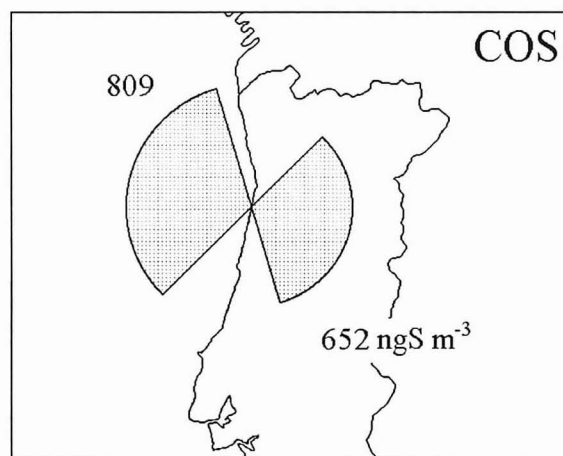


Figura 2.23 Concentrações médias de COS em massas de ar marinho e continental.

Outra justificação para os níveis obtidos no presente estudo poderá relacionar-se com o facto do posto de amostragem se localizar numa região costeira. Conforme se discutirá com detalhe no capítulo seguinte as emissões de COS vulgarmente observadas em águas costeiras são manifestamente superiores às encontradas sobre os oceanos, daí que existam condições para que este composto tenda a ocorrer em concentrações mais elevadas nas proximidades das margens continentais. Quanto ao contributo das emissões estuarinas para os teores de COS medidos no Areão, a discussão anterior acerca do DMS já demonstrou ser pouco provável que possua algum significado. Acresce ainda que o teor médio de COS observado nas massas de ar com origem terrestre é inferior ao detectado nas de origem marinha.

Saliente-se ainda que não é de excluir a hipótese de, pelo menos em parte, as diferenças entre os resultados obtidos pelos diversos grupos de investigação se ficarem a dever a erros de medição de tipo sistemático induzidos pelas técnicas analíticas. De facto, exibindo o COS uma regularidade de concentrações atmosféricas tão elevada, a detecção de qualquer diferença na sua distribuição espacial ou temporal exige a disponibilidade de metodologias dotadas de elevada exactidão e precisão analítica. Ou seja, que produzam resultados comparáveis entre si.

No que diz respeito à evolução temporal dos teores de COS na atmosfera, os dados do Areão sugerem estar-se em presença de um ciclo sazonal com mínimos no Outono e Inverno, uma subida durante a Primavera e um máximo no Verão. A tendência observada é atestada não só pela aplicação de um teste *t* aos valores médios de Inverno e Verão, dado que a diferença entre ambos é significativa a um nível de probabilidade de 1%, mas também pelo facto da razão $([\text{COS}]_{\text{Verão}} - [\text{COS}]_{\text{Inverno}}) / [\text{COS}]_{\text{médio}}$ ser igual a 19%, e, por conseguinte, superior aos erros experimentais inerentes à técnica de medição do composto. Acresce ainda que o conjunto de medições complementares realizado durante o mês de Dezembro de 1994 –

a que se aludiu já na secção anterior – permitiu confirmar que os níveis de COS retomavam valores típicos do Outono antecedente ($670 \pm 109 \text{ ngS m}^{-3}$; $n=16$).

Os resultados desta sequência de medições são extremamente interessantes dado que vêm ao encontro de estudos recentes sobre a variação sazonal do COS na atmosfera marinha. Weiss *et al.* (1995 b) efectuaram dois cruzeiros inter-hemisféricos de investigação sobre o Oceano Pacífico, durante os quais avaliaram a distribuição do COS atmosférico. O primeiro decorreu na Primavera boreal, tendo permitido registar um aumento gradual das concentrações de sul para norte. O segundo passou-se no Outono e Inverno boreais e permitiu observar uma tendência inversa, isto é, um decréscimo de sul para norte. Este comportamento foi interpretado pelos autores como demonstrativo de uma variação sazonal das concentrações atmosféricas que, em cada hemisfério, apresentaria um máximo na estação quente e um mínimo na estação fria. Ainda de acordo com os seus registos, a amplitude de variação anual no Hemisfério Sul foi da ordem de 5%, uma diferença que surge na mesma linha das medições efectuadas por Mihalopoulos *et al.* (1991) no Índico Sul (Ilha de Amesterdão), onde a tendência sazonal foi praticamente imperceptível. Por sua vez, para o Hemisfério Norte, as medições de Weiss e colaboradores sugerem um ciclo anual mais pronunciado, dado que a amplitude de variação observada foi igual a 11%. Ora é precisamente em relação a este aspecto que os resultados do Areão possuem um interesse especial. O conjunto de dados ora disponibilizado é, em termos sazonais, mais completo do que qualquer outro reunido em regiões marinhas do Hemisfério Norte, pelo que permite sustentar a ideia de que a diferença entre os teores médios de Verão e Inverno é mais significativa a norte do equador. Mais: o facto da amplitude de variação proposta para o Areão ser superior à encontrada no Pacífico Norte encontra-se em sintonia com os perfis de distribuição espacial caracterizados por Bingemer *et al.* (1990) e Johnson *et al.* (1993) sobre o Oceano Atlântico e que apontavam para variações inter-hemisféricas de 15 a 25% (norte > sul), ou seja, 3 a 5 vezes superiores às variações observadas por Weiss e colaboradores.

2.4.2.3 Dióxido de enxofre

Ao contrário do sucedido com os compostos de enxofre reduzido, a distribuição sazonal do dióxido de enxofre na atmosfera não apresenta um perfil característico, sendo a nota mais saliente os mínimos de concentração detectados na primeira metade da 2ª e 3ª campanhas de amostragem, quando as massas de ar apresentaram uma origem maioritariamente marinha.

Na verdade, as colheitas efectuadas no Areão demonstram que os níveis de SO_2 são fortemente dependentes da origem das massas de ar. As amostras colhidas sob a influência de ventos de leste revelaram teores cerca de cinco vezes superiores aos detectados sob o efeito de ventos marinhos ($C_{\text{mar}} = 0.50 \pm 0.38 \text{ } \mu\text{gS m}^{-3}$; $C_{\text{cont}} = 2.5 \pm 1.5 \text{ } \mu\text{gS m}^{-3}$; ver Figura 2.24). Estas diferenças são perfeitamente compreensíveis, dado que as áreas continentais concentram importantes fontes de dióxido de enxofre, sobretudo em resultado da queima de combustíveis fósseis.

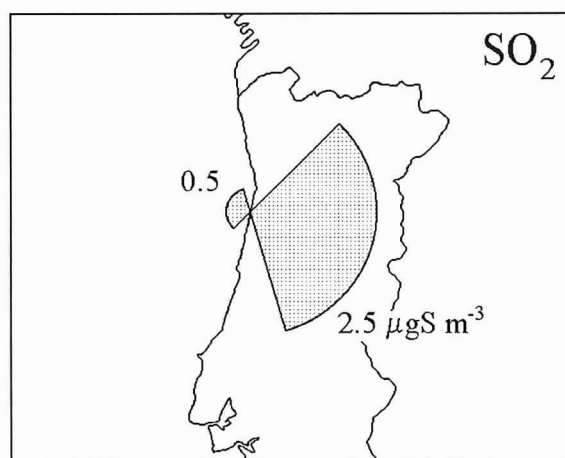


Figura 2.24 Concentrações médias de SO_2 em massas de ar marinho e continental.

No entanto, apesar das diferenças observadas, os níveis de SO_2 em massas de ar marinho são consideravelmente superiores aos que têm sido medidos em regiões oceânicas, tanto a bordo de navios como em ilhas remotas. A bibliografia mais recente refere para o Atlântico, em massas de ar com um longo tempo de residência sobre o oceano, valores médios que se situam no intervalo 0.05 a $0.2 \mu\text{gS m}^{-3}$. As medições mais próximas do território continental português foram conduzidas por Pszenny *et al.* (1990) e referem-se a uma região compreendida entre os Açores e a Península Ibérica, onde se observaram concentrações médias de $0.06 \mu\text{gS m}^{-3}$. Da mesma ordem de grandeza ($0.1 \mu\text{gS m}^{-3}$) foram os resultados obtidos por Harrison *et al.* (1996) numa estação fixa instalada no arquipélago dos Açores, durante uma campanha intensiva destinada a avaliar a composição química da atmosfera marinha.

Mais extensa é a informação respeitante à região noroeste do Atlântico. Berresheim *et al.* (1991) realizaram uma série de pesquisas ao largo da costa leste dos EUA, tendo observado, em massas de ar com um longo tempo de residência sobre o oceano, um teor médio de dióxido de enxofre de $0.17 \mu\text{gS m}^{-3}$. Por sua vez, quando as massas de ar eram originárias da América do Norte, a concentração média do gás subia para $1.5 \mu\text{gS m}^{-3}$.

Uma campanha de investigação idêntica, mas a maior distância da costa americana, foi levada a cabo por Galloway *et al.* (1990). Os resultados obtidos são extremamente interessantes, pois revelam para massas de ar com origem nas regiões mais populosas da América do Norte níveis de SO_2 da ordem de $0.2 \mu\text{gS m}^{-3}$, ou seja, não muito diferentes dos níveis encontrados no mesmo estudo para ar transportado sobre o Atlântico Central ($0.1 \mu\text{gS m}^{-3}$), e consideravelmente inferiores aos referidos por Berresheim *et al.* (1991) em massas de ar poluídas. A razão para esta diferença reside na maior distância percorrida sobre o oceano o que terá favorecido a remoção do SO_2 por mecanismos de oxidação, diluição ou deposição.

As experiências de Hastie *et al.* (1988) são bem elucidativas do baixo tempo de residência apresentado por este gás na troposfera marinha. Os investigadores amostraram SO_2 em duas estações fixas na região atlântica: Lewes, na costa leste dos EUA; e arquipélago das

Bermudas, a cerca de 1000 Km da costa americana. Sob ventos de oeste foi possível verificar que as concentrações decresciam de um valor médio de $6.7 \mu\text{gS m}^{-3}$ em Lewes para $0.34 \mu\text{gS m}^{-3}$ nas Bermudas, o que representava uma diminuição para cerca de 5% dos níveis iniciais. Em contrapartida, o exSO_4^{2-} , também quantificado no mesmo estudo, não apresentava diferenças significativas entre as duas estações, em concordância com uma menor eficiência dos mecanismos de remoção sobre as partículas submicrométricas do aerossol, a que aquela espécie se encontra maioritariamente associada.

Refira-se ainda que nos locais mais remotos do planeta, como a Antártida e a região sul dos Oceanos Índico e Pacífico, os teores de SO_2 se situam entre 0.01 e $0.05 \mu\text{gS m}^{-3}$, ou seja, abaixo do que é vulgarmente encontrado no Atlântico Norte. Segundo o proposto por diversos cientistas (e.g. Galloway *et al.*, 1990; Pszeny *et al.* 1990; Berresheim *et al.*, 1991), e de acordo com o descrito na revisão inicial de conhecimentos, este facto parece ser indicativo da presença de um nível de fundo de poluentes com origem antropogénica em toda a troposfera da região.

Confrontando os resultados obtidos neste estudo com as medições constantes na Tabela 2.8, verifica-se ainda que não existem diferenças substanciais entre o que se passa no Areão e noutras regiões costeiras do noroeste da Europa.

Em suma, os níveis de SO_2 detectados nas massas de ar marinho que atingem o litoral português são semelhantes aos encontrados em medições realizadas noutras regiões costeiras, mas cerca de 5 a 10 vezes superiores ao que é vulgar detectar-se sobre águas do Atlântico Norte. Sendo assim, coloca-se agora a questão de saber qual ou quais os motivos que estarão por detrás do acréscimo de concentrações relativamente ao observado sobre mar aberto.

Uma primeira possibilidade reside no facto das águas costeiras apresentarem uma produtividade primária muito superior às águas oligotróficas do Atlântico Central. Conforme o anteriormente exposto, a costa ocidental da Península Ibérica caracteriza-se por um importante afloramento costeiro, que possibilita o transporte de nutrientes dos fundos marinhos para a superfície. Estes nutrientes, a par dos que são transportados pelos rios afluentes a esta região, servem de alimento às numerosas comunidades do fitoplâncton que aí se desenvolvem. Estando as microalgas na base das emissões de DMS para a atmosfera, é possível que nestas regiões a presença de produtos da oxidação do DMS – entre os quais o SO_2 – possua maior significado do que no Atlântico Central. Desta forma, as massas de ar limpo ao passarem sobre as águas costeiras irão incorporar o SO_2 aí disponível, o que se reflectirá nas medições a efectuar junto à linha de costa.

Outra possibilidade, não mutuamente exclusiva com a anterior, relaciona-se com as circulações de mesoscala na costa ocidental portuguesa. Conforme se observou anteriormente, o desenvolvimento de células de circulação costeira, com a formação alternada de brisas de mar e de terra, é um fenómeno recorrente durante o Verão. Estes sistemas são potenciais indutores da recirculação de massas de ar poluídas, na medida em que os poluentes emitidos na faixa costeira são transportados para o mar pela brisa de terra, durante a noite, podendo

Tabela 2.8 Valores médios, ou intervalos de variação, de concentrações de SO₂ observadas na atmosfera de regiões costeiras e oceânicas do globo.

Localização Geográfica	Período de amostragem	SO ₂ (µgS m ⁻³)	Comentários	Autor
Zonas costeiras e plataforma continental				
Ilha de Lewis, noroeste da Escócia	Janeiro 1989	1.0	Em massas de ar marinho	Davison e Hewitt (1992)
	Maio 1989	1.4	Em massas de ar marinho	
	Maio 1989	3.3	Em massas de ar continental	
Bretanha, França	Junho 1989	0.59 ± 0.24	Em massas de ar marinho	Mihalopoulos <i>et al.</i> (1992 a)
		0.87 ± 0.54	Em massas de ar continental	
Zonas oceânicas				
Atlântico Norte, Açores, Ilha de Santa Maria	Junho 1992	0.13 ± 0.10	Em massas de ar marinho	Harrison <i>et al.</i> (1996)
		0.13 ± 0.08	Total das colheitas durante a campanha	
Atlântico Norte; Bermudas	Fevereiro e Março 1985	0.34 ± 0.31	Em massas de ar continental	Hastie <i>et al.</i> (1988)
Atlântico Norte (25°N-65°N)	Julho a Setembro 1988	(0.032-0.69)	Em massas de ar marinho	Galloway <i>et al.</i> (1990)
		(0.035-0.85)	Em massas de ar continental	
Atlântico Nordeste (18°N-28°N)	Setembro e Outubro 1991	0.048		Putaud <i>et al.</i> (1993)
Atlântico Norte (5°N-65°N)	Julho a Setembro 1988	0.069 ± 0.062		Pszenny <i>et al.</i> (1990)
Atlântico Noroeste	Setembro 1985 a Setembro 1986	0.17 ± 0.21	Em massas de ar marinho	Berresheim <i>et al.</i> (1991)
		1.47 ± 1.22	Em massas de ar continental	
Atlântico (52°N-52°S)	Outubro 1992	0.46		Davison <i>et al.</i> (1996 b)
Pacífico Central (29°N-15°N) (14°N-11°S)	Abril e Maio 1988	0.11 ± 0.07	Possível contaminação por emissões vulcânicas	Quinn <i>et al.</i> (1990)
		0.038 ± 0.022	Em massas de ar marinho	
Índico, Ilha de Amesterdão	Março 1989 a Janeiro 1991	0.058	Média de Verão	Putaud <i>et al.</i> (1992)
		0.008	Média de Inverno	
Índico, sudoeste da Tasmânia	Novembro e Dezembro, 1995	0.016 ± 0.010	Em massas de ar marinho	De Bruyn <i>et al.</i> (1998)
Estreito de Drake, Antártida	Março, 1986	0.012 ± 0.006		Berresheim (1987)
Estreito de Gerlache, Antártida	Abril 1986	0.016 ± 0.006		

regressar através da brisa de mar, durante o dia. A própria classificação adoptada para identificar as amostras como 'marinhas' pode não ter sido suficientemente restritiva para impedir que nesta classe se incluíssem algumas amostras contaminadas por circulações atmosféricas locais.

Quanto ao transporte a longas distâncias de SO_2 antropogénico, é pouco provável que possa justificar o acréscimo de concentrações. Na verdade, de acordo com a classificação das amostras, para que uma amostra fosse identificada como 'marinha' o tempo de residência das massas de ar sobre o oceano deveria ser superior a 3 dias, o que, a avaliar pelo proposto na literatura, é um período tido como mais do que suficiente para garantir uma remoção do SO_2 porventura emitido em áreas continentais distantes. Isto mesmo parece ficar comprovado através das medições já executadas sobre águas do Atlântico e que revelam níveis abaixo dos encontrados junto à linha de costa.

A razão molar entre os teores atmosféricos de DMS e SO_2 tem sido frequentemente estimada em trabalhos sobre o ciclo natural do enxofre, dado que permite obter informação preciosa acerca dos mecanismos de transformação do DMS. Alvo de especial interesse, e motivo de intenso debate nos últimos anos, tem sido o facto dos valores de campo encontrados para esta razão contradizerem algumas das estimativas sobre a distribuição dos dois compostos na atmosfera marinha. Num estudo realizado sobre o Pacífico, Bandy *et al.* (1992 a) verificaram que a proporção entre os teores de DMS e SO_2 era consideravelmente superior ao que seria de admitir se o SO_2 fosse um importante produto de oxidação do DMS. De acordo com a interpretação dos autores tal facto ficar-se-ia a dever a uma prevalência do ramo oxidativo do DMS em que o SO_2 não participa como intermediário. Na verdade, tendo como base o esquema reaccional proposto por Yin *et al.* (1990 a), e já apresentado na Figura 1.10, se a decomposição dos radicais CH_3SO e CH_3SO_2 for preterida relativamente à adição sucessiva de oxigénio, com a conseqüente síntese de CH_3SO_3 – e posteriormente MSA e H_2SO_4 –, a oxidação do DMS não implica a produção de SO_2 .

Na esteira do trabalho de Bandy e colaboradores, diversas equipas de especialistas têm vindo a noticiar em locais remotos do Pacífico e Índico razões DMS/ SO_2 igualmente deslocadas no sentido do DMS, e, regra geral, assumindo valores entre 5 e 20 (Huebert *et al.*, 1993; Ayers *et al.*, 1997; De Bruyn *et al.*, 1998). A procura de outras explicações, para além da solução especulativa proposta por Bandy *et al.* (1992 a), tem ocupado diversos investigadores. Um contributo mais expressivo dos sorvedouros do SO_2 atmosférico – como a deposição seca e a oxidação na fase líquida –, foi também explorado por Yvon e Saltzman (1996) através da aplicação de um modelo de caixa à atmosfera marinha remota. Mas, ainda assim, não foi possível justificar as observações de campo, pelo que as dúvidas permanecem por esclarecer.

Para as medições efectuadas no Areão também se procedeu ao cálculo da razão DMS/ SO_2 , tomando-se, para o efeito, os teores médios de cada composto nos dois principais grupos de amostras que haviam sido classificadas quanto à origem das massas de ar. A razão

tomou então os valores 0.2 e 0.5, quando o transporte das massas de ar era efectuado, respectivamente, sobre regiões continentais e marinhas. O valor assumido pelo primeiro grupo de amostras não merece grande reparo, pois ao tomar-se em linha de conta a importância das emissões antropogénicas de SO_2 em áreas continentais já seria de prever que o quociente fosse inferior ao detectado em regiões marinhas de características remotas. Quanto ao resultado do segundo grupo de amostras parece ser bastante curioso, dado que se situa abaixo do que é vulgar observar-se em regiões tipicamente marinhas. Convém recordar que as estimativas da razão DMS/SO_2 na atmosfera remota apontaram para valores superiores a 5, e que os únicos registos disponíveis para a atmosfera de fundo do Atlântico, obtidos por Putaud *et al.* (1993) entre as latitudes 18 e 28°N, indicaram que o mesmo parâmetro era igual a 2. Deste modo, a questão mais pertinente neste ponto da discussão reside no motivo pelo qual as massas de ar que atingem a linha de costa apresentam uma razão entre concentrações que é inversa da que é usual observar-se em locais tipicamente marinhos. Como primeira hipótese poder-se-á sugerir que nesta região do globo a oxidação do DMS se faz com um rendimento em SO_2 superior ao que tem sido detectado nesses locais. Mas, se assim for, porquê apenas nesta região? Na realidade, não existe nenhum dado que permita sustentar esta ideia. A informação disponível quanto à distribuição espacial da razão DMS/SO_2 é ainda um pouco confusa. Ayers *et al.* (1997) sugeriram que o quociente entre concentrações aumentaria do equador para os pólos, em sintonia com a conhecida sensibilidade térmica dos mecanismos de produção de SO_2 a partir da decomposição dos radicais CH_3SO e CH_3SO_2 . Embora a teoria proposta explicasse alguns dos resultados obtidos até então, os autores ignoraram outras estimativas que parecem entrar em nítida contradição com essa tendência espacial.

Outra hipótese equacionada neste estudo relaciona-se com a existência de outras fontes de SO_2 natural nas massas de ar marinho amostradas no Areão. Conforme se observou anteriormente, as águas costeiras distinguem-se por apresentarem elevados teores e taxas de emissão de compostos de enxofre reduzido, entre os quais, para além do DMS, se incluem o CS_2 e o H_2S , cuja oxidação conduz igualmente à síntese de SO_2 . Todavia, as medições efectuadas na atmosfera local parecem demonstrar que, dos compostos de enxofre lábil, o DMS é o único capaz de contribuir significativamente para o teor de SO_2 atmosférico. Por outro lado, tomando-se como representativa do oceano costeiro a composição em enxofre volátil encontrada nas águas da Ria de Aveiro (a discutir oportunamente), então, muito provavelmente, o DMS será o principal composto de enxofre lançado na atmosfera marinha da região.

Em face dos argumentos aduzidos, e na ausência de mais estudos que permitam desfazer algumas das dúvidas encontradas quanto à variação espacial da razão DMS/SO_2 , o mais provável será estar-se perante uma contaminação das massas de ar marinho com SO_2 antropogénico, eventualmente favorecida por circulações de mesoscala na região costeira ocidental.

2.4.2.4 Sulfato 'não marinho'

Sazonalmente, os níveis de sulfato 'não marinho' na atmosfera do Areão evoluem de modo incaracterístico, ou seja, sem apresentarem uma tendência clara com o passar do tempo. A ausência de um perfil de variação que acompanhasse as concentrações atmosféricas do DMS, ou que se aproximasse do comportamento sazonal da produtividade biológica das águas, à semelhança do que tem sido detectado em locais remotos, sugere que o local de amostragem sofre perturbações regulares por massas de ar contaminadas antropogenicamente, com a consequente dissimulação das tendências características da atmosfera natural.

Tendo em consideração que o exSO_4^{2-} tem como precursor o SO_2 atmosférico, não surpreende que os níveis daquele componente do aerossol mostrem também uma forte dependência com a origem da massa de ar amostrada. Assim, com ventos de oeste as concentrações médias eram de $0.44 \pm 0.24 \mu\text{gS m}^{-3}$, subindo para $3.2 \pm 2.1 \mu\text{gS m}^{-3}$ em massas de ar originárias do continente (Figura 2.25). Confrontando estes valores com os obtidos por Davison e Hewitt (1992) no noroeste da Escócia, verifica-se que existe um grande paralelismo entre os níveis observados em massas de ar com características equivalentes (Tabela 2.9).

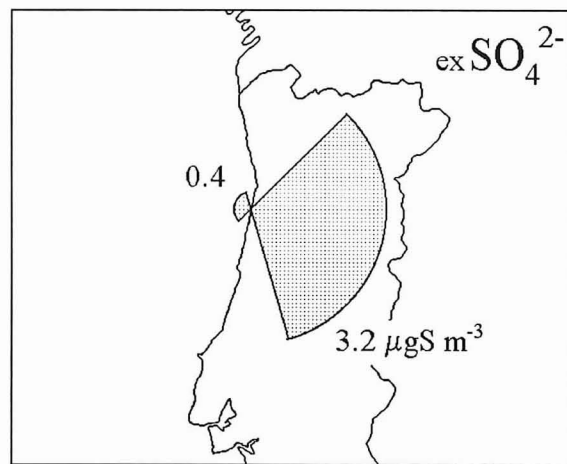


Figura 2.25 Concentrações médias de exSO_4^{2-} em massas de ar marinho e continental.

De modo semelhante ao que aconteceu com o SO_2 , também as concentrações de exSO_4^{2-} registadas sob ventos marinhos na praia do Areão são superiores às que têm sido medidas em regiões tipicamente marinhas. Durante a já citada campanha de observação conduzida por Pzenny *et al.* (1990) registaram-se entre os Açores e o continente níveis de exSO_4^{2-} da ordem de $0.13 \mu\text{gS m}^{-3}$. Por sua vez, as medições de Harrison *et al.* (1996) e Huebert *et al.* (1996) no arquipélago dos Açores mostraram, para massas de ar marinho, teores médios de 0.13 e $0.48 \mu\text{gS m}^{-3}$. Contudo, neste último caso os autores alertaram para a possibilidade de se ter registado alguma contaminação de origem antrópica.

Níveis ainda mais baixos têm sido detectados em locais remotos do planeta. Por exemplo, no Pacífico Equatorial é vulgar encontrarem-se concentrações da ordem de $0.1 \mu\text{gS m}^{-3}$ (Savoie e Prospero, 1989; Savoie *et al.*, 1994), enquanto na Antártida os teores médios se situam geralmente no intervalo $0.01\text{-}0.10 \mu\text{gS m}^{-3}$ (Berresheim, 1987; Pszenny *et al.*, 1989; Savoie *et al.*, 1992; 1993).

Conforme se observou já na revisão inicial de conhecimentos, o facto do Hemisfério Norte apresentar concentrações sistematicamente mais elevadas do que o descrito em locais marinhos remotos tem sido interpretado por diversos investigadores como prova da existência de um teor de fundo de exSO_4^{2-} antropogénico, fenómeno que será favorecido pela associação preferencial deste composto a partículas de dimensões submicrométricas, as quais, como se sabe, apresentam um longo tempo de residência na atmosfera. Assim sendo, é bem provável que os níveis de exSO_4^{2-} encontrados no Areão em massas de ar marinho se fiquem a dever também a esse transporte de poluentes antropogénicos a longas distâncias. Em estudo realizado paralelamente ao que agora se dá a conhecer, Castro (1997) explorou as fontes de poluentes particulados presentes na atmosfera do Areão através da aplicação de modelos no receptor, tendo verificado que, em massas de ar marinho, o sulfato se associava significativamente a alguns metais pesados como o vanádio, arsénio, zinco e cobre, os quais seriam devidos ao transporte a longas distâncias de partículas submicrométricas do aerossol. Todavia, se as massas de ar marinho contêm sulfato resultante do transporte a longas distâncias, o mais provável é que o mesmo tenha origem na própria Europa, uma vez que as medições realizadas na região central do Atlântico Norte revelam teores inferiores aos detectados no Areão.

Como é evidente, também neste caso será necessário ponderar a possibilidade de os níveis de sulfato detectados no Areão reflectirem contaminações induzidas por circulações atmosféricas à escala regional, ou um critério menos restritivo na classificação das amostras.

Um terceiro factor potencialmente capaz de justificar a diferença de concentrações relativamente ao observado em mar aberto, reside, uma vez mais, no enriquecimento em sulfato biogénico na atmosfera costeira, em resultado da maior expressão das emissões naturais de enxofre reduzido. Assinale-se, a propósito, que Parungo *et al.* (1986) realizaram uma campanha de caracterização do aerossol marinho numa extensa região do Oceano Pacífico, tendo constatado que as concentrações de exSO_4^{2-} cresciam notoriamente desde mar aberto até à faixa litoral da Califórnia, uma região conhecida pelo seu intenso afloramento costeiro.

Em resumo, o mais provável é que todos os fenómenos que acabam de se descrever dêem o seu contributo para os níveis de exSO_4^{2-} detectados nas massas de ar marinho. Quanto à importância relativa de cada um trata-se de algo difícil de avaliar. No entanto, mais adiante neste estudo procurar-se-á diferenciar o contributo antropogénico do biogénico.

Tabela 2.9 Valores médios, ou intervalos de variação, de concentrações de exSO_4^{2-} observadas na atmosfera de regiões costeiras e oceânicas do globo.

Localização Geográfica	Período de amostragem	exSO_4^{2-} ($\mu\text{gS m}^{-3}$)	Comentários	Autor
Zonas costeiras e plataforma continental				
Ilha de Lewis, noroeste da Escócia	Janeiro 1989	0.6	Em massas de ar marinho	Davison e Hewitt (1992)
	Maio 1989	0.4	Em massas de ar marinho	
	Maio 1989	3.0	Em massas de ar continental	
Heimay, Islândia	Julho 1991 a Maio 1993	0.21		Prospero <i>et al.</i> (1995)
Zonas oceânicas				
Atlântico Norte, Açores, Ilha de Santa Maria	Junho 1992	0.13 ± 0.10	Em massas de ar marinho	Harrison <i>et al.</i> (1996)
		0.28 ± 0.35	Total das colheitas durante a campanha	
Atlântico Norte, Açores, Ilha de Santa Maria	Junho 1992	0.48 ± 0.03	Em massas de ar marinho	Huebert <i>et al.</i> (1996)
		2.36 ± 0.38	Em massas de ar continental	
Atlântico Norte; Bermudas	Fevereiro e Março 1985	1.32 ± 0.70	Em massas de ar continental	Hastie <i>et al.</i> (1988)
Atlântico Norte (25°N-65°N)	Julho a Setembro 1988	(<l.d.-6.58) (0.048-1.25)	Em massas de ar marinho Em massas de ar continental	Galloway <i>et al.</i> (1990)
Atlântico Nordeste (18°N-28°N)	Setembro e Outubro 1991	0.45		Putaud <i>et al.</i> (1993)
Atlântico Norte (5°N-65°N)	Julho a Setembro 1988	0.38 ± 0.36		Pszenny <i>et al.</i> (1990)
Atlântico Noroeste	Setembro 1985 a Setembro 1986	0.46 ± 0.44	Em massas de ar marinho	Berresheim <i>et al.</i> (1991)
		1.27 ± 0.60	Em massas de ar continental	
Atlântico (52°N-52°S)	Outubro 1992	0.37		Davison <i>et al.</i> (1996 b)
Pacífico Central (29°N-15°N) (14°N-11°S)	Abril e Maio 1988	0.58 ± 0.38	Possível contaminação por emissões vulcânicas	Quinn <i>et al.</i> (1990)
		0.13 ± 0.07	Em massas de ar marinho	
Pacífico Equatorial, Samoa N. Caledónia Norfolk	1983 a 1987	0.12		Savoie e Prospero (1989)
	1983 a 1985	0.14		
	1983 a 1987	0.08		
Estreito de Drake, Antártida	Março 1986	0.010 ± 0.007		Berresheim (1987)
Estreito de Gerlache, Antártida	Abril 1986	0.011 ± 0.006		

A segregação das amostras de aerossóis em dois tamanhos permitiu concluir que, em média, 62% da massa de exSO_4^{2-} se encontrava distribuída por partículas de diâmetro inferior a $0.95 \mu\text{m}$. Por outro lado, não se encontraram diferenças significativas entre os grupos de amostras colhidas sob a influência de ar continental e marinho: a massa média na fracção fina era, respectivamente, 60 e 62% do total.

A fim de se analisar mais detalhadamente a distribuição por tamanhos do exSO_4^{2-} , efectuaram-se quatro colheitas do aerossol marinho com um impactor em cascata equipado com cinco pratos, separando-se as partículas em seis fracções de diâmetro aerodinâmico equivalente ($d_p < 0.49$; $0.49-0.95$; $0.95-1.5$; $1.5-3.0$; $3.0-7.2$; $7.2-10.0 \mu\text{m}$). O procedimento de amostragem foi em tudo semelhante ao referido na secção 2.2.4. A principal diferença consistiu em associar ao amostrador um sistema de controlo permitindo que o mesmo fosse accionado somente quando o rumo do vento se situava no sector marinho (Pio e Viana, 1991). As distribuições obtidas foram muito semelhantes entre si e mostraram que a maior parte da massa de sulfato se concentrava em partículas com diâmetros compreendidos entre 0.49 e $1.5 \mu\text{m}$ (ver Figura 2.26).

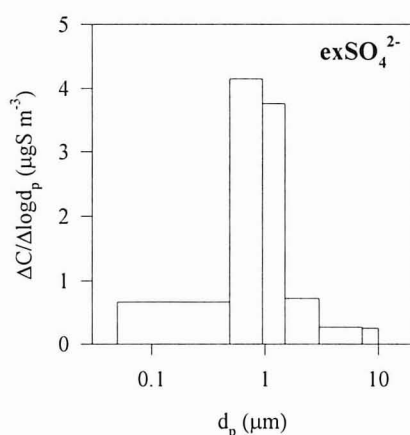


Figura 2.26 Distribuição por tamanhos da concentração mássica de exSO_4^{2-} numa amostra do aerossol marinho colhida no Areão entre 12 e 16 de Agosto de 1994.

Este tipo de distribuição em que a massa de sulfato ‘não marinho’ se encontra maioritariamente associada ao modo de acumulação é muito característico da atmosfera marinha e vem ao encontro do exposto na revisão inicial de conhecimentos acerca da génese do enxofre particulado. De facto, os principais processos de formação do sulfato, como a nucleação homogénea, seguida da condensação de gases e vapores, e a oxidação do SO_2 nas gotículas das nuvens, geram essencialmente partículas de diâmetros da ordem de $1 \mu\text{m}$. Dos diversos estudos sobre a distribuição por tamanhos do sulfato que foram publicados nos últimos anos apenas se justificará mencionar aqueles que decorreram a menor distância do Areão. É o caso da campanha de investigação conduzida por Mihalopoulos *et al.* (1992 a), na

Bretanha, durante a qual se observou que 72% da massa do sulfato ocorria em partículas de diâmetro inferior a 1.2 μm . Um resultado muito idêntico, com cerca de 70% da massa associada a partículas com diâmetro menor do que 1.2 μm , foi observado por Putaud *et al.* (1993), sobre águas próximas das Ilhas Canárias.

2.4.2.5 Metano sulfonato

A variação sazonal dos níveis de metano sulfonato mostra um decréscimo do Outono para o Inverno, época do ano em que se detectou o teor médio mais baixo, com $7.3 \pm 6.1 \text{ ngS m}^{-3}$, seguido de uma subida gradual durante a Primavera, a qual culmina no Verão com um teor médio de $32.9 \pm 16.6 \text{ ngS m}^{-3}$. Este tipo de perfil não difere substancialmente dos que têm sido obtidos noutros locais marinhos situados em latitudes médias e altas, conforme se deu a conhecer na revisão inicial de conhecimentos. Todavia, ao contrário do que seria de supor, face à evolução temporal dos níveis de DMS, os máximos de concentração de metano sulfonato não foram detectados no Outono. Este desfazamento na ocorrência dos máximos torna-se ainda mais flagrante procedendo-se ao cálculo da razão entre as concentrações médias de DMS e MSA^- para cada uma das campanhas de amostragem. É que no primeiro período de colheitas aquele quociente tomou o valor 49.4, enquanto nos três seguintes decresceu para 8.2, 13.6 e 5.9, respectivamente. Mas este comportamento é ainda mais estranho quando se tentam interpretar estes quocientes à luz do conhecimento actual sobre os mecanismos de oxidação do DMS. Na verdade, sendo o rendimento molecular em ácido metano sulfónico tão sensível à temperatura, seria de admitir que no Outono, época do ano em que se registou a temperatura média ambiente mais baixa, a razão entre os compostos apresentasse o seu valor mínimo. Como tal não aconteceu, é possível que a tendência observada seja essencialmente o reflexo de uma variação sazonal do teor atmosférico de algumas espécies oxidantes com uma participação activa na produção de MSA^- . Embora não se disponha de uma caracterização detalhada da atmosfera local em termos de oxidantes, existe pelo menos informação quanto à distribuição sazonal da concentração de ozono, composto que possui origem fotoquímica e, como se observou já na secção 1.3.3, tem a propriedade de condicionar o rendimento em MSA^- das reacções de oxidação do DMS. Curiosamente, para este composto, o teor médio mais baixo foi observado no Outono (19 ± 7 ppb), ou seja, coincidente com o máximo da razão DMS/ MSA^- . Nas restantes épocas do ano as concentrações médias foram mais elevadas, da ordem dos 30 ppb, tendo-se verificado que o máximo ocorria na Primavera, com um valor de 36 ± 7 ppb (Figura 2.27). Esta pequena diferença entre as concentrações médias detectadas nas três campanhas finais poderá então justificar a maior regularidade da razão DMS/ MSA^- nesses períodos do ano. Todavia, procurar aprofundar ainda mais esta discussão começa a tornar-se difícil, não só pela escassez de informação complementar, mas também porque os intervalos de colheita do DMS não

foram inteiramente coincidentes com os do MSA^- , o que afecta a interpretação das diferenças entre quocientes.

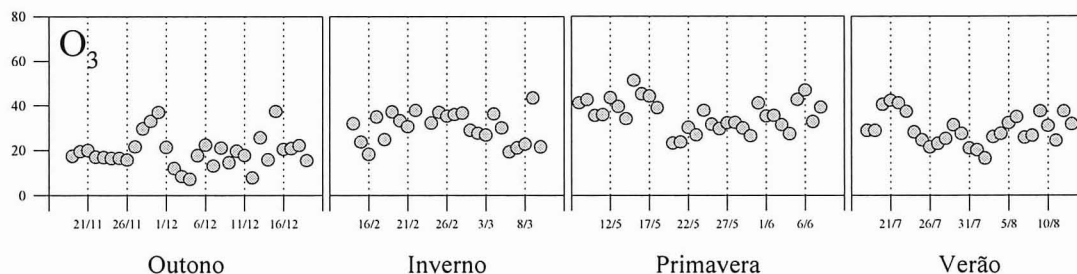


Figura 2.27 Variação sazonal das concentrações de ozono na atmosfera do Areão.

O teor de metano sulfonato nas duas principais classes de massas de ar não apresenta diferenças significativas sob o ponto de vista estatístico (teste t ; $P = 0.05$). Ainda assim, não deixa de ser curioso o facto das concentrações desta espécie apresentarem uma tendência crescente sempre que o transporte de ar se faz sobre regiões continentais ($C_{\text{mar}} = 15.1 \pm 10.4 \text{ ngS m}^{-3}$; $C_{\text{cont}} = 31.8 \pm 18.2 \text{ ngS m}^{-3}$; ver Figura 2.28). Este comportamento poderá parecer um tanto inesperado dado que não se conhecem fontes significativas de MSA^- , nem do seu principal precursor, o DMS, em regiões continentais. No entanto, estudos sobre a composição química da atmosfera em locais costeiros das Ilhas Britânicas demonstraram que os níveis mais elevados de MSA^- se encontravam igualmente associados a massas de ar moderadamente poluídas (Davison e Hewitt, 1992; Watts *et al.*, 1990). A justificação encontrada pelos autores apontava para uma maior concentração de oxidantes como o O_3 e o NO_x , dado o seu envolvimento activo nos mecanismos de oxidação do DMS. Na verdade, conforme se observou no capítulo inicial, quando em presença destes compostos os mecanismos de transformação do radical metano sulfonilo (CH_3SO_2) – intermediário importante no esquema reaccional do DMS – conduzem preferencialmente à oxidação a MSA , enquanto na ausência daquelas espécies é a síntese de SO_2 que fica favorecida.

Estudos recentes conduzidos nos mares dos Açores (Huebert *et al.*, 1996) e em regiões costeiras da China (Gao *et al.*, 1996), parecem confirmar a propensão do metano sulfonato para apresentar concentrações mais elevadas em ambientes marinhos poluídos. Contudo, falta ainda demonstrar em condições de campo o que se encontra provado laboratorialmente: a relação causa / efeito entre NO_x e MSA .

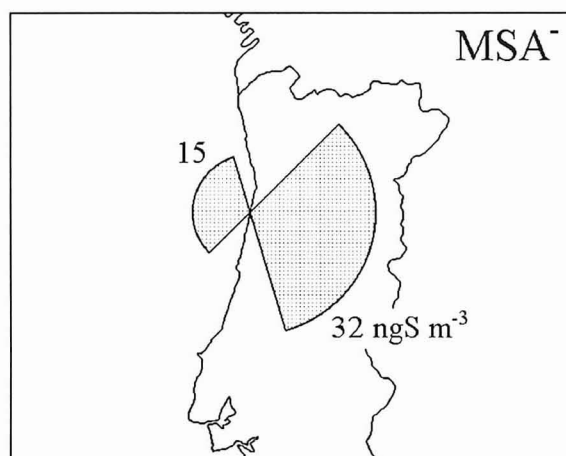


Figura 2.28 Concentrações médias de MSA^- em massas de ar marinho e continental.

Perante o cenário que acaba de se descrever, os resultados obtidos no presente estudo não são inteiramente surpreendentes. Conforme se discutiu anteriormente, os níveis de DMS no local não evidenciaram qualquer relação com a origem do ar amostrado, e mesmo em situações de transporte sobre terra os teores de DMS eram significativos. Por outro lado, as medições de NO_2 efectuadas no Areão (a examinar oportunamente) demonstraram que este composto ocorria maioritariamente associado a massas de ar com origem continental, o que poderia explicar o aumento da concentração de MSA^- através dos mecanismos de ataque ao radical metano sulfonilo. Contudo, não foi possível observar qualquer correlação entre as variáveis, o que parece mostrar que o NO_2 não desempenha uma função determinante na síntese do MSA , devendo ser apenas um dos vários factores que condicionam os seus níveis na atmosfera.

Em termos comparativos, os níveis de metano sulfonato detectados no Areão enquadram-se perfeitamente no conjunto de valores já assinalados noutras regiões marinhas do globo. Conforme sobressai da Tabela 2.10, nas zonas oceânicas parece haver uma certa regularidade na distribuição da espécie, dado que, geralmente, as concentrações médias se situam num intervalo compreendido entre 5 e 40 ngS m^{-3} . Por sua vez, em áreas costeiras a dispersão de resultados é uma característica dominante, o que, provavelmente, ficará a dever-se a dois factores: uma maior variabilidade nas fontes emissoras de DMS, resultante da diversidade de fenómenos que afectam a produtividade biológica nas margens continentais; e uma maior influência por massas de ar contendo poluentes de origem antropogénica, os quais, como se viu, tendem a incentivar a oxidação do DMS a MSA^- . Os níveis desta espécie iónica na atmosfera do Areão situam-se na metade inferior dos dados referentes a outros locais costeiros do norte da Europa, parecendo mostrar que, não obstante a importância da fonte emissora, a oxidação a MSA é menos expressiva do que a latitudes superiores, provavelmente devido a uma menor disponibilidade de oxidantes com origem antrópica. Em certa medida, as razões DMS/MSA^- extraídas de estudos realizados em locais costeiros do norte da Europa parecem

Tabela 2.10 Valores médios, ou intervalos de variação, de concentrações de MSA⁻ observadas na atmosfera de regiões costeiras e oceânicas do globo.

Localização Geográfica	Período de amostragem	MSA ⁻ (ngS m ⁻³)	Comentários	Autor
Zonas costeiras e plataforma continental				
Ilha de Lewis, noroeste da Escócia	Janeiro 1989	0.7	Em massas de ar marinho	Davison e Hewitt (1992)
	Maio 1989	6.3	Em massas de ar marinho	
	Maio 1989	33.6	Em massas de ar continental	
Plymouth, Inglaterra	Outubro 1985 a Julho 1987	(3.2-32.0)		Watts <i>et al.</i> (1990)
Canal da Mancha	Abril 1987	24.3 ± 1.8		Bürgermeister e Georgii (1991)
Mar do Norte	Maio 1988	30.9 ± 26.5		
Mar do Norte, Ilha de Sylt	Abril e Maio 1986	66.2 ± 23.3		
Bretanha, França	Junho 1989	176 ± 83.2	Medições nas proximidades de um campo de algas	Mihalopoulos <i>et al.</i> (1992 a)
Ilhas Oki, Japão	Dezembro 1983 a Dezembro 1992	(1.0-31.2)		Mukai <i>et al.</i> (1995)
Zonas oceânicas				
Atlântico Sul (34°S-0°)	Março e Abril 1987	3.9 ± 3.5		Bürgermeister e Georgii (1991)
Atlântico Norte (0°-49°N)	Abril 1987	8.2 ± 4.5		
Atlântico Norte, Açores, Ilha de Santa Maria	Junho 1992	35.4 ± 2.6	Em massas de ar marinho	Huebert <i>et al.</i> (1996)
		47.1 ± 7.8	Em massas de ar continental	
Atlântico Nordeste (18°N-28°N)	Setembro e Outubro 1991	9.6		Putaud <i>et al.</i> (1993)
Atlântico Norte (5°N-65°N)	Julho a Setembro 1988	5.4 ± 5.4		Pszenny <i>et al.</i> (1990)
Atlântico Noroeste	Setembro 1985 a Setembro 1986	10.8 ± 5.5	Em massas de ar marinho	Berresheim <i>et al.</i> (1991)
		11.5 ± 5.8	Em massas de ar continental	
Atlântico (52°N-52°S)	Outubro 1992	4.8		Davison <i>et al.</i> (1996 b)
Pacífico Central (29°N-15°N) (14°N-11°S)	Abril e Maio 1988	3.5 ± 2.3		Quinn <i>et al.</i> (1990)
		3.5 ± 1.6		
Pacífico Equatorial, Samoa N. Caledónia Norfolk Shemya	1983 a 1987	14.8		Savoie e Prospero (1989)
	1983 a 1985	7.1		
	1983 a 1987	8.4		
	1981 a 1982	32.7		
Estreito de Drake, Antártida	Março 1986	10.6 ± 7.4		Berresheim (1987)
Estreito de Gerlache, Antártida	Abril 1986	6.1 ± 3.2		

vir ao encontro desta ideia, dado que se situam no limite inferior do encontrado no Areão. Mihalopoulos *et al.* (1992 a) referem para a Bretanha valores da ordem de 3, enquanto Bürgermeister e Georgii (1991), no Canal da Mancha e Mar do Norte, encontraram valores compreendidos entre 4 e 8. Em todo o caso são necessários mais estudos que possam comprovar esta tendência.

A segregação das amostras por tamanhos permitiu concluir que, em média, 64% da massa de metano sulfonato se encontrava distribuída por partículas de diâmetro inferior a $0.95 \mu\text{m}$. Por outro lado, não se encontraram diferenças significativas entre os grupos de amostras colhidas sob a influência de ar marinho e continental: a massa média na fracção fina era, respectivamente, 57 e 60% do total. As colheitas do aerossol marinho com um impactor em cascata equipado com cinco pratos comprovam esta tendência e mostram ainda que a maior parte da massa do MSA^- tende a concentrar-se em partículas com diâmetros compreendidos entre 0.49 e $1.5 \mu\text{m}$ (ver Figura 2.29).

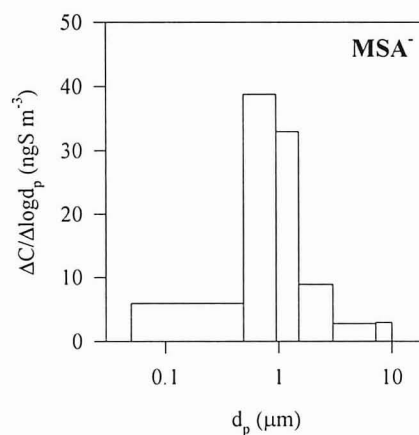


Figura 2.29 Distribuição por tamanhos da concentração mássica de MSA^- numa amostra do aerossol marinho colhida no Areão entre 12 e 16 de Agosto de 1994.

Estes resultados estão em perfeita sintonia com medições efectuadas em regiões costeiras de França e Ilhas Britânicas, indicando que 50 a 75% da massa de metano sulfonato presente na atmosfera se encontrava associada à fracção fina dos aerossóis (Watts *et al.*, 1990; Davison e Hewitt, 1992; Mihalopoulos *et al.*, 1992 a). Concentrações maioritárias na fracção submicrométrica do aerossol foram também observadas em amostras colhidas em zonas costeiras da Antártida (Pszenny *et al.* 1989), China (Gao *et al.*, 1996) e Nova Zelândia (Wylie e de Mora, 1996). As amostras da Antártida mostraram mesmo uma distribuição profundamente deslocada no sentido da fracção fina, dado que cerca de 95% da massa de MSA^- se encontrava em partículas de raio inferior a $1 \mu\text{m}$, e desta 75% ocorria ainda em partículas com raio menor do que $0.25 \mu\text{m}$.

Todavia, amostragens realizadas sobre mar aberto têm demonstrado que o metano sulfonato pode apresentar uma distribuição semelhante à do sal marinho, ou seja, com um máximo na fracção grosseira do aerossol. Os primeiros investigadores a observarem este padrão de distribuição foram Pszeny (1992) e Huebert *et al.* (1993), na sequência de campanhas de medição realizadas em águas do Pacífico Equatorial. Os autores propuseram então que os vapores de ácido metano sulfónico condensariam sobre as partículas do sal marinho de um modo proporcional à sua área de superfície. Esse comportamento assentaria no facto da pressão de vapor do MSA diminuir com o aumento da massa de água disponível para diluição, ou seja, na grande solubilidade em soluções diluídas. O elevado teor de água em aerossóis tão higroscópicos como os do sal marinho torná-los-ia então um meio privilegiado para a dissolução do ácido e daí o facto da sua distribuição acompanhar a do sal marinho. Contudo, os autores não conseguiram explicar de forma satisfatória o padrão de distribuição encontrado em regiões costeiras, especulando com uma eventual deslocação do conteúdo de água para as partículas mais pequenas, ou diferenças de pressão de vapor do MSA entre os aerossóis marinhos e os costeiros.

Mais consistentes foram as explicações avançadas por Kerminen *et al.* (1997) depois de encontrarem algumas evidências experimentais de que o modo de acumulação de aerossóis costeiros se encontrava saturado em MSA. O mecanismo proposto por estes investigadores baseia-se, fundamentalmente, no facto da solubilidade do MSA diminuir com o aumento da acidez de uma solução, o que se traduz numa rápida saturação do modo fino comparativamente às partículas grosseiras e alcalinas do sal marinho. A saturação do modo de acumulação implica a incapacidade de absorver mais MSA, o qual passa então a concentrar-se nas partículas grosseiras. Este fenómeno é mais relevante em ambientes marinhos, uma vez que a fracção fina dos aerossóis é maioritariamente composta por ácido sulfúrico, o qual dificilmente se encontra neutralizado, devido à escassez de compostos alcalinos com os quais possa interagir. Por outro lado, como a solubilidade do MSA diminui com o aumento da temperatura, é provável que a saturação da fracção fina se faça sentir prioritariamente em ambientes quentes, permitindo explicar o facto da acumulação preferencial sobre o modo grosseiro só se verificar em regiões marinhas equatoriais.

Os resultados obtidos no Areão não permitem confirmar a existência do mecanismo proposto por Kerminen e colaboradores, dado que não se verificaram diferenças significativas na distribuição por tamanhos entre as amostras colhidas em massas de ar marinho e continental. Isto não obstante a neutralização do aerossol – dada pela razão molar $\text{NH}_4^+/\text{exSO}_4^{2-}$ e a discutir mais adiante neste capítulo – ser consideravelmente inferior para o primeiro grupo de amostras.

A razão $\text{MSA}^-/\text{exSO}_4^{2-}$

A razão molar entre o MSA^- e o exSO_4^{2-} (doravante também designada por R), tem sido vulgarmente utilizada com o propósito de ajudar a clarificar os mecanismos que controlam as concentrações de ambas as espécies na atmosfera. As primeiras estimativas de R encontradas

na literatura referem-se a locais remotos do Pacífico Equatorial, onde foram observados valores médios de 0.065 (Saltzman *et al.*, 1983). Um valor idêntico viria a ser detectado mais tarde, através de medições conduzidas na mesma região (Saltzman *et al.*, 1986; Savoie e Prospero, 1989). A uniformidade que caracterizava as razões molares encontradas até então levou estes autores a sugerirem a sua utilização na estimativa do contributo das fontes biogénicas para o enxofre total em diferentes áreas geográficas.

Contudo, estudos posteriores colocaram em causa a adequabilidade da razão molar como traçadora do sulfato biogénico. Efectivamente, à medida que as colheitas de metano sulfonato e sulfato se estendiam a outros locais impolutos do globo demonstrou-se que a razão podia tomar valores consideravelmente superiores aos detectados no Pacífico. Essas medições mostraram ainda que R apresentava uma tendência crescente desde as latitudes mais baixas, com valores inferiores a 0.1, até às mais altas, onde podia assumir valores superiores à unidade. A Figura 2.30 pretende ilustrar esse comportamento através da representação gráfica de valores médios de R em função da latitude.

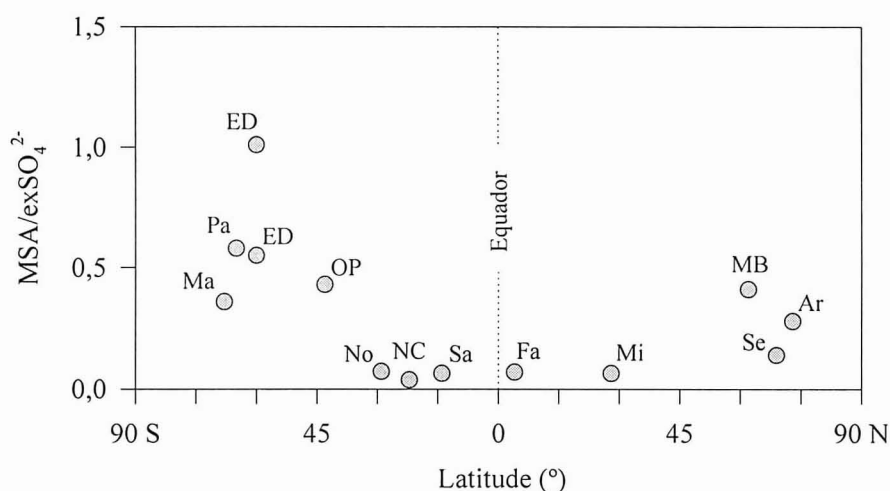


Figura 2.30 Valores médios da razão molar $MSA/exSO_4^{2-}$ em aerossóis marinhos colhidos em diversas regiões remotas do globo. Os locais de amostragem são: Ar-Ártico (Li *et al.*, 1993); ED-Estreito de Drake, Antártida (Berresheim, 1987; Pzenny *et al.*, 1989); Fa-Fanning (Savoie e Prospero, 1989); Ma-Mawson, Antártida (Savoie *et al.*, 1993); MB-Mar de Bering (Li *et al.*, 1993); Mi-Midway (Saltzman *et al.*, 1983); NC-Nova Caledónia (Saltzman *et al.*, 1986); No-Norfolk (Saltzman *et al.*, 1986); OP-Oceano Pacífico, a oeste da Tasmânia (Berresheim *et al.*, 1990); Pa-Palmer, Antártida (Savoie *et al.*, 1993); Sa-Samoa (Savoie e Prospero, 1989); Se-Sevettijärvi, Ártico (Kerminen *et al.*, 1997).

São três as razões mais frequentemente invocadas para justificar esta tendência crescente de R em direcção aos pólos, não existindo ainda informação suficiente para esclarecer qual, ou quais, das hipóteses a seguir descritas poderão ter maior expressão:

- Conforme o descrito no capítulo 1, diversos estudos laboratoriais têm demonstrado que a reacção de oxidação do DMS pelo radical OH tanto pode prosseguir por um mecanismo de adição como de subtracção, produzindo-se em ambos os casos MSA e SO₂. O mecanismo de

subtracção é sensível à temperatura, tendo-se verificado um aumento da síntese de MSA^- com o decréscimo daquela variável. Se estes processos também ocorrerem na atmosfera marinha, será de esperar um acréscimo de R em direcção às regiões polares (Bates *et al.*, 1992 a; Kerminen *et al.*, 1998).

- As velocidades de deposição húmida para o MSA^- e o exSO_4^{2-} podem não ser iguais. Conforme o anteriormente exposto, tem-se verificado que na atmosfera marinha o MSA^- surge frequentemente associado a partículas de dimensões superiores àquelas em que ocorre o exSO_4^{2-} . A manter-se esta tendência sobre os oceanos, a remoção por via húmida será mais eficiente para o MSA^- , implicando que, nas latitudes médias, onde a precipitação é mais intensa, os valores de R sejam menores (Li *et al.*, 1993).

- Todas as determinações de R podem reflectir alguma influência antropogénica, mesmo as efectuadas em locais marinhos tidos como remotos. Nas latitudes médias a influência do sulfato com origem antropogénica é mais significativa do que nos pólos (excepto durante o Inverno no Ártico onde se faz sentir o transporte a longas distâncias de poluentes antropogénicos), pelo que se esperam encontrar nesta regiões os valores mais elevados de R (Li *et al.*, 1993).

Mas, o quociente entre as concentrações atmosféricas de MSA^- e exSO_4^{2-} apresenta ainda uma característica curiosa. As medições de longo prazo conduzidas em latitudes médias e superiores, revelam, invariavelmente, um perfil de variação sazonal bem marcado, com um máximo de R no Verão e um mínimo no Inverno (Ayers *et al.*, 1991; Gillet *et al.*, 1993). Este comportamento surge em perfeita contradição com o conhecimento que hoje se possui sobre a sensibilidade do mecanismo de oxidação do DMS à temperatura e, claro está, com a explicação mais vulgarmente encontrada para justificar a distribuição espacial da razão $\text{MSA}^-/\text{exSO}_4^{2-}$. No presente não existem ainda explicações consistentes para este comportamento, especulando-se com possíveis variações sazonais nos teores de oxidantes e intrusões do SO_2 presente na troposfera livre (Ayers *et al.*, 1997; Kerminen *et al.*, 1998).

No Areão, os valores médios encontrados para R foram 0.037 ± 0.020 em massas de ar marinho, e 0.011 ± 0.005 em massas de ar continental, não se tendo observado diferenças significativas entre as fracções fina e grosseira dos aerossóis, em concordância com uma distribuição por tamanhos semelhante para as duas espécies de enxofre.

Os valores obtidos na costa ocidental portuguesa surgem na mesma linha de outros registos sobre o enxofre na troposfera do Atlântico Norte. Numa sequência de experiências realizadas a leste dos EUA Berresheim *et al.* (1991) encontraram para R um valor médio de 0.033 em massas de ar marinho e 0.010 em massas de ar com influência continental. Muito semelhantes foram os resultados obtidos por Huebert *et al.* (1996) no arquipélago dos Açores, tendo-se registado, para massas de ar com a mesma classificação, médias de 0.065 e 0.029. As colheitas efectuadas por Davison e Hewitt (1992) no noroeste da Escócia mostraram que, globalmente, R tomava um valor médio de 0.012. Contudo, sob a influência de ventos

marinhos, os quocientes entre MSA^- e $exSO_4^{2-}$ eram cerca de 5 vezes superiores aos encontrados sob ventos provenientes de regiões continentais.

Este conjunto de medições, onde se incluem também os resultados do Areão, mostra claramente que as massas de ar com origem nos territórios costeiros envolventes do Atlântico Norte se encontram mais contaminadas por sulfato antropogénico do que as massas de ar com um longo tempo de residência sobre o oceano. Ainda assim, importa realçar que as massas de ar marinho apresentam valores de R muito inferiores ao vulgarmente observados em locais remotos do Hemisfério Sul com latitudes equivalentes. Tendo em linha de conta os factores que se julga exercerem um maior controlo sobre a distribuição espacial desta razão de concentrações, o mais provável é que esta diferença se fique a dever a uma contaminação do ar marinho, a ponto de mascarar qualquer tendência natural que seja função da latitude, o que parece vir ao encontro da ideia, já anteriormente expressa, que a atmosfera do Atlântico Norte se caracteriza pela presença de um nível de fundo de poluentes antropogénicos.

Mas, vale ainda a pena atentar na variação temporal da razão $MSA^-/exSO_4^{2-}$ que se encontra ilustrada na Figura 2.31. Da análise dos gráficos parece evidente uma tendência sazonal, com os valores mais baixos a ocorrerem no Outono (média: 0.018 ± 0.014) e Inverno (0.013 ± 0.008), e os mais elevados na Primavera (0.038 ± 0.027) e Verão (0.026 ± 0.015).

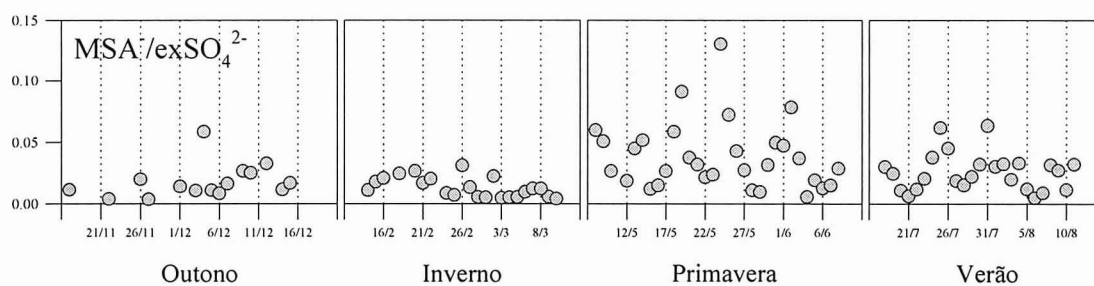


Figura 2.31 Evolução temporal da razão molar $MSA^-/exSO_4^{2-}$ no aerossol total amostrado no Areão.

Como é evidente, não é fácil afirmar se este perfil reflecte maioritariamente o que se passa na atmosfera natural, pois só muito limitadamente se conhece o grau de contaminação antropogénica do conjunto de amostras colhidas no Areão. Em todo o caso, não deixa de ser curioso observar-se que os valores assumidos por R apresentam uma nítida tendência crescente no sentido dos períodos mais quentes, característica que se encontra em sintonia com os perfis de variação detectados nas regiões mais remotas do Hemisfério Sul (Ayers *et al.*, 1991; Gillet *et al.*, 1993). Também neste caso, e em face da informação disponível, é difícil dizer-se qual, ou quais os factores que poderão justificar o perfil de variação observado. Ainda assim, e na linha da discussão anterior, acerca do comportamento sazonal da razão DMS/MSA^- , é provável que também neste caso a tendência observada seja o reflexo da

sensibilidade do mecanismo de oxidação do DMS à presença de oxidantes, dos quais, pelo menos o ozono apresenta uma evolução temporal que se pode considerar em fase com a da razão $\text{MSA}^-/\text{exSO}_4^{2-}$.

Por fim, resta ainda referir que se investigou a razão $\text{MSA}^-/\text{exSO}_4^{2-}$ nas quatro amostras de aerossol em que se procedeu a uma separação por seis classes de tamanhos. Todavia, não foi possível detectar uma tendência reprodutível entre as amostras, havendo apenas a assinalar que os valores obtidos foram da mesma ordem dos encontrados durante as campanhas sazonais.

2.4.3 Compostos de azoto na atmosfera: interações com o ciclo do enxofre

A Figura 2.32 ilustra a variação sazonal das concentrações de compostos de azoto medidas durante as campanhas intensivas de amostragem realizadas no Areão. Os mesmos teores atmosféricos, resumidos sob a forma de valores médios por campanha, são apresentados nas Tabelas 2.11 e 2.12.

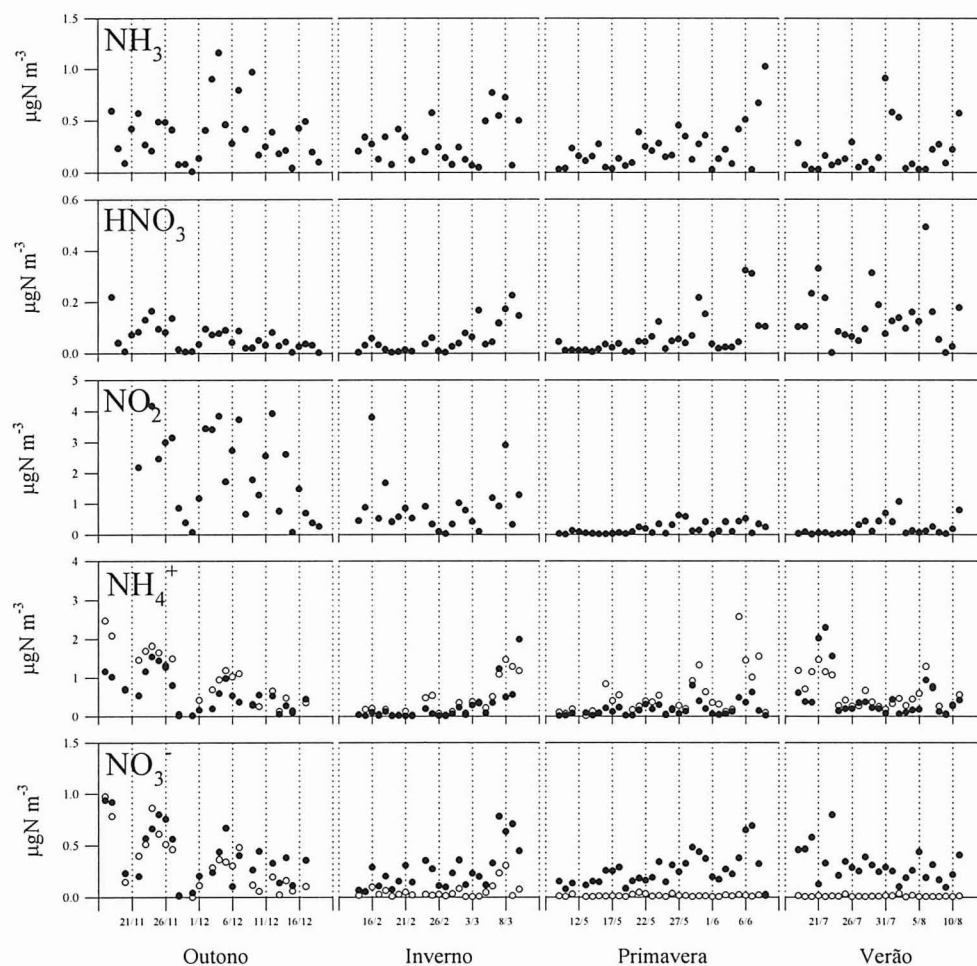


Figura 2.32 Evolução temporal das concentrações de compostos de azoto na atmosfera do Areão. Para as espécies aniónicas os símbolos brancos indicam concentrações na fracção fina enquanto os símbolos pretos indicam concentrações na fracção grosseira.

Tabela 2.11 Concentrações médias e desvios-padrão (25 °C; 1 atm) para as medições de azoto gasoso efectuadas no Areão. O número total de amostras é indicado entre parênteses.

	NH ₃ (µgN m ⁻³)	HNO ₃ (µgN m ⁻³)	NO ₂ (µgN m ⁻³)
Outono	0.37 ± 0.28 (32)	0.060 ± 0.050 (32)	1.9 ± 1.3 (27)
Inverno	0.29 ± 0.21 (24)	0.057 ± 0.061 (24)	0.88 ± 0.87 (23)
Primavera	0.23 ± 0.21 (32)	0.064 ± 0.080 (32)	0.18 ± 0.18 (32)
Verão	0.20 ± 0.22 (25)	0.14 ± 0.11 (25)	0.22 ± 0.27 (25)

Tabela 2.12 Concentrações médias e desvios-padrão (25 °C; 1 atm) para as medições de azoto particulado efectuadas no Areão. O número total de amostras é indicado entre parênteses.

	NH ₄ ⁺ (µgN m ⁻³)			NO ₃ ⁻ (ngN m ⁻³)		
	fina	grosseira	total	fina	grosseira	total
Outono	0.93±0.68 (24)	0.61±0.45 (24)	1.55±1.09 (24)	0.33±0.27 (24)	0.41±0.27 (24)	0.74±0.52 (24)
Inverno	0.37±0.43 (24)	0.26±0.45 (24)	0.63±0.82 (24)	0.055±0.072 (24)	0.26±0.20 (24)	0.32±0.25 (24)
Primavera	0.50±0.56 (31)	0.18±0.18 (31)	0.68±0.70 (31)	0.013±0.010 (31)	0.26±0.15 (31)	0.27±0.15 (31)
Verão	0.59±0.40 (25)	0.50±0.59 (25)	1.09±0.93 (25)	0.0085±0.0074 (25)	0.31±0.15 (25)	0.31±0.15 (25)

Na atmosfera do Areão os níveis de compostos de azoto reduzido (NH₃ e NH₄⁺) não revelam uma tendência sazonal clara, flutuando de forma errática com o decorrer das quatro campanhas de amostragem. À partida, se a fonte marinha fosse o principal factor a determinar a distribuição atmosférica destes compostos seria de esperar um perfil de variação que acompanhasse os ritmos biológicos anuais. Na realidade, não obstante a escassez de conhecimentos acerca da circulação do azoto na atmosfera marinha natural, existem alguns dados que apontam para a existência de um ciclo anual. Primeiro, é um dado adquirido que no meio líquido o NH₃ existe em equilíbrio com o NH₄⁺ e que a distribuição desta espécie se relaciona directamente com os principais ciclos biológicos marinhos. Segundo, os oceanos podem actuar como uma fonte importante de NH₃ para a atmosfera marinha, conforme ficou demonstrado através dos estudos realizados por Quinn *et al.* (1988, 1990). Dos escritos acerca da composição química dos aerossóis marinhos só se conhecem medições de NH₄⁺ a longo prazo na atmosfera da Antárctida e da Islândia, parecendo confirmar-se uma variação sazonal com origem biológica e, curiosamente, semelhante à tendência seguida pelos produtos de

oxidação do DMS (Savoie *et al.*, 1993; Prospero *et al.*, 1995). A propósito, em discussão sobre a distribuição do NH_3 na atmosfera marinha global, Dentener e Crutzen (1994) sugeriram que este composto deveria seguir uma tendência espacial muito idêntica à do DMS, dado que ambos possuíam uma origem essencialmente biológica e era semelhante a grandeza das emissões para a atmosfera.

Voltando aos gráficos que ilustram as medições sazonais no Areão, e não obstante a ausência de um perfil de variação nítido, é possível notar que o NH_3 e o NH_4^+ exibem as concentrações mais altas durante a primeira campanha, enquanto alguns dos níveis mais baixos podem ser detectados na primeira metade da terceira campanha. Ora, do que se expôs anteriormente acerca das condições meteorológicas prevalentes durante os períodos intensivos de colheita, este comportamento sugere uma forte dependência das concentrações com a origem das massas de ar. Efectivamente, analisando os teores médios correspondentes às duas classes de massas de ar consideradas neste estudo, verifica-se que estes são significativamente mais elevados quando o transporte de ar se faz sobre terra. A transição de ventos marinhos para continentais implica um aumento médio de cerca de 3 vezes das concentrações de NH_3 ($C_{\text{mar}} = 0.12 \pm 0.09 \mu\text{gN m}^{-3}$; $C_{\text{cont}} = 0.35 \pm 0.24 \mu\text{gN m}^{-3}$), e de cerca de 10 vezes das concentrações de NH_4^+ ($C_{\text{mar}} = 0.21 \pm 0.19 \mu\text{gN m}^{-3}$; $C_{\text{cont}} = 2.2 \pm 0.9 \mu\text{gN m}^{-3}$), o que está em total sintonia com o maior relevo das fontes terrestres de amónia. De acordo com as estimativas de Dentener e Crutzen (1994), cerca de 85% da massa de amónia lançada na atmosfera global possui origem continental, sendo a maior parte (75%) devida a práticas agropecuárias.

Pesem embora as diferenças entre as duas classes, os níveis em massas de ar marinho são ainda muito superiores aos encontrados em regiões marinhas remotas. Quinn *et al.* (1988, 1990) referem para o Pacífico concentrações de fundo de NH_3 compreendidas entre 0.005 e $0.02 \mu\text{gN m}^{-3}$, e de NH_4^+ da ordem de $0.08 \mu\text{gN m}^{-3}$. No Atlântico, as únicas medições de NH_3 de que há registo foram realizadas por Harrison *et al.* (1996) e Huebert *et al.* (1996), em estações fixas instaladas no arquipélago dos Açores, tendo-se observado concentrações muito superiores às disponíveis para o Pacífico, o que os autores atribuíram a contaminações provocadas pela intensa actividade pecuária da região. Em relação ao NH_4^+ há a assinalar as medições efectuadas por Church *et al.* (1991) entre Dakar (Senegal) e Woods Hole (costa leste dos EUA). Globalmente, os autores observaram um teor atmosférico médio de $0.25 \mu\text{gN m}^{-3}$, que decrescia para $0.08 \mu\text{gN m}^{-3}$ em massas de ar com um longo tempo de residência sobre o oceano.

Tendo em conta a informação disponível, não é possível fazerem-se afirmações seguras acerca dos motivos que justificam a discrepância dos teores de azoto reduzido entre as massas de ar marinho que atravessam a costa ocidental portuguesa e as que atingem os locais mais remotos do globo. Em todo o caso, podem-se sempre apresentar algumas sugestões minimamente fundadas e passíveis de investigação mais aturada no futuro. Atendendo a que a amónia no meio marinho possui características biogénicas, é provável que em zonas de maior produtividade, como as regiões costeiras, as emissões sejam mais importantes do que em mar

aberto, justificando, pelo menos em parte, as diferenças de concentração entre as atmosferas. Para a amónia também é possível que as amostras possam reflectir alguma contaminação por emissões do solo compreendido entre a linha de costa e o posto de amostragem. Ainda assim, pensa-se que a localização da tomada de ar a 10 metros acima da superfície tenha contribuído para minimizar este efeito. Por fim, não é de excluir, também neste caso, alguma contaminação de origem antropogénica, devido a circulações atmosféricas locais ou mesmo em consequência do critério usado para seleccionar as amostras.

Os níveis de NO_2 observados no Areão revelam um comportamento sazonal muito semelhante ao descrito para os compostos de azoto na forma reduzida, nomeadamente no que se refere às tendências observadas durante a primeira e a terceira campanhas. De facto, também para esta espécie as concentrações locais foram maioritariamente ditadas pela origem das massas de ar: sob a influência de ventos terrestres o teor médio foi 6 vezes superior ao observado em presença de ventos marinhos ($C_{\text{mar}} = 0.20 \pm 0.26 \mu\text{gN m}^{-3}$; $C_{\text{cont}} = 1.2 \pm 1.4 \mu\text{gN m}^{-3}$). Em certa medida este comportamento já era previsível pois a maior parte das emissões globais de NO_2 resulta de processos de combustão, enquanto a fonte oceânica é, geralmente, considerada negligenciável.

As referências a medições de NO_2 no meio marinho são ainda escassas. Hastie *et al.* (1990) realizaram um importante conjunto de medições sobre águas do Atlântico Norte, tendo verificado que as massas de ar marinho apresentavam uma concentração média de $0.25 \mu\text{gN m}^{-3}$. Segundo os autores, este teor era cerca de uma ordem de grandeza superior ao detectado nas regiões mais remotas do Pacífico, pelo que deveria ser atribuído à presença de um nível de fundo de poluentes antropogénicos com origem nas regiões envolventes do Atlântico Norte. Mais tarde, Rohrer e Brüning (1992) efectuaram medições de NO_2 ao longo de um meridiano atlântico, entre as latitudes 30°N e 30°S , tendo confirmado que a atmosfera se encontrava mais contaminada a norte do equador. No entanto, os níveis médios encontrados foram muito inferiores aos anteriormente observados na mesma área: $0.02 \mu\text{gN m}^{-3}$. As observações realizadas no Areão revelaram, para massas de ar marinho, teores da ordem de $0.2 \mu\text{gN m}^{-3}$, pelo que será de admitir uma contaminação de tipo antropogénico. Se essa contaminação é local ou resulta do transporte de poluentes a longas distâncias é algo que fica por esclarecer enquanto não se processarem mais medições que permitam conhecer com detalhe os níveis de fundo na atmosfera do Atlântico.

O ácido nítrico e o nitrato ocorrem na atmosfera essencialmente em resultado de processos secundários, com relevo para a conversão de óxidos de azoto (NO_x). Daí que não surpreenda que no Areão as massas de ar com origem continental possuam as concentrações médias mais elevadas. Para o ácido nítrico, a transição de ventos marinhos para ventos continentais provocava um aumento do seu teor atmosférico de aproximadamente 7 vezes ($C_{\text{mar}} = 0.024 \pm 0.037 \mu\text{gN m}^{-3}$; $C_{\text{cont}} = 0.17 \pm 0.12 \mu\text{gN m}^{-3}$). Os valores obtidos em massas de ar transportadas sobre o oceano enquadram-se perfeitamente no conjunto de resultados disponíveis para regiões marinhas. Durante a já citada campanha de investigação conduzida por Hastie *et al.* (1990) sobre águas atlânticas observou-se, em ar tipicamente marinho, um

teor médio de HNO_3 de $0.031 \mu\text{gN m}^{-3}$. Muito semelhante foi a concentração detectada por Harrison *et al.* (1996), alguns anos mais tarde, na sequência de observações realizadas no arquipélago dos Açores: $0.029 \mu\text{gN m}^{-3}$. Estes teores de fundo na atmosfera do Atlântico Norte não diferem substancialmente do encontrado em regiões marinhas remotas (Papenbrock *et al.*, 1992), o que parece justificar-se pela rápida remoção do ácido nítrico – tanto por deposição como por conversão a nitrato –, durante o transporte das massas de ar sobre a superfície oceânica (Hastie *et al.*, 1988).

No Areão, a concentração média de nitrato sob a influência de ventos de leste foi de $0.63 \pm 0.40 \mu\text{gN m}^{-3}$, decrescendo para $0.16 \pm 0.08 \mu\text{gN m}^{-3}$ quando os ventos possuíam uma orientação dominante de oeste. Este último valor é muito semelhante ao que é vulgar observar-se sobre o Atlântico em presença de ar tipicamente marinho. Por exemplo, Papenbrock *et al.* (1992) estudaram a distribuição meridional desta espécie, tendo constatado que, entre as latitudes 31 e 38°N , a concentração média associada a massas de ar limpo era de $0.11 \mu\text{gN m}^{-3}$. Não muito diferentes foram os teores médios registados, em condições idênticas, por Berresheim *et al.* (1991), a leste dos EUA, e por Huebert *et al.* (1996) no arquipélago dos Açores: 0.09 e $0.14 \mu\text{gN m}^{-3}$, respectivamente. Mas, em qualquer dos casos, as concentrações observadas eram 2 a 5 vezes superiores ao observado em locais remotos do Pacífico, denotando a presença de um teor de fundo de nitrato na atmosfera do Atlântico Norte.

A separação por tamanhos das partículas do aerossol mostra que a maior parte da massa de nitrato se concentra na fracção grosseira. Esta observação está em perfeita sintonia com os resultados de outras caracterizações químicas do aerossol marinho, evidenciando que o nitrato possui uma distribuição paralela à área superficial do ião sódio (Harrison e Pio, 1983 b; Parungo *et al.*, 1986; Wall *et al.*, 1988). Como o nitrato está praticamente ausente da água do mar, estes autores concluíram que a sua presença no aerossol marinho resultava de mecanismos de conversão gás-partícula, muito provavelmente por reacção do ácido nítrico ou de óxidos de azoto com o cloreto de sódio.

Pode ainda depreender-se destes resultados que o nitrato observado na atmosfera do Areão possui uma génese essencialmente local, dado ser improvável o transporte a longas distâncias das partículas grosseiras do aerossol. O facto de os níveis observados sob o efeito de ventos de oeste se apresentarem mais elevados do que os detectados em regiões remotas poderá resultar da contaminação do ar marinho por circulações atmosféricas regionais que promovam a mistura e interacção de espécies gasosas de azoto de origem continental com as partículas do sal marinho. Outra explicação poderá residir na eventual oxidação à superfície das partículas salinas de compostos de azoto emitidos pelas águas costeiras. Uma explicação semelhante foi encontrada por Parungo *et al.* (1986) para justificar níveis anormalmente elevados sobre regiões de afloramento costeiro do Pacífico.

Outro aspecto interessante das medições de nitrato efectuadas no Areão consiste no decréscimo acentuado da concentração na fracção fina, da primeira até à última campanha. De estudos anteriores acerca da composição química dos aerossóis sabe-se que o nitrato presente

nas partículas submicrométricas se encontra maioritariamente associado ao amoníaco (*e.g.* Wall *et al.*, 1988). Ora o nitrato de amónio é altamente volátil e os seus precursores gasosos podem ser regenerados por alteração das condições que controlam o seu equilíbrio termodinâmico, como a temperatura e a humidade (Stelson e Seinfeld, 1982). Assim sendo, é perfeitamente aceitável que durante os meses mais quentes se observe um decréscimo dos níveis de NO_3^- em consequência do aumento da volatilização do nitrato de amónio presente no aerossol secundário. Um processo semelhante não ocorre na fracção grosseira porque o nitrato se encontra essencialmente associado ao sódio, formando um sal de características mais estáveis.

Com o propósito de se investigar se as concentrações de NH_3 e HNO_3 se encontravam em equilíbrio químico com o NH_4NO_3 , compararam-se produtos de concentração das espécies gasosas com as constantes de equilíbrio. Na Figura 2.33 representam-se, em escala logarítmica, os valores dos produtos de concentração em função do recíproco das temperaturas absolutas. Cada produto foi identificado de acordo com a origem dominante das massas de ar e do valor médio da humidade relativa durante a amostragem. As linhas indicam as constantes de dissociação para o NH_4NO_3 nas formas líquida e sólida, conforme o descrito por Stelson e Seinfeld (1982).

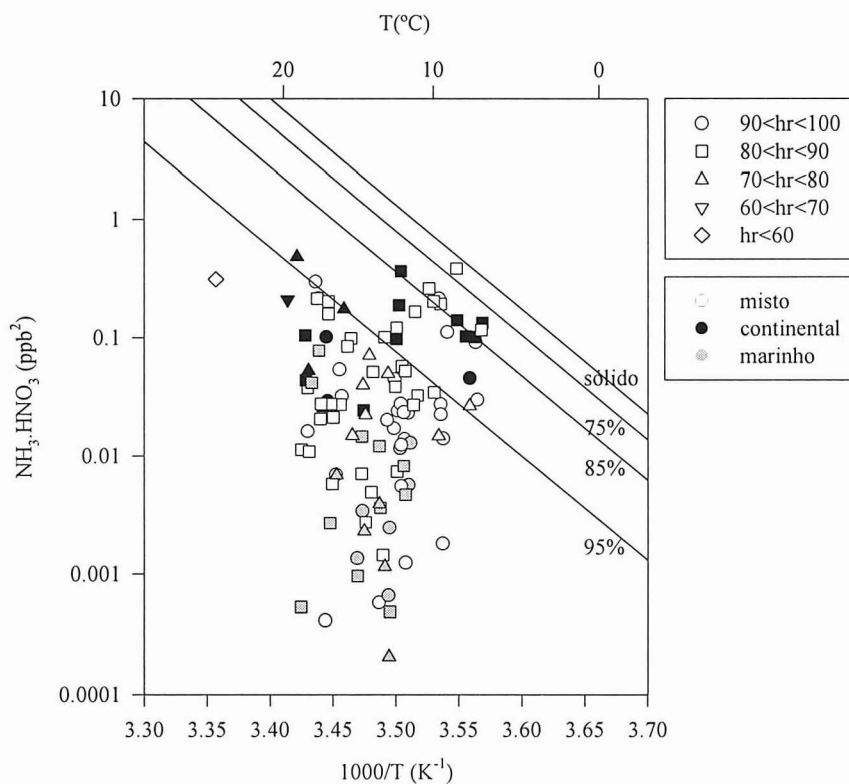


Figura 2.33 Produtos de concentração de NH_3 e HNO_3 e curvas de equilíbrio químico em função da temperatura e humidade relativa.

Da análise da figura verifica-se que os produtos experimentais referentes a massas de ar marinho se situam apreciavelmente abaixo das linhas de equilíbrio, em nítido contraste com os pontos correspondentes a colheitas sob a influência de ventos continentais. Esta tendência sugere que na atmosfera marinha a concentração de gases precursores não é suficiente para sustentar a existência de aerossóis de nitrato de amónio, uma conclusão que surge em sintonia com os baixos teores de nitrato na fracção fina do aerossol marinho (ver Tabela 2.12).

Em estudos de caracterização química do aerossol marinho é frequente estimar-se a razão entre as concentrações molares de amónio e sulfato 'não-marinho', por permitir avaliar o grau de neutralização do ácido sulfúrico. Na verdade, tanto quanto se sabe, a amónia é a principal espécie alcalina presente na atmosfera marinha, contribuindo para uma significativa neutralização das partículas do aerossol (Quinn *et al.*, 1988, 1990; Harrison *et al.*, 1996; Leck e Person, 1996). Por outro lado, a associação entre a amónia e o ácido sulfúrico parece ser a reacção ácido-base dominante neste ambiente, não só porque as concentrações de H_2SO_4 superam largamente as dos restantes ácidos, mas também porque os resultados de alguns estudos laboratoriais parecem apontar nesse sentido. Por exemplo, de acordo com Seinfeld e Pandis (1998), a reacção entre a amónia e o ácido nítrico só se inicia depois da neutralização do ácido sulfúrico. A discussão anterior acerca da presença de nitrato de amónio em massas de ar marinho vem precisamente ao encontro desta ideia na medida em que se mostrou ser improvável a formação deste composto na atmosfera marinha.

No Areão verifica-se que as massas de ar oriundas do oceano apresentam uma razão molar entre as concentrações totais de NH_4^+ e exSO_4^{2-} de 1.1 ± 0.59 , mostrando que a amónia não é suficiente para neutralizar todo o ácido sulfúrico presente nas partículas do aerossol marinho. Analisando a mesma razão nas duas fracções do aerossol, verifica-se que é ligeiramente superior na fracção fina (1.3 ± 0.97 contra 0.91 ± 0.61) parecendo indiciar uma tendência da amónia para condensar em partículas do modo de acumulação.

Em massas de ar transportadas sobre regiões continentais a razão molar entre concentrações totais foi de 1.8 ± 0.61 , não se observando diferenças importantes quando se procedeu à análise por tamanhos das partículas do aerossol: 1.9 ± 0.69 e 1.8 ± 1.1 , para as fracções fina e grosseira, respectivamente. Esta tendência indicia um contributo superior da amónia para a neutralização do ácido sulfúrico, devido a uma maior disponibilidade da espécie alcalina em regiões terrestres.

A interacção entre a amónia e o ácido sulfúrico é também notória através das representações gráficas seguintes, em que se analisa a dependência entre a fracção de azoto reduzido na forma gasosa e o teor de sulfato 'não marinho'. É que em ambas as classes de massas de ar o aumento das concentrações de sulfato tende a diminuir a fracção de azoto reduzido presente na fase de vapor.

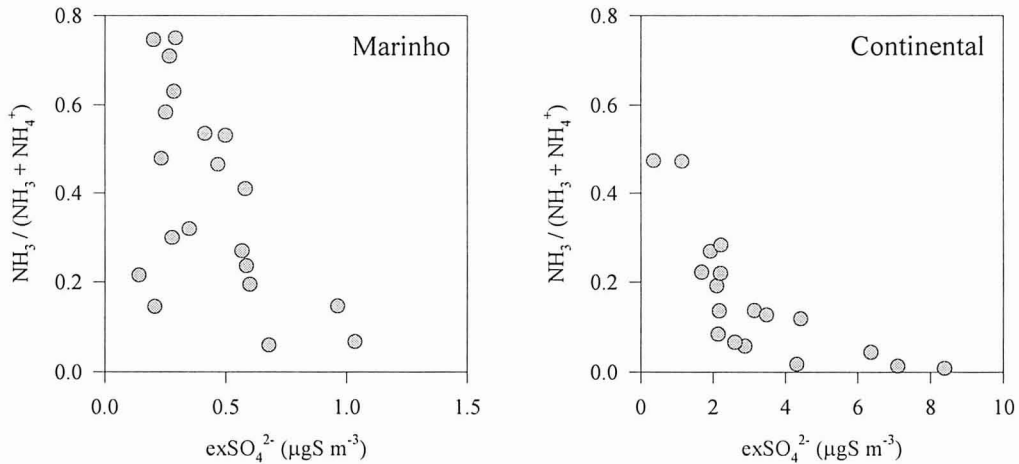


Figura 2.34 Fração mássica de azoto reduzido na forma de vapor em função do teor atmosférico de exSO_4^{2-} , para massas de ar marinho e continental.

Mas, esta figura revela ainda um dado algo surpreendente: a baixa neutralização do NH_3 em massas de ar transportadas sobre o oceano. Sabendo-se que em amostras do aerossol marinho, tanto colhidas no Areão como noutros locais do globo, a razão molar entre o NH_4^+ e o exSO_4^{2-} é próxima da unidade (Quinn *et al.*, 1988, 1990, Harrison *et al.*, 1996; Huebert *et al.*, 1996), seria de esperar que a amónia constituísse uma porção diminuta do azoto total na forma reduzida. Ora, tendo em linha de conta que o tempo de residência atmosférico do NH_3 é da ordem de 4 horas (Quinn *et al.*, 1988), o que inviabiliza o seu transporte a longas distâncias, é provável que se esteja perante uma contaminação de âmbito regional ou local. Uma perturbação de tipo antropogénico não deverá possuir grande significado pois, se assim fosse, dever-se-ia igualmente reflectir na grandeza da razão molar $\text{NH}_4^+/\text{exSO}_4^{2-}$. No entanto, se as massas de ar incorporaram o NH_3 emitido na região costeira, onde, previsivelmente, as taxas de emissão eram mais elevadas do que em mar aberto, é possível que à sua passagem pelo Areão ainda não tivesse decorrido o tempo necessário a uma completa neutralização pelo ácido sulfúrico.

2.4.4 Contributo das emissões biogénicas do Atlântico Norte para o balanço atmosférico do enxofre em Portugal Continental

Um dos objectivos do presente trabalho consistia em estimar a massa de enxofre natural que anualmente é transportada para o território continental português pelos ventos dominantes de oeste. A fim de cumprir tal propósito empregou-se uma metodologia que não difere substancialmente da usada na década passada em estudos sobre o transporte de enxofre originário da América do Norte para a atmosfera do Atlântico, e que assentava no cálculo do conteúdo de poluentes associado ao volume de ar que se deslocava através de uma região fronteira, num determinado intervalo de tempo. As primeiras estimativas do transporte de enxofre em direcção ao Atlântico recorriam apenas a dados de superfície sobre a climatologia e a composição química da atmosfera (Galloway e Whelpdale, 1980), mas foram sucessivamente refinadas nos anos seguintes, ao passarem a incluir informação sobre a distribuição em altitude dos parâmetros atmosféricos (Galloway *et al.*, 1984; Galloway e Whelpdale, 1988). Na costa ocidental europeia os estudos sobre o transporte do enxofre são manifestamente mais escassos e a informação que hoje se possui decorre essencialmente da aplicação de modelos matemáticos de dispersão de poluentes (Whelpdale *et al.*, 1988; Tarrasón e Iversen, 1992; Tarrasón *et al.*, 1995). Tanto quanto se sabe, somente Davison e Hewitt (1992) referem estimativas de fluxos de enxofre natural para a atmosfera do Reino Unido com base em determinações experimentais de superfície.

No corrente estudo, o cálculo do transporte de enxofre biogénico para a atmosfera de Portugal Continental recorre apenas a dados de superfície, considerando, por conseguinte, que essa informação é aplicável à restante camada limite atmosférica. Como é evidente seria desejável dispor de dados em altitude a fim de garantir uma maior aproximação à realidade. Todavia, na ausência desses elementos – os quais, assinala-se, também não são fáceis de obter –, pode-se considerar a presente aproximação como perfeitamente aceitável.

Para se estimar o transporte de enxofre biogénico era necessário realizar três tarefas distintas. Em primeiro lugar, a análise da composição média em enxofre nas massas de ar marinho que atingem a margem costeira ocidental portuguesa. Seguidamente impunha-se distinguir nessas massas de ar o enxofre biogénico do resultante de contaminações antropogénicas. Por fim, interessava calcular o fluxo anual de ar marinho através da linha de costa e cruzar essa informação com a composição química das massas de ar.

Da primeira tarefa já se deu conhecimento detalhado ao longo deste capítulo. Daí que neste ponto se faça apenas um resumo das concentrações médias encontradas nas massas de ar marinho que atravessaram o Areão. Pretendendo-se obter também alguma informação sobre o contributo sazonal do enxofre biogénico, o conjunto de amostras ‘marinhas’ foi dividido em dois períodos: Outono / Inverno e Primavera / Verão. Uma maior discretização temporal mostrou-se inviável, não só porque o número de amostras reunido era insuficiente, mas também porque a informação climatológica a utilizar não possuía melhor resolução. Na

Tabela 2.13 resumem-se as concentrações médias dos compostos de enxofre referentes a cada um dos períodos considerados. Para o DMS, a média de Outono / Inverno não inclui os dados da primeira campanha, por se considerarem pouco representativos desta época do ano.

Tabela 2.13 Concentrações médias de compostos de enxofre nas massas de ar marinho que atravessaram a faixa costeira ocidental durante as campanhas intensivas. O número de amostras utilizado na caracterização das massas de ar encontra-se indicado entre parênteses.

Composto	Unidade	Época	
		Outono / Inverno	Primavera / Verão
DMS	ngS m ⁻³	70 ± 29 (11)	204 ± 215 (29)
MSA ⁻	ngS m ⁻³	4 ± 2 (6)	20 ± 9 (14)
exSO ₄ ²⁻	ngS m ⁻³	254 ± 95 (6)	526 ± 248 (14)
SO ₂	ngS m ⁻³	485 ± 220 (8)	515 ± 467 (15)

Descritos os teores médios nas massas de ar marinho interessava então diferenciar o contributo biogénico para os quantitativos totais de exSO₄²⁻ e SO₂. As metodologias empregues assentaram, fundamentalmente, no conhecimento de algumas características do ciclo do enxofre em locais remotos, as quais se admitiu serem aplicáveis à região em estudo. Relativamente ao contributo antropogénico para os teores atmosféricos de DMS e MSA⁻ admitiu-se que era totalmente negligenciável.

Bates *et al.* (1992 a) determinaram os teores de MSA⁻ e exSO₄²⁻ em partículas submicrométricas do aerossol marinho sobre uma região do Oceano Pacífico compreendida entre os paralelos 20°N e 60°S. Com a informação reunida traçaram um perfil de variação da razão molar MSA⁻/exSO₄²⁻ (R) com a latitude, do qual sobressaía um acréscimo regular desde o equador, onde R tomava valores inferiores a 0.002, até às proximidades da Antártida, com R a assumir-se igual a 0.32. Segundo explicaram os autores, as amostragens no Pacífico Sul não teriam sido afectadas por contaminações de natureza antropogénica, pelo que este comportamento deveria reflectir, essencialmente, variações nos factores que controlam a oxidação do DMS na atmosfera. Muito provavelmente a temperatura teria aqui um papel relevante, dada a já citada sensibilidade do mecanismo de conversão do radical metano sulfonilo a modificações deste parâmetro. O desenvolvimento de uma análise de regressão linear entre R e a temperatura ambiente sustentava esta possibilidade, na medida em que as variáveis apresentavam uma correlação significativa entre si ($R = -0.015 T + 0.422$; $r^2 = 0.87$). Admitindo que esta relação é válida não só para as partículas submicrométricas mas para todo o aerossol marinho, e que pode ser indistintamente aplicada aos dois hemisférios

terrestres e em qualquer época do ano, fica-se então na posse de uma ferramenta útil para o cálculo do sulfato com origem exclusivamente biogénica, bastando para tal o conhecimento da temperatura e do teor de MSA^- na atmosfera.

Para o cálculo da temperatura do ar marinho admitiu-se que ao largo de Portugal Continental o comportamento médio desta variável era idêntico ao observado num local costeiro da região centro do país. Partindo das médias mensais de temperatura ambiente referentes a 30 anos de registos efectuados na estação meteorológica do Cabo Carvoeiro (SMN, 1974) calcularam-se valores médios de Outono / Inverno e Primavera / Verão: 13 e 18 °C, respectivamente. As razões molares correspondentes àqueles períodos foram então 0.227 e 0.152.

Refira-se, a propósito, que Remédio *et al.* (1994) utilizaram um modelo químico de oxidação do DMS pelo radical OH para simularem a variação de R ao longo de um meridiano terrestre. De acordo com as suas estimativas, para um intervalo de latitudes correspondente ao território português, e para os meses de Janeiro e Julho, R tomava valores da ordem de 0.3 e 0.2, respectivamente, o que não difere substancialmente do obtido pela expressão anterior.

Mas, voltando às estimativas do sulfato biogénico, e sabendo-se que $[\text{exSO}_4^{2-}{}_{\text{bio}}] = [\text{MSA}^-] / R$, tem-se então para o Outono / Inverno um teor médio igual a 18 ngS m^{-3} e para a Primavera / Verão 132 ngS m^{-3} , o que equivale, respectivamente, a 7 e 24% da concentração de sulfato ‘não-marinho’.

Outra estimativa do teor de sulfato biogénico na atmosfera marinha actual foi obtida a partir dos registos da composição química das paleoatmosferas do Atlântico Norte que se encontram acumulados nas calotas glaciares da Gronelândia. Na verdade, conforme se observou na secção 1.5, o teor de sulfato ‘não-marinho’ sobre a Gronelândia é hoje 3 a 4 vezes superior ao do período pré-industrial. Admitindo que esse factor é aplicável à restante atmosfera do Atlântico Norte, tem-se então, para o Outono / Inverno, concentrações de sulfato biogénico compreendidas entre 64 e 85 ngS m^{-3} , enquanto na Primavera / Verão esses teores oscilam entre 132 e 175 ngS m^{-3} .

A determinação do teor de SO_2 com origem estritamente biogénica foi um pouco mais difícil de concretizar, pois o conhecimento que se possui sobre os seus teores de fundo e a relação com os níveis de outros compostos de enxofre atmosférico são ainda muito imprecisos. Um dos poucos estudos em que se procedeu à investigação simultânea do comportamento sazonal dos níveis de SO_2 e DMS na atmosfera marinha remota foi realizado por Ayers *et al.* (1997), em Cape Grim, um local do Hemisfério Sul situado a uma latitude equivalente à de Portugal Continental. Partindo do pressuposto que é válida a hipótese formulada por aqueles autores, segundo a qual a razão entre os teores de DMS e SO_2 aumenta do equador para os pólos, e com um incremento semelhante em ambos os hemisférios terrestres, então a proporção entre concentrações encontrada em Cape Grim poderá ser aplicada à atmosfera marinha ao largo da costa ocidental portuguesa. De acordo com o mencionado naquele estudo, os valores médios da razão DMS/ SO_2 durante o Outono / Inverno e Primavera / Verão austrais foram, respectivamente, 5.6 e 10.0, o que equivale a ter,

nas massas de ar amostradas no Areão, e em períodos equivalentes, as seguintes concentrações de SO_2 : 12 e 20 ngS m^{-3} . Assim, do enxofre total presente sob a forma de SO_2 , não mais do que 3 a 4% possui origem biogénica.

Para o cálculo dos fluxos de ar marinho recorreu-se a informação sobre a frequência do rumo e velocidade do vento constante no Atlas Climatológico de Portugal (SMN). Nesta obra, o regime do vento à superfície é descrito, para diferentes locais do país, por meio de rosas-de-ventos em que se representam graficamente as frequências de ocorrência, distribuídas por oito rumos, quatro classes de velocidade e calmarias. Encontram-se disponíveis rosas-de-ventos para os meses de Janeiro e Julho, às 6:00 e às 18:00 horas (UTC), as quais foram elaboradas a partir de observações meteorológicas recolhidas durante dez anos. Da informação referente a locais costeiros seleccionou-se como representativa do regime de ventos no litoral português a da estação meteorológica do Cabo da Roca. Poder-se-á questionar o uso de uma única estação para caracterizar o regime de ventos no litoral. Todavia, entendeu-se não existir qualquer vantagem em recorrer a mais informação climatológica, uma vez que a resolução espacial dos dados sobre a química da atmosfera não era comparável. Acresce ainda que o atlas acima citado contém incorrecções no traçado das rosas-de-ventos pois, em diversos casos, o somatório das frequências de ocorrência difere consideravelmente dos 100% que se poderiam aguardar, apresentando-se a informação referente ao Cabo da Roca como uma notável excepção a este cenário.

Com os dados climatológicos das 6:00 e 18:00 elaborou-se uma rosa-de-ventos média para Janeiro e outra para Julho, as quais se assumiu serem representativas dos períodos Outono / Inverno e Primavera / Verão, respectivamente. Ao chegar a este ponto importava definir os rumos a escolher para o cálculo da frequência e intensidade média dos ventos que atravessam a linha de costa em direcção ao interior continental. Tendo em consideração que as rosas-de-ventos se organizam em oito rumos e que a costa ocidental portuguesa possui uma orientação dominante Norte-Sul, seleccionaram-se apenas os rumos Noroeste, Oeste e Sudoeste. É claro que ao considerar apenas três rumos estava-se a subestimar a frequência de ocorrência de ventos marinhos. Em todo o caso, considerou-se que os ventos com origem na parte ocidental dos sectores Norte e Sul não contribuíam significativamente para os fluxos de ar marinho, dado que apresentavam uma orientação aproximadamente paralela à linha de costa. Com base nestas considerações, a frequência de ventos marinhos estimada para os períodos de Outono / Inverno e Primavera / Verão, foi, respectivamente, 39 e 31%. Mas as dificuldades não ficam por aqui. O cálculo da intensidade média do vento não é uma tarefa linear. Na verdade, as frequências distribuem-se por cinco classes de velocidade com amplitudes diferentes entre si e com a agravante da última das classes não ter definido o seu limite superior, não possibilitando a determinação de uma simples média ponderada. Como alternativa, ajustou-se aos dados dos ventos marinhos a função biparamétrica de Weibull, a qual permite descrever com maior detalhe a relação entre frequência e velocidade do vento (Martins e Borrego, 1988). Uma vez ajustada a função determinaram-se as frequências de

ocorrência para intervalos de velocidade mais estreitos, e, subsequentemente, estimaram-se médias da velocidade do vento. Os valores calculados por este processo foram então 4.0 e 5.2 m s^{-1} , para o Outono / Inverno e Primavera / Verão, respectivamente.

Para a determinação do fluxo médio de ar marinho (Q_{ar}) bastou que se recorresse à seguinte expressão:

$$Q_{\text{ar}} = u f l h'$$

em que u é a velocidade média do vento marinho, f a frequência de ocorrência, l a dimensão da fronteira oceano / continente, medida ao longo de um eixo Norte-Sul, e h' a altura da camada limite atmosférica. Para este último parâmetro, e na ausência de informação acerca da altura média da camada de mistura sobre o oceano costeiro, assumiu-se um valor típico vulgarmente considerado em estudos da mesma natureza: 1000 m.

Cruzando esta informação com o teor médio total de enxofre biogénico ($C_{\text{S bio}}$) estimaram-se então fluxos médios diários de enxofre biogénico ($F_{\text{S bio}}$) para cada uma das épocas do ano consideradas no presente estudo:

$$F_{\text{S bio}} = Q_{\text{ar}} C_{\text{S bio}}$$

A partir dessas estimativas facilmente se obteve o fluxo médio anual de enxofre biogénico, o qual se fixou no intervalo 6.4 – 7.9 GgS ano^{-1} (ver Tabela 2.14).

Tabela 2.14 Estimativas dos fluxos de enxofre biogénico através da costa ocidental de Portugal Continental.

Parâmetro	Unidade	Época	
		Outono / Inverno	Primavera / Verão
DMS	ngS m^{-3}	70	204
MSA	ngS m^{-3}	4	20
$\text{exSO}_4^{2-} \text{ bio}$	ngS m^{-3}	18 – 85	132 – 175
$\text{SO}_2 \text{ bio}$	ngS m^{-3}	12	20
Teor médio total de S biogénico	ngS m^{-3}	104 – 171	376 – 419
Intensidade média ventos marinhos	m s^{-1}	4.0	5.2
Frequência de ventos marinhos	%	39	31
Espessura da camada limite	m	1000	1000
Dimensão da costa ocidental	m	5.34×10^5	5.34×10^5
Fluxo médio diário de ar	$\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$	7.2×10^{13}	7.4×10^{13}
Fluxo médio diário de S biogénico	MgS dia^{-1}	7.5 – 12.3	27.8 – 31.0
Fluxo médio anual de S biogénico	GgS ano^{-1}	6.4 – 7.9	

A fim de se avaliar o contributo das emissões atlânticas para o balanço atmosférico do enxofre em Portugal Continental restava comparar a grandeza dos fluxos acima estimados com a grandeza das emissões antropogénicas de SO₂, as quais se admitiu serem a única fonte terrestre de enxofre.

Segundo refere o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas, da autoria de Valadas e Góis (1994), no ano de 1990 foram lançadas na atmosfera 141 GgS. Por outro lado, em estudo sobre as emissões antropogénicas de SO₂ no continente europeu, e recorrendo a uma metodologia de cálculo diferente da usada por aqueles autores, Mylona (1996) refere para o ano de 1990 uma emissão total de 179 GgS.

Ora, em termos comparativos, as emissões marinhas representam apenas 4 a 6% do total lançado anualmente na atmosfera por via antropogénica. Admitindo que este último fluxo se distribui regularmente ao longo do ano, é possível verificar que na Primavera / Verão o contributo natural cresce para 6 a 8% do total emitido naquele período. Mas como é provável que o consumo de combustíveis – responsável maioritário pelas emissões de SO₂ – diminua durante o período mais quente, a participação natural no balanço atmosférico deverá mesmo superar os 8%. A propósito, vale a pena confrontar este resultado com as estimativas de Tarrasón *et al.* (1995) acerca da importância relativa do enxofre biogénico para os níveis de poluição na atmosfera da Europa Ocidental. Para o efeito, os autores utilizaram um modelo ‘euleriano’ de dispersão que tinha como dados de entrada um amplo conjunto de medições de fluxos de DMS para a atmosfera e incorporava elementos sobre os mecanismos oxidativos deste gás. De acordo com as simulações efectuadas, os autores chamaram a atenção para o importante contributo das emissões biogénicas do Atlântico Norte sobre a deposição total de enxofre nas regiões mais periféricas e menos industrializadas da Europa Ocidental. É que durante o Verão, em países como a Noruega, Irlanda e Portugal esse contributo relativo poderia ascender a cerca de 10% do total.

3

Produção e emissão de compostos de enxofre reduzido num meio estuarino

3.1 Introdução

O número de escritos sobre a origem e circulação do enxofre reduzido nos mares do planeta tem vindo a crescer de uma forma notável desde a segunda metade da década de oitenta. No entanto, conforme se depreende da leitura da revisão inicial de conhecimentos, a informação actual sobre regiões costeiras, e em particular as do tipo estuarino, é ainda um pouco limitada. Para tal terá, porventura, contribuído o desinteresse subjacente a um eventual menor envolvimento das zonas costeiras nos processos ambientais à escala global, em consequência da reduzida expressão da sua área superficial.

Com o propósito de contribuir para o suprir daquela lacuna de conhecimentos, o presente capítulo será dedicado à apresentação e discussão de um conjunto de trabalhos de investigação sobre a circulação do enxofre num ambiente de características tipicamente estuarinas. O capítulo começa com uma descrição do meio seleccionado, em particular no que se refere às suas características hidrológicas e geológicas. Segue-se uma exposição e análise crítica das metodologias mais usualmente empregues em trabalhos sobre a dinâmica do enxofre biogénico em ambientes estuarinos, por forma a enquadrar as opções técnicas efectuadas e justificar as adaptações instrumentais e operativas que foram introduzidas. Uma vez explanada a estratégia de amostragem adoptada nos trabalhos de campo procede-se à apresentação dos resultados experimentais, seguindo-se a sua discussão e exploração das conclusões mais relevantes.

3.2 O meio estuarino: Ria de Aveiro e Canal de Mira

3.2.1 Características gerais

A Ria de Aveiro constitui um dos sistemas lagunares mais notáveis de todo o território português. Compreendida entre os paralelos 40° 30' e 40° 52', apresenta a forma aproximada de triângulo isósceles em que o maior comprimento se desenvolve paralelamente à faixa litoral, desde Ovar até Mira, numa extensão de cerca de 45 km. A ocidente a laguna encontra-se delimitada por uma estreita barreira arenosa, interrompida por uma única descontinuidade, a barra de Aveiro, que permite a comunicação com o mar. Interiormente os limites são

determinados pela influência da maré que em muitos locais é inibida por estruturas artificiais como motas ou comportas.

A Ria é uma formação geológica recente, tendo-se desenvolvido através da deposição de sedimentos transportados pelas correntes costeiras e pelos rios. A sua génese ter-se-á iniciado há cerca de um milénio quando a constante deposição de areias fechou uma baía que se estendia inicialmente de Espinho até ao Cabo Mondego. O sistema lagunar resultante passou então a englobar a foz do Rio Vouga, assim como as de outros cursos de água de menores dimensões que desaguavam na baía primitiva. Ao longo dos séculos a laguna experimentou sucessivas alterações na sua morfologia, com constantes processos de assoreamento que por diversas vezes conduziram ao seu isolamento do mar. No início do século XIX uma intervenção humana iria então fixar e abrir definitivamente a barra no local actual.

Em termos morfológicos a Ria é composta por um sistema de canais de grande desenvolvimento longitudinal que radiam do único ponto de comunicação com o mar e permitem a distribuição da água salgada pelo espaço intralagunar. À medida que se avança para o interior os extremos dos canais transformam-se progressivamente nos leitos dos rios afluentes, dos quais se distingue o Vouga por escoar cerca de 70% do volume total descarregado na laguna (Silva, 1994). Cada um destes canais apresenta características hidrográficas e gradientes ambientais que permitem o seu tratamento como subestuários.

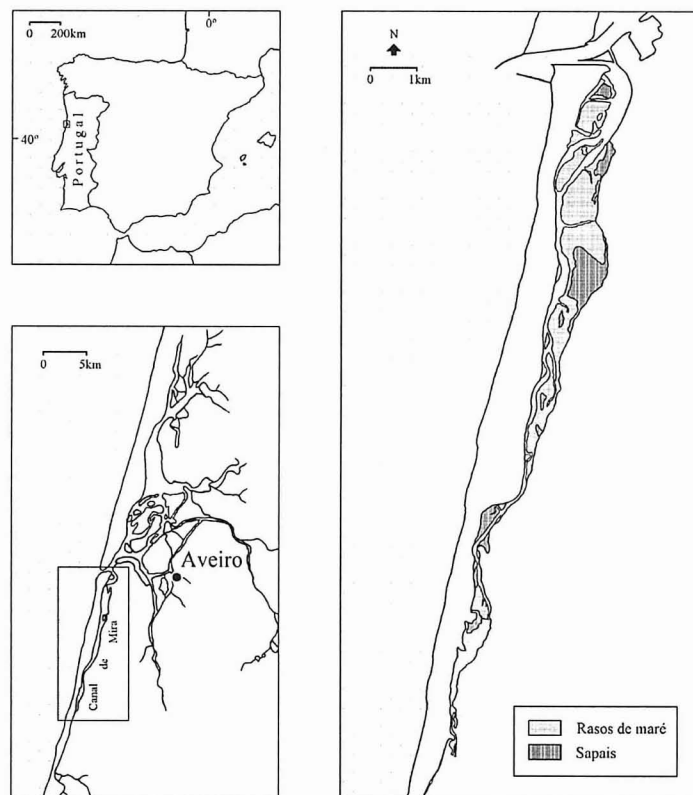


Figura 3.1 Ria de Aveiro e Canal de Mira.

Um destes subestuários é o Canal de Mira que se desenvolve da barra para sudoeste, paralelamente à linha de costa. Possui um comprimento aproximado de 20 Km e uma largura máxima de 1 Km. A sua profundidade máxima é de 9 m abaixo do zero hidrográfico nas proximidades da embocadura, raramente excedendo os 0.5 m nos seus 2/3 de montante (Instituto Hidrográfico, 1988).

Nas margens do Canal de Mira desenvolvem-se diversas actividades humanas. A região mais a jusante caracteriza-se por uma densidade populacional relativamente elevada, com predomínio das actividades de turismo e lazer, bem como práticas piscícolas e de cultura de bivalves. À medida que se progride para sul os agregados populacionais tornam-se mais dispersos e os terrenos ribeirinhos são maioritariamente ocupados para actividades de natureza agro-pecuária.

3.2.2 Circulação hidrológica

O regime hidrológico da Ria de Aveiro é dominado pela acção da maré, que ao largo de Portugal Continental é do tipo semi-diurno. As características da laguna, com extensas áreas de espriados, recortados por uma densa rede de canais, reúnem condições favoráveis a uma modificação do perfil da maré. À medida que se evolui no interior da laguna, as curvas diárias da maré, tipicamente sinusoidais na barra, sofrem considerável distorção, tornando-se assimétricas, com a cauda apontada no sentido da vazante, e de amplitude amortecida.

As características da maré na Ria foram analisadas com detalhe por técnicos do Instituto Hidrográfico no decurso de campanhas de observação conduzidas nos anos de 1987 e 1988. Um resumo da extensa informação maregráfica recolhida durante aquele período, assim como as principais conclusões extraídas daqueles resultados foram descritas num relatório elaborado por Costa (1990). Segundo o autor, na barra, as amplitudes das marés variam entre 1.3 m para águas mortas médias e 2.6 m para águas vivas médias, valores que tendem a diminuir à medida que se rumam para os pontos lagunares mais afastados da embocadura. O decréscimo é maior nas marés vivas do que nas marés mortas, o que se explica pelo facto de ser menor o prisma de maré a escoar no último caso. A propagação da onda de maré no interior da laguna também se faz com retardos que aumentam progressivamente com a distância à barra. Esses retardos são mais acentuados nas marés vivas face ao acréscimo do volume de fluido que penetra na laguna com o aumento da amplitude da maré. Acresce ainda que em cada local os retardos são maiores em situação de baixa-mar do que em preia-mar.

O prisma de maré para o sistema lagunar varia entre $44 \times 10^6 \text{ m}^3$ em marés de águas mortas e $90 \times 10^6 \text{ m}^3$ em marés de águas vivas (Teixeira, 1994). Por outro lado, de acordo com os cálculos de Silva (1994), o volume total de água doce afluente à Ria de Aveiro num ano médio é da ordem de 2.3 km^3 , a que corresponde o volume de $1.6 \times 10^6 \text{ m}^3$ por cada semi-amplitude de maré.

A entrada de água do mar no Canal de Mira faz-se nas proximidades da barra, a partir do Canal Principal de Navegação. Uma pequena ilha artificial, o Triângulo Regulador de

Correntes, permite o desvio para o Canal de Mira de cerca de 10% do volume de água transportado por uma enchente. Um segundo canal, que isola o Triângulo Regulador de Correntes de terra firme, constitui uma comunicação adicional do Canal de Mira com o Canal Principal de Navegação, mas as trocas através do mesmo não são suficientemente importantes para afectarem o regime hidrológico. No extremo sul, uma estreita vala artificial estabelece a ligação com a Barrinha de Mira e permite um afluxo contínuo de água doce que, em média, se estima em $7.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Silva, 1994).

3.2.3 Ambiente sedimentar

A propagação da maré no interior de uma laguna determina a formação de estruturas sedimentares bem diferenciadas que se classificam usualmente por critérios altimétricos, morfológicos e botânicos. Na Ria de Aveiro, à semelhança do que se observa na maioria dos sistemas lagunares, é possível reconhecer pelo menos três unidades sedimentares fundamentais: canais de maré, rasos de maré e sapais. Nesta secção, a descrição de cada uma das unidades assenta na classificação genérica usualmente seguida na literatura da especialidade (*e.g.* Pethick, 1993) complementada pelos critérios adoptados por Teixeira (1994) em estudo sobre a dinâmica morfossedimentar da Ria de Aveiro.

Os canais de maré coincidem com as áreas mais profundas de um sistema lagunar e é através delas que se processa a distribuição do prisma de maré no seu espaço interior. A rede hidrográfica da Ria de Aveiro encontra-se bem hierarquizada, organizando-se em forma arborescente a partir dos canais de primeira ordem ou cales, sempre imersos e, geralmente, tanto mais profundos quanto menor a distância à embocadura. Por sua vez, os canais secundários ou esteiros, que permitem a ligação entre as cales, isolando as ilhas internas, ficam, usualmente, a descoberto nas maiores baixa-mares, excepto nos meandros do talvegue, por onde se move um pequeno caudal, resultante da escorrência dos depósitos sedimentares adjacentes. Os canais de terceira ordem são os pequenos regatos que percorrem os rasos de maré e sapais, e que experimentam largos períodos de emersão (Teixeira, 1994).

Os rasos de maré correspondem aos depósitos aplanados acumulados nas margens dos canais de maré, cuja altimetria varia entre as cotas da baixa-mar de águas-vivas e o nível médio das marés. Geralmente os rasos de maré têm a sua génese em acumulações de sedimentos nas margens dos canais. A secção de um canal apresenta um gradiente de velocidade com máximos no talvegue, diminuindo no sentido dos depósitos marginais, o que tende a facilitar o transporte transversal e a sequente acumulação de sedimentos sobre os espriados de maré (Teixeira, 1994).

A designação de sapal inclui os depósitos sedimentares intralagunares, de altimetria condicionada pela maré, compreendidos entre o nível médio e a preia-mar de águas-vivas. A ocorrência de uma franja altimétrica caracterizada pelo predomínio de emersão justifica um importante desenvolvimento da cobertura vegetal, em nítido contraste com a nudez que distingue os rasos de maré, imersos durante mais de metade do ciclo da maré.

Os depósitos formados acima do nível médio da maré podem ainda dividir-se em duas unidades principais: baixo sapal e alto sapal, separadas pelo plano da preia-mar de águas mortas, que marca a transição entre as zonas que experimentam pelo menos uma imersão diária e as superfícies que experimentam emersão contínua por mais de 24 horas. Os depósitos de baixo sapal constituem a sucessão estratigráfica natural dos rasos de maré. À medida que as secções mais elevadas dos espriados vão crescendo por acumulação de sedimentos, a frequência e duração das inundações diminui, favorecendo-se a colonização pela flora halófitas, em particular do género *Spartina* (*S. maritima* nos sapais da Europa; *S. alterniflora*, *S. densiflora* e *S. foliosa* nos norte americanos). O alto sapal corresponde ao estado terminal de evolução dos depósitos sedimentares. As plantas halófitas pioneiras retardam as correntes, impedem a erosão dos solos, e encorajam a deposição de mais sedimentos. O sapal cresce rapidamente em altura sofrendo longos períodos de emersão, que nas franjas altimétricas superiores podem atingir 10 a 12 dias, o que permite a colonização por uma maior diversidade de espécies vegetais (Teixeira, 1994).

A sucessão florística que distingue os sapais marinhos encontra-se bem marcada na metade terminal do Canal de Mira. No baixo sapal predomina a *Spartina maritima* (morraça), *Sacocornia perennis*, *Salicornia ramosissima* e *Triglochin maritima*. A níveis mais elevados predomina o *Juncus maritimus* (junco), ocorrendo importantes manchas de *Halimione portulacoides* na transição entre o baixo sapal e o alto sapal. Na franja altimétrica mais elevada surge o *Tamarix africana* (tamargueira) e o *Phragmites australis* (caniço). À medida que se progride em direcção ao sul a diminuição da salinidade induz alterações na sequência vegetal. Na franja mais baixa a *Spartina* é substituída por outra gramínea, a *Puccinellia maritima*, enquanto no alto sapal o junco e o caniço tornam-se claramente dominantes.

3.3 Metodologias aplicadas ao estudo do enxofre reduzido no meio estuarino

Seleccionar a metodologia que melhor se adequa aos objectivos de um trabalho é sempre uma tarefa difícil pois, para além dos propósitos científicos do estudo, é necessário ponderar aspectos tão diferentes como as disponibilidades materiais, as limitações operativas do equipamento ou condicionalismos de tipo logístico e ambiental. Assim, antes de se tomar uma decisão deve-se explorar a diversidade de procedimentos empregues em trabalhos similares por forma a conhecer as vantagens e limitações associadas a cada caso e avaliar a viabilidade de adaptação e desenvolvimento das diferentes metodologias à situação a estudar.

Como é evidente seria tarefa exaustiva e desnecessária descrever aqui todos os procedimentos empregues em estudos sobre a circulação do enxofre reduzido em ambientes costeiros, pelo que se considerará apenas a informação mais relevante para a selecção e desenvolvimento das metodologias usadas no presente trabalho.

A secção divide-se em três partes. Na primeira descrevem-se métodos de medição de compostos de enxofre reduzido em águas naturais e das variáveis que os controlam. A segunda e terceira debruçam-se sobre as técnicas de medição das emissões atmosféricas de compostos de enxofre produzidos ao nível das águas e solos estuarinos, respectivamente.

3.3.1 Medição de compostos de enxofre reduzido e parâmetros hidrográficos associados em águas naturais

3.3.1.1 Considerações gerais

As primeiras metodologias destinadas à medição sistemática de compostos de enxofre reduzido de tipo volátil em águas naturais datam da primeira metade da década de oitenta (Andreae e Barnard, 1983; Andreae e Raemdonck, 1983; Andreae *et al.*, 1985; Turner e Liss, 1985), época em que se generaliza o interesse pelas emissões naturais de enxofre. Estas metodologias, que no essencial se têm mantido até aos nossos dias, não diferem substancialmente das que foram apresentadas para a medição do enxofre reduzido na atmosfera, podendo mesmo considerar-se como uma extensão desses procedimentos, dado que envolvem apenas uma etapa adicional para tratamento da amostra: a extracção dos compostos voláteis dissolvidos na água. O processo de extracção consiste em fazer passar através da solução amostra um fluxo de gás inerte relativamente aos compostos de enxofre (*e.g.* azoto), por forma a que estes sejam transferidos para a corrente gasosa e fique facilitada a sua concentração e análise pelas técnicas anteriormente descritas.

Sendo o DMSP o principal precursor do DMS no ambiente marinho não surpreende que o interesse pela sua determinação tenha crescido consideravelmente ao longo da última década. As técnicas que neste período foram propostas para quantificação do DMSP baseiam-se exclusivamente na decomposição do sal em meio alcalino, processo do qual resulta a produção de DMS e acrilato:



Dacey e Blough (1987) investigaram o efeito da concentração do ião OH^- sobre a decomposição do DMSP, concluindo que a máxima velocidade de reacção ocorria para um valor de pH igual ou superior a 13. Por esse facto, a determinação analítica do DMSP recorre a uma alcalinização da solução amostra até um valor de pH dessa grandeza, permitindo-se a completa hidrólise do sal e a posterior quantificação sob a forma de DMS.

Mas o DMSP ocorre disperso nas águas naturais tanto na forma particulada (integrando as células das microalgas) como na solúvel (livre em solução), e em muitos estudos existe todo o interesse em se proceder a uma segregação das duas fracções. Assim, de um ponto de vista técnico, é possível definir-se a fracção particulada como a que fica retida num filtro de

fibra de vidro durante a filtração de uma amostra. Os filtros mais utilizados são os *Whatman* GF/F, com uma capacidade nominal de retenção de 0.7 μm (Iverson *et al.*, 1989; Kiene e Service, 1991; Townsend e Keller, 1996; Levasseur *et al.*, 1997; Simó *et al.*, 1997). No entanto, há também referências à utilização de filtros com outras capacidades de retenção o que, naturalmente, gera problemas na comparação de resultados. O processo de filtração é o aspecto mais crítico de que depende a medição do DMSP. Diversos autores referem dificuldades na separação das duas fracções, dado que uma pressão excessiva sobre o filtro pode causar a ruptura das células constituintes das microalgas com a consequente libertação de DMSP (Turner *et al.*, 1988; Malin *et al.*, 1993; Bates *et al.*, 1994).

Regra geral, a segregação e quantificação dos teores de enxofre volátil, DMSP particulado (também designado por DMSP_p) e DMSP dissolvido (DMSP_d) é efectuada numa única amostra de água, sujeitando-a, para o efeito, a uma sequência de tratamentos físicos e químicos. Inicialmente, separa-se por filtração a matéria em suspensão numa amostra, sendo o filtrado recolhido num borbulhador onde é submetido à extracção dos compostos voláteis. A solução resultante é transferida para um frasco ao qual se adiciona também hidróxido em quantidade suficiente para elevar o pH a 13 e hidrolisar o DMSP_d a DMS e acrilato. Ao fim de algumas horas a amostra é novamente transferida para um borbulhador onde se procede à extracção do DMS entretanto formado. Para a determinação do DMSP_p, o filtro é igualmente colocado num frasco com o intuito de o sujeitar a um tratamento alcalino idêntico ao descrito para o DMSP_d, seguido de extracção e análise do conteúdo em DMS.

Para que melhor se possam perceber os processos que controlam a produção e distribuição dos compostos de enxofre reduzido em águas naturais recorre-se frequentemente à medição simultânea de parâmetros clássicos de natureza físico-química (*e.g.* salinidade e temperatura) ou biológica (*e.g.* teor de clorofila *a*), e que, genericamente, se classificam como parâmetros hidrográficos. As metodologias seguidas na medição destas variáveis ambientais encontram-se disponíveis em diversa literatura da especialidade pelo que se dispõem considerações de carácter mais geral.

3.3.1.2 Adaptação e desenvolvimento de uma técnica de medição de compostos de enxofre reduzido em águas naturais

3.3.1.2.1 Procedimento de extracção e concentração de voláteis

A extracção do enxofre volátil presente em amostras de água e a sequente concentração em meio adequado à sua análise seguiu uma versão modificada das técnicas empregues por Leck e Bågander (1988), Turner *et al.* (1988, 1990) e Kiene e Service (1991). Na Figura 3.2 ilustra-se a montagem desenvolvida no corrente trabalho, detalhando-se de seguida as condições de operação e características do equipamento.

A transferência da amostra a analisar para o borbulhador onde decorreu a extracção consistiu na fase mais delicada de todo o procedimento. O frasco com que se efectuou a

colheita foi agitado manualmente para garantir a total homogeneização do seu conteúdo, seguindo-se a rápida remoção da tampa e a substituição por outra, atravessada por um tubo de *teflon* e ajustável a uma seringa de vidro com 50 cm³ de capacidade. Posteriormente, procedeu-se à toma de uma alíquota com aquele volume, e ao ajuste da seringa a um porta-filtro suportando um filtro de fibra de vidro (*Whatman GF/F*, Ø = 25 mm) e ligado a uma agulha hipodérmica. A amostra foi inserida no borbulhador através de um septo existente no seu topo e exercendo sobre o êmbolo uma pressão muito ligeira, a fim de evitar a ruptura das células das microalgas. Os compostos de enxofre voláteis foram removidos da amostra de água por arrastamento com azoto (pureza >99.999%) a um caudal de 200 cm³ min⁻¹, seguindo-se o transporte através de um conjunto constituído por uma membrana de *nafion* e um cartucho de perclorato de magnésio – para remoção do vapor de água –, e a concentração criogénica numa unidade de colheita em tudo idêntica à descrita para as medições de enxofre reduzido na atmosfera. Testes levados a cabo com amostras contendo teores variáveis de enxofre volátil permitiram concluir que o tempo necessário a uma extracção completa do mesmo deveria ser, no mínimo, de 20 minutos.

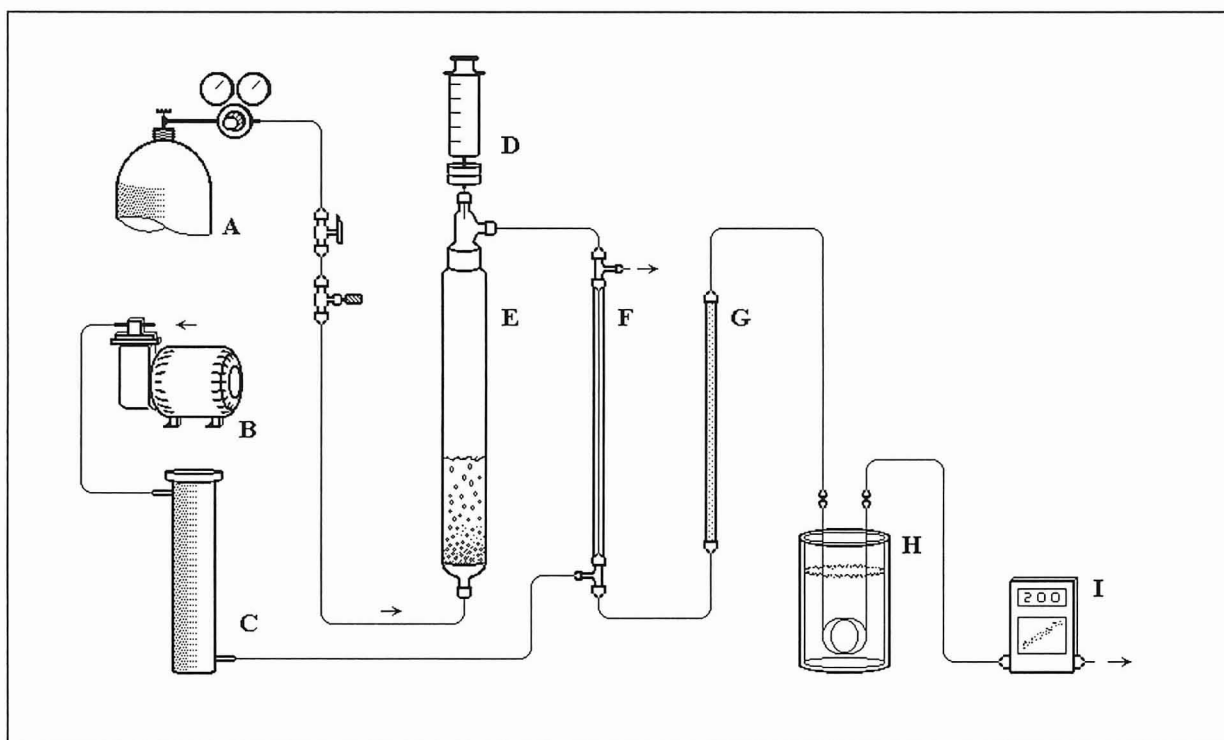


Figura 3.2 Sistema de extração de compostos de enxofre voláteis em águas naturais (A-botija com gás de arraste; B-bomba de diafragma; C-cartucho com sílica-gel; D-seringa/porta-filtro; E-borbulhador; F-*nafion* dryer; G-cartucho com perclorato de magnésio; H-unidade de concentração; I-medidor de fluxo mássico).

O borbulhador usado durante a fase de extração foi construído na Universidade de Aveiro e consistia num tubo de vidro com 36 cm de comprimento e 3.0 cm de diâmetro, possuindo na base uma placa de vidro porosa. A extremidade inferior, de forma cónica, terminava num tubo roscado ao qual era ligada a tubagem de *teflon* ($\text{Ø}_{\text{ext}}=1/8$ in; $\text{Ø}_{\text{int}}=1/16$ in) destinada ao transporte do gás de arraste. O extremo superior possuía uma boca esmerilhada

ajustável a uma cabeça de vidro com dois tubos roscados dispostos perpendicularmente. Ao tubo vertical, destinado à injeção da amostra, adaptou-se uma tampa com um septo de face interna em *teflon*. Por sua vez, ao tubo horizontal, destinado à exaustão dos gases, foi feita a ligação de uma tubagem, igualmente em *teflon* ($\varnothing_{\text{ext}}=1/8$ in; $\varnothing_{\text{int}}=1/16$ in), que conduzia o efluente do borbulhador ao exsiccante de *nafion*. As uniões entre tubo de vidro e tubo de *teflon* asseguravam a inexistência de fugas às pressões usuais de trabalho (≈ 0.5 bar) e garantiam que os gases transportados contactavam unicamente com materiais inertes. O tipo de conector adoptado encontra-se disponível comercialmente (modelo D590-08, *Bohlander*) e constava de duas anilhas em *teflon* ajustáveis a ambos os tubos e cingidas sobre os mesmos por meio de um anel roscado.

Com o decorrer das experiências laboratoriais cedo se constatou que os teores de enxofre reduzido em águas naturais apresentavam uma variabilidade considerável. Por esse facto, tornou-se evidente a necessidade de ajustar o volume alvo de extracção aos teores de enxofre que se iam encontrando no meio ambiente, garantindo-se assim que as quantidades concentradas se situavam nas gamas usuais de detecção analítica. Em consequência, a par do borbulhador acima descrito, foi igualmente utilizado um outro com 36 cm de comprimento e 4.4 cm de diâmetro, que permitia acomodar amostras com um volume de 100 cm^3 . À partida poder-se-á questionar o interesse do borbulhador anterior se este também comportava volumes inferiores a 100 cm^3 . Há, no entanto, uma razão que justificava plenamente o seu uso: a maximização do percurso das bolhas do gás de arraste através da coluna de amostra, permitindo manter a eficiência de extracção.

3.3.1.2.2 Procedimento de análise

Para a análise do enxofre recolhido na unidade de concentração utilizou-se o procedimento analítico descrito para as medições atmosféricas. Em resumo, a unidade foi ligada ao cromatógrafo de fase gasosa por meio de uma válvula de 6 vias, seguindo-se a dessorção térmica e injeção na coluna para separação dos compostos e posterior detecção no FPD.

Alguns investigadores têm descrito técnicas de medição de enxofre reduzido que integram no mesmo sistema as etapas de extracção e análise. Ou seja, o conjunto destinado a separar e concentrar os gases mantém-se sempre ligado à válvula de 6 vias, o que permite que os compostos de enxofre acumulados durante uma extracção sejam transferidos directamente para a coluna após comutação da válvula e dessorção térmica. Esta montagem possui inegáveis vantagens uma vez que simplifica o processo de operação e, em simultâneo, minimiza a possibilidade de perdas do material a analisar (Nguyen *et al.*, 1990; Turner *et al.*, 1990; Kiene e Service, 1991). Todavia, esta solução não pôde ser implementada no presente estudo dado que o cromatógrafo de fase gasosa não se encontrava exclusivamente adstrito à análise do enxofre presente em amostras de água.

3.3.1.2.3 Medição do propionato de dimetilsulfónio (DMSP)

Para a determinação dos níveis de DMSP nas formas particulada e dissolvida procedeu-se à adaptação da metodologia empregue por Kiene e Service (1991). Assim, após a remoção dos voláteis pela técnica acima descrita, a amostra foi transferida para um frasco de vidro com 70 ou 130 cm³ de capacidade, consoante o volume de extracção inicial. Seguiu-se a adição de 5 cm³ de uma solução 4M em NaOH e de água ultra-pura até que se completasse o volume do frasco, o qual foi de imediato tapado com uma tampa roscada e revestida internamente com *teflon*. A amostra foi então mantida no interior do frasco, à temperatura ambiente, pelo menos 6 horas (geralmente uma noite), por forma a que se desse a completa decomposição do DMSP em DMS e acrilato¹¹. Findo este período, a tampa foi rapidamente substituída por outra contendo um tubo de saída em *teflon*, a fim de permitir a remoção da solução com uma seringa. A amostra foi novamente transferida para o interior do borbulhador, seguindo-se a adição de 5 cm³ de uma solução 4M em HCl. Esta neutralização destinou-se a remover o precipitado pulverulento resultante da adição de hidróxido à amostra, o qual, se não fosse dissolvido, dificultaria o subsequente tratamento da mesma. Para concluir, realizou-se uma nova extracção e quantificação do DMS entretanto formado, de acordo com os procedimentos já descritos neste trabalho. A quantidade de DMS obtida correspondia ao teor de DMSP dissolvido na amostra de água sujeita à primeira extracção.

Um procedimento idêntico foi usado para determinar o DMSP na forma particulada. O filtro foi transferido para um frasco com 70 cm³ de capacidade, onde se procedeu à sua desintegração por agitação manual após a inclusão de um pequeno volume de água ultra-pura. Seguiu-se a adição de 5 cm³ de uma solução 4M em NaOH e novamente água ultra-pura até que se completasse o volume do frasco, o qual foi de imediato fechado com uma tampa revestida internamente por *teflon*. Passadas pelo menos 6 horas, a amostra foi removida do frasco com uma seringa e filtrada através de um filtro de fibra de vidro (*Whatman* GF/C) para o interior de um borbulhador. Adicionaram-se então 5 cm³ de uma solução 4M em HCl e procedeu-se à extracção do DMS para posterior análise por cromatografia gasosa.

3.3.1.2.4 Limites de detecção e incerteza

Os limites de detecção da técnica analítica foram já disponibilizados na secção 2.2.2.2, pelo que as quantidades mínimas detectáveis com uma amostra de 100 cm³, são: 15 ngS dm⁻³ para o DMS, DMSP_p e DMSP_d; 12 ngS dm⁻³ para o CS₂ e 6.4 ngS dm⁻³ para o COS.

¹¹ As primeiras medições de DMSP referidas na literatura apontavam para cerca de 1 hora como o tempo necessário a uma decomposição completa do sal. Actualmente, parece ser consensual que a amostra deve manter-se em meio alcalino pelo menos durante seis horas, dado que o DMSP pode estar associado a outros compostos, nomeadamente do tipo húmico, o que retarda a sua completa transformação (Kiene e Service, 1991; Simó *et al.*, 1997). Por outro lado, parece não haver qualquer problema com a estabilidade das amostras preservadas nestas condições. Investigações conduzidas por Cantin *et al.* (1996) mostraram que amostras de DMSP podiam ser guardadas sem adulterações significativas por períodos até 2 meses, conquanto permanecessem no escuro a uma temperatura de 4 °C.

A incerteza da técnica de medição de compostos de enxofre reduzido foi avaliada através da quantificação dos teores dos diferentes compostos em réplicas de cinco amostras de água estuarina. Para cada amostra efectuou-se um total de cinco determinações de enxofre volátil, seguido de mais cinco medições de DMSP, tanto na forma dissolvida como particulada. O coeficiente de variação (CV) foi o parâmetro usado como medida da precisão da técnica.

Na Figura 3.3 mostram-se as concentrações médias e respectivos coeficientes de variação para as determinações de compostos de enxofre dimetilado referentes a cada amostra. A média dos coeficientes de variação para o DMS, DMSP_d e DMSP_p foi igual a 9, 15 e 10%, respectivamente. É normal que as determinações de DMSP sejam menos reprodutíveis do que as de DMS, dado que os procedimentos analíticos são mais elaborados. Em todo o caso, convém assinalar que a incerteza global de medição do DMSP_d se encontra consideravelmente distorcida pelo resultado anormal de uma réplica da amostra número 3.

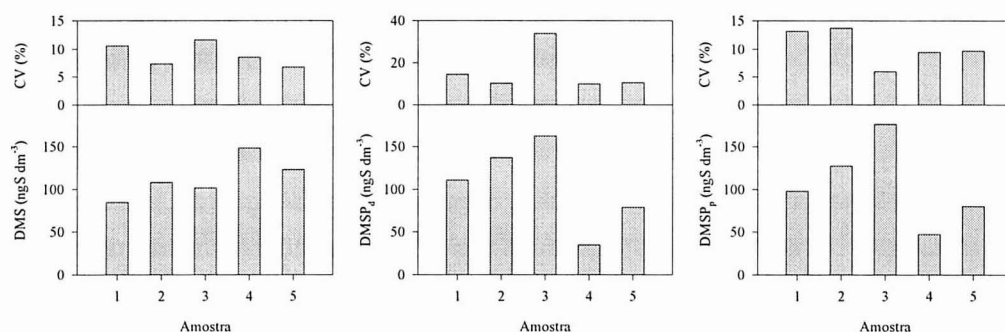


Figura 3.3 Incerteza da técnica de medição de DMS, DMSP_d e DMSP_p em águas naturais.

A incerteza global da medição de COS e CS₂ foi de 15 e 7%, respectivamente. A menor reprodutibilidade na quantificação do COS fica a dever-se ao facto de as amostras de água estuarina apresentarem concentrações próximas do limite de detecção da técnica.

3.3.1.3 Salinidade e temperatura

A salinidade das amostras de água natural foi determinada indirectamente, através da medição em laboratório da condutividade eléctrica das amostras e posterior aplicação das formulações empíricas da Escala de Salinidade Prática (APHA, 1992). Para a medição da condutividade utilizou-se um condutímetro digital (modelo PW9526, *Philips*), equipado com uma célula de constante 0.9 cm⁻¹, cujo valor foi aferido regularmente recorrendo a soluções padrão de KCl. O condutímetro dispunha ainda de um termómetro de resistência de platina (Pt100) a fim de compensar automaticamente a temperatura das amostras e apresentar leituras corrigidas para 25°C.

A temperatura foi determinada no local com o auxílio de um termómetro de mercúrio. Para o efeito, efectuou-se a colheita de uma amostra de água, em frasco de 2 dm³ de capacidade, na qual se imergiu rapidamente o bolbo do termómetro. Nestas circunstâncias considerou-se como desprezável a variação de temperatura entre os momentos de colheita e leitura.

3.3.1.4 Clorofila *a*

A quantificação dos teores de clorofila *a* em amostras de água estuarinas seguiu uma adaptação do procedimento fluorimétrico descrito por Strickland e Parsons (1972). A opção por uma metodologia baseada nas propriedades fluorescentes da clorofila *a* prendeu-se sobretudo com a maior sensibilidade relativamente a metodologias do tipo espectrofotométrico.

O processo de quantificação envolveu uma separação e concentração das microalgas presentes em suspensão seguida da análise do teor em clorofila *a*. Assim, após vigorosa agitação manual do frasco contendo a amostra efectuou-se uma pré-filtração por meio de uma rede de *nylon* de 150 µm de malha, com o propósito de remover detritos e zooplâncton de maiores dimensões. 500 cm³ de amostra foram então transferidos para uma unidade de filtração associada a uma fonte de vácuo, dando-se a concentração das microalgas num filtro de fibra de vidro (*Whatman GF/C*, Ø = 47 mm). Seguiu-se a colocação do filtro num tubo de centrífuga com tampa roscada, a adição de 10 cm³ de solução aquosa de acetona a 90% e uma agitação vigorosa até à desintegração e homogeneização completa da mistura. A extracção prosseguiu no frigorífico (≈ 4 °C), na total ausência de luz, durante cerca de 12 horas. Antes da leitura, centrifugou-se a mistura a 4000 rpm, durante 10 minutos, de modo a separar as fibras de filtro do extracto.

Para a quantificação dos níveis de clorofila *a* nos extractos concebeu-se um sistema de operação contínua que aliava a sensibilidade da detecção fluorimétrica às características mais vantajosas da análise por injeção em fluxo (FIA): elevada cadência analítica, precisão e simplicidade. A montagem desenvolvida encontra-se representada esquematicamente na Figura 3.4.

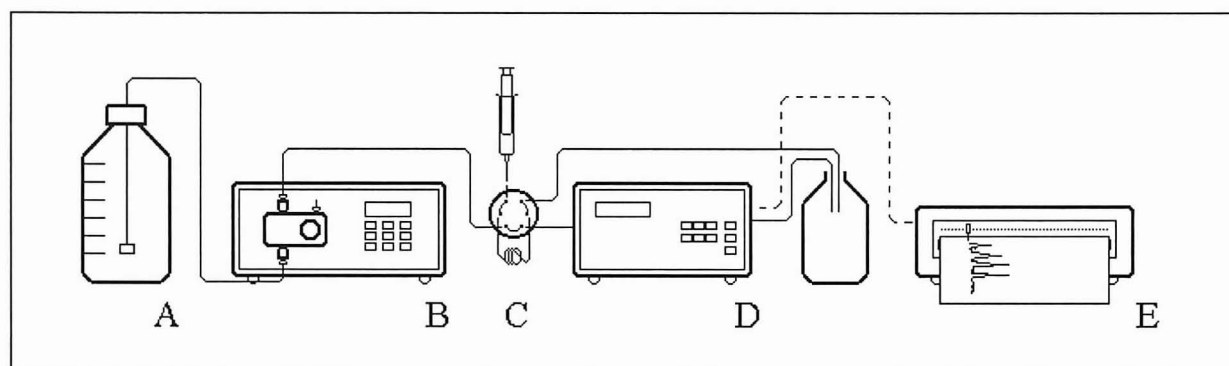


Figura 3.4 Configuração do sistema de análise de clorofila *a* (A – reservatório de solução; B – bomba; C – válvula de injeção; D – espectrofluorímetro; E – registador).

Uma bomba de HPLC, tipo pistão alternativo (modelo LC-6A, *Shimadzu*), foi utilizada para movimentar o fluido de transporte, água desionizada, a um caudal de $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A amostra foi injectada na corrente líquida por meio de uma válvula de seis portas e duas posições, construída em *teflon* (modelo 5020, *Rheodyne*), à qual se encontrava ligado um *loop* do mesmo material, com uma capacidade de $500 \mu\text{l}$. Por fim, o fluxo líquido foi continuamente observado por um espectrofluorímetro de HPLC (modelo RF535, *Shimadzu*), equipado com uma célula de $30 \mu\text{l}$ de volume e uma lâmpada de xénon; os máximos de excitação e emissão foram identificados a um comprimento de onda de 430 e 663 nm, respectivamente. Todas as ligações entre os constituintes da montagem foram asseguradas por tubo de *teflon* ($\varnothing_{\text{ext}}=1/16 \text{ in}$), com um comprimento mínimo a jusante da válvula, a fim de evitar a dispersão da amostra na corrente líquida. Com o mesmo propósito, também se procedeu à optimização do caudal e volume de amostra injectado, de que resultaram as condições operacionais acima descritas.

Atendendo à dificuldade de obtenção de clorofila *a* na forma pura, a calibração do espectrofluorímetro fez-se com base em amostras de água naturais, provenientes, preferencialmente, dos mesmos locais em que decorreram os estudos que são objecto desta dissertação. Assim, utilizando o procedimento acima descrito, procedeu-se à concentração das microalgas presentes em cerca de 2 dm^3 de água colhida no extremo sul do Canal de Mira, uma área onde os níveis de clorofila *a* se apresentam normalmente elevados, conforme se veio a reconhecer no decurso deste trabalho. A densidade óptica do extracto assim obtido foi lida a 630, 645, 665 e 750 nm num espectrofotómetro equipado com uma célula de 1 cm de percurso óptico. Para o cálculo do teor de clorofila *a* aplicou-se a seguinte fórmula, sugerida por Strickland e Parsons (1972):

$$\text{Clorof. } a \text{ (}\mu\text{g cm}^{-3}\text{)} = 11.6 \times (\text{DO665}) - 1.31 \times (\text{DO645}) - 0.14 \times (\text{DO630}) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

em que DO665, DO645 e DO630 são as densidades ópticas aos comprimentos de onda respectivos, corrigidos para a leitura a 750 nm, a qual é tomada como uma medida da turbidez. Por diluição do extracto preparou-se então uma série de padrões na gama 0.05 a $2.0 \mu\text{g cm}^{-3}$, com a qual se executou a calibração do espectrofluorímetro.

Para a determinação do limite de detecção da técnica experimentou-se inicialmente a análise de um conjunto de extractos de filtros virgens a fim de estudar a variabilidade do teor de base em clorofila *a*. Sucede, porém, que as análises não revelaram a presença daquela substância em nenhum dos extractos, pelo que se optou por estimar o limite de detecção a partir da concentração mínima que era possível detectar por diluição sucessiva de uma solução padrão. O valor encontrado, para um volume de amostra de 500 cm^3 , correspondeu então a 0.2 mg m^{-3} .

A incerteza da técnica foi avaliada através da medição do teor de clorofila a em cinco réplicas de outras tantas amostras de água natural e posterior determinação dos coeficientes de variação. As amostras foram colhidas em diferentes secções de um estuário por forma a contemplar uma maior diversidade de concentrações. A Figura 3.5 mostra os valores médios das medições e respectivos coeficientes de variação, podendo-se verificar que a incerteza oscilou entre 2 e 10%. A menor reprodutibilidade correspondeu à amostra com o teor mais baixo de clorofila a , reflexo provável de uma maior proximidade ao limite de detecção do método.

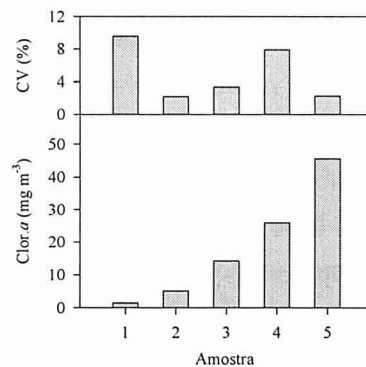


Figura 3.5 Incerteza da técnica de medição de clorofila a .

3.3.2 Emissões de compostos de enxofre reduzido por águas estuarinas

As emissões de compostos gasosos de enxofre através da interface água / ar são usualmente estimadas pelo modelo de dupla camada laminar de Liss e Slater (1974), o qual assume que o fluxo (F) de um gás é proporcional à diferença entre a concentração na água superficial e a concentração de equilíbrio:

$$F = K_w (C_w - C_a / H') \quad (\text{Eq. 3.2})$$

em que K_w é a velocidade de transferência, C_a e C_w são as concentrações no ar e na água, respectivamente, e H' é a constante adimensional de Henry (mol dm^{-3} ar / mol dm^{-3} água). Para as situações em que as águas superficiais se encontram sobressaturadas com o gás – como é vulgar suceder com o DMS – C_w é muito superior à concentração atmosférica, pelo que o termo C_a / H' é geralmente negligenciável (Putaud e Nguyen, 1996; Levasseur *et al.*, 1997) e a equação anterior pode ser simplificada para:

$$F = K_w C_w \quad (\text{Eq. 3.3})$$

A maior parte das incertezas associadas à determinação dos fluxos de um gás entre a hidrosfera e a atmosfera prende-se com o cálculo da velocidade de transferência. No presente ainda não existe um consenso quanto à forma como este parâmetro depende dos factores que condicionam a transferência gasosa, embora se reconheça que desses factores os mais relevantes são a viscosidade cinemática, a difusividade molecular, a velocidade do vento e a temperatura da água. Diversos modelos e aproximações experimentais têm sido utilizados para descrever os processos de transferência gasosa na interface água / ar, a maioria dos quais foi revista num estudo realizado por Liss e Merlivat em 1986. Nesse mesmo estudo aqueles investigadores propuseram uma lei empírica para o cálculo das velocidades de transferência, a qual era uma síntese de numerosos resultados experimentais obtidos tanto em lagos como em túneis de vento. Trata-se de uma parametrização que descreve a velocidade de transferência como uma função da intensidade do vento, distinguindo três tipos de regime turbulento. Embora as velocidades calculadas por esta lei não fossem inteiramente concordantes com as obtidas por outras técnicas, facto que gerou alguma controvérsia quanto à sua aplicabilidade, estudos posteriores realizados com gases traçadores confirmaram a validade da dependência com a intensidade do vento (Watson *et al.*, 1991; Liss *et al.*, 1993). Por este motivo, as formulações empíricas de Liss e Merlivat têm conhecido ampla aceitação para o cálculo de velocidades de transferência de diversos gases. As equações desenvolvidas pelos dois investigadores são as seguintes:

$$\begin{aligned} K_w &= 0.17u && \text{para } u \leq 3.6 \\ K_w &= 2.85u - 9.65 && \text{para } 3.6 < u \leq 13 \\ K_w &= 5.9u - 49.3 && \text{para } u > 13 \end{aligned} \quad (\text{Eqs. 3.4})$$

em que K_w é a velocidade de transferência (em cm h^{-1}) e u é a velocidade do vento (em m s^{-1}) a uma altura de 10 m acima da superfície líquida. A primeira equação descreve as trocas gasosas quando a superfície líquida é plana ou possui uma pequena ondulação (regime de superfície lisa). A relação seguinte refere-se a uma superfície irregular mas não o suficiente para ocorrer a rebentação das ondas (regime de superfície rugosa). A última equação cobre as situações em que a ondulação é forte, com rebentação contínua e formação de bolhas que intensificam as permutas gasosas (regime de ondas de rebentação).

Como as expressões foram derivadas para um gás com um número de Schmidt (Sc) igual a 600 – o dióxido de carbono a 20 °C –, a sua aplicabilidade depende de um ajuste que atenda ao número de Schmidt do gás em consideração. Liss e Merlivat referem que K_w é proporcional a Sc^{-n} (em que $n = 2/3$, se $u \leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$, e $n = 1/2$, se $u > 3.6 \text{ m s}^{-1}$) daí que seja válida a seguinte correcção, em que o índice g se refere ao gás em estudo:

$$K_{wg} = K_{wCO_2} (Sc_{CO_2} / Sc_g)^n \quad (\text{Eq. 3.5})$$

O número de Schmidt é definido pela razão ν/D , em que ν é a viscosidade cinemática do solvente e D a difusividade molecular do gás, ambos funções da temperatura e salinidade da água.

3.3.3 Emissões de compostos de enxofre reduzido por solos entremarés

3.3.3.1 Considerações gerais

Os métodos mais usualmente empregues na medição de fluxos gasosos entre os solos e a atmosfera são classificados em dois grupos: micrometeorológicos e de isolamento por uma caixa.

A aplicação de métodos micrometeorológicos envolve a medição de concentrações a um ou a vários níveis acima do solo, por períodos de tempo curtos, as quais se relacionam com parâmetros micrometeorológicos igualmente medidos a vários níveis. Os métodos mais vulgarmente aplicados são o da correlação turbulenta (ou *eddy correlation*) e o do gradiente vertical de concentração.

A técnica da correlação turbulenta é a que apresenta as formulações teóricas mais simples, fundamentando-se na medição directa do transporte turbulento num dado nível, sendo necessário para tal o conhecimento da componente vertical da velocidade do vento e a concentração da espécie gasosa nesse ponto. O fluxo vertical (F) é então dado pela seguinte média de produtos, referente a um intervalo de tempo particular:

$$F = \overline{w'.C'} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

em que w' e C' são as flutuações instantâneas, em redor do valor médio, da velocidade vertical do vento (w) e da concentração (C), respectivamente.

A principal limitação deste método reside nos tempos de resposta exigidos à instrumentação analítica – entre 0.1 e 1 segundo – a fim de ser possível a resolução rigorosa das flutuações da concentração para o composto em causa. Na verdade, a instrumentação analítica actualmente existente apenas permite medir com aquela frequência de amostragem um escasso número de espécies gasosas e nestas, conforme o anteriormente exposto, não se podem ainda incluir os compostos de enxofre reduzido.

Por sua vez, o método do gradiente fundamenta-se no princípio da difusão molecular de uma espécie através de um gradiente de concentração. O fluxo vertical (F) relaciona-se com o gradiente de concentração ($\partial C/\partial z$) pela expressão seguinte:

$$F = K_z \partial C / \partial z \quad (\text{Eq. 3.7})$$

em que K_z é o coeficiente de difusão turbulenta, que pode ser calculado através dos perfis verticais da velocidade do vento ou, alternativamente, através de um balanço energético da superfície emissora.

Esta técnica pressupõe a medição da variação média da concentração do gás com a altura acima do solo. Ao contrário do método anterior, as escalas de tempo das medições podem ser mais dilatadas (até 2 horas), o que proporciona um certo relaxamento das técnicas analíticas. Contudo, as exigências em termos de sensibilidade e precisão analítica permanecem elevadas. Por esta razão são ainda escassas as referências à utilização do método do gradiente para a determinação de fluxos de compostos de enxofre reduzido. Tanto quanto se sabe, os únicos exemplos de aplicação da técnica referem-se a medições de fluxos de enxofre sobre terrenos agrícolas, efectuadas por investigadores do Instituto Max Planck de Química, de Mainz (Kesselmeier *et al.*, 1997, e referências aí incluídas).

O conjunto de técnicas que genericamente se designa por ‘método da caixa’ fundamenta-se no isolamento de um volume de ar disponível para permutas gasosas com uma superfície, por forma a que qualquer fluxo se possa quantificar através da concentração, ou variação da concentração, no volume isolado.

Apesar da grande diversidade de aplicações do método da caixa as metodologias mais correntes podem-se reduzir a dois grupos, que se distinguem pelas condições de operação sob as quais ocorre o transporte difusivo através da superfície em estudo.

No método dinâmico força-se a passagem de um fluxo constante de ar de composição conhecida sobre uma superfície emissora previamente isolada por uma caixa. Os compostos gasosos emitidos misturam-se com o ar de arraste e, após um período inicial de ajustamento, o gradiente de concentração que controla a difusão molecular na interface solo / atmosfera mantém-se constante. O fluxo é então estimado relacionando a concentração em estado estacionário, avaliada por toma de uma amostra à saída da caixa, com o caudal de arraste e a área isolada. Apesar do gradiente de concentração para as condições de equilíbrio poder diferir apreciavelmente do que antecedeu a instalação da caixa, a perturbação pode ser atenuada optimizando o caudal e composição do gás de arraste, por forma a que a diferença de concentração entre o interior e o exterior seja mínima.

Por sua vez, no método estático não ocorre qualquer contacto com o exterior, pelo que o gradiente de concentração diminui progressivamente em resposta a um aumento dos níveis gasosos no interior da caixa. Tomando amostras sucessivas da mistura gasosa presente no interior é possível perceber a evolução temporal das concentrações gasosas. A modelização matemática da informação reunida permite então estimar a taxa de emissão no momento em que a caixa foi instalada sobre a superfície em estudo (instante $t=0$) dado que este é o único momento para o qual o fluxo gasoso não é perturbado pela presença de elementos estranhos.

Em termos comparativos, os sistemas estáticos permitem a quantificação de fluxos em períodos bastante curtos, sendo úteis quando as taxas de emissão são baixas e, em especial, se as técnicas analíticas disponíveis são pouco sensíveis. Por outro lado, os sistemas dinâmicos induzem menores alterações aos gradientes de concentração na interface solo / atmosfera, ou seja, é menor a perturbação dos padrões iniciais de emissão (Livingston e Hutchinson, 1995).

Globalmente, as principais vantagens resultantes da aplicação do método da caixa relativamente às técnicas micrometeorológicas residem na maior simplicidade e economia de meios; na associação estreita que é possível estabelecer entre emissões e características físicas, químicas e microbiológicas da fonte emissora; na aplicabilidade a solos muito diversos e terrenos de orografia complexa; e ainda na possibilidade de se prescindir de instrumentação analítica muito sensível, atendendo às elevadas concentrações geralmente encontradas no interior das caixas. Quanto às principais limitações do método, decorrem da perturbação induzida pelo equipamento aos fluxos característicos de um solo e de uma representatividade que se restringe à área isolada pela caixa.

3.3.3.2 Quantificação de emissões de compostos de enxofre reduzido pelo ‘método dinâmico da caixa’

As primeiras aplicações do ‘método dinâmico da caixa’ à estimativa de fluxos de enxofre biogénico por solos datam de finais dos anos setenta (Hill *et al.*, 1978; Adams *et al.*, 1979). Desde então o método tem acolhido o maior interesse por parte dos estudiosos do ciclo do enxofre, o que se deve, entre outros aspectos já enumerados, à sua simplicidade e baixa exigência em termos de instrumentação analítica. O número de estudos em que o método foi aplicado a diferentes variedades de solos permite reunir um conjunto de informação muito razoável quanto ao tipo de equipamento e condições de operação mais usuais, informação essa que é resumida de seguida, dado o interesse que possui para o desenvolvimento da metodologia adoptada neste trabalho.

3.3.3.2.1 Construção da caixa

Desenho

Não parecem existir grandes restrições quanto à geometria das caixas, importando sobretudo garantir que a configuração não dificulte uma mistura completa dos gases no seu interior. Regra geral, a geometria preferida é cilíndrica ou paralelepípedica, com uma dimensão que raramente excede os 20 a 30 litros de capacidade, o que permite, para um caudal de varrimento relativamente baixo, que se atinjam em tempo útil concentrações constantes dos compostos gasosos emitidos pela superfície. No que diz respeito à área de base é frequente encontrar na literatura valores situados entre 500 e 900 cm². No entanto, a escolha da área mais adequada deve, naturalmente, atender aos objectivos do trabalho em causa. Por

exemplo, estudos em que se pretendam detalhar elevados gradientes superficiais não necessitam de grandes áreas de base mas sim da caracterização de um maior número de locais. Noutras situações pode ser vantajoso proceder à integração de emissões sob áreas de base elevadas por forma a compensar alguma variabilidade espacial nas taxas de emissão.

Materiais

A par do inevitável factor de natureza económica, o tipo de materiais de construção a seleccionar deve naturalmente atender a aspectos tão prosaicos como a robustez e o peso, os quais, se não forem devidamente apreciados, poderão acarretar alguns dissabores no decurso das tarefas de campo. Contudo, o requisito mais relevante em termos de materiais de construção prende-se com o seu comportamento relativamente às espécies gasosas que se pretendem estudar. Ou seja, é necessário assegurar que não se comportam como fontes nem como sumidouros dos compostos em análise.

Os materiais mais frequentemente aplicados na construção das câmaras de fluxo para a quantificação de emissões de enxofre volátil são o *Teflon*, nas qualidades FEP (Steudler e Peterson, 1985; Cooper *et al.*, 1987; de Mello *et al.*, 1987; Morrison e Hines, 1990) e PFA (Goldan *et al.*, 1987), e o policarbonato (Adams *et al.* 1981 a, b; Carrol *et al.*, 1986; Lamb *et al.*, 1987; MacTaggart *et al.*, 1987; Harrison *et al.*, 1992). Há igualmente registos da utilização de vidro (Staubes *et al.*, 1989) e *Plexiglas*¹² (Jørgensen e Okholm-Hansen; 1985).

A maior parte das estimativas realizadas nos anos 70 e princípios dos anos 80 não faz qualquer referência à possibilidade de ocorrerem perdas de enxofre por reacção nas paredes das câmaras de fluxo. Somente em 1987, Kuster e Goldan, tendo em conta a elevada reactividade de algumas formas de enxofre reduzido, decidem dedicar uma atenção especial aos materiais utilizados na construção daqueles equipamentos. Em laboratório, estes autores testaram câmaras de fluxo concebidas em vidro (Pyrex), policarbonato e *Teflon* (TFE e FEP), fazendo passar pelo seu interior misturas gasosas de compostos de enxofre, cujas concentrações eram avaliadas à entrada e saída das mesmas. Os resultados obtidos demonstraram que as espécies mais inertes (COS e CS₂) apresentavam perdas desprezáveis, qualquer que fosse o material usado. Para o DMS apenas observaram uma remoção moderada (cerca de 10%) com o policarbonato, e quanto ao H₂S somente as paredes de *Teflon* FEP revelaram uma inércia química aceitável. Os autores alertaram também para o facto de a reactividade de alguns compostos (em especial o H₂S e tióis) poder aumentar directamente com o teor de humidade no interior das caixas. Goldan *et al.* (1987) estenderam ainda os ensaios ao *Teflon* PFA, vindo a concluir que, a par do *Teflon* FEP, este era o material que exibia as menores taxas de remoção de compostos sulfurosos.

¹² O *Plexiglas*, também conhecido por *Perspex*, é a designação comercial do polimetacrilato de metilo, nCH₂:C(CH₃)COOCH₃.

Acessórios de mistura no interior das caixas

É frequente as câmaras de fluxo disporem de um agitador capaz de diminuir a camada laminar à superfície do solo e garantir uma mistura completa dos gases emitidos com o ar de arraste. Um modo alternativo de conseguir o mesmo efeito foi sugerido por Goldan *et al.* (1987) ao conceberem uma caixa em que o gás de arraste era distribuído equitativamente por diversos orifícios dispostos numa das faces, enquanto a saída da mistura se processava na face oposta, igualmente perfurada. As condições de escoamento foram devidamente exploradas pelos autores recorrendo a testes de fumo e amostragens em diferentes pontos do seu interior, observando-se não existirem quaisquer gradientes de concentração ou bolsas de estagnação, o que permitia concluir que a mistura era completa. Outra solução passa pela inclusão no interior das caixas de tubos perfurados, para que o gás de arraste seja distribuído de uma forma homogénea e fique facilitada a mistura com os compostos emitidos pela superfície (*e.g.* Staubes *et al.*, 1989; Castro e Galloway, 1991).

3.3.3.2 Operação da caixa

Gás de arraste

Um dos factores que mais condiciona a determinação dos fluxos pelo método dinâmico da caixa prende-se com o tipo de gás de arraste utilizado: ar ambiente ou ar purificado (neste caso obtido por filtração de ar ambiente ou sintetizado industrialmente). A opção por um dos dois enfrenta sempre um dilema fundamental. Um ar purificado, isento de oxidantes, é preferível quando se pretende prevenir a decomposição química de gases reduzidos. A este facto acresce que a utilização de ar livre dos compostos a estudar permite que as medições se processem com uma maior precisão e sensibilidade. Mas, por outro lado, este tipo de procedimento implica que as condições no interior da caixa sejam substancialmente diferentes do ambiente natural a que o solo se encontrava exposto, nomeadamente no que concerne à concentração de fundo dos gases que se pretendem medir. Este aspecto é particularmente relevante dado que, geralmente, os fluxos de gases vestigiais entre o solo e a atmosfera se encontram sob a influência simultânea de processos de produção e consumo. Assim, para alguns gases e determinados tipos de solo (ou coberto vegetal) é possível definir o chamado ponto de compensação: a concentração para a qual as taxas de produção e consumo de um gás se igualam e, por conseguinte, o fluxo resultante se anula, situação que ocorre por modificação das concentrações atmosféricas ou das condições físico-químicas do solo. Por exemplo, se o teor de um gás na atmosfera for demasiado baixo, não ocorrerá remoção significativa pelo solo. Mas se aquele teor aumentar é possível que a remoção se inicie, podendo mesmo crescer de forma proporcional à concentração. Ou seja, o mesmo solo (ou vegetação) pode comportar-se como fonte ou sumidouro de um determinado gás, tudo dependendo das condições do meio ambiente (Conrad, 1994; Kesselmeier *et al.*, 1997).

Do exposto pode-se concluir que a magnitude da concentração de compensação é uma variável crítica para os fluxos de gases entre os solos e a atmosfera. O solo actua como uma

fonte se a concentração de compensação é superior à concentração atmosférica, e actua como um sumidouro se a concentração de compensação é inferior à concentração atmosférica. Este aspecto assume um interesse muito especial dado que, até ao presente, grande parte das medições de fluxos de enxofre reduzido entre os solos e a atmosfera se fez por varrimento das câmaras de fluxo com ar purificado, ignorando a possível existência de concentrações de compensação (*e.g.* Adams *et al.* 1981 a, b; Goldan *et al.*, 1987; Lamb *et al.*, 1987; Morrison e Hines, 1990). Por outras palavras, ao recorrer a ar purificado não só a grandeza como o próprio sentido dos fluxos podem ser severamente afectados. Como exemplo, Castro e Galloway (1991) demonstraram que os fluxos de enxofre reduzido entre algumas variedades de solos florestais e a atmosfera eram fortemente dependentes da técnica de varrimento utilizada. Enquanto a passagem de ar isento de enxofre pelo interior de uma caixa permitiu aos autores o registo de emissões de COS e CS₂, o recurso a ar ambiente resultou num fluxo em sentido inverso, ou seja, deposição de ambos os compostos.

Para o DMS não foram quantificadas até ao presente quaisquer concentrações de compensação, e em zonas de sapal é mesmo pouco provável que tal venha a acontecer dado que estas superfícies são fontes emissoras de reconhecida importância. Embora se conheçam diversas aplicações do método da caixa a zonas húmidas, são escassas as situações em que o ar ambiente foi utilizado como gás de arraste. Mesmo assim, em nenhum destes casos se registaram fluxos de deposição de DMS (Stuedler e Peterson, 1984; 1985). Estas observações são ainda sustentadas pela simplificação do modelo de Liss e Slater (1974) para a transferência de um gás através da interface água / ar, já abordada na secção 3.3.2. Recordando o que então se descreveu, o modelo assume que o fluxo (F) de um gás moderadamente solúvel é dado por:

$$F = K_w (C_w - C_a / H')$$

onde K_w é a velocidade de transferência, C_w e C_a as concentrações do gás na água e atmosfera, respectivamente, e H' a constante adimensional de Henry. Conforme comprovaram diversos investigadores, em ambientes marinhos as águas superficiais encontram-se sobressaturadas com DMS pelo que C_w é muito maior do que a concentração atmosférica e, por conseguinte, o termo C_a / H' pode ser desprezado (Andreae *et al.*, 1994; Putaud e Nguyen, 1996; Levasseur *et al.*, 1997). Por esta razão, também MacTaggart *et al.* (1987) sugeriram que o varrimento de uma câmara de fluxo com ar isento de enxofre teria uma influência diminuta nas emissões por solos, atendendo a que os compostos de enxofre são produzidos num ambiente aquoso, sendo transportados para a interface ar / solo por difusão na própria água. Esse efeito será ainda mais significativo em solos costeiros, permanentemente encharcados pelo cíclico avanço da onda de maré, e caracterizados por elevadas taxas de síntese de compostos de enxofre reduzido.

Instalação da caixa sobre a superfície em estudo

A aplicação do método da caixa deve ser rodeada de um conjunto de cuidados que garantam que a instalação do equipamento sobre a superfície em estudo se faça com a mínima perturbação da fonte emissora, em particular por remeximento da camada superficial do solo, ou por lesões induzidas à vegetação. Efectivamente, ao colocar uma caixa sobre determinada superfície pretende-se uma união perfeita entre ambas, por forma a que a possibilidade de fugas seja nula. No entanto, o simples processo de inserção da base da caixa no solo pode representar uma das principais fontes de perturbação das emissões gasosas. É que se a profundidade necessária à inserção se limita apenas a alguns milímetros no caso de solos saturados com água, cresce para 10 a 20 cm em solos bem drenados ou compactados, o que implica sérias modificações das características do solo. Uma forma de ultrapassar esta dificuldade foi sugerida por Steudler e Peterson (1985) e consistia numa saia ligada à base da caixa, que se estendia pela superfície em seu redor e à qual aderiria por acção do peso de correntes metálicas. No entanto, o processo mais bem sucedido para minimizar estas perturbações consiste na utilização de caixas com dois componentes que são instalados no terreno em momentos distintos. Uma estrutura fixa – a base da caixa – é inserida no solo algumas semanas ou meses antes da realização das medições, dando assim tempo para que a superfície se adapte à presença de elementos estranhos. No momento de colheita das amostras a parte superior da câmara de fluxo assentará então sobre esta base, sem que tal implique qualquer modificação das características físicas do solo (Staubes *et al.*, 1989; Morrison e Hines, 1990; Kanda *et al.*, 1995).

Outro aspecto a ter em consideração durante a instalação de uma câmara de fluxo, e mesmo durante a fase de colheita das amostras, prende-se com o pisoteamento da superfície em redor da caixa. Estas acções provocam modificações na permeabilidade do solo e geram gradientes de pressão, os quais potenciam alterações nos fluxos de massa entre o interior e o exterior da superfície envolvida pela caixa. A fim de evitar interferências desta natureza é frequente o recurso a passadiços que são também colocados sobre o terreno algum tempo antes da execução das colheitas (*e.g.* Morrison e Hines, 1990).

3.3.3.3 Adaptação e desenvolvimento de uma técnica de quantificação de emissões de compostos de enxofre reduzido por solos entremarés

Na secção anterior apresentaram-se sucintamente os principais métodos empregues na medição de fluxos de substâncias gasosas e analisou-se a sua adequabilidade ao caso particular dos compostos de enxofre. As limitações dos métodos micrometeorológicas, em especial no que diz respeito à resolução das técnicas analíticas, têm ditado o uso preferencial do método dinâmico da caixa, daí que tenha sido também o procedimento seguido no presente trabalho.

3.3.3.3.1 Construção da caixa

Ainda que os estudos anteriormente aduzidos não apresentassem o *Perspex* como o material de aplicação mais vulgarizada no isolamento de superfícies emissoras, optou-se pela sua utilização, por razões que se prendiam sobretudo com as suas propriedades mecânicas. Ao contrário dos frágeis filmes de *teflon*, o *Perspex* possui uma elevada resistência mecânica, facilitando a construção das caixas e permitindo dispensar alguns dos cuidados de manuseamento durante as tarefas de campo.

A caixa utilizada no presente trabalho foi construída com placas de 6 mm de espessura, que se ligavam entre si para dar forma a um cubo com 30 cm de aresta. O fundo era totalmente aberto, o que permitia isolar uma área de 0.09 m² e um volume de 0.027 m³. A união entre placas fez-se com parafusos de aço inoxidável e clorofórmio, substância que tem a particularidade de dissolver o *Perspex*, permitindo uma colagem perfeita e, por conseguinte, minimizar a possibilidade de fugas durante as operações de colheita.

Com o propósito de garantir a homogeneização da mistura gasosa no interior da caixa foi construído um agitador que consistia em duas pás de *Perspex* (6×10 cm cada) dispostas em cruz e ligadas por um veio central, em aço inoxidável, a um pequeno motor (12 V) instalado no exterior. Para suporte do motor foi ainda necessária a montagem de uma estrutura cilíndrica, em *nylon*, que atravessava a caixa pela face superior. Lateralmente, e em faces opostas, foi aberto um orifício de entrada e outro de saída, nos quais se instalaram ligações do tipo 'passa-parede' em aço inoxidável (*Swagelok*) a fim de se estabelecer a comunicação com as restantes unidades do sistema sem qualquer possibilidade de fugas.

3.3.3.3.2 Procedimento de colheita associado ao 'método da caixa'

Amostragem com botijas

A utilização de botijas (ou *canisters*) em aço inoxidável para a colheita de amostras gasosas – já abordada no capítulo 2 – mereceu uma atenção especial no âmbito da medição de emissões por solos, dado tratar-se de um procedimento que implicava uma considerável simplificação das tarefas de campo, evitando a concentração das amostras nos locais de amostragem, e as exigências daí decorrentes em termos de transporte de equipamento e preparação de misturas criogénicas. Nesse sentido, ainda antes de se testar a aplicabilidade da caixa ao estudo das emissões explorou-se a utilização e viabilidade das botijas para a colheita de gases de enxofre.

O tipo de botija usado neste estudo possuía geometria esférica e capacidade de 6 dm³, sendo construído em aço inoxidável passivado internamente (*Scientific Instrumentation Specialists*). À entrada dispunha de uma válvula de admissão em aço inoxidável (modelo SS-4H, *Nupro*) e de um 'T' constituído por uma válvula de purga (modelo SS-4H, *Nupro*) e um manómetro para controlo de vácuo ou pressão (Figura 3.6).

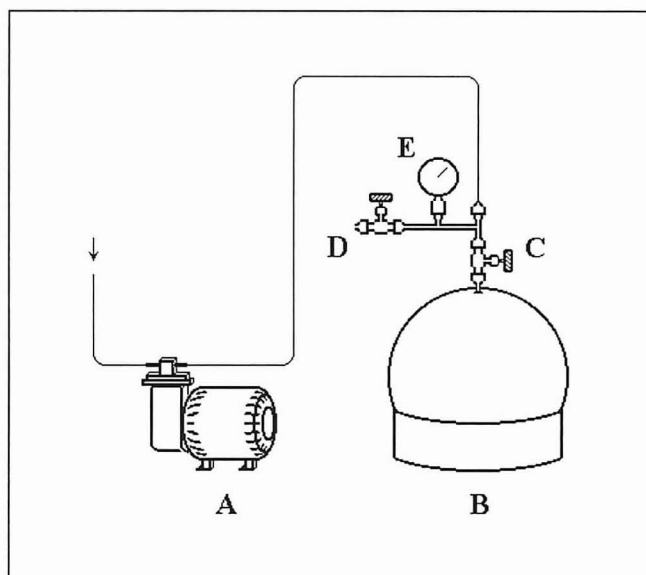


Figura 3.6 Representação esquemática do sistema de amostragem por botija (A-bomba de aço inoxidável com diafragma em *teflon*; B-botija; C-válvula de admissão; D-válvula de purga; E-manómetro de vácuo/pressão).

Para a amostragem, o ar ambiente foi pressurizado no interior da botija com o auxílio de uma bomba de diafragma construída em aço inox e *teflon* (modelo FC-1121, *Rasmussen*). O enchimento respeitava uma sequência peculiar, com o intuito de minimizar eventuais contaminações da amostra. Assim, com a botija em vácuo e ambas as válvulas fechadas, o ‘T’ foi pressurizado até cerca de 30 psig. Seguiu-se a abertura da válvula de purga e a repetição do processo por mais duas a três vezes de modo a que as linhas de admissão ficassem limpas com o ar a amostrar. Com a válvula de purga fechada e a bomba ligada procedeu-se então à abertura da válvula de admissão da botija, por forma a pressurizá-la até 5-10 psig. De seguida a válvula de purga foi novamente aberta e a botija evacuada até à pressão atmosférica. Depois de repetir o processo, pelo menos mais uma vez, encheu-se definitivamente a botija até à pressão desejada.

O enchimento de uma botija dificulta a manutenção de um caudal de colheita constante, atendendo a que a pressão no interior vai crescendo gradualmente. Apesar de este aspecto não ser importante em muitas amostragens, há situações em que, no mínimo, pode haver necessidade de impedir que o caudal exceda determinado valor. Por exemplo, quando se pretende filtrar de modo eficiente o ar de entrada na botija ou quando se pretende recolher uma alíquota de um fluxo gasoso inferior ao caudal de admissão inicial numa botija sob vácuo. Nestes casos o controlo do caudal pode-se fazer através do uso simultâneo da válvula de admissão – que permitirá impor uma restrição ao escoamento – e do manómetro – que garantirá que a admissão na botija não se faz acima de um caudal limite. Como é evidente, os valores de caudal correspondentes às leituras no manómetro deverão ser avaliados através de estudos prévios a conduzir em laboratório.

Depois da colheita de uma amostra a concentração dos voláteis foi efectuada em laboratório ligando a botija a um sistema contendo em série as unidades seguintes, de características e funções já descritas no capítulo 2: um tubo exsiccante de *nafion*, um filtro de

perclorato de magnésio, uma unidade de colheita, um medidor de fluxo mássico e uma válvula de microrregulação. Por abertura da botija permitiu-se a expansão do ar através do sistema até que as pressões interior e exterior se igualassem. O conteúdo da unidade de concentração foi então analisado de acordo com o procedimento descrito anteriormente e o teor de enxofre na amostra determinado a partir do volume de ar extraído, tendo em conta a pressão a que foi efectuada a amostragem e a diferença de temperatura entre o local de colheita e o laboratório.

Limpeza das botijas

A limpeza das botijas exigiu a montagem em laboratório de um sistema de produção de vácuo que se encontra representado esquematicamente na Figura 3.7. A montagem incluía uma bomba rotativa vedada a óleo (modelo 2002, *Alcatel*); um medidor de vácuo tipo Pirani (modelo 917, *HPS*); e uma ratoeira refrigerante, composta por um tubo em U imerso num *dewar* contendo azoto líquido. Esta última unidade destinava-se a impedir a contaminação do sistema a evacuar pela bomba por eventual refluxo do óleo nela existente.

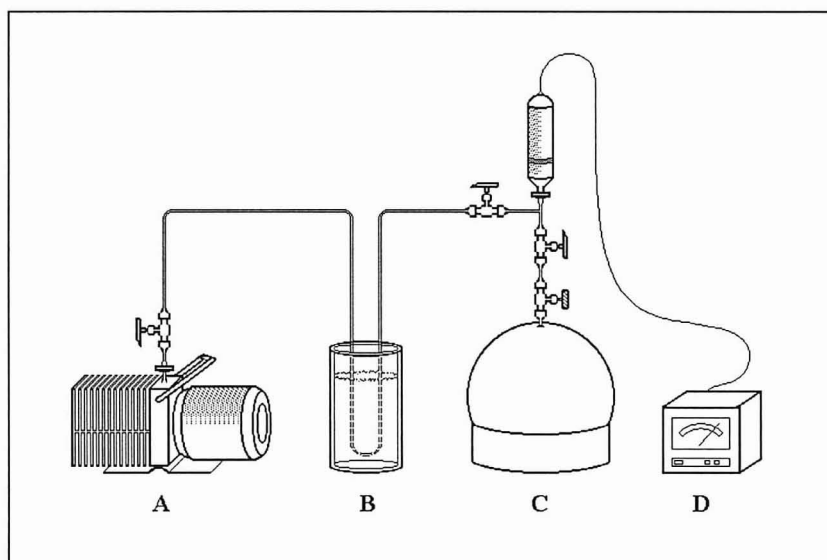


Figura 3.7 Representação esquemática do sistema de limpeza de botijas (A-bomba de vácuo; B-ratoeira de vapores; C-botija; D-medidor de vácuo).

O procedimento de limpeza consistiu numa evacuação da botija até 0.1 mbar, o que equivale a um vácuo superior a 99.99%. Com o propósito de garantir uma remoção completa de todos os vestígios de enxofre procedeu-se ainda a um enchimento da botija com ar reconstituído, pressurizando-a até cerca de 2 bar, seguindo-se uma nova evacuação até 0.1 mbar. A eficiência deste procedimento de limpeza foi testada através da análise de ‘brancos’, ou seja, determinando o teor de enxofre no ar reconstituído usado para pressurizar botijas tidas como limpas. Constatou-se então que nenhuma das análises realizadas aos ‘brancos’ revelou a presença de enxofre.

Estabilidade dos compostos de enxofre no interior das botijas

Embora escasseiem as referências à adequabilidade dos *canisters* para a colheita de compostos gasosos de enxofre, os poucos testes efectuados até ao presente têm revelado a sua utilidade, pelo menos no que se refere às formas mais inertes. Segundo Mihalopoulos *et al.* (1989), amostras de ar contendo COS apresentavam uma estabilidade de composição que se estendeu pelo menos até um mês após a colheita. Por sua vez, testes conduzidos com DMS mostravam que a sua estabilidade ficava garantida, no mínimo, por um período de 36 horas (Mihalopoulos *et al.*, 1992 a).

Não obstante aqueles estudos garantirem alguma confiança na utilização dos *canisters*, optou-se por confirmar a estabilidade do DMS, atendendo à sua moderada reactividade e à importância de que é alvo nesta dissertação. Os testes de estabilidade foram efectuados com misturas-padrão preparadas por arrastamento de ar ambiente sobre um tubo de permeação de DMS que se encontrava termostaticado no interior de uma câmara. Preparou-se um total de oito misturas-padrão com teores variáveis de DMS, colhendo-se para cada caso duas amostras que foram pressurizadas no interior de botijas. De cada par procedeu-se à análise imediata do conteúdo de uma botija, enquanto o segundo elemento foi analisado somente 24 horas depois da colheita. Os resultados dos ensaios encontram-se representados graficamente na Figura 3.8 e demonstram não existirem diferenças significativas entre os dois grupos de amostras.

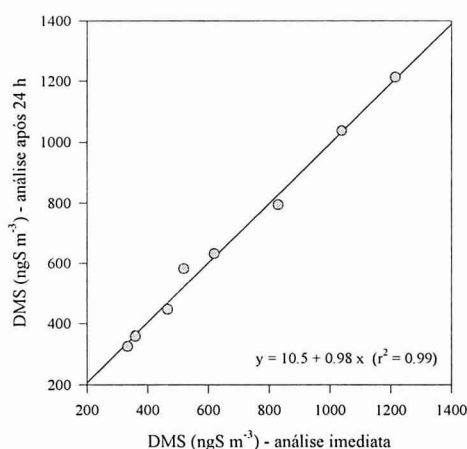


Figura 3.8 Estabilidade de atmosferas padrão de DMS no interior de *canisters*. A recta corresponde ao melhor ajuste linear obtido pelo método dos mínimos quadrados.

3.3.3.3.3 Comportamento da caixa em condições laboratoriais

Conduziram-se em laboratório alguns ensaios tendentes a avaliar o efeito dos materiais de construção da caixa sobre a composição química de diferentes misturas-padrão de enxofre reduzido. Estes testes foram antecedidos de amostragens de ar à superfície dos solos a estudar com a finalidade de identificar os principais compostos de enxofre emitidos, vindo a concluir-se que o DMS, o CS₂ e o COS deveriam merecer uma atenção prioritária. Recorde-se que, não

obstante as emissões de H_2S em zonas costeiras serem reconhecidamente importantes, a sua eventual determinação não foi possível com as técnicas de amostragem em uso.

A execução dos ensaios laboratoriais processou-se por intermédio da montagem laboratorial reproduzida esquematicamente na Figura 3.9.

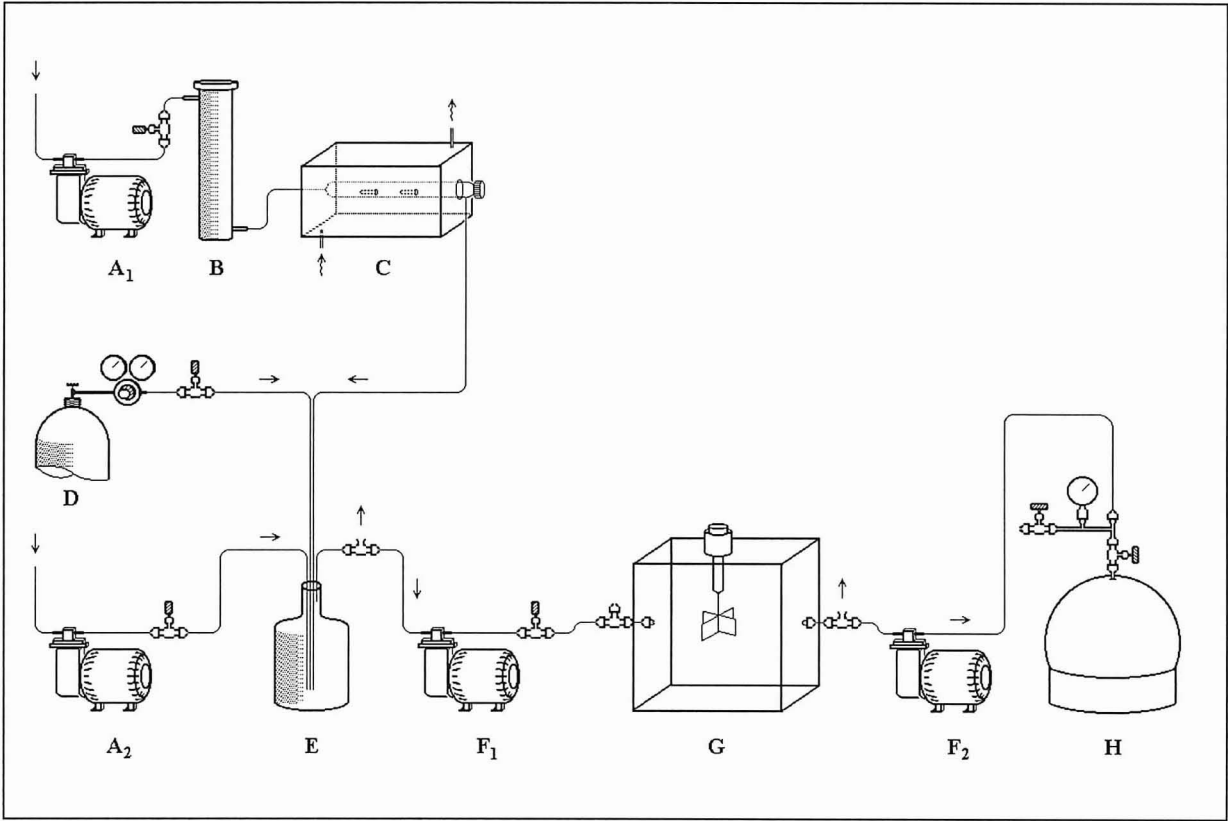


Figura 3.9 Representação esquemática do sistema destinado a avaliar o comportamento da caixa quando submetida a misturas-padrão de enxofre (A1, A2-bombas de diafragma; B-filtro de gases; C-câmara de permeação; D-garrafa com padrão de COS; E-vaso de mistura; F1, F2-bombas de diafragma em *teflon*, G-caixa; H-botija).

A caixa, unidade principal do sistema, foi instalada sobre uma bancada de laboratório, havendo o cuidado de vedar com silicone a zona de contacto entre ambas para que se minorasse a possibilidade de fugas. As misturas-padrão de DMS e CS_2 foram preparadas por meio de tubos de permeação termostatizados a $30\text{ }^\circ\text{C}$ e mantidos sob caudais constantes de ar ambiente previamente filtrado através de carvão activado. Para o COS, dado que não se dispunha de um tubo de permeação, fez-se uso de uma garrafa contendo uma mistura padronizada (20 ppm de COS em N_2 ; *Union Carbide*). Diferentes concentrações dos gases de arraste – abrangendo as usualmente encontradas nos trabalhos de campo – foram produzidas por diluição com ar ambiente num vaso de mistura em vidro (mais precisamente um balão volumétrico com 2 dm^3 de capacidade). O facto do ar de diluição apresentar alguma variabilidade do seu nível de humidade relativa permitiu investigar eventuais perdas de enxofre motivadas pela presença de vapor de água. A medição da humidade relativa foi efectuada no interior da caixa por meio de uma sonda adequada a esse efeito.

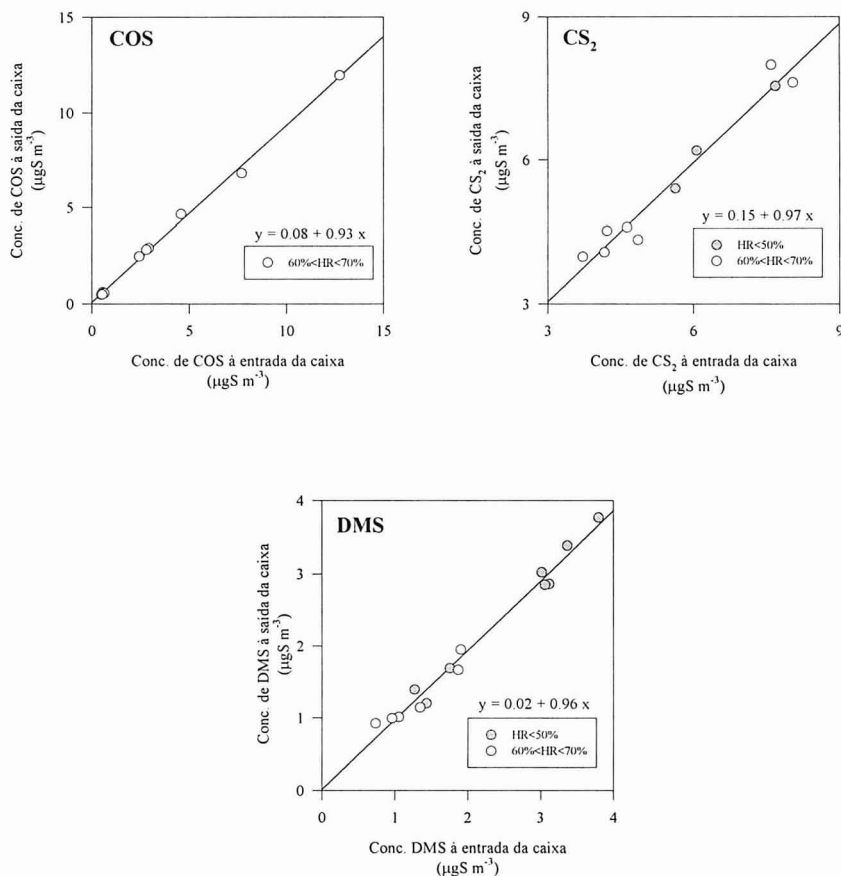


Figura 3.10 Efeito dos materiais de construção da caixa sobre atmosferas padrão de enxofre.

Com o auxílio de uma bomba de diafragma em *teflon* (modelo ME2C, *Vacuubrand*) procedeu-se então ao varrimento do interior da caixa com a mistura de enxofre a um caudal de $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Depois do sistema equilibrar por um período equivalente a cerca de dois tempos de residência, a composição do gás de arraste foi avaliada à entrada e à saída da caixa através da colheita e análise de alíquotas em botijas de aço inoxidável, e segundo um procedimento já descrito anteriormente. Assinale-se ainda que se procurou a minimização de contaminações, ou percas dos compostos a analisar, adoptando tubagens em *teflon* ($\varnothing_{\text{ext}}=1/4 \text{ in}$; $\varnothing_{\text{int}}=3/16 \text{ in}$) e uniões em aço inoxidável (*Swagelok*), em particular a jusante da unidade de diluição.

No total realizaram-se 14 ensaios laboratoriais com DMS, 12 com COS e apenas 10 com CS₂. Os resultados obtidos resumem-se nos gráficos da Figura 3.10, e encontram-se distribuídos por dois intervalos de humidade relativa no interior da caixa. Da análise dos declives das rectas de regressão linear aplicadas ao conjunto dos dados, facilmente se percebe que a diferença entre a composição das misturas antes e depois da passagem pelo interior da caixa é inferior a 10%, ou seja, da mesma ordem de grandeza da incerteza associada às técnicas analíticas. Daí que se possa afirmar que o teor de substâncias sulfurosas não sofre alteração com a passagem pelo interior da caixa. Por outras palavras, parece não ocorrer

qualquer contaminação ou remoção promovidas pelos materiais usados na construção da caixa.

Convém acrescentar que com estes testes se pretendia, acima de tudo, ficar com uma ideia acerca do comportamento, perante o *Perspex*, de misturas sulfurosas preparadas laboratorialmente. A generalização destes resultados para estudos de campo deve ser feita com algumas cautelas, dada a grande diversidade de compostos emitidos simultaneamente pelos solos e a conseqüente possibilidade de ocorrerem nas superfícies internas da caixa processos de natureza físico-química cuja transposição para o ambiente laboratorial não é minimamente exequível.

3.3.3.3.4 Aplicação do 'método da caixa' a medições de campo

A Figura 3.11 retrata o dispositivo utilizado no campo para quantificação das emissões gasosas de enxofre. Pelas razões já anteriormente expostas, a instalação do equipamento sobre o terreno em estudo foi sempre rodeada de grandes cautelas, em especial no que concerne à câmara de fluxo, que foi simplesmente pousada sobre a superfície, sem o exercício de qualquer pressão adicional. Note-se que a presença de um estreito filme de água à superfície dos solos expostos durante a baixa-mar permitiu um contacto perfeito com a base da caixa, tornando desnecessárias outras formas de fixação, e sem que houvesse a possibilidade de fugas.

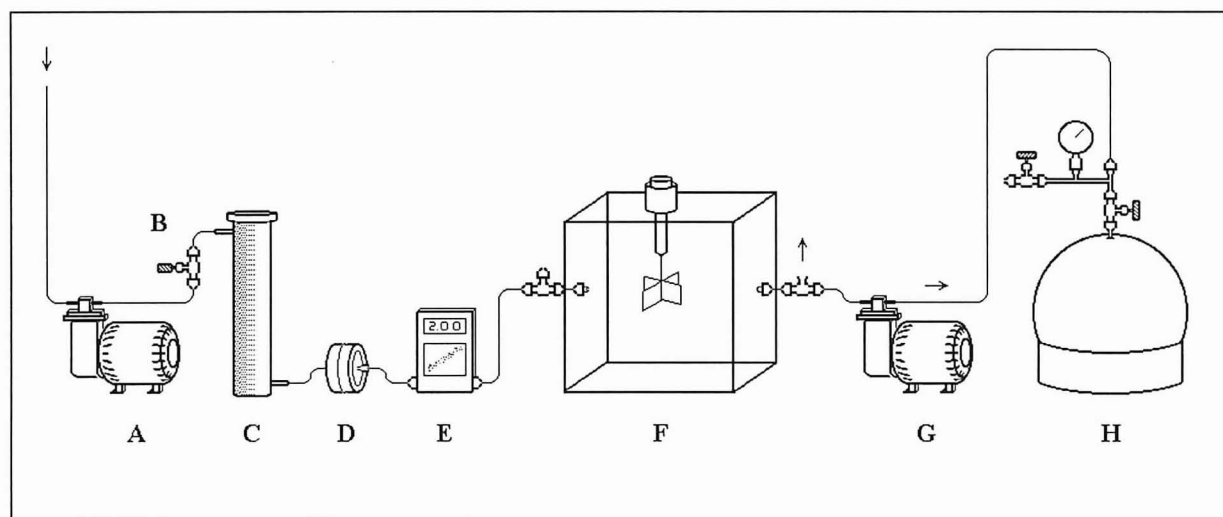


Figura 3.11 Representação esquemática da aplicação do 'método dinâmico da caixa' (A-bomba de diafragma; B-válvula de micro-regulação; C-cartucho de carvão ativado; D-porta-filtro; E-medidor de fluxo mássico; F-caixa; G-bomba de diafragma em *teflon*; H-botija).

Uma bomba de diafragma (modelo 107CD18, 12 V, *Thomas*) teve como função o varrimento contínuo do interior da caixa com ar ambiente tomado a cerca de 2 metros acima do solo e purificado através de uma coluna de carvão ativado previamente regenerado. O escoamento processou-se a $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ – correspondendo a um tempo de residência de 13.5

min – sendo controlado por intermédio de uma válvula de micro-regulação e de um medidor de fluxo mássico. Para protecção desta última unidade o gás de arraste passou ainda através de um filtro de partículas em fibra de vidro.

Depois do sistema equilibrar por um período equivalente a dois tempos de residência, foi utilizada para a amostragem uma fracção do caudal de arraste total à saída da caixa, efectuando-se as colheitas em botijas de aço inoxidável. Todas as ligações entre as unidades situadas a jusante dos filtros de gases foram asseguradas por tubo de *teflon* (1/4 in) e uniões em aço inoxidável (*Swagelok*).

Refira-se ainda que a autonomia energética das unidades constituintes do sistema de colheita foi garantida por baterias de 9 e 12 Volts.

Uma vez transportadas para o laboratório, e ainda no dia em que as colheitas tinham decorrido, as amostras foram concentradas criogenicamente e analisadas por cromatografia gasosa, segundo procedimentos anteriormente descritos.

Por fim, o fluxo de cada um dos compostos de enxofre gasoso foi estimado, em condições de estado estacionário e mistura completa, através da expressão seguinte:

$$F = C Q / A \quad (\text{Eq. 3.8})$$

em que F é o fluxo de enxofre, C a concentração no interior da caixa, Q o caudal de arraste e A a superfície emissora isolada pela caixa, assumindo que era totalmente plana.

Para além das medições de fluxos os trabalhos de campo incluíram ainda o estudo de variáveis com potencial influência sobre as taxas de emissão de compostos de enxofre voláteis, nomeadamente a temperatura à superfície e o teor de matéria orgânica do solo.

Para a monitorização da temperatura no interior da caixa utilizou-se um sensor do tipo termopar. A determinação do teor de matéria orgânica foi efectuada em amostras colhidas na mesma superfície de solo usada para a quantificação dos fluxos. Assim, depois da conclusão de uma campanha de amostragem de gases e após a remoção do equipamento instalado no terreno, procedeu-se à recolha do sedimento utilizando-se um tubo de PVC com 12 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, que foi enterrado no solo até 5 cm de profundidade. Depois de transportada para o laboratório, em saco de plástico fechado, a amostra foi conservada numa câmara frigorífica, a -14 °C, onde ficou a aguardar tratamento. A matéria orgânica foi mais tarde avaliada pelo método da perca por ignição: o sedimento, previamente desagregado, foi seco a 110 °C durante 24 h; cerca de 2 g, colocados em cadinhos de porcelana, foram pesados numa balança analítica com uma precisão de um décimo de miligrama e colocados na mufla a 525 °C, durante duas horas; depois de passarem por um exsiccador, por idêntico período de tempo, repetiu-se a pesagem e o teor de matéria orgânica foi então dado por diferença de massa antes e depois da queima, sendo apresentado como uma percentagem do peso seco total.

3.3.4 Locais de amostragem e organização das campanhas

Para o estudo da distribuição do DMS, DMSP e parâmetros associados em águas estuarinas, seleccionaram-se cinco estações de amostragem ao longo do Canal de Mira (Figura 3.12). Nos locais A3 e A4 as amostras foram colhidas a partir de pontes e nos restantes locais (A1, A2 e A5) a partir de pequenas docas. O local A5 difere de todos os outros na medida em que se situa numa pequena laguna, à margem do canal principal, com o qual comunica através de uma estreita ligação.

Em cada um dos locais foi utilizado um frasco de colheita, com 2 dm³ de capacidade, o qual foi imerso no meio líquido com o auxílio de um peso e de modo a que o gargalo ficasse a cerca de 20 cm de profundidade. Após a emersão, o frasco foi rapidamente fechado, com uma tampa de face interna em *teflon*, havendo sempre o cuidado de impedir que ficasse qualquer volume de ar livre no seu interior. As amostras colhidas desta forma foram transferidas para uma mala térmica e mantidas no frio durante o transporte até ao laboratório, onde foram processadas logo à sua chegada. O volume de amostra colhido foi o suficiente para a determinação sequencial dos compostos de enxofre, clorofila *a* e condutividade eléctrica.

A temperatura da água foi medida no local de acordo com o procedimento descrito na secção 3.3.1.3.

As colheitas foram efectuadas em situações de preia-mar, ou baixa-mar, tendo-se realizado três a quatro campanhas de amostragem longitudinal, por mês, durante o período compreendido entre Outubro de 1996 e Setembro de 1997. No total obtiveram-se 45 perfis de distribuição, correspondendo 25 a episódios de preia-mar e 20 a episódios de baixa-mar.

Para o estudo das emissões de enxofre por solos entremarés seleccionaram-se dois locais na margem leste do Canal de Mira (S1 e S2). Assumindo que um dos objectivos do trabalho consistia em estudar a variação sazonal das emissões de gases de enxofre reduzido para atmosfera, e tendo em linha de conta as restrições materiais e humanas que eram impostas à partida, nomeadamente as decorrentes da realização simultânea de outras actividades no âmbito desta dissertação, entendeu-se que em cada local seria aconselhável realizar pelo menos uma campanha de amostragem mensal durante um período que abrangesse o total das quatro estações do ano. Os trabalhos tiveram então lugar entre Fevereiro e Dezembro de 1997 e, pese embora a impossibilidade de realização de uma das campanhas mensais em ambos os locais de amostragem, daí não terá resultado qualquer prejuízo para a interpretação dos resultados – conforme adiante se confirmará –, até porque houve meses em que os locais foram visitados mais do que uma vez.

Trabalhos semelhantes aos que aqui se descrevem tinham revelado não só variações sazonais mas também flutuações diárias nas taxas de emissão, dependendo, entre outros factores, da hora do dia (ou seja, da radiação solar) e do ciclo da maré (Jørgensen e Okholm-Hansen, 1985; de Mello *et al.*, 1987). Com o firme propósito de que estes não fossem aspectos que condicionassem a interpretação dos resultados a obter, as tarefas de campo

decorreram sempre no período compreendido entre as 9:00 e as 12:00 horas (UTC) e cerca de 2 a 3 horas após a última baixa-mar.

Cada campanha compreendeu a colheita consecutiva de duas ou três amostras, ao que se seguiu a amostragem de um 'branco', à entrada da caixa, para controlo da qualidade do gás de arraste. No total realizaram-se 11 campanhas no local S1, com a colheita de 31 amostras e 12 campanhas no local S2, com a colheita de 34 amostras.

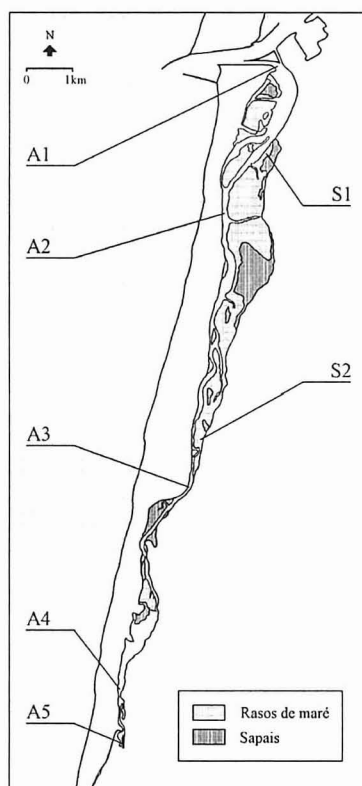


Figura 3.12 Canal de Mira. Localização das estações seleccionadas para a medição de enxofre reduzido em águas estuarinas (A1 a A5) e quantificação de emissões de enxofre reduzido por solos entremarés (S1 e S2).

3.4 Resultados e discussão

3.4.1 Características hidrográficas do Canal de Mira

A distribuição longitudinal da salinidade, temperatura e clorofila *a* no Canal de Mira é representada na Figura 3.13. Os diagramas de caixa foram elaborados por divisão da informação em duas populações amostra: a população de Inverno, reunindo os dados colhidos no Outono de 1996 e Inverno de 1997; e a de Verão, reunindo os dados colhidos na Primavera e Verão de 1997.

Conforme seria de esperar, face à origem das águas estuarinas, observou-se um decréscimo da salinidade desde a embocadura até às estações de amostragem situadas no extremo superior do canal. Os perfis detectados são fortemente condicionados pelo ciclo da

maré, dado que em cada estação de amostragem a salinidade exhibe os valores mais elevados durante a enchente. A única excepção a esta tendência refere-se à estação A5 uma vez que se encontra parcialmente isolada do canal principal, ou seja, livre da influência directa do curso de água de montante, e numa área onde o efeito da maré praticamente não se faz sentir.

Os perfis longitudinais permitem a divisão do canal em três secções: a inferior, englobando as estações A1 e A2, em que a salinidade se situa entre 25 e 35 USP, é dominada pela circulação de águas marinhas; a intermédia, que inclui a estação A3, caracteriza-se por um regime de salinidade extremamente variável, resultante da influência simultânea das fontes de água doce e salgada; e a superior, compreendendo as estações A4 e A5, onde a salinidade se situa abaixo de 10 USP, revelando a influência dominante da circulação de águas doces.

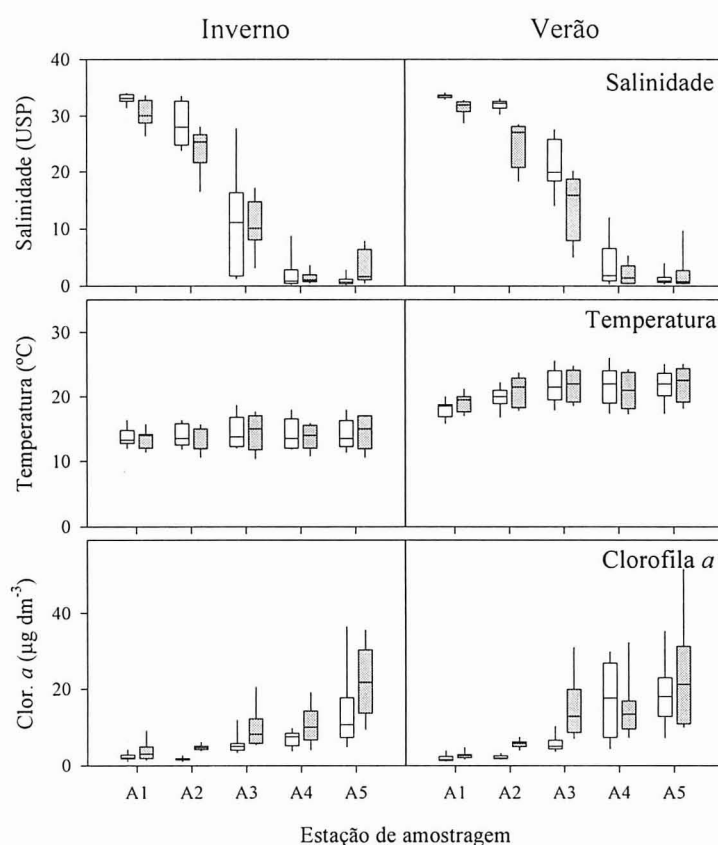


Figura 3.13 Diagramas de ‘caixas-de-bigodes’ para a salinidade, temperatura e teor de clorofila *a* nas cinco estações de amostragem e nos períodos de Inverno e de Verão. Os limites das caixas indicam os percentis 25 e 75. A linha no interior marca o percentil 50, enquanto os ‘bigodes’ assinalam os percentis 10 e 90. As caixas a branco e a cinza identificam as colheitas em preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

São também evidentes algumas diferenças sazonais nos perfis de salinidade, reflectindo variações no afluxo de água doce. Assim, gradientes mais pronunciados foram detectados no Inverno, época do ano em que cresce o volume de água drenado pela bacia hidrográfica do Canal de Mira, em consequência do aumento de precipitação. Dados do Instituto Geofísico da

Universidade de Coimbra mostram que na estação meteorológica daquela cidade a precipitação acumulada no Inverno foi de 550 mm contra 389 mm no Verão.

A temperatura da água no Canal de Mira variou entre um mínimo de 10 °C, registado a 24 de Janeiro, em baixa-mar, nas quatro estações de amostragem mais afastadas da embocadura, e um máximo de 26 °C, obtido a 28 de Julho, em preia-mar, na estação de amostragem A4. Os perfis longitudinais de temperatura oscilaram consideravelmente com o decorrer das estações do ano, à semelhança do anteriormente observado naquele braço da Ria por Moreira *et al.* (1993). Durante o Inverno, a temperatura superficial da água manteve uma grande regularidade ao longo do canal, raramente se registando diferenças superiores a ± 1 °C entre as estações extremas. Nos meses quentes o mesmo parâmetro distinguiu-se por um crescimento para montante: um pouco acentuado na primeira metade do canal e com uma certa atenuação na metade superior. O maior gradiente de temperatura foi registado no mês de Julho, quando as diferenças entre as estações limite ascenderam a +7 °C. O principal motivo para esta dissemelhança de perfis entre o Verão e o Inverno reside na variação sazonal da intensidade da radiação solar, associada a um decréscimo da profundidade do canal com a progressão para montante. A exposição dos rasos de maré com a baixa-mar também contribui para o mesmo efeito, na medida em que os sedimentos são eficientes acumuladores de energia solar, a qual é, em parte, transferida para a água durante o período de enchente (Moreira *et al.*, 1993). Este fenómeno será mais importante nas zonas intermédias do canal, onde são maiores as superfícies expostas na baixa-mar, do que no extremo superior, permitindo explicar a pequena variação de temperatura entre as estações A3 e A5.

A distribuição dos níveis de clorofila *a* nas águas superficiais do Canal de Mira segue uma tendência inversa à da salinidade: os valores mínimos foram observados na embocadura e são cerca de uma ordem de grandeza inferiores aos registados nas estações do extremo oposto do canal. Embora não se tenham efectuado medições de outros parâmetros químicos é provável que esta variação espacial se fique a dever a uma elevada disponibilidade de nutrientes na secção superior do canal, pois tratando-se da zona onde é maior o afluxo de águas de drenagem com origem na bacia hidrográfica envolvente, é também aqui que se regista o maior desenvolvimento da produtividade biológica.

Existindo uma relação estreita entre os teores de clorofila *a* e a origem das águas estuarinas não surpreende que os perfis de distribuição observados sejam extremamente dependentes das flutuações da maré. Durante a vazante as concentrações tendem a apresentar-se mais elevadas, em consequência do transporte de microalgas desde as zonas mais produtivas do extremo sul do canal. Com a enchente, as águas marinhas, pobres em clorofila *a*, invadem o canal, pelo que as concentrações se apresentam mais baixas.

A variação temporal dos níveis de clorofila *a* em cada um dos locais de amostragem é ilustrada na Figura 3.14, de onde parecem sobressair dois comportamentos sazonais distintos. Nas secções média e superior, apesar de não existir uma harmonia perfeita entre os perfis de concentração, consegue-se divisar um mínimo no Inverno, seguido de dois máximos, de amplitude variável, na Primavera e no Verão. Genericamente, esta tendência concorda com as

medições sazonais de nutrientes efectuadas por investigadores da Universidade de Aveiro nas águas do Canal de Mira, apontando para mínimos na Primavera e Verão e máximos no Outono e Inverno (Cunha *et al.*, 1992). Por outro lado, na secção inferior (estações A1 e A2) os teores de clorofila *a* flutuam ao longo do ano sem uma tendência bem definida, comportamento que surge na mesma linha das observações descritas por aquele grupo de especialistas. A ausência de um perfil com flutuações sazonais bem diferenciadas poder-se-á dever a uma dissimulação induzida tanto pelo transporte de águas ricas em microalgas provenientes das zonas mais produtivas, como pela reentrada no canal, nos períodos de enchente, de misturas de águas estuarina e marinha.

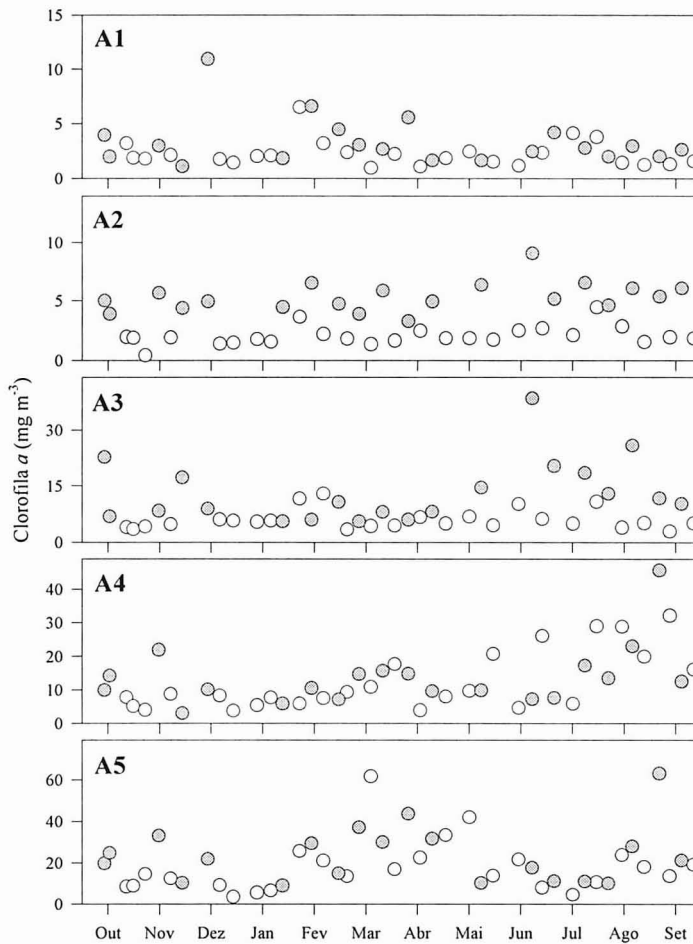


Figura 3.14 Variação sazonal dos níveis de clorofila *a* nas cinco estações de amostragem do Canal de Mira. Os símbolos a branco e a cinza identificam as colheitas em preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

3.4.2 Distribuição espacial e temporal do sulfureto de dimetilo e propionato de dimetilsulfônio nas águas estuarinas

Na Tabela 3.1 apresentam-se valores médios, por estação do ano, das concentrações de compostos de enxofre dimetilado observadas nas águas do Canal de Mira. Em termos globais, os resultados da caracterização das 225 amostras permitiram verificar que o DMSP_p era a espécie que apresentava o teor mais elevado, embora não substancialmente superior aos do DMS e DMSP_d.

Tabela 3.1 Valores médios e desvios-padrão das concentrações de DMS, DMSP_p e DMSP_d (ngS dm⁻³) obtidas no Canal de Mira durante o Inverno e o Verão. O número total de análises de enxofre dimetilado efectuado em cada um dos períodos é indicado entre parênteses.

	Inverno	Verão
DMS	93 ± 74 (105)	168 ± 166 (120)
DMSP _p	114 ± 124 (105)	213 ± 204 (120)
DMSP _d	53 ± 48 (105)	148 ± 175 (120)

Conforme se referiu anteriormente, são ainda muito escassas as medições de compostos de enxofre reduzido em ambientes estuarinos, daí que a interpretação destes resultados tenha que ser feita num contexto mais abrangente, onde se integrem estudos realizados em áreas costeiras e oceânicas. Na Tabela 3.2 dão-se a conhecer níveis de DMS e DMSP observados em diferentes regiões do globo, incluindo os resultados reunidos por Iverson *et al.* (1989) no decurso de campanhas de medição conduzidas em estuários norte americanos. Confrontando os resultados destes investigadores com os referentes ao Canal de Mira, é possível constatar que a ordem de grandeza é a mesma, tanto no que se refere aos níveis de DMS como aos de DMSP_d. Todavia, no que diz respeito ao teor de DMSP_p as diferenças já são consideráveis, uma vez que as concentrações médias observadas nos estuários americanos foram 2 a 5 vezes superiores às registadas em período homólogo no Canal de Mira. Mesmo assim, estes resultados não podem ser tomados como surpreendentes, dado que as medições disponíveis noutros ambientes têm revelado uma grande dispersão nas concentrações de DMSP – tanto na forma particulada como solúvel – o que parece relacionar-se com a produtividade biológica das águas marinhas. Por exemplo, Bürgermeister *et al.* (1990) detectaram no Atlântico Central, em águas de baixa produtividade, níveis médios de DMSP_p compreendidos entre 30 e 120 ngS dm⁻³, enquanto Malin *et al.* (1993) observaram níveis da ordem de 3 µgS dm⁻³ durante um *bloom* de microalgas no Atlântico Norte. Em contrapartida, as medições de DMS realizadas em diferentes ambientes marinhos do globo têm vindo a demonstrar que esta

Tabela 3.2 Valores médios de concentrações de DMS, DMSP_p e DMSP_d observados em diferentes regiões costeiras e oceânicas do globo.

Localização geográfica	Período de amostragem	DMS (ngS dm ⁻³)	DMSP _p (ngS dm ⁻³)	DMSP _d (ngS dm ⁻³)	Autor
Zonas costeiras e plataforma continental					
Ártico	Agosto a Outubro, 1991	(1.3 - 384)			Leck e Persson (1996)
Mar do Norte	Julho, 1988	67			Leck e Rodhe (1991)
Canal da Mancha	Janeiro, 1985	4			Turner <i>et al.</i> (1988)
Plataforma em redor das ilhas Britânicas	Julho e Agosto, 1985	220	1250 ± 1270	2870 ± 2050	
Golfo de São Lourenço, costa atlântica do Canadá	Agosto, 1993	96 ± 70	1958 ± 637	314 ± 138	Cantin <i>et al.</i> (1996)
Baía Delaware, costa atlântica dos EUA	Setembro, 1986	107 ± 98	1206 ± 1853	272 ± 247	Iverson <i>et al.</i> (1989)
Baía Chesapeake, <i>idem</i>		189 ± 141	835 ± 509	115 ± 176	
Rio Potomac, <i>idem</i>		80 ± 52	368 ± 285	28 ± 19	
Baía Ochlokonee, <i>idem</i>		106 ± 97	390 ± 342	182 ± 204	
Mediterrâneo Ocidental, ao largo da Catalunha	Abril a Julho, 1993/94	157 ± 122		131 ± 163	Simó <i>et al.</i> (1997)
Atlântico Sul, ao largo de Angola e da Namíbia	Março, 1991	(96 - 480)			Andreae <i>et al.</i> (1994)
Zonas oceânicas					
Atlântico Nordeste	Junho e Julho, 1987	384 ± 397	3094 ± 1517	1178 ± 915	Malin <i>et al.</i> (1993)
Atlântico Norte, sul do arquipélago dos Açores	Junho, 1992	59 ± 17			Blomquist <i>et al.</i> (1996)
Atlântico Norte, sul do arquipélago dos Açores	Junho, 1992	26 ± 10			Putaud e Nguyen (1996)
Atlântico Sul (40°S-10°S)	Março e Abril, 1987	21	77		Bürgermeister <i>et al.</i> (1990)
Atlântico Equatorial (10°S-10°N)		28	33		
Atlântico Norte (10°N-30°N)		39	51		
Atlântico Sul	Fevereiro e Março, 1991	(32 - 64)			Andreae <i>et al.</i> (1994)
Pacífico Norte	Agosto, 1988	162 ± 134			Watanabe <i>et al.</i> (1995)
Pacífico Equatorial (10°N-10°S)	Fevereiro e Março, 1992	115 ± 36			Kieber <i>et al.</i> (1996)
Índico Sul, Ilha de Amesterdão	Inverno, 1987	12			Nguyen <i>et al.</i> (1990)
	Verão, 1987/88	45			
Índico, sul da Tasmânia	Novembro e Dezembro, 1995	26	138	352	Curran <i>et al.</i> (1998)
Estreito de Drake e Mar de Bellingshausen, Antártida	Outubro a Dezembro, 1992	64	819	371	Turner <i>et al.</i> (1995)

espécie se distribui de uma forma mais regular. De facto, embora se notem algumas diferenças relacionadas com a produtividade biológica das águas, é usual encontrarem-se níveis médios deste sulfureto compreendidos entre 20 e 200 ngS dm⁻³.

A distribuição espacial das concentrações de DMS, DMSP_p e DMSP_d, referente aos períodos de Inverno e Verão, encontra-se retratada na Figura 3.15. No Inverno, as concentrações de DMS decrescem da entrada do canal para o interior, em estreita associação com os perfis de salinidade descritos na secção precedente, sugerindo que o oceano é a principal fonte deste composto, o qual é transportado para o estuário durante os períodos de enchente. Este controlo hidrodinâmico das concentrações é ainda sustentado pela distribuição do DMSP_p – o principal precursor do DMS –, que apresenta um perfil igualmente decrescente à medida que se progride para as zonas menos salobras. A única excepção a estas tendências é o conjunto de medições referente ao local A5, muito provavelmente pelas características que distinguem o seu hidrodinamismo.

As concentrações de DMS no período estival parecem tender para um mínimo no posto de colheita médio, enquanto os máximos de concentração ocorrem nos postos mais extremos. Este padrão não coincide com a distribuição de DMSP_p que caracteriza o mesmo período, pois as concentrações desta espécie apresentam um gradiente decrescente com a distância à embocadura. A explicação para esta diferença deve-se, muito provavelmente, ao contributo relativo dos diferentes processos de síntese do DMS, que não só devem variar ao longo do canal como depender da época do ano, um aspecto que será discutido com maior detalhe mais adiante nesta secção.

A forma como os mecanismos de remoção controlam a distribuição do DMS nas águas do Canal de Mira não é fácil de avaliar em face da informação disponível. À partida, se as fontes de DMS distribuíssem o gás homogeneamente nas águas estuarinas, seria de admitir que o envolvimento desses mecanismos no controlo das concentrações se tornaria progressivamente mais importante de norte para sul. Na verdade, o decréscimo da profundidade neste sentido implicaria uma diminuição do tempo de vida do DMS, tanto por ventilação para a atmosfera como por oxidação fotoquímica, processos que teriam a máxima expressão durante o período mais quente e de radiação solar mais duradoura. Por outro lado, seria também possível que a decomposição do DMS por via microbiana tivesse a mesma orientação, pois a avaliar pelas análises efectuadas por Cunha *et al.* (1992) a população total de bactérias no meio líquido aumenta de jusante para montante e apresenta o máximo desenvolvimento durante os meses quentes.

Mas a realidade não é assim tão linear. Durante o Verão, a subida das concentrações nas estações de amostragem localizadas mais a sul, surge em nítido contraciclo com a tendência sazonal dos mecanismos de remoção, revelando uma preponderância dos fenómenos produtores de DMS, os quais, provavelmente, se estenderão a todo o canal e, porventura, à época fria.

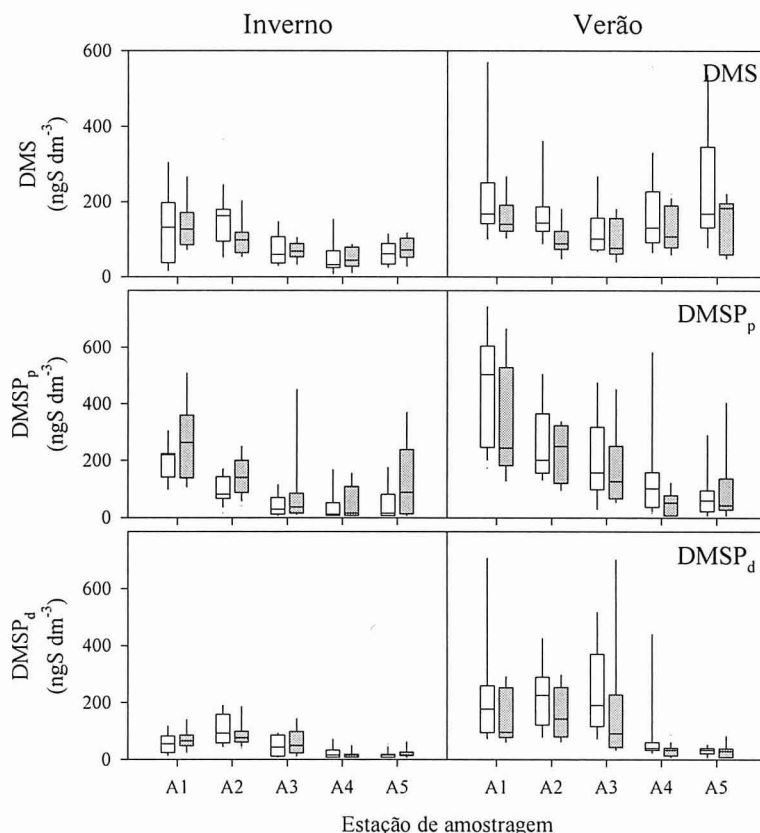


Figura 3.15 Diagramas de ‘caixas-de-bigodes’ para o DMS, DMSP_p e DMSP_d nas cinco estações de amostragem e nos períodos de Inverno e de Verão. Os limites das caixas indicam os percentis 25 e 75. A linha no interior marca o percentil 50, enquanto os ‘bigodes’ assinalam os percentis 10 e 90. As caixas a branco e a cinza identificam as colheitas em preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

Embora, globalmente, se tenha observado uma tendência decrescente nas concentrações de DMSP_p com a progressão para o interior do canal, durante algumas campanhas de medição registaram-se níveis apreciavelmente elevados nas estações A4 e A5, conforme se evidencia pela dimensão das linhas referentes ao percentil 90 nos gráficos da Figura 3.15. Na grande maioria dos casos estes episódios não eram coincidentes com máximos nas estações mais próximas da embocadura, o que sugeria uma produção local por microalgas de água doce. Tendo em consideração a função osmorreguladora do DMSP nas células de algumas espécies de algas, investigou-se a relação entre os níveis daquele composto na forma particulada e a correspondente salinidade das amostras de água. O ajuste de rectas de regressão linear aos dados permitiu concluir que as variáveis se correlacionavam significativamente nos locais A4 e A5 ($r^2 = 0.65$ e 0.60 ; $P < 0.01$). Ou seja, o fluxo de água salgada às regiões mais interiores parece induzir a produção de DMSP pelas comunidades de microalgas aí presentes.

A distribuição do DMSP_d ao longo do canal segue um padrão extremamente interessante, dado que tanto os perfis de Inverno como os de Verão apresentam acréscimos desde a embocadura até à região intermédia, voltando a decrescer nos locais mais distantes. Este

comportamento sugere um aumento da libertação do DMSP contido nas células das microalgas, em resultado da diluição da água do mar com a água doce proveniente dos escoamentos superficiais de montante. Por acção da maré as microalgas marinhas entraram num meio de características sucessivamente menos salobras, o que terá induzido a libertação do DMSP por mecanismos de regulação do potencial osmótico ou mesmo por ruptura das membranas celulares.

Durante o Verão, o pico de concentração de DMSP_d encontra-se mais deslocado para o interior do que no Inverno, o que pode ser explicado pelo menor volume de água doce disponível para diluição, favorecendo a intrusão da frente salina e permitindo que as microalgas preservem a sua integridade até locais mais distantes da embocadura.

A origem do DMSP_d fica melhor ilustrada procedendo-se a uma representação dos perfis de variação das razões molares entre as concentrações de DMSP_p e DMSP_d (Figura 3.16). O decréscimo acentuado no sentido das estações de amostragem intermédias sugere claramente que os máximos de DMSP_d acima descritos se devem a uma transferência desta substância da fracção particulada para a dissolvida. Razões molares mais elevadas nas estações A4 e A5 sustentam a já referida síntese de DMSP_p pela comunidade de microalgas de água doce.

A variação longitudinal das razões molares entre o DMSP_d e o DMS apoia também a ideia de que a fracção dissolvida do DMSP cresce com a dispersão das microalgas em águas estuarinas. Na verdade, o aumento das razões molares da entrada do canal para as estações intermédias mostra que o DMSP_d é ainda jovem, ou seja, libertou-se recentemente das microalgas sem que houvesse tempo para ocorrer a sua decomposição a DMS. A relação entre os teores destes dois compostos nas águas do Canal de Mira mostra ainda que a clivagem do DMSP a DMS e ácido acrílico se faz maioritariamente no exterior das microalgas.

Na Figura 3.16 mostram-se também as razões molares entre os teores de DMSP_p e DMS, sendo evidente que os padrões de distribuição de Inverno e de Verão são bem distintos. Na estação fria a razão decresce gradualmente com a progressão para a zona intermédia do canal devido à transferência do DMSP da fase particulada para a solúvel. Uma pequena subida nas duas últimas estações de amostragem evidencia a sensibilidade das microalgas de água doce a flutuações da salinidade do meio. Esta tendência final, a par da assumida pela razão $\text{DMSP}_p / \text{DMSP}_d$ sugere que o DMSP produzido por estes microrganismos permanece maioritariamente associado às suas células, não se repercutindo grandemente nos teores de enxofre dimetilado em solução.

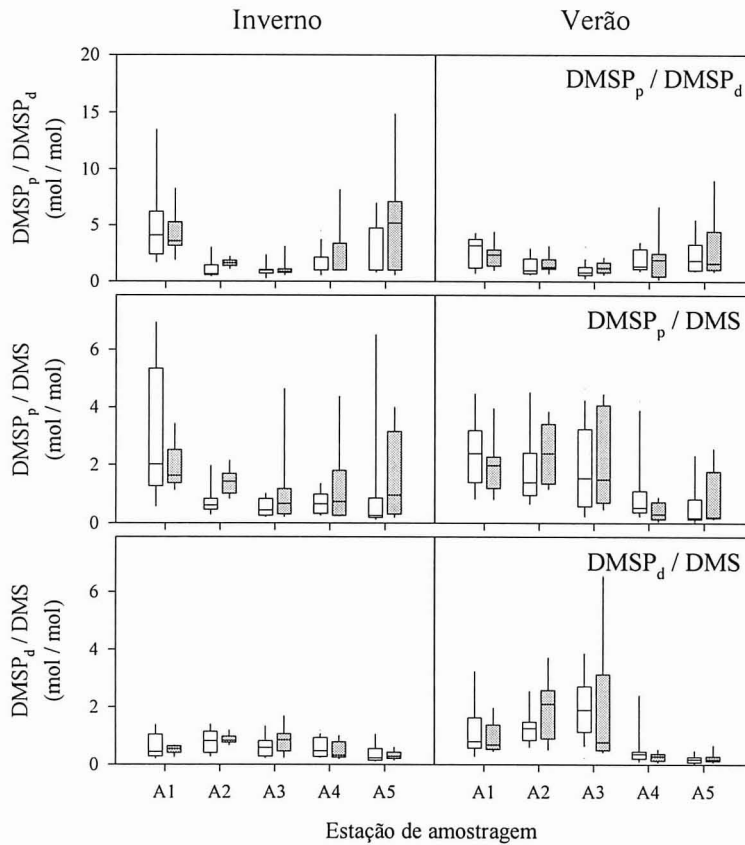


Figura 3.16 Diagramas de ‘caixas-de-bigodes’ para as razões molares $DMSP_p / DMSP_d$, $DMSP_p / DMS$ e $DMSP_d / DMS$ nas cinco estações de amostragem e nos períodos de Inverno e de Verão. Os limites das caixas indicam os percentis 25 e 75. A linha no interior marca o percentil 50, enquanto os ‘bigodes’ assinalam os percentis 10 e 90. As caixas a branco e a cinza identificam as colheitas em preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

Nos meses de estio a razão entre os teores de $DMSP_p$ e DMS permanece elevada até à estação de amostragem A3, provavelmente em consequência do mencionado avanço da frente salina. Nas estações situadas a montante, ao contrário do sucedido no Inverno, assiste-se a um acentuado decréscimo daquela razão devido a um aumento das concentrações de DMS dissolvido nas águas. Mas a que se deve então este aumento? Da revisão de conhecimentos inicial ficou claro que em águas costeiras, ricas em matéria orgânica, a produção do sulfureto de dimetilo pode resultar não só da clivagem do DMSP mas também da decomposição de substratos orgânicos, tanto dispersos no meio líquido como depositados nos sedimentos. Sabendo-se que os mecanismos de decomposição da matéria orgânica são incentivados – dentro de determinados limites – pela temperatura, e que os máximos de amplitude térmica anual ocorrem na secção superior do canal, parece justificada a subida dos níveis de DMS no Verão.

Outra possibilidade poderia residir numa variação sazonal dos mecanismos de excreção do DMSP e DMS pelas microalgas. No Inverno as células libertariam o DMSP para o meio,

onde seria então decomposto a DMS, enquanto no Verão a clivagem do DMSP ocorreria ainda no interior das microalgas a que se seguiria a sua transferência para o exterior. Embora os dois mecanismos de excreção sejam possíveis, não existe qualquer estudo que demonstre a existência de uma mutação sazonal deste tipo, pelo que se deve realçar o carácter meramente especulativo da presente justificação.

No capítulo 1 fez-se notar a relação estreita entre a produção de DMSP e a ocorrência de microalgas em águas marinhas. Por esse motivo, tem sido questionada a possibilidade de se conhecer a distribuição dos compostos de enxofre dimetílico a partir dos níveis de clorofila *a* na água do mar, parâmetro usado como uma medida da biomassa de fitoplâncton. Contudo, as experiências levadas a cabo para comprovar esta ligação têm demonstrado que as correlações entre as variáveis são muito baixas, melhorando apenas quando se procede à segregação das amostras por grupos de microrganismos. De facto, parece hoje um dado bem estabelecido que a capacidade de produção de DMSP intracelular é uma característica exclusiva de algumas espécies de fitoplâncton.

No presente estudo também se testaram associações entre os níveis de DMS (ou DMSP) e a clorofila *a*, não se observando correlações significativas mesmo quando as amostras eram agrupadas por critérios de natureza espacial ou sazonal.

Tendo em consideração que o DMSP e o DMS presentes em águas marinhas se encontram intimamente ligados à actividade do fitoplâncton, calculam-se frequentemente concentrações normalizadas em relação à clorofila *a*, a fim de comparar a distribuição daqueles compostos em diferentes regimes hidrográficos e compreender a capacidade de diferentes grupos de microalgas para sintetizarem DMSP (*e.g.* Turner *et al.*, 1988; Iverson *et al.*, 1989; Simó *et al.*, 1997). Na Figura 3.17 faz-se uma representação em diagramas de caixas da distribuição das concentrações de DMS, DMSP_p e DMSP_d normalizadas em relação à clorofila *a*. Não existem grandes diferenças entre os perfis uma vez que os máximos ocorrem sempre nas estações mais próximas do mar, enquanto os mínimos se registam nos locais com águas de características menos salobras, o que coloca em evidência a elevada capacidade de síntese de DMSP por unidade de biomassa das comunidades de microalgas marinhas, relativamente às suas congéneres de água doce.

A ordem de grandeza das concentrações normalizadas e os perfis longitudinais obtidos neste estudo são idênticos aos descritos por Iverson *et al.* (1989) para estuários norte-americanos. Acrescente-se que estes autores prolongaram as medições a águas da plataforma continental e oceânicas – onde a diluição pelos cursos de água terrestre era desprezável – detectando concentrações normalizadas 4 a 130 vezes superiores às observadas em locais tipicamente estuarinos, e em clara concordância com uma elevada produtividade das espécies de microalgas marinhas.

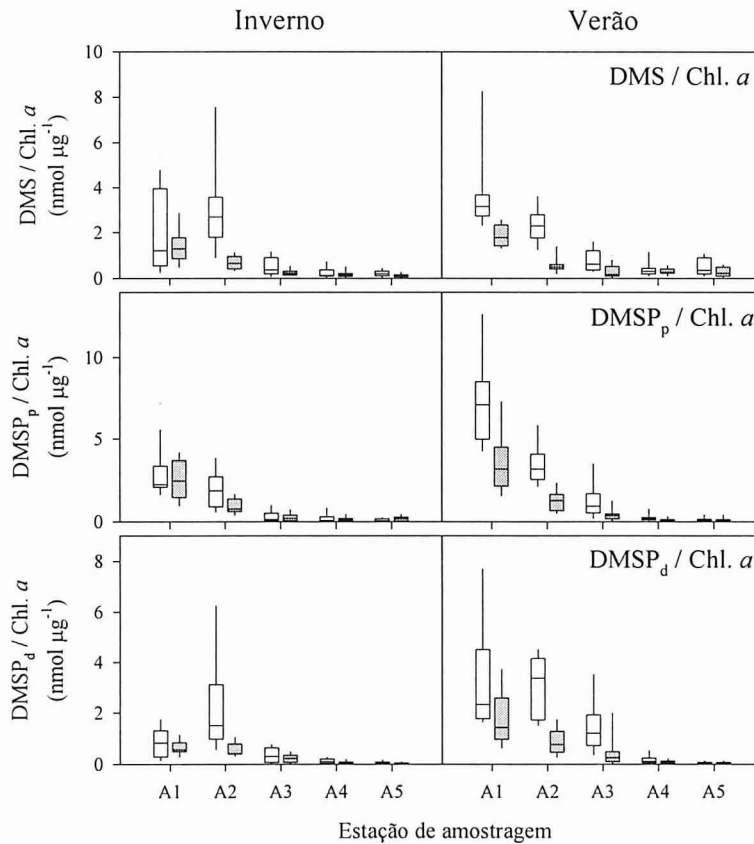


Figura 3.17 Diagramas de ‘caixas-de-bigodes’ para as concentrações de DMS, DMSP_p e DMSP_d normalizadas em relação à clorofila *a* nas cinco estações de amostragem e nos períodos de Inverno e de Verão. Os limites das caixas indicam os percentis 25 e 75. A linha no interior marca o percentil 50, enquanto os ‘bigodes’ assinalam os percentis 10 e 90. As caixas a branco e a cinza identificam as colheitas em preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

No que se refere à variação das concentrações dos compostos de enxofre dimetilado com a maré é importante notar que embora se pudessem distinguir algumas diferenças sistemáticas ao longo do canal, achou-se por bem não proceder a qualquer discussão sobre as mesmas. Na verdade, todo o comentário que sobre esta matéria se tecesse corresponderia a entrar num domínio especulativo dado que as tendências registadas não foram extraídas de ciclos completos de maré mas de eventos separados no tempo. Assim, não é claro se as diferenças reflectem maioritariamente processos de transformação durante os ciclos de maré ou alterações no transporte de enxofre para o interior do estuário. Em todo o caso, convém assinalar que, independentemente da fase da maré, os perfis de concentração seguem tendências muito idênticas, pelo que as reflexões anteriores acerca da distribuição dos compostos de enxofre mantêm toda a validade.

A Figura 3.18 mostra a variação sazonal dos teores de DMS, DMSP_p e DMSP_d observados nas cinco estações de amostragem do Canal de Mira. Cada ponto representa a

média das determinações mensais, calculada sem diferenciação da fase da maré. Analisando os perfis é notório que os valores mínimos de concentração se registam no final do Outono e princípio do Inverno, enquanto os máximos, com dois picos bem diferenciados, ocorrem no início da Primavera e no Verão.

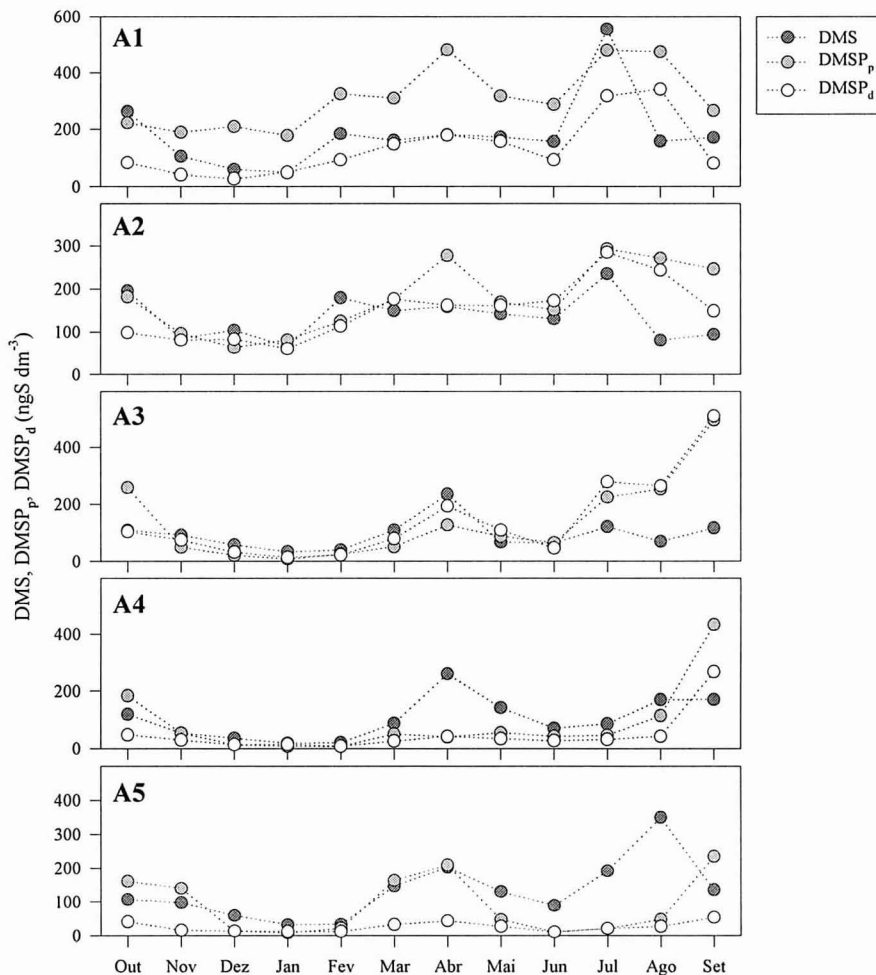


Figura 3.18 Variação sazonal dos níveis de DMS, DMSP_p e DMSP_d nas cinco estações de amostragem do Canal de Mira.

A amplitude e largura dos picos de concentração de DMS e DMSP é maior nas estações de colheita de jusante, o que vem ao encontro da ideia, já anteriormente expressa, de que as massas de água marinha que atravessam a embocadura transportam importantes quantidades de enxofre, o qual é sucessivamente distribuído e diluído ao longo do canal com a progressão da onda de maré. Assim sendo, a tendência sazonal registada nas estações mais próximas da embocadura deverá reflectir o ciclo anual do DMS e DMSP no oceano costeiro.

Como na generalidade dos ambientes marinhos existe uma considerável similitude entre as distribuições temporais dos compostos de enxofre dimetilado e da produtividade primária, é lícito que também neste caso se questione a existência de uma relação desse tipo. Conforme

se observou na secção anterior, os níveis de clorofila *a* medidos à entrada do canal não seguem um padrão bem definido, consequência provável de uma mistura de águas marinhas com águas provenientes da secção de montante do estuário. Daí que esses níveis não devam ser usados como inteiramente representativos do oceano costeiro. Da informação disponível na literatura acerca da produtividade biológica nas águas marinhas a oeste da Península Ibérica, valerá a pena invocar algumas das conclusões do estudo realizado por Peliz e Fiúza (1998) e que, em parte, se deram já a conhecer na secção 2.4.2.1. Segundo os investigadores, nas águas costeiras a norte do Cabo da Roca o máximo de concentração em pigmentos do fitoplâncton ocorria em pleno Inverno, associado a uma elevada disponibilidade de nutrientes, tanto por aumento da descarga dos rios, como por acréscimo da turbulência oceânica. Seguiu-se um decréscimo das concentrações durante a Primavera e uma nova subida com a chegada do Verão, desta vez associada ao afloramento costeiro, que nesta época do ano se faz sentir com particular intensidade. Ora, comparando esta tendência com a referente aos compostos de enxofre dimetilado, verifica-se que a única diferença tem que ver com o momento em que foram assinalados os primeiros máximos de concentração. Ou seja, as investigações efectuadas por Peliz e Fiúza apontam para que o primeiro *bloom* de microalgas ocorra mais cedo do que o sugerido no presente trabalho. Todavia, convém relembrar que os ciclos sazonais indicados naquele estudo são tendências médias extraídas de sete anos de imagens de satélite, pelo que não se pode excluir a possibilidade de existirem divergências relativamente a esses perfis de variação apresentados como médios.

Curioso nos resultados presentes é o facto de, genericamente, os máximos de concentração de enxofre dimetilado ocorrerem nas mesmas épocas do ano do que o observado em locais marinhos situados a latitudes superiores (ver Figura 1.9). Isto, não obstante se estarem a comparar regiões com características muito diferentes, nomeadamente no que diz respeito à circulação hidrológica e à disponibilidade de radiação solar.

Mas, da confrontação dos perfis de variação de DMS obtidos no Canal de Mira com os observados noutros locais do globo sobressaem também algumas diferenças importantes. A variação sazonal descrita por Turner *et al.* (1996) para as águas do Mar do Norte apresenta um pico de concentração bem destacado na Primavera e outro de menor dimensão no Verão. Máximos nas mesmas épocas do ano, mas com grandezas inversas, foram observados por Leck *et al.* (1990) no Mar Báltico. Nestes dois estudos as concentrações médias de Verão (Abril a Setembro) foram 10 a 20 vezes superiores às de Inverno (Outubro a Março), enquanto no presente trabalho a razão entre as médias, considerando o conjunto das medições nos cinco locais de amostragem, foi somente igual a 1.8. Os elementos disponíveis não permitem apresentar justificações muito consistentes para esta diferença entre amplitudes de variação sazonal. É provável que o tipo de espécies e o desenvolvimento das comunidades de fitoplâncton entre as duas regiões biogeográficas possam explicar algo, mas são necessários mais estudos que o comprovem. Como se viu anteriormente, a distância ao equador é também um factor a considerar na evolução da produtividade primária e, por conseguinte, dos níveis de DMS nas águas. Neste contexto, é oportuno invocar o trabalho realizado por Nguyen *et al.*

(1990) num local do Hemisfério Sul situado a uma latitude idêntica à do Canal de Mira. Segundo as medições daqueles autores a razão entre as concentrações de Verão e Inverno foi igual a 2.9, ou seja, da mesma ordem de grandeza da que é referida neste estudo.

No que se refere à variação sazonal dos níveis de DMSP, a literatura actualmente disponível não menciona qualquer estudo de longo prazo que permita estabelecer comparações com os dados agora facultados para a Ria de Aveiro.

3.4.3 Distribuição espacial e temporal do sulfureto de carbonilo e dissulfureto de carbono nas águas estuarinas

3.4.3.1 Sulfureto de carbonilo

A análise do enxofre volátil presente nas águas estuarinas do Canal de Mira permitiu identificar COS em mais de 90% das amostras colhidas. Globalmente, as concentrações oscilaram entre valores mínimos inferiores ao limite de detecção e um máximo igual a 62.3 ngS dm⁻³, enquanto a média se fixou em 15.4 ± 7.8 ngS dm⁻³. Estes valores surgem na mesma linha de observações anteriores que apontam as águas estuarinas como as mais ricas em COS, com níveis médios de 15 a 60 ngS dm⁻³, em expressivo contraste com a escassez que distingue as águas oceânicas, nas quais os teores desta substância não excedem os 3 ngS dm⁻³ (Jørgensen e Okholm-Hansen, 1985; Mihalopoulos *et al.*, 1992 b; Cutter e Radford-Knoery, 1993).

A Figura 3.19 ilustra a distribuição espacial das concentrações de COS nas águas do Canal de Mira, nos períodos de Inverno e Verão. Ao contrário do sucedido com os compostos de enxofre dimetílico, neste caso não parece destacar-se um padrão de variação bem marcado, dado que ao longo do estuário as concentrações variam num intervalo relativamente estreito, flutuando de forma irregular e não reprodutível sazonalmente.

Este comportamento é um pouco estranho, sobretudo tendo em linha de conta os conhecimentos actuais sobre a origem e distribuição do COS em ambientes marinhos. De facto, conforme se observou no capítulo 1, parece bem estabelecido que a produção deste composto nas águas se processa por fotólise de alguns substratos orgânicos do tipo sulfuroso, pelo que é nas margens continentais, onde existe uma grande disponibilidade de matéria orgânica, que os níveis de COS tendem a apresentar-se mais elevados. As poucas medições em águas estuarinas – as mais ricas em matéria orgânica – parecem comprovar esta propensão, pois é precisamente nesses meios que se encontram documentados os teores máximos de COS dissolvido. Assim sendo, o aumento de concentrações desde a embocadura até ao extremo superior do Canal de Mira deveria ser a característica dominante dos perfis de distribuição. É certo que neste estudo não se obteve informação quanto à presença de matéria orgânica nas águas, mas de trabalhos anteriores realizados naquele braço da Ria parece que a tendência mais vulgar consiste num crescimento de norte para sul. Por exemplo, Cunha *et al.* (1992) estimaram a evolução temporal da carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) em dois

locais de amostragem coincidentes com as estações A2 e A4 do presente estudo, tendo verificado que os valores assumidos por aquele parâmetro cresciam, em termos de média anual, 2 a 5 vezes, desde a estação mais próxima até à mais distante da embocadura.

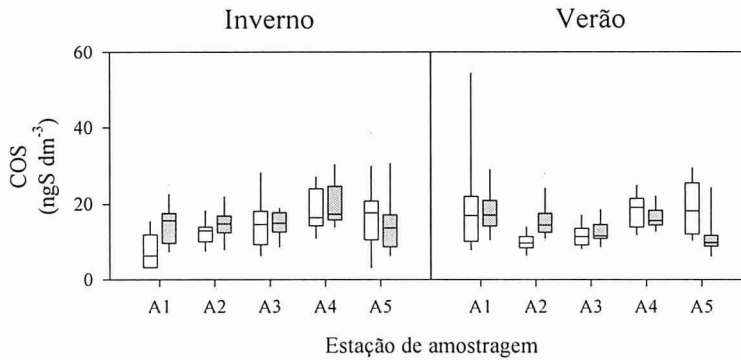


Figura 3.19 Diagramas de ‘caixas-de-bigodes’ para as concentrações de COS nas cinco estações de amostragem e nos períodos de Inverno e de Verão. Os limites das caixas indicam os percentis 25 e 75. A linha no interior marca o percentil 50, enquanto os ‘bigodes’ assinalam os percentis 10 e 90. As caixas a branco e a cinza identificam as colheitas em preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

A homogeneidade das concentrações poderia compreender-se se o COS fosse uma espécie química com um longo tempo de residência nas águas, mas tal não parece ser o caso. Alguns estudos demonstram que, pelo menos ao nível dos oceanos, este composto perde-se rapidamente por hidrólise e ventilação para a atmosfera, subsistindo no meio líquido por apenas algumas horas (Weiss *et al.*, 1995 b). Outra possibilidade pode relacionar-se com a diminuição do tempo de residência do gás à medida que se progride para o interior do canal, compensando um eventual aumento da produção fotolítica no mesmo sentido. Na verdade, tanto a ventilação para a atmosfera como a hidrólise aumentam com a temperatura e esta, por sua vez, cresce para montante. Todavia, a tendência espacial seguida pela produção fotolítica do gás não é conhecida, pelo que se deve notar a natureza especulativa da justificação encontrada.

Mas é também importante mencionar a eventual produção de COS ao nível dos sedimentos estuarinos. A caracterização de perfis verticais de concentração em águas costeiras da América do Norte permitiu a Cutter e Radford-Knoery (1993) concluírem que a produção de COS nos fundos estuarinos, e a posterior transferência para o meio líquido, daria um importante contributo para os níveis do gás em solução. Mais adiante neste capítulo demonstrar-se-á que, pelo menos em parte, o COS é produzido nos sedimentos do Canal de Mira, pelo que esta deverá ser uma fonte a tomar em consideração, até porque a profundidade do estuário é baixa e a contínua renovação e mistura das águas pela dinâmica da maré favorece a mobilização do gás presente nos interstícios sedimentares.

Em síntese, os níveis de COS nas águas estuarinas do Canal de Mira devem resultar de um balanço relativamente complexo entre mecanismos de produção por fotólise de matéria

orgânica e síntese ao nível dos sedimentos, e mecanismos de remoção por hidrólise e transferência para a atmosfera.

Ao contrário do observado no Oceano Índico por Mihalopoulos *et al.* (1992 b), não se detectou no presente estudo uma tendência sazonal bem marcada. Na Figura 3.20 apresenta-se a evolução temporal dos resultados obtidos no Canal de Mira, podendo-se verificar que ao longo do ano existe uma certa homogeneidade de concentrações, embora se destaquem alguns valores durante os meses mais quentes. A média correspondente aos períodos de Inverno e Verão foi igual a 14.9 ± 7.2 e 15.8 ± 8.2 ngS dm⁻³, respectivamente, tendo-se verificado, por aplicação de um teste *t*, que a diferença entre ambas não era significativa. Em certa medida, este comportamento pode ser também interpretado por uma mistura intensa das águas estuarinas que seja indutora de um aumento da transferência do COS produzido nos sedimentos e, por conseguinte, mascare eventuais tendências sazonais. Note-se, a propósito, que a ausência de estratificação na coluna de água é conhecida de outros estudos conduzidos na Ria de Aveiro, sendo apontada como a causa provável para o comportamento sazonal irregular de alguns parâmetros bioquímicos nas águas estuarinas (Cunha, 1993).

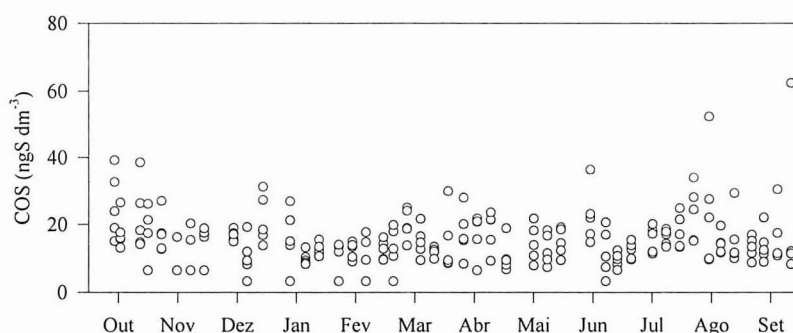


Figura 3.20 Variação sazonal das concentrações de COS nas águas do Canal de Mira.

Por fim, convém lembrar que os níveis de COS nas águas estuarinas se encontravam relativamente próximos do limite de detecção da técnica, o que se reflecte na qualidade das medições e, por conseguinte, retira alguma consistência à interpretação dos resultados efectuada nesta secção.

3.4.3.2 Dissulfureto de carbono

Do conjunto de 225 amostras de água colhidas no Canal de Mira somente 83 possuíam quantidades mensuráveis de CS₂. Destas, 80 referiam-se a colheitas efectuadas no Verão e as restantes 3 a colheitas de Inverno. Vem a propósito lembrar que a medição deste composto não fazia parte dos objectivos iniciais do presente trabalho pelo que a metodologia proposta na secção 3.3.1.2 para a extracção e análise dos gases de enxofre permitia apenas quantificar

concentrações de CS_2 que fossem da mesma ordem de grandeza das vulgarmente observadas para o DMS. Como no Inverno as concentrações de CS_2 foram demasiado inferiores às de DMS, não foi possível obter informação muito detalhada quanto à sua distribuição nas águas estuarinas.

Para o período mais frio pode-se apenas afirmar que, genericamente, os teores de CS_2 se situaram abaixo do limite de detecção. Por outro lado, durante o período estival observou-se uma concentração média de $20.7 \pm 12.2 \text{ ngS dm}^{-3}$.

Confrontando os resultados de Verão com os obtidos noutras regiões, em épocas do ano equivalentes, verifica-se que os teores observados no Canal de Mira são cerca de uma ordem de grandeza superiores aos detectados por Kim e Andreae (1992) em estuários norte-americanos ($3.8 \pm 3.2 \text{ ngS dm}^{-3}$), mas comparáveis aos obtidos por Jørgensen e Okholm-Hansen (1985) em águas estuarinas da Dinamarca ($4.2\text{-}19.2 \text{ ngS dm}^{-3}$). Em mar aberto, os níveis de dissulfureto de carbono são consideravelmente inferiores aos vulgarmente encontrados em ambientes costeiros. Leck e Rhode (1991) referem concentrações compreendidas entre 0.6 e 5.2 ngS dm^{-3} nos mares envolventes da Escandinávia. Por sua vez, Staubes e Georgii (1993 a) exploraram os níveis de enxofre dissolvido nos mares da Antártida, notando que em apenas 10% das amostras de água analisadas era possível identificar CS_2 , com concentrações que oscilavam entre 0.5 e 1.4 ngS dm^{-3} .

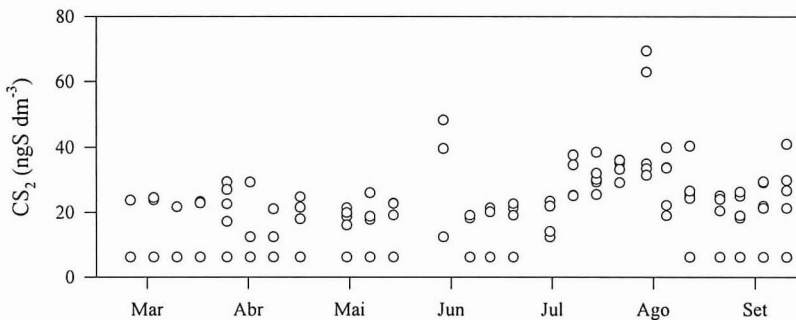


Figura 3.21 Variação sazonal das concentrações de CS_2 nas águas do Canal de Mira.

Ainda no que se refere à evolução temporal das concentrações, e não obstante a dificuldade em obter informação detalhada para a época mais fria, parece evidente que se está perante um composto cuja distribuição nas águas estuarinas segue um padrão sazonal, com máximos no Verão e mínimos no Inverno. A Figura 3.21 ilustra a variação temporal das concentrações nos meses em que foi possível a detecção regular de CS_2 , o que corresponde ao período compreendido entre Março e Setembro. O perfil apresentado mostra que os níveis deste composto mantêm uma certa regularidade durante a Primavera, seguindo-se um crescimento no início do Verão que culmina em valores máximos nos meses de Julho e Agosto. Este tipo de comportamento parece apontar a temperatura como um dos factores dominantes no controlo da distribuição de CS_2 nas águas do canal. Todavia, o

desenvolvimento de análises de correlação não revelou qualquer associação entre as variáveis, pelo que deverão existir outros factores com maior envolvimento nessa distribuição sazonal. Este tratamento estatístico foi ainda ampliado aos restantes parâmetros hidrográficos mas os resultados obtidos também não facilitaram a compreensão dos processos que determinam a distribuição do CS₂. Concluindo, parece pelo menos certo serem diferentes os mecanismos que estão na origem do CS₂ e do DMS nas águas estuarinas.

3.4.4 Emissões de compostos de enxofre reduzido pelas águas estuarinas do Canal de Mira

Ao longo desta secção apresentam-se e discutem-se as estimativas de fluxos de DMS e COS através da interface água / atmosfera do Canal de Mira. Os fluxos de CS₂ não foram determinados devido ao reduzido número de amostras em que se identificou este composto.

3.4.4.1 Sulfureto de dimetilo

As estimativas dos fluxos de DMS pelas águas estuarinas foram efectuadas com base no modelo de Liss e Slater (1974) e nas parametrizações de Liss e Merlivat (1986) para o cálculo das velocidades de transferência, conforme o descrito na secção 3.3.2.

A correcção das velocidades de transferência teve em linha de conta a equação 3.5. Para o cálculo dos números de Schmidt do DMS recorreu-se à informação facultada por Saltzman *et al.* (1993). Aqueles investigadores determinaram experimentalmente a difusividade molecular do DMS em água pura, a partir da qual derivaram uma equação polinomial de grau 3 que relacionava o número de Schmidt do DMS na água do mar ($S = 35$ USP) com a temperatura (T):

$$Sc_{DMS}(T, 35) = 2674.0 - 147.12T + 3.726T^2 - 0.038T^3 \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Como o presente estudo incidiu sobre águas estuarinas que cobriam um amplo intervalo de salinidades, uma determinação mais precisa do número de Schmidt requeria pelo menos uma equação semelhante para a água pura. Para tal estimaram-se valores individuais do número de Schmidt num intervalo de temperaturas compreendido entre 5 e 30 °C tendo como base as difusividades moleculares do DMS fornecidas por Saltzman *et al.* (1993) e as viscosidades cinemáticas da água pura, derivadas, por sua vez, das expressões desenvolvidas por Korson *et al.* (1969) e Bigg (1967) para o cálculo, respectivamente, da viscosidade dinâmica e da densidade. Por aplicação do método dos mínimos quadrados e ajuste de um polinómio do terceiro grau àqueles dados obteve-se a seguinte equação:

$$Sc_{DMS}(T, 0) = 2547.8 - 145.45T + 3.837T^2 - 0.041T^3 \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Os números de Schmidt do DMS estimados para a água pura ($Sc_{DMS}(T, 0)$) são 6 a 9% inferiores aos referentes à água do mar e à mesma temperatura (Figura 3.22), diferença que é da mesma ordem das estimadas por Wanninkhof (1992) para outros gases com interesse ambiental.

Finalmente, para o cálculo dos números de Schmidt do DMS correspondentes às amostras de água estuarina colhidas no Canal de Mira procedeu-se a uma interpolação entre os valores fornecidos por cada uma das equações anteriores, assumindo uma dependência linear com a salinidade.

Convém ainda notar que para o cálculo das velocidades de transferência se fez uso de médias diárias da intensidade do vento, estimadas a partir de informação registada na estação meteorológica da Universidade de Aveiro, situada a cerca de 7 km da embocadura do Canal de Mira. Como os dados do vento naquele local se referiam aos níveis 0.2 e 2.0 m, foi necessário proceder a uma extrapolação dos mesmos para 10 m, assumindo um perfil de velocidades logarítmico e condições de estabilidade neutra. Os fluxos foram então determinados multiplicando as velocidades de transferência pelas correspondentes concentrações de DMS nas águas.

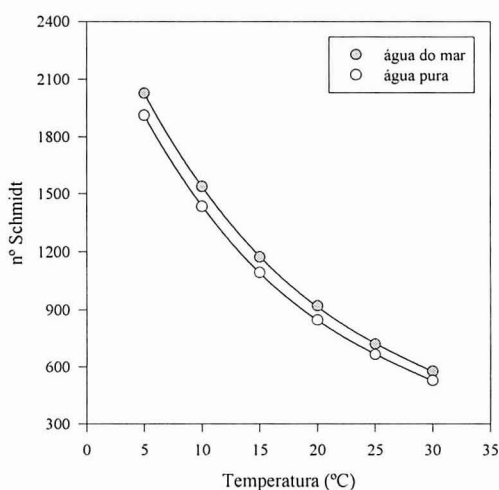


Figura 3.22 Variação com a temperatura dos números de Schmidt do DMS para a água do mar e a água pura.

A fim de verificar a validade da simplificação efectuada à equação 3.2 determinou-se, para cada amostra, o quociente entre a concentração de equilíbrio do DMS no meio líquido (C_a / H') e a concentração real no mesmo meio (C_w). Na impossibilidade de se dispor de concentrações atmosféricas à superfície das águas do canal, utilizaram-se valores médios obtidos de medições anteriormente efectuadas no Areão: 52 ngS m⁻³ para o período de Inverno e 261 ngS m⁻³ para o período de Verão¹³. Por sua vez, as constantes de Henry do

¹³ Para o cálculo do teor atmosférico médio de Inverno não se fez uso dos dados obtidos durante a primeira campanha intensiva de amostragens, por se considerar que os mesmos eram pouco representativos. Em alternativa utilizaram-se os dados da campanha complementar de Novembro / Dezembro de 1994.

DMS foram calculadas através das expressões seguintes, desenvolvidas por Dacey *et al.* (1984) para a água do mar ($S = 35$ USP) e a água pura ($S = 0$ USP), respectivamente:

$$\ln H = 12.64 - 3547/T \quad (\text{Eq. 3.11})$$

$$\ln H = 12.20 - 3643/T \quad (\text{Eq. 3.12})$$

sendo T a temperatura (em K), H a constante de Henry (em $\text{atm dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) e assumindo que é válido o efeito de Setchenow, segundo o qual o $\ln H$ varia linearmente com a salinidade.

Em média, a razão entre concentrações foi igual a 0.029, com um intervalo de variação compreendido entre 0.002 e 0.160. Do total de 225 amostras apenas em cinco situações as concentrações de equilíbrio foram superiores a 10% da concentração real. Quer isto dizer que as águas estuarinas se encontravam sistematicamente saturadas com DMS e só muito pontualmente as concentrações atmosféricas eram suficientemente elevadas para afectarem o cálculo dos fluxos.

Globalmente, a média dos fluxos de DMS foi igual a $0.54 \pm 1.23 \mu\text{gS m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, tendo-se registado um mínimo inferior a $0.007 \mu\text{gS m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em Fevereiro, nas estações de amostragem A4 e A5, e um máximo de $13.2 \mu\text{gS m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ em Junho na estação de amostragem A1. Em termos comparativos estes resultados situam-se no limite inferior das estimativas ultimamente disponibilizadas por diversas equipas de investigação a trabalharem no Atlântico Norte (Tabela 3.3). Em alguns dos locais explorados os fluxos apontam mesmo para valores duas ordens de grandeza superiores aos obtidos neste estudo.

O principal motivo para a dissemelhança de resultados tem que ver com variações na velocidade de transferência do gás, pois a avaliar pelo referenciado por aqueles investigadores as concentrações na fase líquida não diferem substancialmente entre si. Dos valores constantes na tabela depreende-se que, ao nível dos oceanos, as velocidades de transferência são consideravelmente superiores às respeitantes ao Canal de Mira e a sua grandeza parece relacionar-se directamente com a intensidade do vento. Regra geral, sobre os oceanos este parâmetro situa-se no regime de superfície rugosa proposto por Liss e Merlivat para o cálculo das velocidades de transferência. Por esse motivo, as trocas gasosas entre a água e a atmosfera são controladas maioritariamente por K_w , em desfavor das concentrações superficiais no meio líquido. Em contrapartida, a velocidade do vento possui uma importância minoritária nas estimativas de fluxos efectuadas no corrente estudo, dado que os valores se situam quase sempre dentro dos limites do regime de superfície lisa de Liss e Merlivat: a velocidade média do vento foi de 2.0 m s^{-1} , e em apenas 4 dos 45 dias em que foram efectuadas colheitas se excederam os 3.6 m s^{-1} que marcam a transição entre os dois regimes. Esta explicação fica melhor ilustrada através dos perfis de distribuição espacial constantes na Figura 3.23, pois tanto no Inverno como no Verão as tendências são idênticas às seguidas em períodos

homólogos pelo teor de DMS nas águas estuarinas, deixando claro que é a concentração o principal factor a controlar as trocas gasosas com a atmosfera.

Tabela 3.3 Valores médios de concentrações de DMS, velocidades do vento, velocidades de transferência e fluxos de DMS, observados em diferentes regiões costeiras e oceânicas do Atlântico Norte.

Localização geográfica	DMS (ngS dm ⁻³)	Veloc. vento (m s ⁻¹)	Veloc. transfer. (cm h ⁻¹)	Fluxo (μgS m ⁻² h ⁻¹)	Referência
Zonas costeiras e plataforma continental					
Canal de Mira					
(Inverno)	93	1.7	0.21	0.17	Presente estudo
(Verão)	168	2.3	0.74	0.87	
Mares envolventes das ilhas Britânicas					Turner <i>et al.</i> (1988)
(Inverno)	4.0	9.2	16.6	0.67	
(Verão)	220	9.6	17.7	39.0	
Mar do Norte					Leck e Rodhe(1991)
(Verão)	67	14.9	34.4	24.6	
Mar do Norte					Turner <i>et al.</i> (1996)
(Inverno)	22	7.4	9.4	2.3	
(Verão)	239	5.2	2.7	7.9	
Golfo de São Lourenço, costa atlântica do Canadá (Verão)	96	5.5	-	6.3	Levasseur <i>et al.</i> (1997)
Zonas oceânicas					
Atlântico Nordeste (Primavera / Verão)	384	-	-	23.1	Malin <i>et al.</i> (1993)
Atlântico Norte, sul do arquipélago dos Açores (Primavera)	26	6.8	7.2	1.6	Putaud e Nguyen (1996)
Atlântico Equatorial (Outono)	114	-	9.0	10.5	Putaud <i>et al.</i> (1993)

Convém notar que, ao fazer uso da velocidade média diária do vento, se corre algum risco de se subestimarem as emissões de DMS para a atmosfera. Na verdade, como o parâmetro de transferência não depende linearmente da velocidade do vento e como esta apresenta flutuações ao longo de um dia, é provável que, nalguns casos, as velocidades de transferência calculadas com base em registos médios diários do vento sejam inferiores às porventura obtidas a partir de registos com uma maior discretização temporal. Infelizmente, no período em que decorreram os trabalhos de campo, a única informação disponível nas estações meteorológicas da região de Aveiro não possuía uma resolução superior ao dia.

Ainda num quadro comparativo, parece oportuno invocar um estudo recente da autoria de Turner *et al.* (1996) em que é feita alusão a um gradiente latitudinal de fluxos de DMS para a atmosfera. Os investigadores confrontaram medições de Verão efectuadas em diferentes ambientes marinhos do globo, constatando que era possível distinguir em cada um dos hemisférios uma faixa de latitudes compreendida entre 50 e 65°, na qual os fluxos médios oscilavam entre 8 e 15 μgS m⁻² h⁻¹, e uma segunda faixa entre 20 e 50°, em que os fluxos se situavam entre 4 e 6 μgS m⁻² h⁻¹. Os valores encontrados no Canal de Mira não desmentem esta tendência mas apontam para um decréscimo mais pronunciado entre os pólos e o equador. Em todo o caso é necessário atender a que a informação actual não permite ainda o estabelecimento rigoroso de determinados comportamentos globais. De facto, as suposições de Turner e colaboradores assentam apenas em cinco trabalhos experimentais realizados sobre os oceanos por equipas de investigação independentes e que de forma alguma se podem tomar

como representativos dos mares do globo, nomeadamente por não reflectirem diferenças em aspectos como a produtividade biológica e a climatologia regional. Nesse sentido, não surpreende que a informação colhida no Canal de Mira fique um pouco deslocada da citada nesse estudo, dado tratar-se de uma região costeira onde os ventos dominantes são normalmente inferiores aos registados sobre os oceanos.

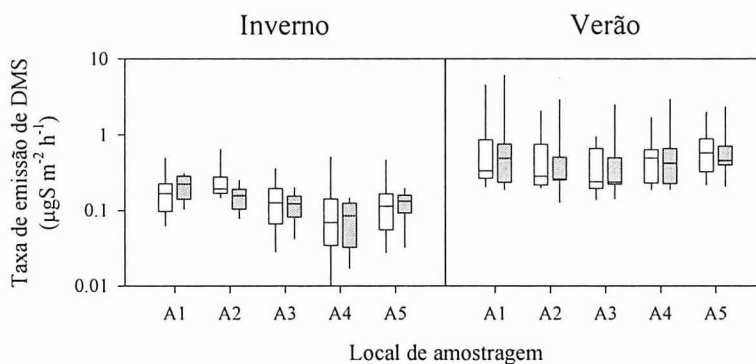


Figura 3.23 Diagramas de ‘caixas-de-bigodes’ para os fluxos de DMS nas cinco estações de amostragem e nos períodos de Inverno e de Verão. Os limites das caixas indicam os percentis 25 e 75. A linha no interior marca o percentil 50, enquanto os ‘bigodes’ assinalam os percentis 10 e 90. As caixas a branco e a cinza identificam as colheitas em preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

Tendo em linha de conta as considerações anteriores acerca dos factores que controlam os fluxos de DMS com origem nas águas estuarinas, será de esperar que as tendências sazonais desses mesmos fluxos acompanhem de perto a evolução das concentrações no meio líquido. De facto, assim acontece. Como mostra a Figura 3.24 os fluxos apresentam valores mínimos durante o Inverno, crescendo gradualmente até à Primavera e Verão, épocas do ano em que se atingem os máximos de emissão. Durante o período mais frio a média aritmética do conjunto das estimativas de fluxos de DMS foi $0.17 \pm 0.17 \mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$, enquanto no período estival o mesmo parâmetro ascendeu a $0.87 \pm 1.61 \mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$. O factor de variação entre as duas épocas consideradas foi assim igual a 5.1, valor substancialmente superior ao referente aos teores de DMS nas águas e que, recorde-se, foi apenas 1.8. Todavia, a média de Verão encontra-se apreciavelmente distorcida pelas medições efectuadas nos dias 20 e 26 de Junho, quando a velocidade média do vento chegou, respectivamente, a 7.5 e 4.3 m s^{-1} , ou seja, caindo nos limites do regime de superfície rugosa de Liss e Merlivat. Procedendo-se ao cálculo de nova média sem os dados correspondentes a estes dois dias obtém-se o valor $0.51 \pm 0.61 \mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$, o que equivale a ter um factor de variação sazonal um pouco menor (3.0) mas ainda assim superior a 1.8. Este aumento da amplitude de variação dos fluxos relativamente às concentrações nas águas parece mostrar que, apesar das emissões de DMS para a atmosfera serem controladas maioritariamente pelo teor de gás dissolvido, a velocidade de transferência contribui para ampliar as diferenças sazonais. Na verdade, conforme sobressai da Figura 3.25, K_w apresenta uma flutuação temporal que se pode considerar em

fase – pelo menos de modo aproximado – com o comportamento sazonal das concentrações de DMS, o que tem como consequência directa o aumento das diferenças entre a grandeza dos fluxos de Verão e Inverno.

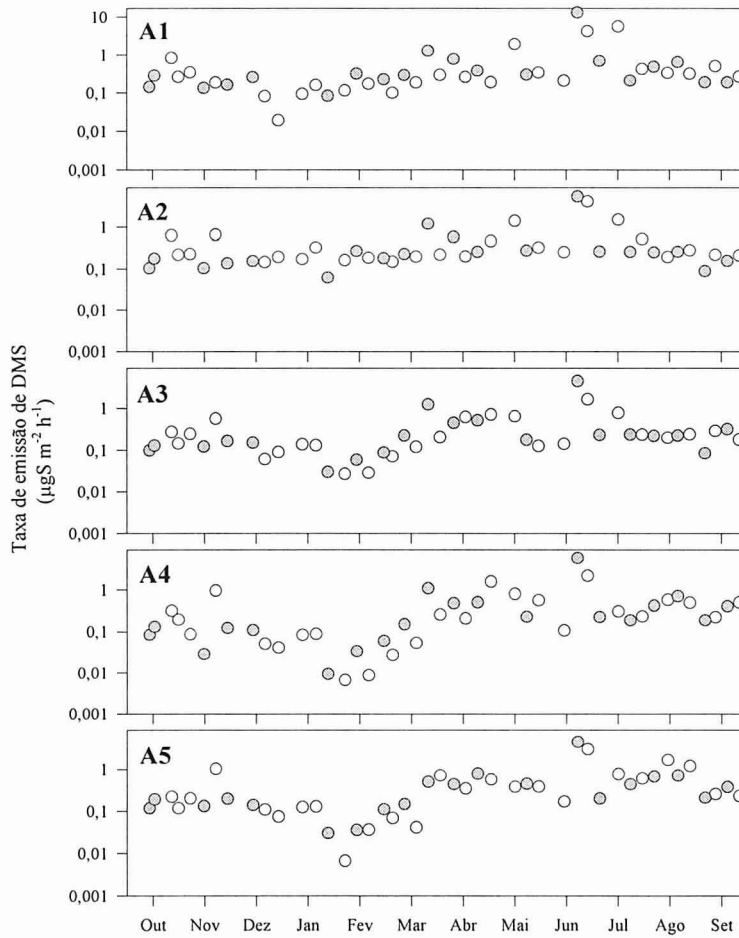


Figura 3.24 Variação sazonal dos fluxos de DMS nas cinco estações de amostragem do Canal de Mira. Os símbolos a branco e a cinza correspondem a eventos de preia-mar e baixa-mar, respectivamente.

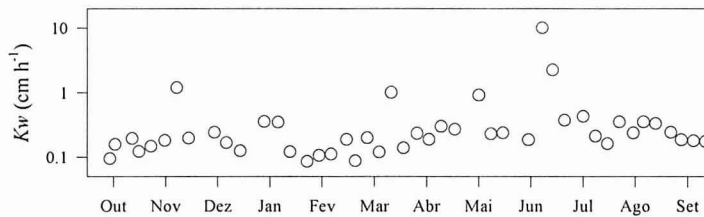


Figura 3.25 Variação sazonal das velocidades de transferência do DMS nas águas do Canal de Mira. Cada ponto representa a média das cinco determinações diárias referentes a cada campanha.

3.4.4.2 Sulfureto de carbonilo

As emissões de COS pelas águas estuarinas foram também estimadas com base no modelo de Liss e Slater (1974) e nas parametrizações de Liss e Merlivat (1986) para o cálculo da velocidade de transferência. A correção deste último parâmetro teve em linha de conta a equação 3.5 e o número de Schmidt do COS correspondente a cada amostra. Mas, ao contrário do DMS, para esta substância não existem determinações experimentais da difusividade molecular. Nestas circunstâncias é usual o recurso à equação empírica desenvolvida por Wilke e Chang (1955 *ap. MacIntyre et al.*, 1995):

$$D = (7.4 \times 10^{-8} T (2.26 M)^{0.5}) / (\eta V^{0.6}) \quad (\text{Eq. 3.13})$$

em que T é a temperatura (em K), M o peso molecular da água, η a viscosidade dinâmica da água (em cP) e V o volume molar do soluto (volume de uma mole do líquido puro no seu ponto de ebulição, em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$). Por sua vez, o volume molar é dado pelo método de Tyn e Calus (1975 *ap. Reid et al.*, 1987) em que V_c é o volume crítico do soluto:

$$V = 0.285 V_c^{1.048} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Partindo destas expressões e das referentes à viscosidade dinâmica e densidade da água pura (Korson *et al.*, 1969 e Bigg *et al.*, 1967), estimou-se um conjunto de números de Schmidt no intervalo de temperaturas 5 a 30°C, dos quais se derivou a seguinte equação polinomial de grau 3:

$$Sc_{\text{COS}}(T, 0) = 1367.4 - 85.67T + 2.446T^2 - 0.028T^3 \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Uma equação semelhante foi desenvolvida para a variação do número de Schmidt do COS na água do mar com a temperatura. Para tal considerou-se aplicável a correção de difusividades proposta por Saltzman *et al.* (1993) para diferentes gases com interesse na química da atmosfera: da água pura para uma água de salinidade 35 USP a difusividade molecular decresce 3.9%. Os números de Schmidt do COS a diferentes temperaturas, no intervalo (5°-30°C), foram determinados tendo em conta a viscosidade dinâmica e a densidade da água do mar (Riley e Skirrow, 1975; Millero e Poisson, 1981). O ajuste de um polinómio de grau 3 a estes dados permitiu obter a seguinte expressão:

$$Sc_{\text{COS}}(T, 35) = 1456.8 - 90.17T + 2.558T^2 - 0.029T^3 \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Para o cálculo dos números de Schmidt do COS correspondentes às amostras de água estuarina colhidas no Canal de Mira procedeu-se a uma interpolação entre os valores fornecidos pelas equações 3.15 e 3.16, assumindo uma dependência linear com a salinidade.

A eventual saturação das águas estuarinas com COS foi avaliada, para cada amostra, através do quociente entre a concentração de equilíbrio no meio líquido (C_a / H) e a concentração real no mesmo meio (C_w). Não se tendo quantificado níveis de COS atmosférico à superfície das águas do canal, utilizaram-se valores médios obtidos de medições anteriormente efectuadas no Areão: 742 ngS m⁻³ para o período de Inverno e 852 ngS m⁻³ para o período de Verão. As constantes de Henry do COS foram calculadas através das expressões seguintes, desenvolvidas por Johnson e Harrison (1986) e de Bruyn *et al.* (1995), para a água do mar ($S = 34.9$ USP) e a água pura ($S = 0$ USP), respectivamente:

$$\ln H = 16.99 - 3814/T \quad (\text{Eq. 3.17})$$

$$\ln H = 10.88 - 2112/T \quad (\text{Eq. 3.18})$$

sendo T a temperatura (em K), H a constante de Henry (em atm dm³ mol⁻¹) e assumindo que é válido o efeito de Setchenow, segundo o qual o $\ln H$ varia linearmente com a salinidade.

Em média, a razão entre concentrações foi igual a 0.039, com um intervalo de variação compreendido entre 0.007 e 0.166. Do total de 225 amostras apenas em oito situações as concentrações de equilíbrio foram superiores a 10% da concentração real. Do exposto pode-se depreender que as águas estuarinas se encontravam saturadas com COS, pelo que também neste caso é válida a simplificação efectuada à equação 3.2 para o cálculo dos fluxos.

A média dos fluxos de COS nos períodos de Inverno e Verão foi igual a 47.0 ± 45.3 ngS m⁻² h⁻¹ e 152 ± 367 ngS m⁻² h⁻¹, respectivamente. A literatura actualmente disponível não refere quaisquer medições de fluxos de COS em meios estuarinos pelo que também estes resultados têm que ser interpretados com base em estudos efectuados noutros ambientes naturais. Assim, da análise da informação constante na Tabela 3.4 parece claro que as estimativas referentes ao Canal de Mira são da mesma ordem de grandeza das que têm sido referenciadas em zonas costeiras e da plataforma continental. Tendo como base medições de COS em águas naturais de diferentes regiões do globo Mihalopoulos *et al.* (1992 b) apresentaram estimativas de emissão características dos principais ambientes biogeográficos. Para regiões costeiras situadas na cintura de latitudes limitada pelos paralelos 20 e 50° os autores apontaram como valores médios de Inverno e Verão 161 e 237 ngS m⁻² h⁻¹, respectivamente. Por outro lado, para águas dos mares Egeu e Jónico, Ulshöfer *et al.* (1996) referiram fluxos médios de Verão da ordem de 70 ngS m⁻² h⁻¹. Não obstante a semelhança de grandeza entre o observado no Canal de Mira e as restantes regiões, convém notar que os factores que determinam as emissões são diferentes. Na verdade, conforme sobressai da

Tabela 3.4, no presente estudo o teor de COS nas águas exerce um controlo maioritário sobre os fluxos gasosos, enquanto nas restantes áreas investigadas é a velocidade de transferência que surge como factor dominante. Por outras palavras, parece demonstrar-se que o acréscimo dos níveis de COS de ambientes típicos da plataforma continental para regiões costeiras compensa eventuais diminuições da velocidade de transferência provocadas por variações da intensidade do vento no mesmo sentido. Ao nível dos oceanos a velocidade de transferência continua a controlar os fluxos, mas os teores de COS tendem a apresentar-se tão baixos que é vulgar estimarem-se emissões cerca de uma ordem de grandeza abaixo das quantificadas na vizinhança imediata dos continentes. Muito recentemente verificou-se que os níveis de COS dissolvido nas águas podem até ser inferiores aos teores de equilíbrio com a concentração atmosférica, implicando que os fluxos se processem em sentido inverso, ou seja, a água do mar passa a actuar como um sorvedouro do COS presente na atmosfera. As experiências levadas a cabo por Ulshöfer *et al.* (1995) em águas do Atlântico Nordeste demonstram precisamente um fenómeno desta natureza, na medida em que se observou uma evolução sazonal dos fluxos, com um máximo no Verão e uma inversão no sentido atmosfera / oceano durante o Inverno, em estreita relação com o comportamento seguido pelos teores de COS dissolvido nas águas.

Tabela 3.4 Valores médios de concentrações, velocidades de transferência e fluxos de COS, observados em diferentes regiões costeiras e oceânicas do globo.

Localização geográfica	COS (ngS dm ⁻³)	Veloc. transfer. (cm h ⁻¹)	Fluxo (ngS m ⁻² h ⁻¹)	Referência
<i>Zonas costeiras e plataforma continental</i>				
Canal de Mira				
(Inverno)	14.9	0.33	47	Presente estudo
(Verão)	15.8	1.18	152	
Regiões costeiras (20°-50°)				
(Inverno)	1.52	13.3	161	Mihalopoulos <i>et al.</i> (1992 b)
(Verão)	2.62	10.0	237	
Mediterrâneo Oriental				
(Verão)	1.38	6.66	69	Ulshöfer <i>et al.</i> (1996)
<i>Zonas oceânicas</i>				
Regiões temperadas (35°-50°)				
(Inverno)	0.64	15.8	34.7	Mihalopoulos <i>et al.</i> (1992 b)
(Verão)	1.10	9.17	70.3	
Atlântico Nordeste				
(Inverno)	0.17	20.8	-41	Ulshöfer <i>et al.</i> (1995)
(Primavera)	0.48	10.8	6	
(Verão)	0.61	14.6	25	

Analisando com mais atenção a variação temporal das emissões de COS no Canal de Mira verifica-se que entre o Inverno e o Verão o valor médio cresceu 3.2 vezes. No entanto, à semelhança do que se afirmou durante a discussão dos fluxos de DMS para a atmosfera, a média de Verão encontra-se consideravelmente distorcida pelas medições efectuadas nos dias 20 e 26 de Junho, em que a velocidade do vento foi anormalmente elevada. Recalculando a média estival sem a informação referente a estes dois dias, obtém-se o valor 76.7 ± 49.9 ngS

$\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$, o qual implica um factor de variação sazonal de apenas 1.6. Esta reduzida amplitude de variação não é surpreendente, na medida em que as emissões eram ditadas maioritariamente pelos níveis de COS dissolvido, e estes, conforme se observou anteriormente, apresentaram uma grande regularidade durante todo o período de amostragem.

Não existem determinações de longo prazo de fluxos de COS. Mihalopoulos *et al.* (1992 b) extrapolaram algumas medições sazonais em ambientes marinhos a fim de obterem estimativas de fluxos à escala regional, tendo referido factores de variação de 1.5 a 2.0 em períodos coincidentes com os deste estudo. As já referidas medições atlânticas de Ulshöfer *et al.* (1995), bem como as efectuadas em águas do Pacífico por Weiss *et al.* (1995 b), embora decorressem por períodos de amostragem curtos, abrangeram épocas do ano distintas, o que permitiu demonstrar variações sazonais bem marcadas e até inversões no sentido dos fluxos. Em grande parte, este comportamento temporal ao nível dos oceanos relaciona-se com a variabilidade dos teores de COS e as condições de saturação nas águas, as quais, por sua vez, dependem da flutuação temporal dos mecanismos de produção e remoção. Em particular, pensa-se que o ciclo anual da intensidade da radiação solar e a sua acção sobre a síntese do COS por via fotolítica contribuam decisivamente para moldar os perfis de variação sazonal dos fluxos (Ulshöfer *et al.*, 1995).

Para o Canal de Mira os fluxos são condicionados maioritariamente pelos teores de COS nas águas. Mas, neste caso, a complexidade dos processos que estão na sua origem e remoção parece ser bem maior, daí que o perfil de variação temporal seja menos pronunciado do que em regiões oceânicas. Como se viu anteriormente, a produção de COS nas águas do Canal de Mira é mais intensa do que nos oceanos, factor que favorece a persistência de condições de sobressaturação ao longo de todo o ano. Embora se conheçam poucos estudos onde tenha sido feito o cálculo da razão de saturação do COS em águas costeiras, é muito provável – face aos teores de COS referidos na literatura – que o excesso relativamente às condições de equilíbrio seja uma característica extensível à grande maioria destes ambientes. Nestas condições, e ao contrário do que se regista em alguns oceanos, não será de esperar qualquer inversão sazonal do sentido dos fluxos, pelo que as águas estuarinas se comportarão como fontes permanentes de COS para a atmosfera.

3.4.5 Emissões de compostos de enxofre reduzido pelos solos entremarés do Canal de Mira

3.4.5.1 Taxas de emissão

Na Tabela 3.5 apresenta-se um resumo estatístico das estimativas de fluxos de compostos de enxofre reduzido, segregadas nos períodos de Inverno e Verão. Em todas as 65 amostras se detectaram e quantificaram os compostos DMS, COS e CS_2 . Cinco dessas amostras revelaram ainda a presença de CH_3SH mas, atendendo à pequena importância relativa das suas emissões não se procedeu a qualquer análise quantitativa.

Tabela 3.5 Resumo estatístico dos fluxos de enxofre volátil e temperaturas no interior da caixa para as campanhas de amostragem de Inverno e Verão.

Local	Parâmet. estatístico	Temperatura (°C)		Fluxo DMS ($\mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$)		Fluxo COS ($\mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$)		Fluxo CS ₂ ($\mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	
		Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão
S1	$x_{\text{med}} \pm s$	19.6±5.1	26.6±3.8	1.10±0.59	3.15±2.17	0.90±0.32	1.49±0.44	0.79±0.26	1.55±0.54
	$x_{\text{min}}-x_{\text{max}}$	11.8-25.8	18.9-31.6	0.43-2.00	1.32-7.95	0.45-1.27	0.68-2.20	0.35-1.10	0.91-2.73
	n	13	18	13	18	13	18	13	18
S2	$x_{\text{med}} \pm s$	21.5±4.7	26.8±4.2	0.75±0.18	1.34±0.45	0.89±0.51	1.28±0.39	0.67±0.29	1.24±0.36
	$x_{\text{min}}-x_{\text{max}}$	14.0-27.0	20.5-32.1	0.18-1.04	0.73-2.41	0.16-1.83	0.66-2.06	0.26-1.24	0.68-1.94
	n	14	20	14	20	14	20	14	20

Uma questão que se poderá colocar ainda antes de se avançar com a discussão das estimativas de fluxos na interface solo / atmosfera é a do possível efeito que o recurso a ar purificado como gás de arraste poderá ter sobre a grandeza das taxas de emissão. Conforme se observou na secção anterior, as águas estuarinas superficiais encontravam-se permanentemente sobressaturadas nas espécies DMS e COS, pelo que se poderá admitir que ao nível dos sedimentos expostos durante a baixa-mar a água intersticial se caracterizava por uma propriedade semelhante. Assim, também neste caso será aplicável a simplificação do modelo de Liss e Slater efectuada na secção 3.3.3.2, podendo-se afirmar que os fluxos de emissão são independentes da concentração na fase gasosa e, por conseguinte, a utilização de ar isento de enxofre deverá ser inócua.

Globalmente, a massa de enxofre emitida é da mesma ordem de grandeza para os três compostos estudados, embora durante o Verão os fluxos de DMS se destaquem dos fluxos dos restantes sulfuretos. Especialmente, as maiores diferenças referem-se também aos fluxos de DMS, com os valores mais elevados a ocorrerem próximo da embocadura do canal.

Comparando as presentes estimativas com as referentes às águas estuarinas é possível verificar que os solos entremarés apresentam taxas de emissão apreciavelmente superiores. No caso concreto do DMS os valores médios dos fluxos com origem nos solos são 2 a 8 vezes superiores aos resultantes da transferência entre a superfície líquida e a atmosfera. Para o COS este factor multiplicativo é ainda maior, correspondendo a uma variação de 1 a 2 ordens de grandeza. As diferenças que aqui se apresentam permitem concluir que o potencial emissor de compostos de enxofre volátil pelos sedimentos costeiros é claramente superior ao das águas estuarinas. Mais: fica demonstrado que estes sedimentos possuem uma importante capacidade de síntese de enxofre volátil, pelo que é muito provável que uma parte significativa dos teores de DMS e COS – e eventualmente de outros compostos sulfurosos – encontrados no meio líquido resultem de uma transferência de massa dos solos para as águas que afluem ao canal num período de enchente.

A fim de enquadrar estas estimativas no conjunto das emissões naturais de enxofre por solos costeiros de características salobras dão-se a conhecer na Tabela 3.6 alguns dos resultados mais relevantes disponibilizados nas duas últimas décadas. A maior parte das medições referenciadas na literatura tem-se circunscrito a algumas áreas do continente

americano. A este facto acresce que muitos dos estudos realizados em zonas costeiras incidiram sobre solos cobertos por vegetação, nomeadamente sapais de *Spartina alterniflora*, uma gramínea que coloniza extensas zonas húmidas daquele continente e cujo potencial emissor é extremamente elevado. Como exemplo, numa região costeira dos EUA, Steudler e Peterson (1984) demonstraram que as emissões de DMS por solos desprovidos de vegetação representavam apenas cerca de 5% das emissões por solos ocupados por aquela espécie. A origem destas propriedades emissoras foi descoberta alguns anos mais tarde por Dacey *et al.* (1987). Os investigadores estudaram o conteúdo em DMSP de tecidos das espécies vegetais mais representativas dos sapais norte-americanos, concluindo que o precursor do DMS era excepcionalmente abundante em exemplares de *Spartina alterniflora*, ocorrendo apenas em quantidades vestigiais nos tecidos das restantes espécies.

Tabela 3.6 Valores médios, ou intervalos de variação, de fluxos de compostos de enxofre reduzido em zonas húmidas costeiras de características salobras.

Localização geográfica e tipo de superfície	Período de amostragem	Fluxo ($\mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$)			Referência
		DMS	COS	CS ₂	
América					
<i>EUA.</i>					
Cedar Island, Car. do Norte -raso de maré	Outubro	0.80	0.23	-	Adams <i>et al.</i> (1981)
	Maio	4.57	1.14	1.03	
	Julho	179	2.28	6.85	
Cox's Landing, Car. do Norte -raso de maré	Julho	202	100	111	de Mello <i>et al.</i> (1987)
	Florida				
-sapal de <i>Sp. alterniflora</i>	Maio	19-59	-	<0.2-0.6	Lamb <i>et al.</i> (1987)
Cedar Island, Car. do Norte -raso de maré	Agosto	9.48	5.93	0.19	Steudler e Peterson (1984)
Falmouth, Massachusetts -raso de maré	Anual	18.3	38.8	22.8	Steudler e Peterson (1984)
-sapal de <i>Sp. alterniflora</i>	Anual	328	34.3	18.3	
<i>Brasil</i>					
Estuário do Rio Cubatão, São Paulo -raso de maré	Anual	-	5.8	1.9	Dippell e Jaeschke (1996)
Europa					
<i>Dinamarca</i>					
Norsminde Fjord, Jutland -raso de maré	Junho	3.69	0.41	0.07	Jørgensen e Okholm-Hansen (1985)
	Setembro	1.85	0.23	0.16	
<i>Inglaterra</i>					
Estuário do Rio Colne -raso de maré (local 1)	Inverno	1.93	1.29	-	Harrison <i>et al.</i> (1992)
	Verão	5.00	0.79	-	
-raso de maré (local 2)	Inverno	0.48	0.44	-	
	Verão	2.76	0.31	-	
-sapal	Inverno	1.25	2.26	-	
	Verão	1.98	0.79	-	

Este exemplo é elucidativo da dificuldade em estabelecer comparações entre taxas de emissão. Mas há mais restrições ao confronto de resultados. Conforme se observou anteriormente, embora a temperatura seja um factor dominante no controlo dos fluxos de

enxofre, existe um grande número de características do meio ambiente a contribuírem para esse mesmo efeito. Infelizmente, a quase totalidade dos estudos sobre este tema tem ignorado o envolvimento de outras variáveis para além da temperatura, situação a que não será alheio o facto dos principais estudiosos destas matérias pertencerem a grupos de investigação no domínio da química da atmosfera.

Ainda assim, confrontando as taxas de emissão características dos solos entremarés do Canal de Mira com as constantes na Tabela 3.6, é possível verificar que no continente americano, de um modo geral, os valores obtidos são de grandeza superior. É provável que a temperatura explique algumas destas diferenças dado que, à excepção do local explorado por Steudler e Peterson, todos os restantes se situam a uma latitude inferior à da região de Aveiro. Em todo o caso, esta não pode ser a única variável a condicionar as emissões, dado que as estimativas daqueles dois investigadores apontam para valores cerca de uma ordem de grandeza superiores aos do presente estudo.

Por outro lado, os poucos trabalhos realizados em solos europeus mostram valores muito idênticos aos referentes ao Canal de Mira. Tendo em linha de conta as latitudes a que se referem esses estudos e as diferenças de temperatura daí decorrentes, talvez se aguardassem emissões mais significativas no sul da Europa, o que denota o contributo de outros factores ambientais para a síntese dos gases sulfurosos.

Ainda da observação da Tabela 3.6 vale a pena salientar uma característica das emissões que, embora não seja exclusiva de todos os ambientes estudados, é pelo menos frequente e comum aos dados apresentados neste estudo: o elevado contributo relativo do DMS para o fluxo total de enxofre reduzido.

Os gráficos da Figura 3.26 ilustram a variação sazonal dos fluxos de DMS, COS e CS₂ pelos solos entremarés do Canal de Mira. Da sua análise parece nítida a ocorrência de padrões de variação semelhantes para qualquer dos compostos estudados, com máximos durante os meses de Junho e Julho e mínimos em Dezembro. No entanto, ainda que as tendências sazonais sejam idênticas, a amplitude das diferenças entre o Inverno e o Verão difere um pouco consoante a espécie em causa. Assim, enquanto as emissões de DMS crescem 2 a 3 vezes, para o CS₂ esse acréscimo não excede 2 vezes o valor médio de Inverno, limitando-se a uma razão da ordem de 1.5 no caso do COS.

A literatura actual não é fértil no que se refere a medições sazonais de fluxos de enxofre em áreas continentais. Apenas Steudler e Peterson (1984, 1985) e Harrison *et al.* (1992) descreveram ciclos anuais de emissão em zonas húmidas costeiras dos EUA e Inglaterra, respectivamente. Em qualquer dos casos o padrão geral de variação era semelhante ao deste estudo, com máximos no Verão e mínimos no Inverno. No entanto, os investigadores americanos observaram amplitudes de variação anual cerca de uma ordem de grandeza superiores às encontradas tanto no Canal de Mira como em território inglês, o que em parte se poderá explicar pelo facto daquelas medições se terem realizado em solos parcialmente cobertos por *Spartina alterniflora*.

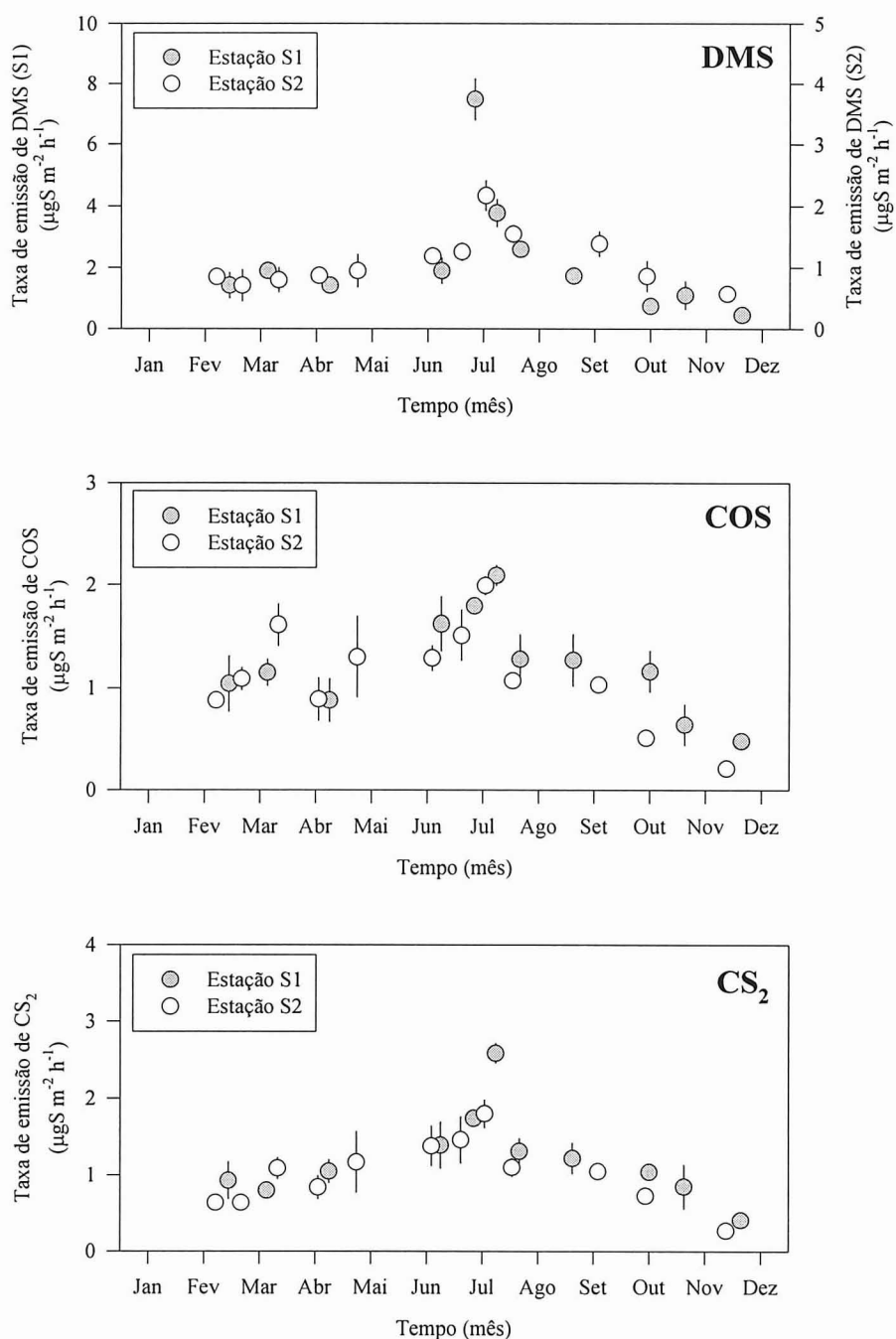


Figura 3.26 Variação sazonal das emissões de compostos de enxofre reduzido pelos solos entremarés do Canal de Mira. Cada círculo representa a média dos valores obtidos por campanha e a barra vertical o respectivo desvio-padrão.

A Figura 3.27 ilustra a variação sazonal da taxa de emissão de enxofre acumulada, em média, por campanha, discretizando-se, em simultâneo, o contributo de cada uma das espécies estudadas. Com esta representação torna-se evidente que, próximo da entrada do canal, as emissões dos três compostos estudados são consideravelmente maiores do que as registadas no local situado mais a montante. Parece também claro que o principal composto responsável pela diferença nos quantitativos lançados na atmosfera é o DMS. Com efeito, na estação S1, durante grande parte do ano as taxas de emissão deste composto foram praticamente iguais à soma das taxas dos restantes compostos, superando-as largamente durante algumas das medições efectuadas no mês de Julho. Por sua vez, no local mais a sul, o contributo relativo de qualquer dos compostos não parece diferir substancialmente ao longo do ano. Sobressai também desta representação o facto dos fluxos de COS e de CS₂ não diferirem substancialmente entre as duas estações de amostragem.

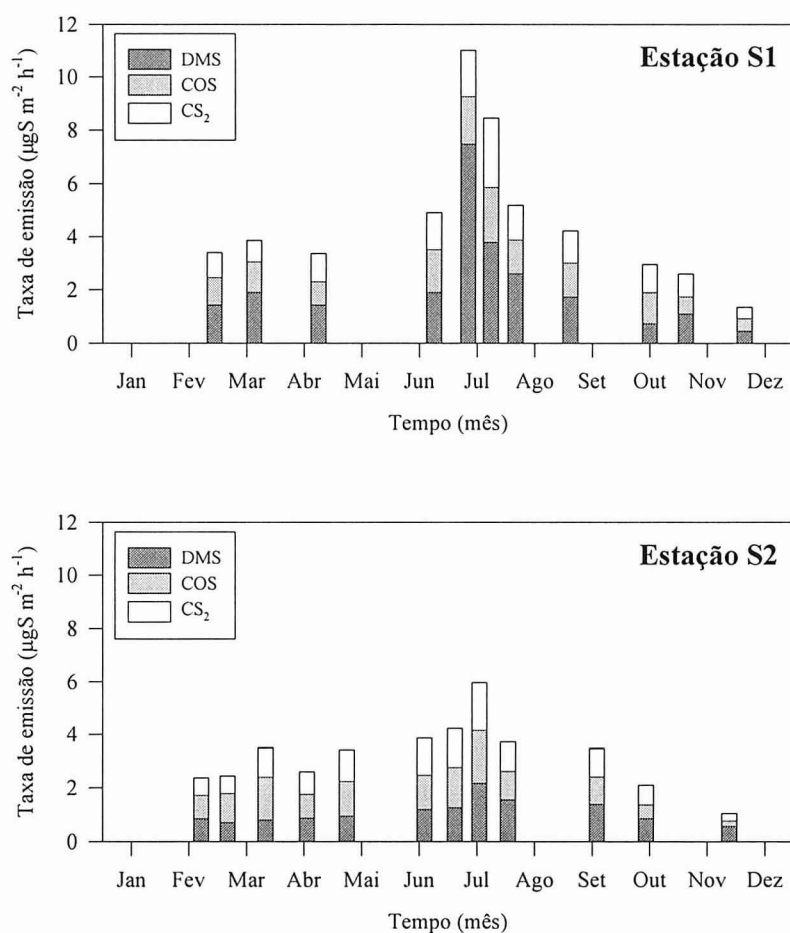


Figura 3.27 Variação sazonal da taxa de emissão de enxofre acumulada, em média, por campanha.

3.4.5.2 Variáveis que condicionam as taxas de emissão

3.4.5.2.1 Temperatura

As tendências sazonais observadas nas Figuras 3.26 e 3.27 sugeriram que a grandeza dos fluxos de enxofre reduzido para a atmosfera seria fortemente condicionada pela temperatura. Esta ideia era claramente reforçada quando se procedia a uma representação gráfica das medições individuais dos fluxos, em escala logarítmica, como função da temperatura no interior da caixa. O ajuste de rectas de regressão linear aos dados experimentais permitiu obter as equações e coeficientes de correlação constantes em cada um dos gráficos da Figura 3.28. Por aplicação de testes de significância foi possível confirmar que o logaritmo do fluxo de qualquer dos compostos medidos se correlacionava significativamente com a temperatura ($P < 0.05$). No local de colheita S1 os algoritmos explicavam entre 77 e 81% da variabilidade do logaritmo da taxa de emissão de compostos de enxofre reduzido. No local S2 essa explicação situava-se apenas entre 57 e 67%, sugerindo um maior contributo de outros factores ambientais para os fluxos de enxofre.

Dependências do tipo exponencial como as que se observaram neste estudo foram igualmente descritas para diferentes solos do continente americano e, nalguns casos, a percentagem de variação ($100 \times r^2$) explicada pelos algoritmos de emissão foi mesmo superior a 90% (Goldan *et al.*, 1987; Lamb *et al.*, 1987; MacTaggart *et al.*, 1987). Todavia, os modelos apresentados por aqueles investigadores foram elaborados a partir de informação colhida em solos não sujeitos à influência dos ciclos de maré. Por conseguinte, uma única campanha de amostragem por um período de tempo que abrangesse uma variação significativa da temperatura era suficiente para reunir os dados experimentais necessários à definição dos algoritmos. No presente trabalho a informação utilizada resultou de uma sequência de campanhas de amostragem sazonais em solos que eram regularmente inundados pelo efeito da maré, com a inevitável modificação de algumas das suas propriedades físicas, químicas e microbiológicas. Deste modo, as emissões estimadas reflectem não só a influência da temperatura, mas também o efeito de outros factores cujo controlo é bem mais difícil de avaliar. Ora sucede que, quanto maior for o número de variáveis a determinarem a dimensão dos fluxos para a atmosfera, maior será a dispersão de resultados quando se estuda isoladamente o efeito de uma variável e, conseqüentemente, menor será o valor do coeficiente de correlação a obter.

Se a temperatura parece ser o principal parâmetro a exercer um controlo sobre a variação sazonal das taxas de emissão de enxofre reduzido, torna-se mais difícil encontrar uma explicação para o facto de cada um dos compostos exhibir uma amplitude diferente entre a média de Inverno e a de Verão. De facto, a informação complementar associada às medições dos fluxos não permite apontar qualquer justificação, pelo que resta apenas sugerir uma hipótese que se relaciona com a sensibilidade dos mecanismos de síntese dos compostos de enxofre com factores ambientais que apresentem uma variabilidade sazonal, e nos quais se incluirão, eventualmente, a própria temperatura ou a radiação solar.

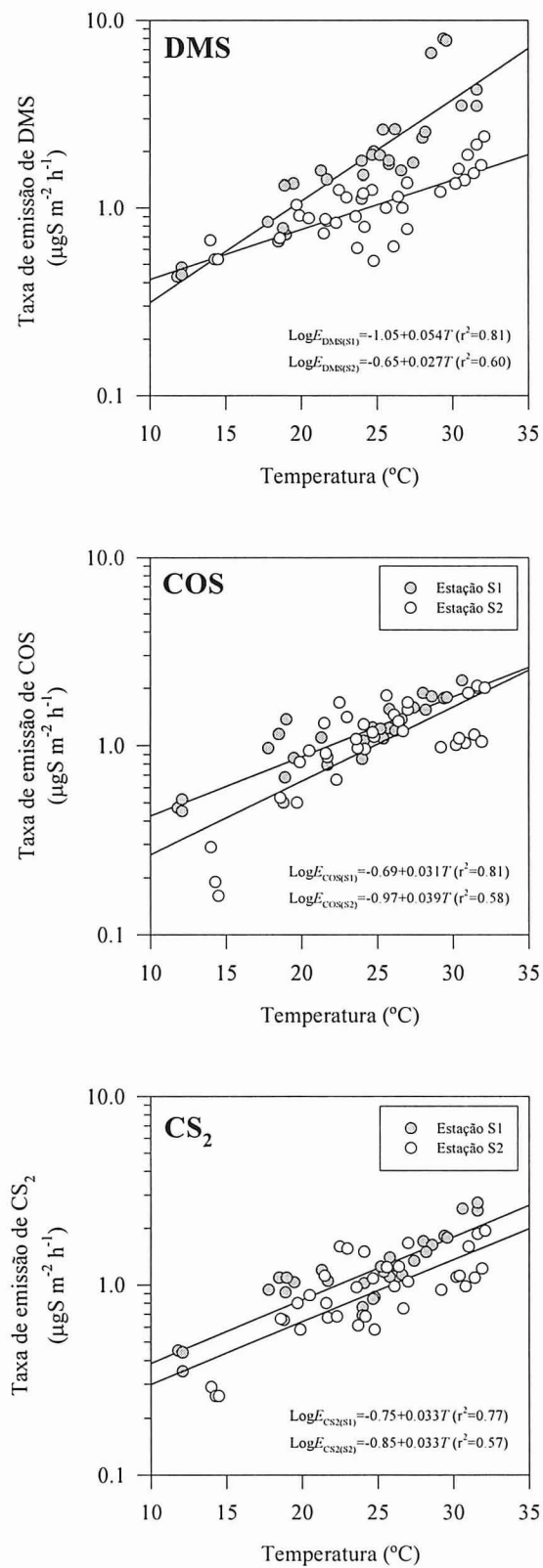


Figura 3.28 Variação das taxas de emissão de compostos de enxofre reduzido com a temperatura. As rectas representam os melhores ajustes lineares obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

Ainda em relação à forma como foi medida a temperatura durante os trabalhos de campo justifica-se uma pequena observação. Goldan *et al.* (1987) notaram que era melhor a correlação entre a emissão de enxofre pelos solos e a temperatura no interior da caixa do que entre aquela variável e a temperatura 2 cm abaixo da superfície. De facto, enquanto a temperatura ambiente variava cerca de 20 °C, a temperatura subsuperficial não sofria uma variação superior a 2 °C, sugerindo que a libertação do enxofre tinha lugar apenas nos primeiros milímetros da superfície de solo. De modo idêntico, Staubes *et al.* (1989) relacionaram taxas de emissão com a temperatura medida a diferentes profundidades, concluindo que os principais processos responsáveis pela emissão do enxofre volátil tinham lugar na camada superficial do solo. Por dificuldades práticas, optou-se no presente estudo pela caracterização da temperatura do ar interior da caixa. Do exposto, e apesar de não ser este o ponto mais adequado à medição daquele parâmetro, tudo leva a crer que traduza com razoável aproximação o que se passa na camada superficial do solo.

3.4.5.2.2 Teor de matéria orgânica nos solos

Como se viu, os fluxos de enxofre reduzido no local S1 foram cerca de 2 vezes superiores aos do local S2, sendo o DMS o principal responsável pelas diferenças observadas. Uma possível justificação para esta desigualdade nas emissões poderá residir, pelo menos em parte, na disponibilidade de compostos precursores daquele gás.

Os teores médios de matéria orgânica e correspondentes desvios-padrão para cada conjunto de amostras de solo colhidas nos locais S1 e S2 foram, respectivamente, $0.89 \pm 0.11\%$ (n=11) e $0.64 \pm 0.21\%$ (n=12). A aplicação de um teste *t* às médias observadas permitiu concluir que a diferença entre ambas é significativa a um nível de probabilidade de 1%. Esta diversidade na composição dos solos sugere então uma maior abundância de compostos precursores na estação de amostragem S1 e um subsequente acréscimo na síntese daquele sulfureto. Uma associação semelhante entre emissões de enxofre volátil e teores de matéria orgânica foi descrita por Cooper *et al.* (1987) e Staubes *et al.* (1989) para solos do sudeste dos EUA e da Europa central, respectivamente.

Os resultados agora apresentados surgem também na linha do observado por Caeiro (1996) durante uma caracterização do ambiente sedimentar do estuário do Rio Sado. No âmbito desse estudo foram efectuadas colheitas do sedimento superficial em locais com diferentes níveis de contaminação antropogénica, seguidas da análise de diversos parâmetros de natureza física e química, entre os quais a percentagem total de matéria orgânica e o teor total de sulfuretos. A autora mostrou que, não obstante a profunda heterogeneidade espacial apresentada pelas variáveis ambientais, ambos os parâmetros evoluíram paralelamente, ou seja, o teor de sulfuretos era claramente superior nos sedimentos com carga orgânica mais elevada.

A distribuição do DMSP em águas estuarinas, já abordada numa secção anterior, parece também reforçar a ideia de que a variabilidade espacial das taxas de emissão decorre de diferenças na disponibilidade de compostos precursores. Sendo o DMSP mais abundante nas

águas superficiais amostradas na proximidade da embocadura, é provável que os sedimentos do local S1 apresentassem teores mais elevados deste composto do que aqueles que compunham os solos do local S2. Esta possibilidade é também sustentada pelos trabalhos efectuados por Nedwell *et al.* (1994) em águas do Mar do Norte. Os autores determinaram perfis verticais de concentração de DMS e DMSP, tendo verificado que os níveis máximos de ambos os compostos ocorriam na base da coluna de água, o que no seu entender se ficava a dever à decomposição de fitoplâncton e fragmentos de macroalgas, previamente depositados nos fundos marinhos.

3.4.6 Emissões totais de DMS pelo Canal de Mira

A massa total de DMS emitida para a atmosfera durante os períodos de Inverno e Verão anteriormente considerados foi estimada assumindo que o canal se encontrava sujeito, por intervalos de tempo idênticos, a situações de preia-mar e baixa-mar média.

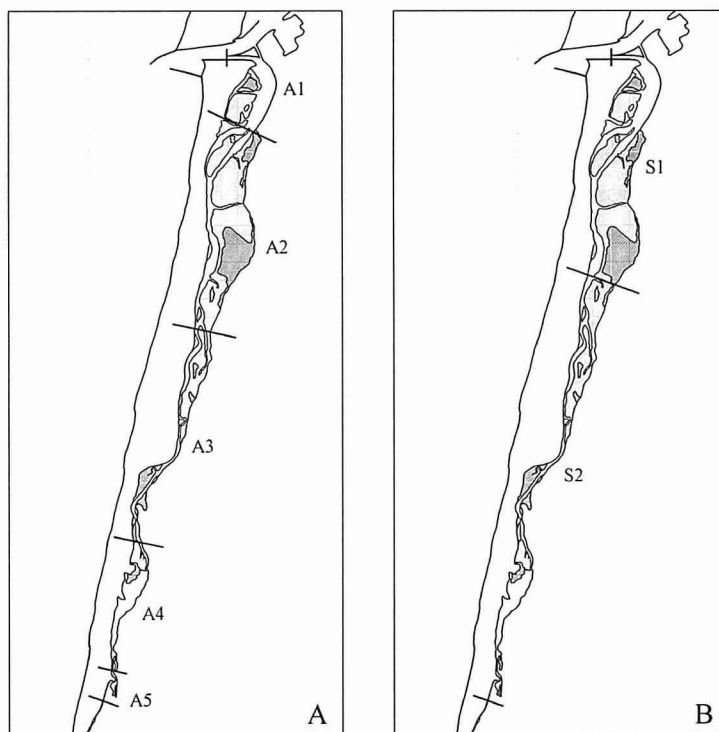


Figura 3.29 Localização das bacias parcelares consideradas no cálculo da massa de DMS emitida para a atmosfera (A-emissões pelas águas; B-emissões pelos solos).

Para o cálculo dos quantitativos com origem nas águas estuarinas dividiu-se o canal em cinco bacias parcelares (ver Figura 3.29 A), por forma a afectar os fluxos médios anteriormente estimados em cada local à respectiva bacia, a qual se admitia possuir uma taxa de emissão constante em toda a sua superfície. De modo semelhante, para se estimarem os quantitativos com origem nos solos entremarés, foi necessário dividir o canal em duas bacias

– tantas quantos os locais de amostragem caracterizados (Figura 3.29 B). Como limites longitudinais de cada bacia considerou-se uma linha perpendicular à direcção das correntes dominantes e traçada a meio da distância entre dois postos de amostragem consecutivos. A única excepção eram as bacias situadas nos extremos do canal, em que um dos limites era imposto pela máxima dimensão do canal.

As superfícies líquidas e de solo entremarés expostas em preia-mar e baixa-mar média foram determinadas tendo como base a informação maregráfica e batimétrica disponível no âmbito do Levantamento Hidrográfico da Ria realizado pelo Instituto Hidrográfico em 1987 e 1988. Nesse período, a maré foi caracterizada em três locais ao longo do Canal de Mira: Costa Nova, Vagueira e Cais do Areão. Um quarto local, a Barra, foi tomado como representativo das características da maré à entrada do canal, dada a curta distância que o separa do Triângulo Regulador de Correntes, onde, como se referiu anteriormente, ocorre a divisão das águas para o Canal de Mira. Na Tabela 3.7 resumem-se então as principais características da maré nos quatro locais, de acordo com o descrito no relatório elaborado por Costa (1990). As altimetrias das preia-mar e baixa-mar média correspondem às médias da preia-mar de águas vivas e mortas, e baixa-mar de águas vivas e mortas, respectivamente.

Tabela 3.7 Características da maré nas estações maregráficas da Barra e Canal de Mira.

Estação	Amplitude (m)		Cota (m; ZH)						
	AV	AM	NM	PMAV	BMAV	PMAM	BMAM	PMm	BMm
Barra	2.58	1.26	2.15	3.44	0.86	2.78	1.52	3.11	1.19
C. Nova	2.48	1.27	2.16	3.40	0.92	2.80	1.53	3.10	1.22
Vagueira	1.37	0.89	2.40	3.09	1.72	2.85	1.96	2.97	1.84
C. Areão	0.15	0.05	2.49	2.57	2.42	2.52	2.47	2.54	2.44

Nota: **NM** - Nível médio; **PMAV** - Preia-mar de águas vivas média; **BMAV** - Baixa-mar de águas vivas média; **PMAM** - Preia-mar de águas mortas média; **BMAM** - Baixa-mar de águas mortas média; **PMm** - Preia-mar média; **BMm** - Baixa-mar média.

Tendo como base os níveis da maré em cada local estudado pelo Instituto Hidrográfico e as cartas batimétricas do Canal de Mira – disponíveis à escala 1:5000 –, subdividiu-se o canal em diversos segmentos separados por diferenças de nível de 1 cm e cotas determinadas por interpolação linear. Desta forma conseguia-se uma boa aproximação dos limites das superfícies inundadas em cada secção, pelo que a determinação das áreas correspondentes necessitava apenas de um planímetro. Refira-se ainda que as cartas batimétricas incluem apenas as áreas situadas até 2.5 m acima do Zero Hidrográfico. Tendo em linha de conta que as cotas atingidas em eventos de preia-mar superavam o limite das cartas batimétricas, a informação foi complementada por curvas de nível obtidas de um levantamento aerofotogramétrico realizado também em 1988, o que permitiu incluir áreas situadas até 3 metros acima do ZH.

Tabela 3.8 Área da superfície líquida (km²) em cada uma das bacias consideradas para o cálculo das emissões de DMS pelas águas estuarinas.

Bacia	Área PMm	Área BMm
A1	1.295	0.721
A2	3.778	0.988
A3	1.552	0.677
A4	0.640	0.552
A5	0.092	0.092
Total	7.357	3.030

Na Tabela 3.8 mostram-se as áreas da superfície líquida exposta em cada uma das cinco bacias e para cada situação de maré considerada. Por sua vez, a Tabela 3.9 mostra as áreas respeitantes aos solos expostos durante as duas marés. Neste caso, as áreas foram determinadas através da diferença entre a área total imersa numa preia-mar de marés vivas e a área imersa nas duas situações de preia-mar média e baixa-mar média.

Tabela 3.9 Área de solo (km²) em cada uma das bacias consideradas para o cálculo das emissões de DMS pelos solos entremarés.

Bacia	Área líquida PMm (A)	Área líquida BMm (B)	Área líquida PMAV (C)	Área solo PMm (D = C-A)	Área solo BMm (E = C-B)
S1	3.914	1.430	4.240	0.326	2.810
S2	3.443	1.600	3.858	0.415	2.258
Total	7.357	3.030	8.098	0.741	5.068

Para o cálculo das emissões pelos solos entremarés assumiu-se que as medições efectuadas em cada um dos locais eram representativas da superfície total das respectivas bacias parcelares. É evidente que seria desejável dispor de mais informação acerca da distribuição espacial das emissões numa zona lagunar que já demonstrou distinguir-se por grande heterogeneidade espacial de outras variáveis ambientais. É também verdade que cerca de 1.1 Km² da área total do Canal de Mira encontra-se ocupada por sapais colonizados por espécies vegetais cujo potencial emissor é totalmente desconhecido e, como se sabe de estudos anteriores realizados em zonas húmidas norte-americanas, algumas halófitas são importantes emissoras de compostos de enxofre reduzido (*e.g.* Steudler e Peterson, 1984; Cooper *et al.*, 1987; Morrison e Hines, 1990). Contudo, por razões de natureza prática não foi possível discretizar com maior detalhe as emissões pelos rasos de maré nem sequer avançar no sentido da caracterização dos fluxos de espécies vegetais, pois tal implicaria metodologias diversas das utilizadas sobre os solos.

Outro aspecto a ter em consideração no cálculo de emissões totais por um ambiente estuarino prende-se com a ocorrência de macroalgas em suspensão nas águas que, em períodos de vazante, podem ser depositadas sobre os rasos de maré, formando mantos que alteram os padrões de emissão dos solos. A importância deste fenómeno em estuários eutrofizados foi documentada por Jørgensen e Okholm-Hansen (1985) ao observarem sobre um substrato de *Ulva lactuca* – espécie vulgarmente conhecida por alface do mar – fluxos de DMS duas ordens de grandeza superiores aos encontrados em solos desprovidos de qualquer revestimento. Nos espriados do Canal de Mira é também frequente a presença de macroalgas, incluindo a *Ulva lactuca*, mas, aparentemente, em quantidades pouco significativas para cobrirem áreas importantes do canal e influenciarem as emissões totais.

A massa total de DMS emitida pelas águas estuarinas em cada um dos períodos considerados foi então calculada a partir de valores médios dos fluxos e assumindo a já mencionada homogeneidade das emissões nas bacias parcelares.

Para o cálculo do total emitido pelos rasos de maré utilizaram-se os algoritmos de emissão indicados na Figura 3.28 e registos de temperatura ambiente provenientes da estação meteorológica da Universidade de Aveiro. Atendendo ao comportamento exponencial das taxas de emissão evitou-se o recurso a valores médios de temperatura para os períodos em análise. Em alternativa, as taxas de emissão foram derivadas a partir de perfis de temperatura diários, os quais, por sua vez, foram estimados por aplicação de uma função sinusoidal aos valores de temperatura mínima e máxima. As emissões médias diárias assim obtidas serviram então para que se determinassem valores médios característicos de cada período e bacia parcelar.

A quantidade de DMS emitida em cada época do ano pelas águas estuarinas e solos entremarés do Canal de Mira é indicada na Tabela 3.10. Os resultados mostram que durante o Inverno as águas estuarinas contribuem com cerca de 40% do total emitido, enquanto no Verão essa participação ascende a 63%. Isto quer dizer que, apesar do aumento estival da produção de DMS ao nível dos solos, a ventilação através da interface água / atmosfera experimenta uma intensificação ainda maior, consequência provável da elevada disponibilidade no meio líquido de DMS com origem oceânica. Em termos globais note-se ainda que o quantitativo total lançado na atmosfera durante o Verão é cerca de três vezes superior ao que é lançado no Inverno.

Tabela 3.10 Emissões totais de DMS para a atmosfera (Kg S estação^{-1}) com origem nas águas e rasos de maré do Canal de Mira.

Superfície	Inverno		Verão	
	BMm	PMm	BMm	PMm
Águas	0.97	3.66	6.81	12.2
Rasos de maré	5.91	0.86	9.90	1.39
Total	11.4		30.3	

Outra discussão interessante a realizar na sequência das medições de fluxos de enxofre volátil no Canal de Mira prende-se com o possível contributo da fonte estuarina para a qualidade do ar na região de Aveiro. Segundo o Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas, da autoria de Valadas e Góis (1994), no ano de 1990 as emissões antropogénicas de SO_2 pela unidade territorial Baixo Vouga ascenderam a 4.4×10^9 gS, correspondendo a uma taxa de emissão de $297 \mu\text{gS m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Ora este valor é duas a três ordens de magnitude superior aos fluxos biogénicos vulgarmente quantificados nas águas estuarinas e solos entremarés da Ria de Aveiro, pelo que as emissões naturais dão um contributo desprezável para o balanço regional do enxofre atmosférico.

4

Conclusões

O conjunto de trabalhos de investigação que agora termina destinou-se a explorar diferentes aspectos da dinâmica do enxofre num ambiente costeiro.

Inicialmente os estudos centraram-se sobre a distribuição atmosférica dos principais compostos de enxofre natural. Para tal, procedeu-se à adaptação e desenvolvimento de metodologias de colheita e análise de compostos gasosos e particulados, seguida da sua aplicação a medições de campo. A informação reunida permitiu então inferir novos dados acerca da origem, transporte, transformação e remoção do enxofre atmosférico na costa ocidental de Portugal Continental.

Posteriormente, os esforços de investigação foram direccionados para as fontes de enxofre atmosférico num meio tipicamente estuarino. Nesse sentido tornou-se necessário desenvolver novos procedimentos experimentais e estratégias de observação, os quais permitiram avaliar a distribuição do enxofre em águas e solos costeiros e estimar fluxos para a atmosfera.

Dos resultados obtidos durante os trabalhos de campo extraíram-se várias conclusões que foram sucessivamente expostas nos dois últimos capítulos. Daí que nesta fase da dissertação o principal interesse seja apenas o de apresentar as conclusões mais gerais, que se encontram resumidas nas alíneas seguintes:

- as medições efectuadas no Areão permitiram verificar que os níveis de DMS na atmosfera apresentavam uma forte variabilidade sazonal, embora diferente da tendência vulgarmente seguida noutras regiões do globo, o que se relacionou com diferenças na produtividade biológica das águas;

- no que diz respeito aos compostos de enxofre na forma oxidada merece destaque a tendência sazonal seguida pelo MSA⁷. Neste caso, os máximos de concentração foram registados na época do ano mais quente, facto que se explicou pela ocorrência simultânea de níveis elevados de DMS e oxidantes capazes de incentivar a transformação desta espécie;

- em contrapartida, das concentrações de SO_2 e de exSO_4^{2-} não se destacou qualquer padrão de variação sazonal, pois tudo indica que o local de amostragem sofra o efeito regular do transporte de massas de ar contaminadas com poluentes antropogénicos, os quais tendem a mascarar os ciclos naturais que caracterizam a atmosfera de fundo. A importância da perturbação antropogénica foi particularmente notada quando se discretizaram as amostras de acordo com a origem dominante das massas de ar que atravessaram o local de colheita. De facto, em termos médios, os teores de SO_2 em massas de ar transportadas sobre terra foram cerca de 5 vezes superiores aos encontrados em massas de ar marinho. Quanto ao exSO_4^{2-} , a discrepância foi ainda maior, com as concentrações médias entre os dois regimes a variarem cerca de 7 vezes. Mas, não obstante as diferenças, os teores de SO_2 e exSO_4^{2-} associados a ventos marinhos foram consideravelmente superiores aos que caracterizam o ar de fundo sobre o Atlântico Central. Duas razões pareceram justificar este acréscimo nas concentrações de ambas as espécies: a maior produtividade biológica das águas costeiras, potenciadora de emissões elevadas de compostos de enxofre reduzido; e a contaminação das massas de ar por circulações atmosféricas locais ou de mesoscala;

- a segregação por tamanhos das amostras do aerossol permitiu concluir que a maior parte da massa de exSO_4^{2-} e de MSA^- se concentrava em partículas de dimensões submicrométricas. Este facto demonstrou que na atmosfera do Areão os aerossóis destas duas espécies de enxofre resultavam essencialmente de processos de conversão gás-partícula, em desfavor de mecanismos de condensação ou reacção sobre partículas já existentes, nomeadamente as do sal marinho;

- os valores obtidos para a razão molar entre o MSA^- e o exSO_4^{2-} eram da mesma ordem de grandeza dos observados noutros locais do Atlântico Norte, parecendo confirmar que a atmosfera marinha desta região do globo se caracteriza pela presença de um nível de fundo de sulfato antropogénico;

- em termos globais, os níveis de COS medidos no Areão situaram-se no limite superior do conjunto de concentrações referentes ao Hemisfério Norte, facto que foi relacionado com a elevada produtividade biológica das águas costeiras. Sazonalmente, os níveis de COS apresentaram um perfil de variação com mínimos no Outono / Inverno e máximos no Verão, característica que vem ao encontro de investigações recentes sugerindo que no Verão os oceanos actuam como uma fonte deste composto para a atmosfera, enquanto no Inverno se comportam como sorvedouros;

- globalmente, as medições de compostos de azoto na atmosfera do Areão mostraram que as concentrações eram essencialmente ditadas pela origem dominante das massas de ar. Na verdade, os níveis máximos ocorreram sistematicamente associados a ventos de leste, o que se explicou pelo facto das principais fontes de azoto se localizarem em áreas continentais. Uma

das consequências deste impacto das massas de ar continental sobre o local de amostragem é a impossibilidade de se perceber qualquer tendência temporal de origem tipicamente marinha;

- outro dado curioso que se pôde extrair das medições de compostos de azoto relacionou-se com a possível presença de nitrato de amónio nas diferentes classes de massas de ar amostradas. Assim, em ar marinho, os produtos de concentração do NH_3 e HNO_3 foram apreciavelmente inferiores aos valores de equilíbrio químico previstos teoricamente, sugerindo que a presença de gases precursores não era suficiente para sustentar a presença de nitrato de amónio. Em sintonia com esta observação surgiam os baixos níveis de NO_3^- associados a ventos de oeste. Por outro lado, sob ventos continentais, tanto os produtos de concentração como os teores aniónicos apontavam para a presença de nitrato de amónio;

- o estudo da razão molar entre o NH_4^+ e o exSO_4^{2-} mostrou que, em massas de ar marinho, o teor de amónia era claramente insuficiente para neutralizar todo o ácido sulfúrico. A análise das reacções ácido / base revelou ainda um dado aparentemente contraditório com a conclusão anterior: a baixa neutralização do NH_3 em massas de ar transportadas sobre o oceano. Este facto foi interpretado como sendo resultante de uma incorporação de amónia recém-emitida na região costeira;

- a informação sobre a composição química da atmosfera reunida no presente estudo foi cruzada com dados climatológicos de superfície, permitindo estimar a massa de enxofre natural que anualmente é transportada para o território continental português pelos ventos dominantes de oeste. O valor encontrado situa-se entre 6.4 e 7.9 GgS ano⁻¹, o que representa cerca de 5% do quantitativo total emitido anualmente por via antrópica. Contudo, ao analisar os fluxos de enxofre por estação do ano, verificou-se que, durante o Verão – época do ano em que as emissões biogénicas são mais expressivas e os fluxos de origem antrópica menos importantes –, a importância relativa da fonte marinha deverá superar os 8%;

- as medições efectuadas nas águas do Canal de Mira mostraram que, no Inverno, os teores de DMS decresciam da embocadura para o interior, denotando que a fonte marinha era a principal responsável pela presença daquele composto no meio estuarino. No Verão, o perfil de variação espacial apontou para um mínimo na zona média do canal e máximos nos locais mais extremos. Este comportamento sugeriu a existência de uma fonte adicional de DMS, e que consistiria na decomposição microbiana de substratos orgânicos. A síntese de DMS seria então mais expressiva nas zonas menos profundas do canal, e no Verão, devido ao efeito da temperatura;

- a distribuição espacial do DMSP_p demonstrou que os níveis desta espécie eram maioritariamente controlados pelo oceano, dado que existia uma tendência geral para a sua diminuição com o avanço para o interior do canal. A mesma conclusão foi possível extrair das

medições de DMSP_d. Mas, neste caso, a análise dos perfis revelou ainda um pequeno acréscimo das concentrações nas estações intermédias, facto que foi interpretado como sendo devido à libertação do DMSP contido nas microalgas, em resultado da sua entrada num meio de características menos salobras;

- as concentrações de DMS e DMSP normalizadas em relação à clorofila *a* revelaram que as comunidades de microalgas marinhas possuíam maior capacidade de síntese de enxofre dimetilado do que as de água doce;

- da análise da variação sazonal dos níveis de DMS e DMSP foi possível verificar que os mínimos de concentração ocorriam no Outono e princípio do Inverno, enquanto os máximos, formando dois picos bem diferenciados, ocorriam no início da Primavera e no Verão. O primeiro pico de concentrações estaria associado ao *bloom* de microalgas da Primavera enquanto o segundo resultaria do afloramento costeiro;

- as medições de COS mostraram que esta espécie se distribuía ao longo do canal de uma forma irregular e não reprodutível sazonalmente, reflexo provável da complexidade de processos que controlam a sua produção e remoção em águas estuarinas;

- cerca de 1/3 das amostras de água colhidas no Canal de Mira revelaram a presença de CS₂, e destas, a maior parte referia-se a colheitas de Verão, o que se relacionou com o aumento da temperatura das águas e sedimentos;

- as águas do Canal de Mira encontravam-se sistematicamente saturadas com DMS, facto que favorecia a contínua transferência do gás para a atmosfera. As taxas de emissão determinadas foram uma a duas ordens de grandeza inferiores às vulgarmente encontradas noutras áreas do Atlântico Norte, em virtude de uma menor influência da intensidade do vento sobre a velocidade de transferência do DMS;

- a saturação das águas do Canal de Mira era extensível ao COS mas, neste caso, os fluxos eram comparáveis aos usualmente obtidos sobre mar aberto. É que no meio estuarino a reduzida importância das velocidades de transferência era compensada pela grandeza das concentrações na fase líquida;

- os solos entremarés caracterizados no presente estudo mostraram taxas de emissão de DMS, COS e CS₂ com a mesma ordem de grandeza, embora no Verão os fluxos de DMS se destacassem ligeiramente dos referentes aos restantes sulfuretos;

- as taxas de emissão de compostos de enxofre reduzido exibidas pelos solos entremarés foram consideravelmente superiores às das águas naturais. No caso concreto do DMS os

valores médios dos fluxos com origem nos solos eram 2 a 8 vezes superiores aos resultantes da transferência entre a superfície líquida e a atmosfera. Para o COS este factor multiplicativo era ainda maior, correspondendo a uma variação de 1 a 2 ordens de grandeza;

- os fluxos de compostos de enxofre reduzido para a atmosfera apresentaram padrões de variação sazonal muito semelhantes, com mínimos durante o Inverno e máximos no Verão. A temperatura explicou grande parte da variabilidade associada aos fluxos sazonais, tendo-se verificado existirem dependências de tipo exponencial entre as duas variáveis;

- as emissões de enxofre reduzido pelos rasos de maré revelaram ainda uma pequena variabilidade espacial, facto que foi associado a diferenças na distribuição da matéria orgânica dos solos;

- no Canal de Mira, durante o Inverno, eram os rasos de maré os principais responsáveis pela massa total de DMS emitida para a atmosfera, enquanto no Verão a situação invertia-se, passando o principal contributo a ser devido às águas estuarinas;

- as taxas de emissão de compostos de enxofre reduzido por águas e solos entremarés eram duas a três ordens de magnitude inferiores às taxas de emissão de enxofre antropogénico que caracterizam a região de Aveiro, daí que se possa considerar desprezável o contributo dos fluxos naturais para o balanço regional do enxofre atmosférico.

Bibliografia

- Adams D. F., Farwell S. O., Pack M. R. e Bamesberger W. L. (1979) Preliminary measurements of biogenic sulfur-containing gas emissions from soils. *Journal of the Air Pollution Control Association* 29, 380-382.
- Adams D. F., Farwell S. O., Pack M. R. e Robinson E. (1981 a) Biogenic sulfur gas emissions from soils in Eastern and Southeastern United States. *Journal of the Air Pollution Control Association* 31, 1083-1089.
- Adams D. F., Farwell S. O., Robinson E., Pack M. R. e Bamesberger W. L. (1981 b) Biogenic sulfur source strengths. *Environmental Science & Technology* 15, 1493-1498.
- Allegrini I., Cortiello M., Febo A. e Perrino C. (1992) Analytical techniques for the evaluation of atmospheric processes in the mediterranean area. Em: Allegrini I. (ed.) *Development of Analytical Techniques for Atmospheric Pollutants*, pp. 137-146. Air Pollution Research Report 41, Commission of the European Communities, Brussels.
- Ammons J. M. (1976) Selective metal surfaces for the analysis of ambient concentrations of H₂S. *MSc Thesis. University of South Florida.*
- Andreae M. O. (1986) The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds. Em: Buat-Menard P. (ed.) *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*, pp. 331-362. D. Reidel, Dordrecht.
- Andreae M. O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Marine Chemistry* 30, 1-29.
- Andreae M. O. e Andreae T. W. (1988) The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon Basin. I. Dry season. *Journal of Geophysical Research* 93, 1487-1497.
- Andreae M. O. e Barnard W. R. (1984) The marine chemistry of dimethylsulfide. *Marine Chemistry* 14, 267-279.
- Andreae M. O., Elbert W. e de Mora S. J. (1995) Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic. 3. Atmospheric dimethylsulfide, aerosols and cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research* 100, 11335-11356.
- Andreae M. O., Ferek R. J., Bermond F., Byrd K. P., Engstrom R. T., Hardin S., Houmère P. D., LeMarrec F. e Raemdonck H. (1985) Dimethyl sulfide in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 90, 12891-12900.
- Andreae M. O. e Jaeschke W. A. (1992) Exchange of sulphur between biosphere and atmosphere over temperate and tropical regions. Em: Howarth R. W., Stewart J. W. B. e Ivanov M. V. (eds.) *Sulphur cycling on the continents: wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies*, pp. 27-61. John Wiley & Sons, Chichester.
- Andreae M. O. e Raemdonck H. (1983) Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view. *Science* 221, 744-747.
- Andreae T. W., Andreae M. O. e Schebeske G. (1994) Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic. 1. Dimethylsulfide in seawater and in the atmospheric boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 99, 22819-22829.
- APHA – American Public Health Association (1992) Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed.
- Attar A., Forgey R., Horn J. e Corcoran W. (1977) Quantitative evaluation of chromatographic data from nonlinear detectors and the sulfur flame-photometric detector. *Journal of Chromatographic Science* 15, 222-229.
- Ayers G. P., Bentley S. T., Ivey J. P. e Forgan B. W. (1995) Dimethylsulfide in marine air at Cape Grim, 41°S. *Journal of Geophysical Research* 100, 21013-21021.
- Ayers G. P., Caine J. M., Gillett R. W., Saltzman E. S. e Hooper M. (1997) Sulfur dioxide and dimethyl sulfide in marine air at Cape Grim, Tasmania. *Tellus* 49B, 292-299.

- Ayers G. P. e Gras J. L. (1991) Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulphonate in marine air. *Nature* 353, 404-406.
- Ayers G. P., Ivey J. P. e Gillet R. W. (1991) Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air. *Nature* 349, 404-406.
- Ayers G. P., Ivey J. P. e Goodman H. S. (1986) Sulfate and methanesulfonate in the maritime aerosol at Cape Grim, Tasmania. *Journal of Atmospheric Chemistry* 4, 173-185.
- Bandy A. R., Scott D. L., Blomquist B. W., Chen S. M. e Thornton D. C. (1992 a) Low yields of SO₂ from dimethyl sulfide oxidation in the marine boundary layer. *Geophysical Research Letters* 19, 1125-1127.
- Bandy A. R., Thornton D. C., Scott D. L., Lalevic M., Lewin E. E. e Driedger III A. R. (1992 b) A time series for carbonyl sulfide in the Northern Hemisphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 527-534.
- Barnard W. R., Andreae M. O., Watkins W. E., Bingemer H. e Georgii H.-W. (1982) The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 87, 8787-8793.
- Barnes I., Bastian V. e Becker K. H. (1988) Kinetics and mechanisms of the reaction of OH radicals with dimethyl sulfide. *International Journal of Chemical Kinetics* 20, 415-431.
- Barnes I., Becker K. H., Carlier P. e Mouvier G. (1987) FTIR study of the DMS/NO₂/I₂/N₂ photolysis system: the reaction of IO radicals with DMS. *International Journal of Chemical Kinetics* 19, 489-501.
- Barone S. B., Turnipseed A. A. e Ravishankara A. R. (1996) Reaction of OH with dimethyl sulfide (DMS). 1. Equilibrium constant for OH + DMS reaction and the kinetics of the OH.DMS + O₂ reaction. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 14694-14702.
- Bates T. S., Calhoun J. A. e Quinn P. K. (1992 a) Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 97, 9859-9865.
- Bates T. S., Charlson R. J. e Gammon R. H. (1987) Evidence for the climatic role of marine biogenic sulphur. *Nature* 329, 319-321.
- Bates T.S., Johnson J. E., Quinn P.K., Goldan P. D., Kuster W. C., Covert D. C. e Hahn C. J. (1990) The biogeochemical sulfur cycle in the marine boundary layer over the northeast Pacific Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 10, 59-81.
- Bates T. S., Kiene R. P., Wolfe G. V., Matrai P. A., Chavez F. P., Buck K. R., Blomquist B. W. e Cuhel R. L. (1994) The cycling of sulfur in surface seawater of the northeast Pacific. *Journal of Geophysical Research* 99, 7835-7843.
- Bates T. S., Lamb B. K., Guenther A., Dignon J. e Stoiber R. E. (1992 b) Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 315-337.
- Becker K. H., Barnes I., Bastian V., Mihalopoulos N., Overath R. e Starcke J. (1991) Oxidation processes of marine sulphur compounds involving halogen atoms and halogen oxides. Em: Le Bras G. (ed.) *Laboratory and field studies of oxidation processes occurring in the atmospheric marine boundary layer* (OCEANO-NO_x CEC project). Air Pollution Research Report 35, Commission of the European Communities, Brussels.
- Belviso S., Buat-Menard P., Nguyen B. C., Claustre H. e Neveux J. (1993) Size distribution of dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in areas of the tropical northeastern Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 44, 55-71.
- Belviso S., Kim S. K., Rassoulzadegan F., Krajka B., Nguyen B. C., Mihalopoulos N. e Buat-Menard P. (1990) Production of dimethylsulfonium propionate (DMSP) and dimethylsulfide (DMS) by a microbial food web. *Limnology and Oceanography* 35, 1810-1821.
- Belviso S., Mihalopoulos N. e Nguyen B. C. (1987) The supersaturation of carbonyl sulfide (OCS) in rain waters. *Atmospheric Environment* 21, 1363-1367.
- Benner R. L. e Stedman D. H. (1989) Universal sulfur detection by chemiluminescence. *Analytical Chemistry* 61, 1268-1271.
- Benner R. L. e Stedman D. H. (1990) Field evaluation of the sulfur chemiluminescence detector. *Environmental Science & Technology* 24, 1592-1596.
- Berresheim H. (1987) Biogenic sulfur emissions from the Subantarctic and Antarctic Oceans. *Journal of Geophysical Research* 92, 13245-13262.

- Berresheim H. (1993) Distribution of atmospheric sulphur species over various wetland regions in the southeastern U.S.A. *Atmospheric Environment* 27A, 211-221.
- Berresheim H., Andreae M. O., Ayers G. P., Gillett R. W., Merrill J. T., Davis V. J. e Chameides W. L. (1990) Airborne measurements of dimethylsulfide, sulfur dioxide, and aerosol ions over the southern ocean south of Australia. *Journal of Atmospheric Chemistry* 10, 341-370.
- Berresheim H., Andreae M. O., Iverson R. L. e Li S. M. (1991) Seasonal variations of dimethylsulfide emissions and atmospheric sulfur and nitrogen species over the western North Atlantic Ocean. *Tellus*, 43B, 353-372.
- Berresheim H., Eisele F. L., Tanner D. J., McInnes L. M., Ramsey-Bell D. C. e Covert D. S. (1993) Atmospheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (CCN) concentrations over the northeastern Pacific coast. *Journal of Geophysical Research* 98, 12701-12711.
- Berresheim H., Wine P. H. e Davis D. D. (1995) Sulfur in the atmosphere. Em: Singh H. B. (ed.) *Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*, pp. 251-307. VNR, New York.
- Bigg P. H. (1967) Density of water in S.I. units over the range 0-40 °C. *British Journal of Applied Physics* 18, 521-537.
- Bingemer H. G., Bürgermeister S., Zimmermann R. L. e Georgii H.-W. (1990) Atmospheric OCS: evidence for a contribution of anthropogenic sources? *Journal of Geophysical Research* 95, 20617-20622.
- Black M. S., Herbst R. P. e Hitchcock D. R. (1978) Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases. *Analytical Chemistry* 50, 848-851.
- Blomquist B. W., Bandy A. R. e Thornton D. C. (1996) Sulfur gas measurements in the eastern North Atlantic Ocean during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment / Marine Aerosol and Gas Exchange. *Journal of Geophysical Research* 101, 4377-4392.
- Bonsang B., Nguyen B. C., Gaudry A. e Lambert G. (1980) Sulfate enrichment in marine aerosols owing to biogenic gaseous sulfur compounds. *Journal of Geophysical Research* 85, 7410-7416.
- Braman R. S., Ammons J. M. e Bricker J. L. (1978) Preconcentration and determination of hydrogen sulfide in air by flame photometric detection. *Analytical Chemistry* 50, 992-996.
- Bratbak G., Levassieur M., Michaud S., Cantin G., Fernández E., Heimdal B. R. e Heldal M. (1995) Viral activity in relation to *Emiliana huxleyi* blooms: a mechanism of DMSP release? *Marine Ecology Progress Series* 128, 133-142.
- Brimblecombe P. e Shooter D. (1986) Photo-oxidation of dimethylsulphide in aqueous solution. *Marine Chemistry* 19, 343-353.
- Brody S. S. e Chaney J. E. (1966) Flame photometric detector: the application of a specific detector for phosphorus and sulfur compounds sensitive to subnanogram quantities. *Journal of Gas Chromatography* 4, 42-46.
- Brown K. A. e Bell J. N. B. (1986) Vegetation-the missing sink in the global cycle of carbonyl sulphide (COS). *Atmospheric Environment* 20, 537-540.
- Bürgermeister S. e Georgii H.-W. (1991) Distribution of methanesulfonate, nss sulfate and dimethylsulfide over the Atlantic and the North Sea. *Atmospheric Environment* 25A, 587-595.
- Bürgermeister S., Zimmermann R. L., Georgii H.-W., Bingemer H. G., Kirst G. O., Janssen M. e Ernst W. (1990) On the biogenic origin of dimethylsulfide: relation between chlorophyll, ATP, organismic DMSP, phytoplankton species, and DMS distribution in Atlantic surface water and atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 95, 20607-20615.
- Burnett C. H., Adams D. F. e Farwell S. O. (1977) Potential error in linearized FPD responses for sulfur. *Journal of Chromatographic Science* 15, 230-232.
- Burnett C. H., Adams D. F. e Farwell S. O. (1978) Relative FPD responses for a systematic group of sulfur-containing compounds. *Journal of Chromatographic Science* 16, 68-73.
- Buttini P., di Palo V. e Possanzini M. (1987) Coupling of denuder and ion chromatographic technique for NO₂ trace level determination in air. *The Science of the Total Environment* 61, 59-72.
- Caeiro S. (1996) Actividade depuradora bacteriana na interface água / sedimento em ambientes sedimentares estuarinos com diferentes cargas orgânicas. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.

- Cantin G., Levasseur M., Gosselin M. e Michaud S. (1996) Role of zooplankton in the mesoscale distribution of surface dimethylsulfide concentrations in the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Marine Ecology Progress Series* 141, 103-117.
- Cardwell T. J. e Marriott P. J. (1982) Some characteristics of a flame photometric detector in sulphur and phosphorus modes. *Journal of Chromatographic Science* 20, 83-90.
- Carroll M. A., Heidt L. E., Cicerone R. J. e Prinn R. G. (1986) OCS, H₂S and CS₂ fluxes from a salt water marsh. *Journal of Atmospheric Chemistry* 4, 375-395.
- Castro L. M. (1997) Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira. Dissertação de doutoramento. Universidade de Aveiro.
- Castro M. S. e Galloway J. N. (1991) A comparison of sulfur-free and ambient air enclosure techniques for measuring the exchange of reduced sulfur gases between soils and the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 96, 15427-15437.
- Charlson R. J., Anderson T. L. e McDuff R. E. (1994) The sulfur cycle. Em: Butcher S. S., Charlson R. J., Orians G. H. e Wolfe G. H. (eds.) *Global Biogeochemical Cycles*, pp. 285-300 (2ª ed.) Academic Press, London.
- Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O. e Warren S. G. (1987) Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* 326, 655-661.
- Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O. e Warren S. G. (1989) Sulphate aerosols and climate. *Nature* 340, 437-438.
- Charlson R. J., Schwartz S. E., Hales J. M., Cess R. D., Coakley Jr. J. A., Hansen J. E. e Hofmann D. J. (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, 423-430.
- Chin M. e Davis D. D. (1993) Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distributions. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 321-337.
- Chin M. e Davis D. D. (1995) A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol. *Journal of Geophysical Research* 100, 8993-9005.
- Church T. M., Tramontano J. M., Whelpdale D. M., Andreae M. O., Galloway J. N., Keene W. C., Knap A. H. e Tokos, Jr. J. (1991) Atmospheric and precipitation chemistry over the North Atlantic Ocean: shipboard results, April-May 1984. *Journal of Geophysical Research* 96, 18705-18725.
- Clarke A. G. e Radojevic M. (1987) Oxidation of SO₂ in rainwater and its role in acid rain chemistry. *Atmospheric Environment* 21, 1115-1123.
- Conrad R. (1994) Compensation concentration as critical variable for regulating the flux of trace gases between soil and atmosphere. *Biogeochemistry* 27, 155-170.
- Cooper D. J. e Saltzman E. S. (1991) Measurements of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide in the western Atlantic boundary layer. *Journal of Atmospheric Chemistry* 12, 153-168.
- Cooper D. J. e Saltzman E. S. (1993) Measurements of atmospheric dimethylsulfide, hydrogen sulfide and carbon disulfide during GTE/CITE3. *Journal of Geophysical Research* 98, 23397-23409.
- Cooper W. J., Cooper D. J., Saltzman E. S., de Mello W. Z., Savoie D. L., Zika R. G. e Prospero J. M. (1987) Emissions of biogenic sulphur compounds from several wetland soils in Florida. *Atmospheric Environment* 21, 1491-1495.
- Costa C. (1990) Propagação da maré na Ria de Aveiro com base nas observações de 1987 e 1988. Instituto Hidrográfico. Lisboa.
- Crutzen P. J. (1976) The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. *Geophysical Research Letters* 3, 73-76.
- Cunha M. A. (1993) Estudo da microflora bacteriana das águas do Canal de Mira (Ria de Aveiro). Trabalho de síntese e investigação para prestação de provas de aptidão pedagógica e capacidade científica. Universidade de Aveiro.
- Cunha M. A., Pereira M. G., Rodrigues R. e Alcântara F. (1992) Flutuações anuais e tidais de parâmetros microbiológicos, físicos e químicos no Canal de Mira (Ria de Aveiro). Em: Rosa Pires A., Pio C., Bóia C. e Nogueira T. (eds.) 3ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, pp. 268-278. Universidade de Aveiro.

- Curran M. A. J., Jones G. B. e Burton H. (1998) Spatial distribution of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Australasian sector of the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research* 103, 16677-16689.
- Cutter G. A. e Krahfurst C. F. (1988) Sulfide in surface waters of western Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters* 15, 1393-1396.
- Cutter G. A. e Radford-Knoery J. (1993) Carbonyl sulfide in two estuaries and shelf waters of the western North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 43, 225-233.
- Dacey J. W. H. e Blough N. V. (1987) Hydroxide decomposition of dimethylsulfoniopropionate to form dimethylsulfide. *Geophysical Research Letters* 14, 1246-1249.
- Dacey J. W. H., King G. M. e Wakeham S. G. (1987) Factors controlling the emission of dimethylsulphide from salt marshes. *Nature* 330, 643-645.
- Dacey J. W. H. e Wakeham S. G. (1986) Oceanic dimethyl sulfide: Production during zooplankton grazing on phytoplankton. *Science* 233, 1314-1316.
- Dacey J. W. H., Wakeham S. G. e Howes B. L. (1984) Henry's law constants for dimethylsulfide in freshwater and seawater. *Geophysical Research Letters* 11, 991-994.
- Dasch J. M., Cadle S. H., Kennedy K. G. e Mulawa P. A. (1989) Comparison of annular denuders and filter packs for atmospheric sampling. *Atmospheric Environment* 23, 2775-2782.
- Davison B. e Allen A. G. (1994) A method for sampling dimethylsulfide in polluted and remote marine atmospheres. *Atmospheric Environment* 28, 1721-1729.
- Davison B. e Hewitt C. N. (1992) Natural sulphur species from the north Atlantic and their contribution to the United Kingdom sulphur budget. *Journal of Geophysical Research* 97, 2475-2488.
- Davison B., Hewitt C. N., O'Dowd C., Lowe J. A., Smith M. H., Schwikowski M., Baltensperger U. e Harrison R. M. (1996 a) Dimethyl sulfide, methane sulfonic acid and physicochemical aerosol properties in Atlantic air from the United Kingdom to Halley Bay. *Journal of Geophysical Research* 101, 22855-22867.
- Davison B., O'Dowd C., Hewitt C. N., Smith M. H., Harrison R. M., Peel D. A., Wolf E., Mulvaney R., Schwikowski M. e Baltensperger U. (1996 b) Dimethyl sulfide and its oxidation products in the atmosphere of the Atlantic and Southern oceans. *Atmospheric Environment* 30, 1895-1906.
- de Bruyn W. J., Bates T. S., Cainey J. M. e Saltzman E. S. (1998) Shipboard measurements of dimethyl sulfide and SO₂ southwest of Tasmania during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE1). *Journal of Geophysical Research* 103, 16703-16711.
- de Bruyn W. J., Swartz E., Hu J. H., Shorter J. A., Davidovits P., Worsnop D. R., Zahniser M. S. e Kolb C. E. (1995) Henry's law solubilities and Setchenow coefficients for biogenic reduced sulfur species obtained from gas-liquid uptake measurements. *Journal of Geophysical Research* 100, 7245-7251.
- Delmas R. J. e Boutron C. F. (1980) Are the past variations of the stratospheric sulfate burden recorded in central Antarctic snow and ice layers? *Journal of Geophysical Research* 85, 5645-5649.
- de Mello W. Z., Cooper D. J., Cooper W. J., Saltzman E. S., Zika R. G., Savoie D. L. e Prospero J. M. (1987) Spatial and diel variability in the emissions of some biogenic sulfur compounds from a Florida *Spartina alterniflora* coastal zone. *Atmospheric Environment* 21, 987-990.
- Dentener F. J. e Crutzen P. J. (1994) A three-dimensional model of the global ammonia cycle. *Journal of Atmospheric Chemistry* 19, 331-369.
- Dimmock N. A. e Marshall G. B. (1986) The determination of free ammonia in ambient air with diffusion/denuder tubes. *Analytica Chimica Acta* 185, 159-169.
- Dippel J. e Jaeschke W. (1996) A comparison between natural and anthropogenic emissions of the reduced sulfur compounds H₂S, COS, and CS₂ in a tropical industrialized region. *Journal of Atmospheric Chemistry* 25, 251-270.
- Dominguez Jr. R. e Wadley M. W. (1993) The chemiluminescent detection of volatile sulfur compounds. Em: Winegar E. D. e Keith L. H. (eds.) *Sampling and analysis of airborne pollutants*, pp. 117-131. Lewis Publishers; Boca Raton, Florida.

- Ehrlich B. J., Hall R. C., Anderson R. J. e Cox H. G. (1981) Sulfur detection in hydrocarbon matrices: a comparison of the flame photometric detector and the 700A HallTM electrolytic conductivity detector. *Journal of Chromatographic Science* 19, 245-249.
- Farwell S. O. e Barinaga C. J. (1986) Sulfur-selective detection with the FPD: current enigmas, practical usage, and future directions. *Journal of Chromatographic Science* 24, 483-494.
- Ferek R. J. e Andreae M. O. (1983) The supersaturation of carbonyl sulfide in surface waters of the Pacific Ocean off Peru. *Geophysical Research Letters* 10, 393-396.
- Ferek R. J. e Andreae M. O. (1984) Photochemical production of carbonyl sulphide in marine surface waters. *Nature* 307, 148-150.
- Ferek R. J., Hobbs P. V., Radke L. F., Herring J. A., Sturges W. T. e Cota G. F. (1995) Dimethyl sulfide in the arctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 100, 26093-26104.
- Ferm M. (1979) Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmospheric Environment* 13, 1385-1393.
- Finkel R. C., Langway Jr. C. C. e Clausen H. B. (1986) Changes in precipitation chemistry at Dye 3, Greenland. *Journal of Geophysical Research* 91, 9849-9855.
- Finlayson-Pitts B. J. e Pitts-Jr. J. N. (1986) *Atmospheric Chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons, New York.
- Fitzgerald J. W. (1991) Marine aerosols: a review. *Atmospheric Environment* 25A, 533-545.
- Flöck O. R., Andreae M. O. e Dräger M. (1997) Environmentally relevant precursors of carbonyl sulfide in aquatic systems. *Marine Chemistry* 59, 71-85.
- Forrest J. e Newman L. (1989) Determination and speciation of ambient particulate sulfur compounds. Em: Lodge J. P. (ed.) *Methods of air sampling and analysis*, pp. 715-730. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Galloway J. N., Keene W. C., Pszenny A. A. P., Whelpdale D. M., Sievering H., Merrill J. T. e Boatman J. F. (1990) Sulfur in the western North Atlantic Ocean atmosphere: results from a summer 1988 ship/aircraft experiment. *Global Biogeochemical Cycles* 4, 349-365.
- Galloway J. N. e Whelpdale D. M. (1980) An atmospheric sulfur budget for eastern North America. *Atmospheric Environment* 14, 409-417.
- Galloway J. N. e Whelpdale D. M. (1988) WATOX-86 Overview and western north Atlantic Ocean S and N atmospheric budgets. *Global Biogeochemical Cycles* 1, 261-281.
- Galloway J. N., Whelpdale D. M. e Wolff G. T. (1984) The flux of S and N eastward from North America. *Atmospheric Environment* 18, 2595-2607.
- Gao Y., Arimoto R., Duce R. A., Chen L. Q., Zhou M. Y. e Gu D. Y. (1996) Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea. *Journal of Geophysical Research* 101, 12601-12611.
- Gavin J., Kukla G. e Karl T. (1989) Sulphate aerosols and climate. *Nature* 340, 438.
- Ghan S. J., Penner J. E. e Taylor K. E. (1989) Sulphate aerosols and climate. *Nature* 340, 438.
- Giblin A. E. e Wieder R. K. (1992) Sulphur cycling in marine and freshwater wetlands. Em: Howarth R. W., Stewart J. W. B. e Ivanov M. V. (eds.) *Sulphur cycling on the continents: wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies*, pp. 85-117. John Wiley & Sons, Chichester.
- Gillett R. W., Ayers G. P., Ivey J. P. e Gras J. L. (1993) Measurement of dimethyl sulfide, sulfur dioxide, methane sulfonic acid and non sea salt sulfate at the Cape Grim baseline station. Em: Restelli G. e Angeletti G. (eds.) *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, pp. 117-128. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht.
- Gluck S. (1982) Performance of the model 700A HallTM electrolytic conductivity detector as a sulfur-selective detector. *Journal of Chromatographic Science* 20, 103-108.
- Goldan P. D., Fall R., Kuster W. C. e Fehsenfeld F. C. (1988) Uptake of COS by growing vegetation: a major tropospheric sink. *Journal of Geophysical Research* 93, 14186-14192.
- Goldan P. D., Kuster W., Albritton D. L. e Fehsenfeld F. C. (1987) The measurement of natural sulfur emissions from soils and vegetation: three sites in the Eastern United States revisited. *Journal of Atmospheric Chemistry* 5, 439-467.

- Griffith D. W. T., Jones N. B. e Matthews W. A. (1998) Interhemispheric ratio and annual cycle of carbonyl sulfide (OCS) total column from ground-based solar FTIR spectra. *Journal of Geophysical Research* 103, 8447-8454.
- Grosjean, D. (1984) Photooxidation of methyl sulfide, ethyl sulfide, and methanethiol. *Environmental Science & Technology* 18, 460-468.
- Hall R. C. (1974) A highly sensitive and selective microelectrolytic conductivity detector for gas chromatography. *Journal of Chromatographic Science* 12, 152-460.
- Harrison R. M. e Kitto A.-M. N. (1990) Field intercomparison of filter pack and denuder sampling methods for reactive gaseous and particulate pollutants. *Atmospheric Environment* 24A, 2633-2640.
- Harrison R. M., Nedwell D. B. e Shabbeer M. T. (1992) Factors influencing the atmospheric flux of reduced sulphur compounds from North Sea inter-tidal areas. *Atmospheric Environment* 26A, 2381-2387.
- Harrison R. M., Peak J. D. e Msibi M. I. (1996) Measurements of airborne particulate and gaseous sulphur and nitrogen species in the area of the Azores, Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment* 30, 133-143.
- Harrison R. M. e Pio C. A. (1983 a) Kinetics of SO₂ oxidation over carbonaceous particles in the presence of H₂O, NO₂, NH₃ and O₃. *Atmospheric Environment* 17, 1261-1275.
- Harrison R. M. e Pio C. A. (1983 b) Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. *Atmospheric Environment* 17, 1733-1738.
- Hastie D. R., Malle S., Toom D. L., Whelpdale D. M., Keene W. C., Galloway J. N., Maben J. e Pszenny A. A. P. (1990) Inorganic nitrogen over the Western North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 4, 267-278.
- Hastie D. R., Schiff H. I., Whelpdale D. M., Peterson R. E., Zoller W. H. e Anderson D. L. (1988) Nitrogen and sulphur over the western Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment* 22, 2381-2391.
- Hatakeyama, S. e Akimoto H. (1983) Reactions of OH radicals with methanethiol, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air. *The Journal of Physical Chemistry* 87, 2387-2395.
- Hatton A. D., Malin G., Turner S. M. e Liss P. S. (1996) DMSO: a significant compound in the biogeochemical cycle of DMS. Em: Kiene R. P., Visscher P. T., Keller M. D. e Kirst G. O. (eds.) *Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds*, pp. 405-412. Plenum Press, New York.
- Hegg D. A., Ferek R. J., Hobbs P. V. e Radke L. F. (1991) Dimethyl sulfide and cloud condensation nucleus correlations in the northeast Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 96, 13189-13191.
- Henderson-Sellers A. e McGuffie K. (1989) Sulphate aerosols and climate. *Nature* 340, 436-437.
- Hewitt C. N. e Davison B. (1997) Field measurements of dimethyl sulphide and its oxidation products in the atmosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 352, 183-189.
- Hill F. B., Aneja V. P. e Felder R. M. (1978) A technique for measurement of biogenic sulfur emission fluxes. *Journal of Environmental Science and Health* 13, 199-225.
- Hitchcock D. R., Spiller L. L. e Wilson W. E. (1980) Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres: evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates. *Atmospheric Environment* 14, 165-182.
- Hofmann D. J. (1990) Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years. *Science* 248, 996-1000.
- Hofmann U., Hofmann R. e Kesselmeier J. (1992) Cryogenic trapping of reduced sulfur compounds using a nafion drier and cotton wadding as an oxidant scavenger. *Atmospheric Environment* 26A, 2445-2449.
- Holligan P. M., Turner S. M. e Liss P. S. (1987) Measurements of dimethyl sulphide in frontal regions. *Continental Shelf Research* 7, 213-224.
- Hoyt S. D., Longacre V. e Stroupe M. (1993) Measurement of oxygenated hydrocarbons and reduced sulfur gases by full-scan gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): EPA Method TO-14. Em: Winegar E. D. e Keith L. H. (eds.) *Sampling and analysis of airborne pollutants*, pp. 133-148. Lewis Publishers; Boca Raton, Florida.

- Huebert B. J., Howell S., Laj P., Johnson J. E., Bates T. S., Quinn P. K., Yegorov V., Clarke A. D. e Porter J. N. (1993) Observations of the atmospheric sulfur cycle on SAGA 3. *Journal of Geophysical Research* 98, 16985-16995.
- Huebert B. J., Zhuang L., Howell S., Noone K. e Noone B. (1996) Sulfate, nitrate, methanesulfonate, chloride, ammonium, and sodium measurements from ship, island, and aircraft during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment / Marine Aerosol Gas Exchange. *Journal of Geophysical Research* 101, 4413-4423.
- Instituto Hidrográfico (1988) Levantamento hidrográfico da Ria de Aveiro. Canal de Mira. Maio e Junho de 1987. Instituto Hidrográfico. Lisboa.
- Iverson R. L., Nearhoof F. L. e Andreae M. O. (1989) Production of dimethylsulfonium propionate and dimethylsulfide by phytoplankton in estuarine and coastal waters. *Limnology and Oceanography* 34, 53-67.
- Jensen N. R., Hjorth J., Lohse C., Skov H. e Restelli G. (1992) Products and mechanisms of the gas phase reactions of NO₃ with CH₃SCH₃, CD₃SCD₃, CH₃SH, and CH₃SSCH₃. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 95-108.
- Jodwalis C. M. e Benner R. L. (1996) Sulfur gas fluxes and horizontal inhomogeneities in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 101, 4393-4401.
- Johnson J. E., Bandy A. R., Thornton D. C. e Bates T. S. (1993) Measurements of atmospheric carbonyl sulfide during the NASA Chemical Instrumentation Test and Evaluation Project: implications for the global COS budget. *Journal of Geophysical Research* 98, 23443-23448.
- Johnson J. E. e Harrison H. (1986) Carbonyl sulfide concentrations in the surface waters and above the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 91, 7883-7888.
- Jørgensen B. B. e Okholm-Hansen B. (1985) Emissions of biogenic sulfur gases from a Danish estuary. *Atmospheric Environment* 19, 1737-1749.
- Junge C. E., Chagnon C. W. e Manson J. E. (1961) Stratospheric aerosols. *Journal of Meteorology* 18, 81-108.
- Kanda K. e Minami K. (1992) Measurement of dimethyl sulfide emission from lysimeter paddy fields. *Ecological Bulletins* 42, 195-198.
- Kanda K., Tsuruta H. e Minami K. (1992) Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide from paddy fields. *Soil Science and Plant Nutrition* 38, 709-716.
- Kanda K., Tsuruta H. e Minami K. (1995) Emissions of biogenic sulfur gases from maize and wheat fields. *Soil Science and Plant Nutrition* 41, 1-8.
- Keller M. D., Bellows W. K. e Gillard R. R. L. (1989) Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton. Em: Saltzman E. S. e Cooper W. J. (eds.) *Biogenic sulfur in the environment*, pp. 167-182. American Chemical Society, Washington DC.
- Kerminen V.-M., Aurela M., Hillamo R. E. e Virkkula A. (1997) Formation of particulate MSA: deductions from size distribution measurements in the Finnish Arctic. *Tellus* 49B, 159-171.
- Kerminen V.-M., Hillamo R. E. e Wexler A. S. (1998) Model simulations on the variability of particulate MSA to non-sea-salt sulfate ratio in the marine environment. *Journal of Atmospheric Chemistry* 30, 345-370.
- Kesselmeier J., Schröder P. e Erisman J. W. (1997) Exchange of sulfur gases between the biosphere and the atmosphere. Em: Slanina S. (ed.) *Biosphere-atmosphere exchange of pollutants and trace substances*, pp. 167-198. EUROTRAC Annual Report, Vol. 4, Springer-Verlag.
- Khalil M. A. K. e Rasmussen R. A. (1984) Global sources, lifetimes and mass balances of carbonyl sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS₂) in the earth's atmosphere. *Atmospheric Environment* 18, 1805-1813.
- Kieber D. J., Jiao J., Kiene R. P. e Bates T. S. (1996) Impact of dimethylsulfide photochemistry on methyl sulfur cycling in the equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 101, 3715-3722.
- Kiene R. P. (1992) Dynamics of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in oceanic water samples. *Marine Chemistry* 37, 29-52.
- Kiene R. P. (1996) Production of methanethiol from dimethylsulfoniopropionate in marine surface waters. *Marine Chemistry* 54, 69-83.
- Kiene R. P. e Bates T. S. (1990) Biological removal of dimethyl sulphide from sea water. *Nature* 345, 702-705.

- Kiene R. P. e Capone D. G. (1988) Microbial transformations of methylated sulfur compounds in anoxic salt marsh sediments. *Microbial Ecology* 15, 275-291.
- Kiene R. P. e Service S. K. (1991) Decomposition of dissolved DMSP and DMS in estuarine waters: dependence on temperature and substrate concentration. *Marine Ecology Progress Series* 76, 1-11.
- Kiene R. P. e Visscher P. T. (1987) Production and fate of methylated sulfur compounds from methionine and dimethylsulphoniopropionate in anoxic salt marsh sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 53, 2426-2434.
- Kim K.-H. e Andreae M. O. (1987) Carbon disulfide in seawater and the marine atmosphere over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 92, 14733-14738.
- Kim K.-H. e Andreae M. O. (1992) Carbon disulfide in estuarine, coastal, and oceanic environments. *Marine Chemistry* 40, 179-197.
- Kirst G. O. (1996) Osmotic adjustment in phytoplankton and macroalgae. Em: Kiene R. P., Visscher P. T., Keller M. D. e Kirst G. O. (eds.) *Biological and environmental chemistry of DMSP and related sulfonium compounds*, pp.121-129. Plenum Press, New York.
- Kirst G. O., Thiel C., Wolff H., Nothnagel J., Wanzek M. e Ulmke R. (1991) Dimethylsulfonylpropionate (DMSP) in ice-algae and its possible biological role. *Marine Chemistry* 35, 381-388.
- Kittler P., Swan H. e Ivey J. (1992) An indicating oxidant scrubber for the measurement of atmospheric dimethylsulphide. *Atmospheric Environment* 26A, 2661-2664.
- Korson L., Drost-Hansen W. e Millero F. J. (1969) Viscosity of water at various temperatures. *The Journal of Physical Chemistry* 73, 34-39.
- Koutrakis P., Wolfson J. M., Slater J. L., Brauer M., Spengler J. D., Stevens R. K. e Stone C. L. (1988) Evaluation of an annular denuder / filter pack system to collect acidic aerosols and gases. *Environmental Science & Technology* 22, 1463-1468.
- Kuster W. C. e Goldan P. D. (1987) Quantitation of the losses of gaseous sulfur compounds to enclosure walls. *Environmental Science & Technology* 21, 810-815.
- Kwint R. L. e Kramer K. J. M. (1995) Dimethylsulphide production by plankton communities. *Marine Ecology Progress Series* 121, 227-237.
- Lamb B., Westberg H., Allwine G., Bamesberger L. e Guenther A. (1987) Measurement of biogenic sulfur emissions from soils and vegetation: application of dynamic enclosure methods with Natusch filter and GC/FPD analysis. *Journal of Atmospheric Chemistry* 5, 469-491.
- Lalli C. M. e Parsons T. R. (1995) *Biological oceanography: an introduction*. (3^a ed.) Butterworth Heinemann, Oxford.
- Leck C. e Bågander L. E. (1988) Determination of reduced sulfur compounds in aqueous solutions using gas chromatography flame photometric detection. *Analytical Chemistry* 60, 1680-1683.
- Leck C., Larsson U., Bågander L. E., Johansson S. e Hajdu S. (1990) Dimethyl Sulfide in the Baltic Sea: annual variability in relation to biological activity. *Journal of Geophysical Research* 95, 3353-3363.
- Leck C. e Persson C. (1996) Seasonal and short-term variability in dimethyl sulfide, sulfur dioxide and biogenic sulfur and sea salt aerosol particles in the arctic marine boundary layer during summer and autumn. *Tellus* 48B, 272-299.
- Leck C. e Rodhe H. (1991) Emissions of marine biogenic sulfur to the atmosphere of northern Europe. *Journal of Atmospheric Chemistry* 12, 63-86.
- Ledyard K. M. e Dacey J. W. H. (1994) Dimethylsulphide production from dimethylsulphonylpropionate by a marine bacterium. *Marine Ecology Progress Series* 110, 95-103.
- Legrand M. e Delmas R. J. (1987) A 220-year continuous record of volcanic H₂SO₄ in the Antarctic ice sheet. *Nature* 327, 671-676.
- Levasseur M., Keller M. D., Bonneau E., D'Amours D. e Bellows W. K. (1994) Oceanographic basis of a DMS-related Atlantic cod (*Gadus morhua*) fishery problem: blackberry feed. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 51, 881-889.

- Levasseur M., Sharma S., Cantin G., Michaud S., Gosselin M. e Barrie L. (1997) Biogenic sulfur emissions from the Gulf of Saint Lawrence and assessment of its impact on the Canadian east coast. *Journal of Geophysical Research* 102, 28025-28039.
- Lewis R. G. e Gordon S. M. (1996) Sampling for organic chemicals in air. Em: Keith L. H. (ed.) *Principles of environmental sampling*, pp.401-470 (2ªed.). American Chemical Society, Washington DC.
- Li S.-M., Barrie L. A., Talbot R. W., Harriss R. C., Davidson C. I. e Jaffrezo J.-L. (1993) Seasonal and geographic variations of methanesulfonic acid in the Arctic troposphere. *Atmospheric Environment* 27A, 3011-3024.
- Li S.-M., Barrie L. A. e Toom D. (1996) Seasonal variations of methanesulfonate, non-sea-salt sulfate, and sulfur dioxide at three sites in Canada. *Journal of Geophysical Research* 101, 4165-4173.
- Lin X. e Chameides W. L. (1993) CCN formation from DMS oxidation without SO₂ acting as an intermediate. *Geophysical Research Letters* 20, 579-582.
- Lippman M. e Harman J. N. (1989) Sampling aerosols by filtration. Em: Lodge J. P. (ed.) *Methods of air sampling and analysis*, pp. 190-214. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Liss P. S., Hatton A. D., Malin G., Nightingale P. D. e Turner S. M. (1997) Marine sulphur emissions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 352, 159-169.
- Liss P. S., Malin G. e Turner S. M. (1993) Production of DMS by marine phytoplankton. Em: Restelli G. e Angeletti G. (eds.) *Dimethylsulphide: oceans, atmosphere and climate*, pp. 1-14. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht.
- Liss P. S., Malin G., Turner S. M. e Holligan P. M. (1994) Dimethyl sulphide and *Phaeocystis*: a review. *Journal of Marine Systems* 5, 41-53.
- Liss P. S. e Merlivat L. (1986) Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. Em: Buat-Ménard P. (ed.) *The role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, pp. 113-127. D. Reidel, Dordrecht.
- Liss P. S. e Slater P. G. (1974) Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* 247, 181-184.
- Liss P. S., Watson A. J., Liddicoat M. I., Malin G., Nightingale P. D., Turner S. M. e Upstill-Goddard R. C. (1993) Trace gases and air-sea exchanges. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 343, 531-541.
- Livingston G. P. e Hutchinson G. L. (1995) Enclosure-based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error. Em: Matson P.A. e Harriss R. C. (eds.) *Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water*, pp. 14-51. Blackwell Science, Oxford.
- Lopes D. F. A. (1998) Influência das brisas marítimas na química da poluição atmosférica nas zonas costeiras. Dissertação de Doutorado. Universidade de Aveiro.
- Lovelock J. E. (1986) The world as a living organism. *New Scientist* 112, 25
- Lovelock J. E. (1988) *As eras de gaia. Uma biografia do nosso planeta vivo*. Publicações Europa-América. Mem Martins.
- Lovelock J. E., Maggs R. J. e Rasmussen R. A. (1972) Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle. *Nature* 237, 452-453.
- Lovelock J. E. e Margulis L. (1974) Atmospheric homeostasis by and for the biosphere: the Gaia hypothesis. *Tellus* 26, 2.
- Luria M., Van Valin C. C., Keene W. C., Wellman D. L., Galloway J. N. e Boatman J. F. (1988) Eastward sulfur flux from the northeastern United States. *Atmospheric Environment* 22, 1847-1854.
- Luther III G. W. e Church T. M. (1992) An overview of the environmental chemistry of sulphur in wetland systems. Em: Howarth R. W., Stewart J. W. B. e Ivanov M. V. (eds.) *Sulphur cycling on the continents: wetlands, terrestrial ecosystems and associated water bodies*, pp. 125-144. John Wiley & Sons, Chichester.
- MacIntyre S., Wanninkhof R. e Chanton J. P. (1995) Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. Em: Matson P.A. e Harriss R. C. (eds.) *Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water*, pp. 52-97. Blackwell Science, Oxford.

- MacTaggart D. L., Adams D. F. e Farwell S. O. (1987) Measurement of biogenic sulfur emissions from soils and vegetation using dynamic enclosure methods: total sulfur gas emissions via MFC/FD/FPD determinations. *Journal of Atmospheric Chemistry* 5, 417-437.
- Malin G., Liss P. S. e Turner S. M. (1994) Dimethylsulfide: production and atmospheric consequences. Em: Green J. C. e Leadbeater B. S. C. L. (eds.) *The haptophyte algae*, pp. 303-320. Clarendon Press, Oxford.
- Malin G., Turner S., Liss P., Holligan P. e Harbour D. (1993) Dimethylsulphide and dimethylsulphoniopropionate in the Northeast Atlantic during the summer coccolithophore bloom. *Deep-Sea Research* 40, 1487-1508.
- Malin G., Wilson W. H., Bratbak G., Liss P.S. e Mann N. H. (1998) Elevated production of dimethylsulfide resulting from viral infection of cultures of *Phaeocystis pouchetii* *Limnology and Oceanography* 43, 1389-1393.
- Martin L. R. e Good T. W. (1991) Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: the iron-manganese synergism. *Atmospheric Environment* 25A, 2395-2399.
- Martin L. R. e Hill M. W. (1987 a) The iron catalyzed oxidation of sulfur: reconciliation of the literature rates. *Atmospheric Environment* 21, 1487-1490.
- Martin L. R. e Hill M. W. (1987 b) The effect of ionic strength on the manganese catalyzed oxidation of sulfur (IV). *Atmospheric Environment* 21, 2267-2270.
- Martins J. G. e Borrego C. (1988) Extrapolação de dados de vento usando a função de Weibull para avaliação do potencial eólico e uso em modelos de qualidade do ar. Em: Borrego C., Fernandes I., Rosa Pires A. e Samagaio A. (eds.) 1ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, pp. 403-412. Universidade de Aveiro.
- Maruyama M. e Kakemoto M. (1978) Behavior of organic sulfur compounds in flame photometric detectors. *Journal of Chromatographic Science* 16, 1-7.
- Mayewski P. A., Lyons W. B., Spencer M. J., Twickler M., Buck C. F. e Whitlow S. (1990) An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate. *Nature* 346, 554-556.
- Mayewski P. A., Lyons W. B., Spencer M. J., Twickler M., Dansgaard W., Koci B., Davidson C. I. e Honrath R. E. (1986) Sulfate and nitrate concentrations from a south Greenland ice core. *Science* 232, 975-977.
- McArdle J. V. e Hoffmann M. R. (1983) Kinetics and mechanism of the oxidation of aquted sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *The Journal of Physical Chemistry* 87, 5425-5429.
- McClenny W. A., Pleil J. D., Evans G. F., Oliver K. D., Holdren M. W. e Winberry W. T. (1991) Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air. *Journal of the Air & Waste Management Association* 41, 1308-1318.
- McGaughey J. F. e Gangwal S. K. (1980) Comparison of three commercially available gas chromatographic-flame photometric detectors in the sulfur mode. *Analytical Chemistry* 52, 2079-2083.
- Mihalopoulos N., Bonsang B., Nguyen B. C., Kanakidou M. e Belviso S. (1989) Field observations of carbonyl sulfide deficit near the ground: possible implication of vegetation. *Atmospheric Environment* 23, 2159-2166.
- Mihalopoulos N., Nguyen B. C., Boissard C., Campin J. M., Putaud J. -P., Belviso S., Barnes I. e Becker K. H. (1992 a) Field study of dimethylsulfide oxidation in the boundary layer: variations of dimethylsulfide, methanesulfonic acid, sulfur dioxide, non-sea-salt sulfate and aitken nuclei at a coastal site. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 459-477.
- Mihalopoulos N., Nguyen B. C., Putaud J. -P. e Belviso S. (1992 b) The oceanic source of carbonyl sulfide (COS). *Atmospheric Environment* 26A, 1383-1394.
- Mihalopoulos N., Putaud J.-P. e Nguyen B. C. (1993) Seasonal variation of methanesulphonic acid in precipitation at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean. *Atmospheric Environment* 27A, 2069-2073.
- Mihalopoulos N., Putaud J. -P., Nguyen B. C. e Belviso S. (1991) Annual variation of atmospheric carbonyl sulfide in the marine atmosphere in the southern Indian Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 13, 73-82.

- Millero F. J. e Poisson A. (1981) International one-atmosphere equation of state of seawater. *Deep-Sea Research* 28, 625-629.
- Minnis P., Harrison E. F., Stowe L. L., Gibson G. G., Denn F. M., Doelling D. R. e Smith W. L. Jr. (1993) Radiative climate forcing by the Mount Pinatubo eruption. *Science* 259, 1411-1415.
- Möller D. (1984) Estimation of the global man-made sulphur emission. *Atmospheric Environment* 18, 19-27.
- Moreira M. H., Queiroga H., Machado M. M. e Cunha M. R. (1993) Environmental gradients in a southern Europe estuarine system: Ria de Aveiro, Portugal. Implications for soft bottom macrofauna colonization. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 27, 465-482.
- Morrison M. C. e Hines M. E. (1990) The variability of biogenic sulfur flux from a temperate salt marsh on short time and space scales. *Atmospheric Environment* 24A, 1771-1779.
- Mukai H., Yokouchi Y. e Suzuki M. (1995) Seasonal variation of methanesulfonic acid in the atmosphere over the Oki Islands in the Sea of Japan. *Atmospheric Environment* 29, 1637-1648.
- Mylona S. (1996) Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions. *Tellus* 48B, 662-689.
- Nedwell D. B., Shabbeer M. T. e Harrison R. M. (1994) Dimethyl sulphide in North Sea waters and sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 39, 209-217.
- Neftel A., Beer J., Oeschger H., Zürcher F. e Finkel R. C. (1985) Sulfate and nitrate concentrations in snow from South Greenland, 1895-1978. *Nature* 314, 611-613.
- Neves e Freitas (1996) Introdução à cromatografia gás-líquido de alta resolução. Dias de Sousa. Póvoa de Santa Iria.
- Nguyen B. C., Belviso S., Mihalopoulos N., Gostan J. e Nival P. (1988) Dimethyl sulfide production during natural phytoplanktonic blooms. *Marine Chemistry* 24, 133-141.
- Nguyen B. C., Bonsang B. e Gaudry A. (1983) The role of the ocean in the global atmospheric sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research* 88, 10903-10914.
- Nguyen B. C., Mihalopoulos N. e Belviso S. (1990) Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 11, 123-141.
- Ogle L. D., Brymer D. A. e Carlson R. L. (1993) Detector selection of volatile organic air toxic compounds using U.S. EPA Compendium Method TO14. Em: Winegar E. D. e Keith L. H. (eds.) *Sampling and analysis of airborne pollutants*, pp. 103-116. Lewis Publishers; Boca Raton, Florida.
- Papenbrock T., Stuhl F., Müller K. P. e Rudolph J. (1992) Measurement of gaseous HNO₃ over the Atlantic Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 369-379.
- Parmar S. S. e Grosjean D. (1990) Laboratory tests of KI and alkaline annular denuders. *Atmospheric Environment* 24A, 2695-2698.
- Parungo F. P., Nagamoto C. T., Rosinski J. e Haagenson P. L. (1986) A study of marine aerosols over the Pacific Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 4, 199-226.
- Patterson P. L., Howe R. L. e Abu-Shumays A. (1978) Dual-flame photometric detector for sulfur and phosphorus compounds in gas chromatograph effluents. *Analytical Chemistry* 50, 339-344.
- Peliz A. J. e Fiúza A. F. G. (1998) Temporal and spatial variability of CZCS-derived phytoplankton pigment concentrations off the western Iberian Peninsula. Aceite para publicação no *International Journal of Remote Sensing*.
- Perrino C., de Santis F. e Febo A. (1990) Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the measurement of atmospheric nitrous and nitric acids. *Atmospheric Environment* 24A, 617-626.
- Persson C. e Leck C. (1994) Determination of reduced sulfur compounds in the atmosphere using a cotton scrubber for oxidant removal and gas chromatography with flame photometric detection. *Analytical Chemistry* 66, 983-987.
- Pio C. A. (1981) Physico-chemical properties of atmospheric aerosols. *PhD Thesis. University of Lancaster*.
- Pio C. A. (1992) Measurement of ammonia and ammonium in the atmosphere by denuder and filter pack methods. Evaluation of the Rome Field Intercomparison Exercise. Em: Allegrini I. (ed.) *Development of*

- Analytical Techniques for Atmospheric Pollutants*, pp. 239-252. Air Pollution Research Report 41, Commission of the European Communities, Brussels.
- Pio C. A., Castro L. M. e Cerqueira M. A. (1995) *Background Maritime Contribution to Atmospheric Pollution in Europe*. CEC contract EV5V-CT92-0094. Relatório final.
- Pio C. A., Castro L. M., Cerqueira M. A., Santos I. M., Belchior F. e Salgueiro M. L. (1996 a) Source assessment of particulate air pollutants measured at the southwest european coast. *Atmospheric Environment* 30, 3309-3320.
- Pio C. A., Cerqueira M. A., Castro L. M. e Salgueiro M. L. (1996 b) Sulphur and nitrogen compounds in variable marine/continental air masses at the southwest european coast. *Atmospheric Environment* 30, 3115-3127.
- Pio C. A., Santos I. M., Anacleto T. D., Nunes T. V. e Leal R. M. (1991) Particulate and gaseous air pollutant levels at the portuguese west coast. *Atmospheric Environment* 25A, 669-680.
- Pio C. A. e Viana M. S. (1991) Directional sampling of air pollutants using a wind sensor / microcomputer system. *Environmental Technology* 12, 407-412.
- Possanzini M., Febo A. e Liberti A. (1983) New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment* 17, 2605-2610.
- Prospero J. M., Savoie D. L., Arimoto R., Olafsson H. e Hjartarson H. (1995) Sources of aerosol nitrate and non-sea-salt sulfate in the Iceland region. *The Science of the Total Environment* 160/161, 181-191.
- Pszenny A. A. P. (1992) Particle size distributions of methanesulfonate in the tropical Pacific marine boundary layer. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 273-284.
- Pszenny A. A. P., Castelle A. J., Galloway J. N. e Duce R. A. (1989) A study of the sulfur cycle in the Antarctic marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 94, 9818-9830.
- Pszenny A. A. P., Harvey G. R., Brown C. J., Lang R. F., Keene W. C., Galloway J. N. e Merrill J. T. (1990) Measurements of dimethyl sulfide oxidation products in the summertime North Atlantic marine boundary layer. *Global Biogeochemical Cycles* 4, 367-379.
- Putaud J. -P., Belviso S., Nguyen B. C. e Mihalopoulos N. (1993) Dimethylsulfide, aerosols, and condensation nuclei over the Tropical Northeastern Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 98, 14863-14871.
- Putaud J. -P., Mihalopoulos N., Nguyen B. C., Campin J. M. e Belviso S. (1992) Seasonal variations of atmospheric sulfur dioxide and dimethylsulfide concentrations at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 117-131.
- Putaud J.-P. e Nguyen B. C. (1996) Assessment of dimethylsulfide sea-air exchange rate. *Journal of Geophysical Research* 101, 4403-4411.
- Quimby B. D. e Sullivan J. J. (1990) Evaluation of a microwave cavity, discharge tube, and gas flow system for combined gas chromatography-atomic emission detection. *Analytical Chemistry* 62, 1027-1034.
- Quinn P. K., Bates T. S., Johnson J. E., Covert D. S. e Charlson R. J. (1990) Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research* 95, 16405-16416.
- Quinn P. K., Charlson R. J. e Bates T. S. (1988) Simultaneous observations of ammonia in the atmosphere and ocean. *Nature* 335, 336-338.
- Rasmussen R. A., Khalil M. A. K. e Crawford A. J. (1982 a) Natural and anthropogenic trace gases in the southern hemisphere. *Geophysical Research Letters* 9, 704-707.
- Rasmussen R. A., Khalil M. A. K. e Hoyt S. D. (1982 b) The oceanic source of carbonyl sulfide (OCS). *Atmospheric Environment* 16, 1591-1594.
- Ravishankara A. R., Rudich Y., Talukdar R. e Barone S. B. (1997) Oxidation of atmospheric reduced sulphur compounds: perspective from laboratory studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 352, 171-182.
- Reid R. C., Prausnitz J. M. e Poling B. E. (1987) *The properties of gases and liquids*. 4ªed. McGraw-Hill, New York.

- Remédio J. M., Saltelli A., Hjorth J. e Wilson J. (1994) *KIM – A chemical kinetics model of the OH-initiated oxidation of DMS in air: a Monte Carlo analysis of the latitude effect*. Relatório EUR 16045 EN. Joint Research Centre. Comissão Europeia. Bruxelas.
- Riley J. P. e Skirrow G. (1975) *Chemical Oceanography* (2ª ed.). Academic Press, London.
- Rohrer F. e Brüning D. (1992) Surface NO and NO₂ mixing ratios measured between 30°N and 30°S in the Atlantic region. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 253-267.
- Saltzman E. S. e Cooper D. J. (1988) Shipboard measurements of atmospheric dimethylsulfide and hydrogen sulfide in the Caribbean and Gulf of Mexico. *Journal of Atmospheric Chemistry* 7, 191-209.
- Saltzman E. S., King D. B., Holmen K. e Leck C. (1993) Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water. *Journal of Geophysical Research* 98, 16481-16486.
- Saltzman E. S., Savoie D. L., Prospero J. M. e Zika R. G. (1986) Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: regional and seasonal variations. *Journal of Atmospheric Chemistry* 4, 227-240.
- Saltzman E. S., Savoie D. L., Zika R. G. e Prospero J. M. (1983) Methane sulfonic acid in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 88, 10897-10902.
- Savoie D. L. e Prospero J. M. (1989) Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific Ocean. *Nature* 339, 685-687.
- Savoie D. L., Prospero J. M., Arimoto R. e Duce R. A. (1994) Non-sea-salt sulfate and methanesulfonate at American Samoa. *Journal of Geophysical Research* 99, 3587-3596.
- Savoie D. L., Prospero J. M., Larsen R. J., Huang F., Izaguirre M. A., Huang T., Snowdon T. H., Custals L. e Sanderson C. G. (1993) Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station, and Marsh (King George Island). *Journal of Atmospheric Chemistry* 17, 95-122.
- Savoie D. L., Prospero J. M., Larsen R. J. e Saltzman E. S. (1992) Nitrogen and sulfur species in aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides. *Journal of Atmospheric Chemistry* 14, 181-204.
- Schäfer B., Georgii H.-W. e Staubes R. (1993) Formation and distribution of cloud condensation nuclei in the marine environment. Em: Restelli G. e Angeletti G. (eds.) *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, pp. 297-302. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht.
- Schwartz S. E. (1988) Are global cloud albedo and climate controlled by marine phytoplankton? *Nature* 336, 441-445.
- Seinfeld J. H. e Pandis S. N. (1998) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, New York.
- Shearer R. L. (1992) Development of flameless sulfur chemiluminescence detection: application to gas chromatography. *Analytical Chemistry* 64, 2192-2196.
- Sievering H., Boatman J., Gorman E., Kim Y., Anderson L., Ennis G., Luria M. e Pandis S. (1992) Removal of sulphur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt aerosols. *Nature* 360, 571-573.
- Sievering H., Gorman E., Ley T., Pszenny A., Springer-Young M., Boatman J., Kim Y., Nagamoto C. e Wellman D. (1995) Ozone oxidation of sulfur in sea-salt aerosol particles during the Azores Marine Aerosol and Gas Exchange experiment. *Journal of Geophysical Research* 100, 23075-23081.
- Silva J. J. F. (1994) Circulação da água na Ria de Aveiro: contribuição para o estudo da qualidade da água. Dissertação de Doutoramento. Universidade de Aveiro.
- Simó R., Grimalt J. O. e Albaigés J. (1993) Field sampling and analysis of volatile reduced sulphur compounds in air, water and wet sediments by cryogenic trapping and gas chromatography. *Journal of Chromatography* 655, 301-307.
- Simó R., Grimalt J. O. e Albaigés J. (1996) Sequential method for the field determination of nanomolar concentrations of dimethyl sulfoxide in natural waters. *Analytical Chemistry* 68, 1493-1498.
- Simó R., Grimalt J. O. e Albaigés J. (1997) Dissolved dimethylsulphide, dimethylsulphoniopropionate and dimethylsulphoxide in western Mediterranean waters. *Deep Sea Research* 44, 929-950.

- Simó R., Grimalt J. O., Pedrós-Alió C. e Albaigés J. (1995) Occurrence and transformation of dissolved dimethyl sulfur species in stratified seawater (western Mediterranean Sea). *Marine Ecology Progress Series* 127, 291-299.
- Slingo T. (1988) Can plankton control climate? *Nature* 336, 421.
- Smith M. S., Francis A. J. e Duxbury J. M. (1977) Collection and analysis of organic gases from natural ecosystems: application to poultry manure. *Environmental Science & Technology* 11, 51-55.
- SMN – Serviço Meteorológico Nacional (1974) Atlas Climatológico de Portugal Continental.
- Staubes R. e Georgii H.-W. (1993 a) Biogenic sulfur compounds in seawater and the atmosphere of the Antarctic region. *Tellus* 45B, 127-137.
- Staubes R. e Georgii H.-W. (1993 b) Measurements of atmospheric and seawater DMS concentrations in the Atlantic, the Arctic and Antarctic region. Em: Restelli G. e Angeletti G. (eds.) *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, pp. 95-102. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht.
- Staubes R., Georgii H.-W. e Ockelmann G. (1989) Flux of COS, DMS and CS₂ from various soils in Germany. *Tellus* 41B, 305-313.
- Stefels J. e VanBoekel W. H. M. (1993) Production of DMS from dissolved DMSP in axenic cultures of the marine phytoplankton species *Phaeocystis* sp.. *Marine Ecology Progress Series* 97, 11-18.
- Stelson A. W. e Seinfeld J. H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* 16, 983-992.
- Stuedler P. A. e Kijowski W. (1984) Determination of reduced sulfur gases in air by solid adsorbent preconcentration and gas chromatography. *Analytical Chemistry* 56, 1432-1436.
- Stuedler P. A. e Peterson B. J. (1984) Contribution of gaseous sulphur from salt marshes to the global sulphur cycle. *Nature* 311, 455-457.
- Stuedler P. A. e Peterson B. J. (1985) Annual cycle of gaseous sulfur emissions from a New England *Spartina alterniflora* marsh. *Atmospheric Environment* 19, 1411-1416.
- Stickel R. L., Chin M., Daykin E. P., Hynes A. J. e Wine P. H. (1993) Mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of CS₂ in the presence of O₂. *The Journal of Physical Chemistry* 97, 13653-13661.
- Strickland J. D. H. e Parsons T. R. (1972) *A practical handbook of seawater analysis*. 2nd edition. Fish. Res. Board Canada.
- Suhre K., Andreae M. O. e Rosset R. (1995) Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic. 2. One-dimensional simulation of sulfur chemistry in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 100, 11323-11334.
- Tarrasón L. e Iversen T. (1992) The influence of north American anthropogenic sulphur emissions over western Europe. *Tellus* 44B, 114-132.
- Tarrasón L., Turner, S. e Floisand I. (1995) Estimation of seasonal dimethyl sulphide fluxes over the North Atlantic Ocean and their contribution to European pollution levels. *Journal of Geophysical Research* 100, 11623-11639.
- Teixeira S. L. (1994) Dinâmica morfossedimentar da Ria de Aveiro (Portugal). Dissertação de Doutoramento. Universidade de Lisboa.
- Thornton D. C. e Bandy A. R. (1993) Sulfur dioxide and dimethyl sulfide in the central Pacific troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* 17, 1-13.
- Torres A. L., Maroulis P. J., Goldberg A. B. e Bandy A. R. (1980) Atmospheric OCS measurements on project GAMETAG. *Journal of Geophysical Research* 85, 7357-7360.
- Townsend D. W. e Keller M. D. (1996) Dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in relation to phytoplankton in the Gulf of Maine. *Marine Ecology Progress Series* 137, 229-241.
- Turner S. M. e Liss P. S. (1985) Measurements of various sulphur gases in a coastal marine environment. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2, 223-232.
- Turner S. M., Malin G., Bågander L. E. e Leck C. (1990) Interlaboratory calibration and sample analysis of dimethyl sulphide in water. *Marine Chemistry* 29, 47-62.

- Turner S. M., Malin G. e Liss P. S. (1989) Dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in European coastal and shelf waters. Em: Saltzman E. S. e Cooper W. J. (eds.) *Biogenic sulfur in the environment*, pp. 183-200. American Chemical Society, Washington DC.
- Turner S. M., Malin G., Liss P. S., Harbour D. S. e Holligan P. M. (1988) The seasonal variation of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in nearshore waters. *Limnology and Oceanography* 33, 364-375.
- Turner S. M., Malin G., Nightingale P. D. e Liss P. S. (1996) Seasonal variation of dimethyl sulphide in the North Sea and an assessment of fluxes to the atmosphere. *Marine Chemistry* 54, 245-262.
- Turner S. M., Nightingale P. D., Broadgate W. e Liss P. S. (1995) The distribution of dimethyl sulphide and dimethylsulfoniopropionate in Antarctic waters and sea ice. *Deep-Sea Research* 42, 1059-1080.
- Turnipseed A. A., Barone S. B. e Ravishankara A. R. (1992) Observation of CH_3S addition to O_2 in the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 7502-7505.
- Turnipseed A. A., Barone S. B. e Ravishankara A. R. (1996) Reaction of OH with dimethyl sulfide. 2. Products and mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 14703-14713.
- Tyn M. T. e Calus W. F. (1975) *Processing* 21, 16.
- Tyndall G. S. e Ravishankara A. R. (1991) Atmospheric oxidation of reduced sulfur species. *International Journal of Chemical Kinetics* 23, 483-527.
- Ulshöfer V. S., Flöck O. R., Uher G. e Andreae M. O. (1996) Photochemical production and air-sea exchange of carbonyl sulfide in the eastern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 53, 25-39.
- Ulshöfer V. S., Uher G. e Andreae M. O. (1995) Evidence for a winter sink of atmospheric carbonyl sulfide in the northeast Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters* 19, 2601-2604.
- Vairavamurthy A., Andreae M. O. e Iverson R. L. (1985) Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations. *Limnology and Oceanography* 30, 59-70.
- Valadas B. e Góis V. (1994) Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas. Corinair 90 - Portugal. Ministério do Ambiente e Recursos Naturais.
- Van Valin C. C., Berresheim H., Andreae M. O. e Luria M. (1987) Dimethyl sulfide over the western Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters* 14, 715-718.
- Vossler T. L., Stevens R. K., Paur R. J., Baumgardner R. E. e Bell J. P. (1988) Evaluation of improved inlets and annular denuder systems to measure inorganic air pollutants. *Atmospheric Environment* 22, 1729-1736.
- Wahner A. e Ravishankara A. R. (1987) The kinetics of the reaction of OH with COS. *Journal of Geophysical Research* 92, 2189-2194.
- Wall S. M., John W. e Ondo J. L. (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment* 22, 1649-1656.
- Wang N. S. e Howard C. J. (1990) Kinetics of the reactions of HS and HSO with O_3 . *The Journal of Physical Chemistry* 94, 8787-8794.
- Wanninkhof R. (1992) Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97, 7373-7382.
- Warneck P. (1988) *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press. London.
- Watanabe S., Yamamoto H. e Tsunogai S. (1995) Relation between the concentrations of DMS in surface seawater and air in the Temperate North Pacific region. *Journal of Atmospheric Chemistry* 22, 271-283.
- Watson A. J., Upstill-Goddard R. C. e Liss P. S. (1991) Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature* 349, 145-147.
- Watts S. F., Brimblecombe P. e Watson A. J. (1990) Methanesulphonic acid, dimethyl sulphoxide and dimethyl sulphone in aerosols. *Atmospheric Environment* 24A, 353-359.
- Weatherburn M. W. (1967) Phenol-hypochlorite reaction for determination of ammonia. *Analytical Chemistry* 39, 971-974.

- Weiss P. S., Andrews S. S., Johnson J. E. e Zafiriou O. C. (1995 a) Photoproduction of carbonyl sulfide in south Pacific Ocean waters as a function of irradiation wavelength. *Geophysical Research Letters* 22, 215-218.
- Weiss P. S., Johnson J. E., Gammon R. H. e Bates T. S. (1995 b) Reevaluation of the open source of carbonyl sulfide to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 100, 23083-23092.
- Whelpdale D. M., Eliassen A., Galloway J. N., Dovland H. e Miller J. M. (1988) The transatlantic transport of sulfur. *Tellus* 40B, 1-15.
- Wilke C. R. e Chang P. (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers* 1, 264-270.
- Wilson T. R. S. (1975) Salinity and major elements of sea water. Em: Riley J. P. e Skirrow G.(eds.) *Chemical Oceanography*, pp. 365-413 (2ª ed.). Academic Press, London.
- Wylie D. J. e de Mora S. J. (1996) Atmospheric dimethylsulfide and sulfur species in aerosol and rainwater at a coastal site in New Zealand. *Journal of Geophysical Research* 101, 21041-21049.
- Yin F., Grosjean D. e Seinfeld J. H. (1986) Analysis of atmospheric photooxidation mechanisms for organosulfur compounds. *Journal of Geophysical Research* 91, 14417-14438.
- Yin F., Grosjean D. e Seinfeld J. H. (1990 a) Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide, 1, Mechanism development, *Journal of Atmospheric Chemistry* 11, 309-364.
- Yin F., Grosjean D. e Seinfeld J. H. (1990 b) Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide, 2, Mechanism evaluation, *Journal of Atmospheric Chemistry* 11, 365-399.
- Yvon S. A. e Saltzman E. S. (1996) Atmospheric sulfur cycling in the tropical Pacific marine boundary layer (12°S, 135°W): A comparison of field data and model results. 2. Sulfur dioxide. *Journal of Geophysical Research* 101, 6911-6918.
- Zepp R. G. e Andreae M. O. (1994) Factors affecting the photochemical production of carbonyl sulfide in seawater. *Geophysical Research Letters* 21, 2813-2816.
- Zeyer J., Eicher P. Wakeham S. G. e Schwartzenbach R. P. (1987) Oxidation of dimethyl sulfoxide by phototrophic purple bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 53, 2026-2032.