

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E MEIO AMBIENTE

**IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
VOLÁTEIS (COVs) EMITIDOS POR FLORESTAS NA  
REGIÃO AMAZÔNICA**

**CARLOS AUGUSTO BAUER AQUINO**

**PROF. DR. JOSÉ DE SOUZA NOGUEIRA  
ORIENTADOR**

Cuiabá, MT, Maio, 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E MEIO AMBIENTE

**IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS  
VOLÁTEIS (COVs) EMITIDOS POR FLORESTAS NA  
REGIÃO AMAZÔNICA**

**CARLOS AUGUSTO BAUER AQUINO**

*Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-graduação em Física e Meio  
Ambiente da Universidade Federal de  
Mato Grosso, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Mestre em  
Física e Meio Ambiente.*

**PROF. DR. JOSÉ DE SOUZA NOGUEIRA  
ORIENTADOR**

Cuiabá, MT, Maio, 2006

Aquino, Carlos Augusto Bauer

A657i **Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na Região Amazônica** / Carlos Augusto Bauer Aquino. – Cuiabá : Instituto de Ciências Exatas e da Terra, 2006  
89 p. : il. ; 30 cm

Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Física e Meio Ambiente, 2006

1. Física e Meio Ambiente. 2. Compostos Orgânicos Voláteis 3. Biogênicos e Antropogênicos 4. Floresta Amazônica. I. Autor. II. Título

CDU 594.4

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**  
**Programa de Pós-Graduação em Física e Meio Ambiente**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**Título: IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS  
(COVs) EMITIDOS POR FLORESTAS NA REGIÃO AMAZÔNICA**

**Autor: CARLOS AUGUSTO BAUER AQUINO**

Dissertação defendida e aprovada em \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2006, pela  
comissão julgadora:

---

Orientador: Prof. Dr. José de Souza Nogueira  
UFMT

---

Examinador Interno: Prof. Dr. Alfredo Jorge  
UFMT

---

Examinador Externo: Dra. Luciana V. Gatti  
IPEN

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação a todas as pessoas que de um modo ou de outro contribuíram para a sua realização. Principalmente a minha família: esposa Patrícia e filhas Maria Eduarda e Maria Fernanda. Muito obrigado! Este trabalho não existiria sem vocês. Amo vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Dr. José de Souza Nogueira pela paciência e dedicação para que este trabalho fosse concluído.
- A Dra Luciana Vanni Gatti pela dedicada ajuda durante todas as etapas deste trabalho, pela amizade e confiança em mim depositada. As suas palavras sempre foram muito importantes.
- A acadêmica do curso de Agronomia Lizia do Lago Murbach pela dedicação em todas as etapas deste trabalho.
- A Amélia Yamazaki pelo trabalho que lhe dei com minhas análises, e principalmente pela sua amizade e paciência.
- A Carla Trostdorf, Angélica Pretto e Ana Maria, pelo material teórico e principalmente com a prática na Cromatografia.
- A amiga e “comadre” Leticia Piveta Fendt pelo auxílio, com sugestões e na formatação deste trabalho.
- Ao pessoal do IBAMA de Ji-Paraná/RO, principalmente os responsáveis pela Rebio Jaru, que sem o empenho dos mesmos, este trabalho não teria se realizado.
- A todos participantes do projeto LBA que de muitas maneiras possibilitaram, a organização dos dados deste trabalho.
- Ao pessoal do NCAR, pelas sugestões recebidas e campanhas realizadas em conjunto.
- Ao Centro Universitário Luterano de Ji-Paraná e a ULBRA que sempre deram apoio para que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

- A todos aqueles que dedicaram um pouco do seu tempo para acompanhar a trajetória desta pesquisa, seja de maneira prática ou simplesmente servido de ouvintes nos bons e maus momentos.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
LISTA DE SÍMBOLOS.....	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
INTRODUÇÃO.....	1
<b>1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 - AMAZÔNIA E O PROJETO LBA.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 - QUÍMICA DA TROPOSFERA.....</b>	<b>9</b>
1.2.1 Características dos compostos orgânicos voláteis (COVs).....	14
1.2.2 - Histórico dos estudos de COVs.....	18
1.2.3 - Fatores que influenciam na Emissão de COVs.....	24
<b>1.3 - TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NA TROPOSFERA.....</b>	<b>26</b>
1.3.1 - Capacidade Oxidante da Atmosfera.....	27
1.3.2 - A produção e destruição do ozônio troposférico e a importância do NOx.....	31
1.3.3 – Esquema geral das reações dos COVs.....	36
<b>1.4 - INFLUÊNCIA DOS COVS NO CICLO DO CARBONO E NA FORMAÇÃO DE AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS.....</b>	<b>37</b>
<b>2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
<b>2.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS ESTUDADOS.....</b>	<b>40</b>
2.1.1 - Reserva Biológica do Jarú (Rebio Jarú).....	41
2.1.2 - Pastagem - Fazenda Nossa Senhora.....	43
<b>2.2 - TÉCNICA DE AMOSTRAGEM.....</b>	<b>45</b>
2.2.1 - Tubos de Adsorção.....	45
2.2.2 – Canisters.....	47
<b>2.3 - METODOLOGIA DE ANÁLISE DE COVs.....</b>	<b>50</b>
2.3.1 - Pré-concentração da Amostra.....	50
2.3.2 - Identificação e Quantificação dos COVs.....	54
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>3.1 - ESTUDO CONTÍNUO DE CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO DURANTE O ANO DE 2002.....</b>	<b>59</b>

3.1.1 - Caracterização Meteorológica da Reserva Biológica do Jarú	59
3.1.2 - Caracterização Meteorológica da Fazenda Nossa Senhora – FNS.....	63
3.1.3 - Comparação das Caracterizações Meteorológicas Obtidas na Rebio Jaru e FNS.....	67
3.1.4 - Concentração de Isopreno na Rebio Jarú.....	68
3.1.5 - Concentração de Isopreno na Fazenda Nossa Senhora.....	70
3.1.6 – Comparação entre os Diferentes Locais Estudados.....	71
<b>3.2 - ESTUDO CONTÍNUO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....</b>	<b>72</b>
<b>4 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>76</b>
<b>5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1 - BIBLIOGRAFIAS CITADAS.....</b>	<b>79</b>
<b>5.2 - BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS.....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Mapa da Amazônia legal incluindo os Estados que compõem a Amazônia. (IBGE.....)	4
Figura 2-Imagem de Satélite da Amazônia legal (EMBRAPA).....	5
Figura 3- Extensão de desflorestamento acumulado bruto (em km <sup>2</sup> ) de abril de 1988 a agosto de 2000. (cptec). ....	5
Figura 4-Taxa média de desflorestamento bruto (km <sup>2</sup> ano <sup>-1</sup> ) de 1988 a 2003. (77-88 =média da década, 92/94=média do biênio). ( <a href="http://www.obt.inpe.br/prodes/prodes_1988_2003.htm">http://www.obt.inpe.br/prodes/prodes_1988_2003.htm</a> )	6
Figura 5 - Imagens de Satélite da Região de Rondônia, centralizando o desmata-mento da BR 364 durante os períodos de: (a) 1986, (b) 1992 e (c) 1996. ....	6
Figura 6- Queimada na Reserva Biológica do Jaru (REBIO JARU), RO, 2002.....	7
Figura 7- Número de focos de queimadas no Brasil no período de 1999 a 2003 (Fonte: PROARCO). ....	8
Figura 8 - Camadas da Atmosfera. (Seinfeld e Pandis, 1998).....	10
Figura 9 - Esquema de uma árvore hipotética mostrando a emissão da maior parte dos CONMs conhecidos (Fall, 1999a).....	17
Figura 10 - Distribuição Global da emissão de isopreno, em g.C.m <sup>-2</sup> .mês <sup>-1</sup> , estimada para os meses de Janeiro (acima) e Julho (abaixo). (Guenther et al., 1995). ....	22
Figura 11- Distribuição Global da emissão dos monoterpenos, g.C.m <sup>-2</sup> .mês <sup>-1</sup> , estimada para os meses de Janeiro (acima) e Julho (abaixo). (Guenther et al., 1995). ....	23
Figura 12- O mecanismo via MEP mostrando a formação de DMAPP como intermediário na formação de isopreno.....	25
Figura 13- Emissão de isopreno pela oak branca ( <i>Quercus alba</i> ) em função da densidade de fluxo de fótons fotossintéticos. Fluxos são expressos por unidade de área de folha (dados de Harley et al. 1996).....	25
Figura 14- Emissão de isopreno de folhas da <i>Liquidambar Styraciflua</i> situadas na copa da árvore (quadrado) e dentro da copa, na sombra (redondo). Durante as medidas as folhas foram expostas a luz em torno de 1000 μmol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> (Harley et al., 1996). Fluxos são expressos por unidade de área. ....	26
Figura 15-Esquema para ilustrar a função central do radical OH na oxidação de gases traço troposférico. ....	28
Figura 16- Esquema de reação extremamente simplificado para ilustrar os produtos finais de oxidações de isopreno através do radical OH. A metade superior da figura ilustra a situação de ar poluído, contendo altas concentrações de NO <sub>x</sub> e a metade inferior ilustra a situação de ar limpo.	

(Harley et al., 1999). .....	30
Figura 17-Esquema ilustrando a química do ozônio troposférico, acoplando os ciclos químicos de O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , HO <sub>x</sub> . (RO <sub>2</sub> · =radicais peroxi orgânicos) (adaptação de Jacob, 2000). .....	32
Figura 18- Esquema das reações envolvidas na conversão NO-NO <sub>2</sub> e formação de O <sub>3</sub> em [a] sistema NO-NO <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> em ausência de COVs e [b] sistema NO-NO <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> na presença de COVs (adaptado de Atkinson, 2000). .....	33
Figura 19- Exemplo do papel de compostos orgânicos na conversão de NO para NO <sub>2</sub> . (Finlayson-Pitts and Pitts, 1997).....	34
Figura 20- Concentração de NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , β-pineno e NO <sub>3</sub> medidas e modeladas durante experimento em câmara fechada (Hoffmann et al., 1997). .....	35
Figura 21- Concentração de NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , Isopreno e NO <sub>3</sub> medidas e modeladas durante experimento em câmara fechada (Hoffmann et al., 1997). .....	35
Figura 22- Esquema das reações de formação e consumo de ozônio. ....	36
Figura 23 - Composição Química Média de partículas finas em regiões remotas (Brasseur et al., 1999). N/D é não determinado.....	39
Figura 24 - Mapa da Amazônia legal (a), destacando em roxo as Reservas Biológicas da Amazônia, incluindo a Reserva Biológica do Jarú, no estado de Rondônia (IBGE). (b) Foto de satélite de uma região do estado de Rondônia destacando a área da Fazenda Nossa Senhora e a Reserva Biológica do Jarú. ....	41
Figura 25 – Torre onde foram realizadas as amostragens na Rebio Jarú. (a) Vista de cima da Torre. (b) Foto da Torre vista pela base.....	42
Figura 26 – Área de amostragem Rebio Jarú durante o período que ocorreu a invasão nesta reserva. (a) - Área desmatada próxima da torre de amostragem. (b) - Foco de queimada observado da torre de amostragem.....	43
Figura 27 - Fotografia área da Fazenda Nossa Senhora.....	44
Figura 28 – Região da Fazenda Nossa Senhora. (a) - Torre de amostragem na pastagem. (b) - Imagem de queimada, comum na região da torre de Amostragem. ....	45
Figura 29 - Tubo de adsorção contendo os materiais adsorvente: Tenax TA e Carbosieve SIII. ....	46
Figura 30 - Esquema do sistema de amostragem de ar em tubos adsorventes, desenvolvido pelo NCAR.....	47
Figura 31- Foto do sistema de amostragem de ar em tubo adsorvente.....	47
Figura 32 - Sistema de lavagem de canister da Xontech.....	48
Figura 33 - Esquema do sistema de amostragem de ar adaptado para canister. ....	49
Figura 34 – Locais de amostragem: (a) Coleta na Torre da Fazenda Nossa Senhora; (b) Esquema de coleta de COVs utilizando o sistema de controle de fluxo, em cima da Torre da Rebio Jarú.....	50
Figura 35 - Esquema da remoção de água e pré-concentração das amostras de ar da Amazônia. ....	52
Figura 36 - Concentração de isopreno nos tubos de adsorção do IPEN, em duplicata, a cada hora a 54m (A) e a 64m (B) de altura.....	56
Figura 37 - Comparação dos resultados de isopreno obtidos pelo IPEN e	

pele NCAR, utilizando tubos adsorventes. ....	57
Figura 38 - Intercomparação dos resultados de isopreno obtidos pelo IPEN, pelo MPI e pelo CNR. ....	58
Figura 39 - Precipitação Acumulada Semanal durante o ano de 2002 na Rebio Jarú. ....	60
Figura 40 - Concentração de Monóxido de Carbono (CO) e a precipitação durante os meses de setembro de 2002 a novembro de 2002.....	61
Figura 41 – Média semanal de Temperatura – ano 2002 – Rebio Jarú.....	61
Figura 42 - Média semanal de Fluxo de Calor– ano 2002 – Rebio Jarú.....	62
Figura 43 - Média semanal de Velocidade de Fricção– ano 2002 – Rebio Jarú.....	62
Figura 44 - Média semanal de Radiação Líquida– ano 2002 – Rebio Jarú. ....	62
Figura 45 - Precipitação Acumulada Semanal durante o ano de 2002 na pastagem – FNS – RO.....	64
Figura 46- Média Semanal de Temperatura, durante o ano de 2002, na pastagem na FNS.....	65
Figura 47 - Média Semanal de PAR, durante o ano de 2002, na pastagem na FNS.....	65
Figura 48 - Média Semanal de Fluxo de Calor Sensível durante o ano de 2002 na pastagem na FNS.....	66
Figura 49 - Média Semanal de Velocidade de Fricção, durante o ano de 2002, na pastagem na FNS.....	66
Figura 50 – Concentração de isopreno durante o ano de 2002 na Rebio Jarú	69
Figura 51 – Concentração de isopreno durante o ano de 2002 na FNS (pasto).....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes na fração traço encontrados na atmosfera de áreas não urbanas.....	11
Tabela 2 - Tempo de vida estimado de compostos orgânicos na atmosfera..	13
Tabela 3 - Principais classes de COVs biogênicos, suas fontes primárias, emissões globais estimadas e tempo de vida na atmosfera.....	15
Tabela 4- Estruturas dos principais CONMs emitidos pela vegetação.....	16
Tabela 5- Comparação da emissão de terpenos e isopreno de diferentes estudos.....	20
Tabela 6- Resultados de testes de reprodutibilidade com os canisters. Áreas de isopreno realizadas em triplicata.....	59
Tabela 7 - Médias de Parâmetros Meteorológicos da Rebio Jarú. O desvio padrão encontrado para cada média calculada é apresentado dentro dos parênteses.....	64
Tabela 8- Médias de Parâmetros Meteorológicos da FNS. O desvio padrão encontrado para cada média calculada é apresentado dentro dos parênteses	67
Tabela 9 - Comparação das Médias de Parâmetros Meteorológicos da Rebio Jarú com a FNS. Em parênteses o desvio padrão para cada média.....	68
Tabela 10 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes estações, nas duas alturas na Rebio Jarú.....	69
Tabela 11 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes estações, nas duas alturas na FNS.....	71
Tabela 12 -Concentrações médias de isopreno para as diferentes localidades estudadas na menor altura.....	71
Tabela 13 - Tempo de retenção para padrão monoterpreno.....	72
Tabela 14 - Compostos Orgânicos Voláteis encontrados na Estação Chuvosa na Rebio Jaru e na Fazenda Nossa Senhora.....	73
Tabela 15 - Compostos Orgânicos Voláteis encontrados na Estação Seca na Rebio Jaru e na Fazenda Nossa Senhora.....	74
Tabela 16-Compostos Orgânicos Voláteis encontrados nas Estações Chuvosa e Seca na Rebio Jaru e na Fazenda Nossa Senhora.....	74

## LISTA DE SÍMBOLOS

CH <sub>4</sub>	- Metano
CO	- Monóxido de carbono
COSVs	- Compostos orgânicos semivoláteis
COVs	- Compostos orgânicos voláteis
CONM	- Compostos orgânicos voláteis não metano
DIC	- Detector de Ionização de Chama
FIS	- Analisador rápido de isopreno
FNS	- Fazenda Nossa Senhora
HO <sub>2</sub>	- Radical Hidroperóxido
IBAMA	- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPEN	- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LBA	- Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia
<i>LBA/CLAIRE</i>	- Cooperative LBA Airborne Regional Experiment 2001
MS	- Espectrômetro de Massas
MPI	- Instituto Max Planck
NCAR	- National Center of Atmospheric Research
NEE	- Emissão líquida do ecossistema
NO	- Monóxido de nitrogênio
NO <sub>2</sub>	- Dióxido de nitrogênio
NO <sub>3</sub>	- Trióxido de Nitrogênio
NO <sub>x</sub>	- Óxidos de Nitrogênio
O <sub>2</sub>	- Oxigênio

O <sub>3</sub>	- Ozônio
OH	- Radical Hidroxila
PAR	- Radiação fotossinteticamente ativa
ppm	- parte por milhão
Rebio Jarú	- Reserva Biológica do Jarú
Tenax TA	- 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide
trans. C-S	- transição entre a chuvosa e a Seca
trans. S-C	-transição entre a estação seca e chuvosa

## RESUMO

AQUINO, C. A. B. **Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na Região Amazônica** Cuiabá, MT 2006 94p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Mato Grosso.

Este estudo é parte integrante do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA), com o objetivo de identificar a emissão de compostos orgânicos voláteis. Foi desenvolvido na Amazônia Ocidental, no estado de Rondônia, em um local de floresta primária, na Reserva Biológica do Jarú. Coletas semanais foram realizadas durante o período de agosto de 2001 a dezembro de 2002, em duas alturas diferentes (simultaneamente) para a determinação e identificação dos COVs. As amostras foram analisadas por Cromatografia Gasosa com detecção de ionização de chama (FID) e Espectrômetria de Massas para sua identificação. Devido à interrupção das coletas, em função da invasão da reserva, não foi possível aprimorar e consolidar o método de coleta com *canisters*, ficando assim comprometida uma quantificação mais específica dos compostos, restando apenas a identificação destes nos períodos distintos de chuva, seca e transição seca-chuva e chuva-seca. Mesmo assim foi possível identificar uma variedade muito grande de compostos biogênicos como o isopreno e os monoterpenos (alfa-pineno, limoneno, beta-pineno, alfa-terpineno) e antropogênicos (Benzeno, Tolueno, Xileno e outros).

**Palavras-chave:** floresta primária, coleta com *canisters*, compostos biogênicos, compostos antropogênicos,

## ABSTRACT

AQUINO, C. A. B **Identification of Volatile Organic Compounds(VOCs) emitted by forests in the Amazon.** Cuiabá, MT, 2006 94p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Mato Grosso.

This study is part of the Large Scale Biosphere-Atmosphere experiment in Amazon Basin (LBA). The objective is to identify the Volatile Organics Compounds emission. This experiment was developed at western Amazonia, in the state of Rondonia, in a primary forest place at Jarú Biological Reserve weekly collections were made between August 2001 and December 2002, in two different altitudes to identify and determine VOCs. The samples were analyzed by gaseous Chromatography with flame ionization detection (FID) for this identification and Mass Spectrometry. The collections were interrupted because of invasions in the reserve area, and due to that, it wasn't possible to improve and solidify the collection method with "canisters". A more specific quantification of the compounds was endangered, becoming possible to do the identifications only in those rainy, arid, transition arid-rainy and rainy-arid distinct periods. Even though it was possible to identify a great variety of biogenic compounds like isoprene and the monoterpenes ( $\alpha$ -pinene, limonene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -terpinene) and anthropogenic (Benzene, Toluene, Xylene, etc).

**Key Words:** primary forest, collection by "canister", biogenic compounds, anthropogenic compounds.

## INTRODUÇÃO

O entendimento das mudanças climáticas globais é de grande importância não só para a vida humana no planeta, mas também para qualquer outra espécie viva, pois, tais mudanças influenciam drasticamente as regiões onde elas ocorrem.

As Florestas Tropicais são uma importante fonte de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) e outros gases traço. Tais compostos têm influência considerável nas mudanças climáticas. O conhecimento destas emissões é necessário para o entendimento da Química Atmosférica Tropical e Global e para o ciclo de carbono.

Estimativas globais indicam que aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de COVs são emitidos por ano na atmosfera, e a emissão global de COVs biogênicos (emitidos pelas plantas) é em torno de 7 vezes maior que a emissão total de COVs antropogênicos (produzidos pela atuação dos homens). A principal fonte biogênica de COVs são as plantas, e os compostos mais emitidos são o isopreno, e monoterpenos, como o  $\alpha$  e  $\beta$ -pineno. Em escala global, as maiores emissões de COVs biogênicos ocorrem nos trópicos, e as florestas tropicais são estimadas como sendo a maior fonte de COVs na atmosfera (GUENTHER et al., 1995).

A numerosa biodiversidade nas florestas tropicais dificulta a utilização de extrapolação das emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) obtidos através de medidas realizadas na escala de folhas de uma determinada planta, para escalas regionais ou ainda globais. Na Amazônia, uma significativa fração de carbono emitido da biosfera para a atmosfera é emitida na forma de COVBs. Este trabalho está integrado ao Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA). O LBA foi planejado para gerar novos conhecimentos necessários à compreensão dos funcionamentos climatológico.

ecológico, biogeoquímico e hidrológico da Amazônia, do impacto das mudanças do uso da terra. Este projeto foi desenvolvido especificamente na Amazônia Ocidental, no estado de Rondônia, onde foram estudados dois ambientes distintos um local de floresta primária, na Reserva Biológica do Jarú, e outro em uma área de pastagem, na Fazenda Nossa Senhora. Foram realizadas coletas para a determinação e identificação dos COVs . As amostras foram analisadas no laboratório de Química da Atmosfera do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Em função da invasão da reserva, não foi possível aprimorar e consolidar a qualificação mais específica dos compostos. Mesmo assim foi possível identificar uma variedade de compostos biogênicos e antropogênicos.

### **Objetivos**

Analisar as emissões de COVs associados a condições naturais e emissões de queimadas na região amazônica e ambiente de pastagem. Este estudo tem grande relevância na medida em que, existem poucos dados a respeito da emissão de COVs na atmosfera, principalmente em regiões de florestas tropicais. É o primeiro estudo de medida contínua de COVs, com coletas semanais, e realizado em locais diferentes da Amazônia.

Monitorar as concentrações dos COVs continuamente, durante todo o ano, com amostragens semanais no local de amostragem “Rebio Jarú”, situado na Reserva Florestal do IBAMA e na Fazenda Nossa Senhora.

Quantificar e Identificar os principais compostos orgânicos voláteis emitidos pela floresta e pastagem.

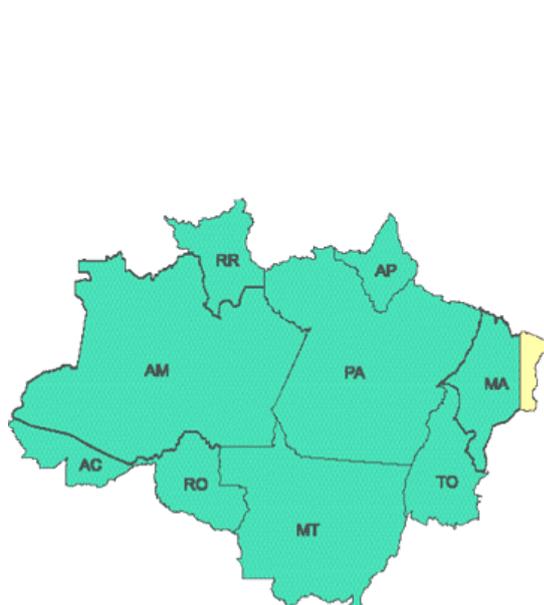
# **1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## **1.1 - AMAZÔNIA E O PROJETO LBA**

A região amazônica tem sofrido, nas últimas décadas, significativa mudança no padrão de uso da terra, através de um intenso processo de ocupação humana (NOBRE et al., 1991, 2001). Estas importantes alterações no uso da terra têm efeitos no balanço de carbono e está alterando significativamente a concentração de gases traço, de partículas de aerossóis e a capacidade oxidante da atmosfera, em largas áreas da amazônia e fora dela (ARTAXO et al., 2001). A floresta amazônica constitui um reservatório global de carbono, onde a biosfera interage intensamente com a atmosfera. Esta interação está sendo alterada pelas mudanças do uso da terra, através de queimadas, desflorestamento, agricultura, reflorestamento e outros processos (NEPSTAD et al., 1999; 2002). Mudanças no balanço dos processos de respiração e fotossíntese podem estar ocorrendo como resultado de alterações climáticas regionais e globais. Para entender estas alterações, foi concebido o Experimento LBA - Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (NOBRE et al., 1996), projetado para estudar os processos-chave que estão alterando o equilíbrio biogeoquímico da região amazônica.

A Amazônia é uma das maiores áreas de Floresta Tropical no mundo. A Bacia Amazônica possui uma área estimada de 6,3 milhões de quilômetros quadrados, sendo que aproximadamente 5 milhões estão em território brasileiro e o restante dividido entre os países da Bolívia, Colômbia, Equador, Venezuela, Peru, Suriname e Guiana. Esta região é limitada a oeste pela Cordilheira dos Andes (com elevações de até 6000m), ao norte pelo Planalto das Guianas (com picos montanhosos de até 3000m), ao sul pelo Planalto Central (altitudes típicas de 1200m) e à leste pelo Oceano Atlântico, por onde toda a água captada na bacia escoar para o mar.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a área da Amazônia Legal no Brasil é de 5.032.925 km<sup>2</sup>, compreendidos pelos estados do Pará, Amazonas, Rondônia, Roraima, Acre e Amapá e parte dos estados do Tocantins, Mato Grosso e Maranhão (**Figura 1**).

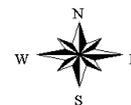


**Figura 1-Mapa da Amazônia legal segundo o IBGE**

Imagens de satélites analisadas pelo INPE estimam que uma área de 600.000km<sup>2</sup> foi desmatada até 2000, correspondendo a 15% da área total da Amazônia Brasileira.

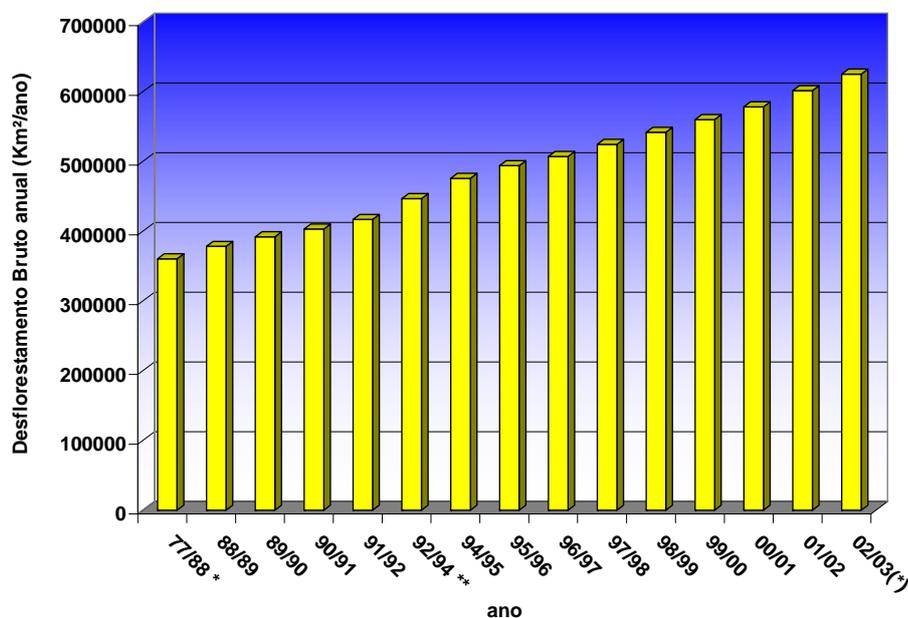
As regiões que mais sofreram com o desmatamento foram as partes Sul e Leste do Pará (após a construção da rodovia Belém-Brasília) e as partes Norte do Mato Grosso e Sul de Rondônia (devido à rodovia Cuiabá - Porto Velho).

A **Figura 2** contém a imagem de satélite da Amazônia legal, destacando as regiões mais afetadas pelo desmatamento e queimadas.

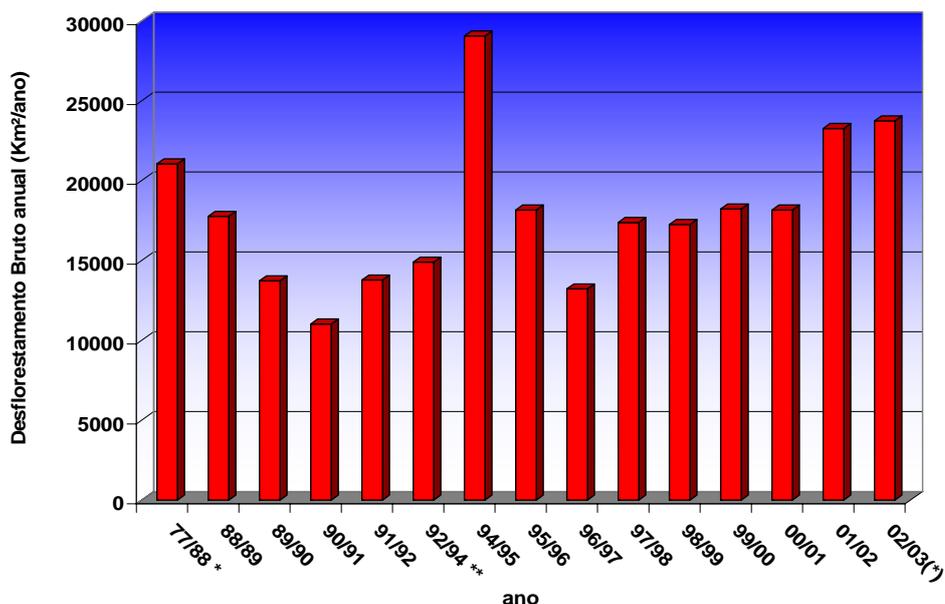


**Figura 2-Imagem de Satélite da Amazônia legal (EMBRAPA)**

Através da **Figura 3** e da **Figura 4** é possível observar o incremento na taxa de desmatamento anual nos últimos 10 anos na Amazônia e verifica-se que esta taxa variou de aproximadamente 12.000 km<sup>2</sup> em 1990-92 a 16.000 – 20.000 km<sup>2</sup> em 1999-2001 (NOBRE, 2002).

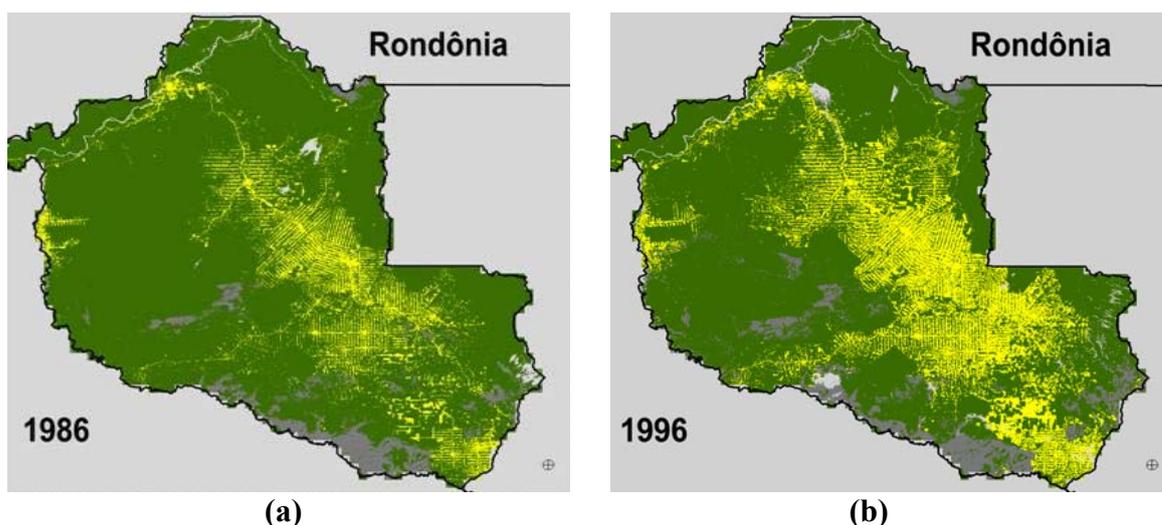


**Figura 3 - Extensão de desflorestamento acumulado bruto (em km<sup>2</sup>) de abril de 1988 a agosto de 2000. (CPTEC).**



**Figura 4 - Taxa média de desflorestamento bruto ( $\text{km}^2 \text{ano}^{-1}$ ) de 1988 a 2003. (77-88 =média da década, 92/94=média do biênio). ([http://www.obt.inpe.br/prodes/prodes\\_1988\\_2003.htm](http://www.obt.inpe.br/prodes/prodes_1988_2003.htm))**

A rodovia Cuiabá – Porto Velho (BR 364) é um exemplo de como estas estradas abertas, no meio da floresta, prejudicam e auxiliam no desmatamento descontrolado de reservas florestais. A **Figura 5** contém imagens de satélite de dois períodos distintos, na região de Rondônia, destacando a região em torno da BR 364.



**Figura 5 - Imagens de Satélite da Região de Rondônia, centralizando o desmatamento da BR 364 durante o ano de 1986 (a), BR 364 durante o ano de 1996 (b). FONTE: IPAM e INPE**

A vasta extensão da Amazônia e sua posição no trópico conferem à região um forte potencial para influenciar os balanços globais de energia, água e carbono. A variabilidade da precipitação (chuva) sobre as regiões centrais do Brasil e Amazônica é dominada por um claro ciclo sazonal. Os meses de primavera e verão na Amazônia caracterizam-se por altas taxas de precipitação e são referidos como estação úmida ou chuvosa. A estação seca é característica dos meses de outono e inverno (Nobre et al., 1996), ocorrendo variações anuais em função do El Niño e La Niña.

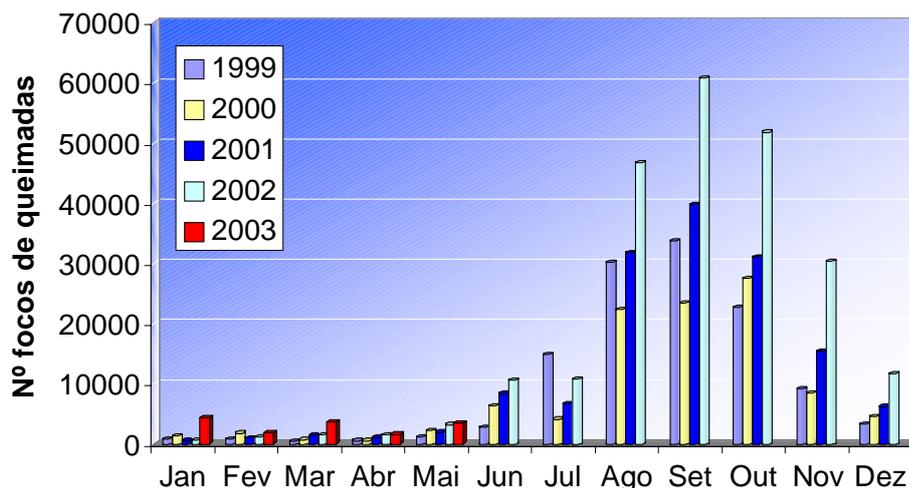
As queimadas e o desflorestamento associado constituem uma das grandes questões ambientais que o Brasil se defronta atualmente (**Figura 6**). O fogo é utilizado pelos agricultores da Amazônia para converter florestas em áreas de plantio ou pastagens. Além disso, as queimadas são utilizadas no combate às plantas invasoras de pastagens e atuam como ferramenta no controle de pragas. As queimadas na Amazônia têm também aspectos sócio-culturais relevantes para milhões de brasileiros residentes na região (NEPSTAD, 1999, 2002; Dias et al., 2002).



**Figura 6 - Queimada na Reserva Biológica do Jaru (REBIO JARU), RO, 2002**

A **Figura 7** apresenta o número de focos de queimadas medidos entre janeiro de 1999 e maio de 2003, mostrando a variabilidade sazonal das queimadas na região Amazônica. O aumento do número de focos de queimadas na Amazônia é observado a partir do mês de agosto, com o pico maior no mês de setembro. Também é possível observar que durante o ano de 2002 o número de focos de calor foi maior que nos outros quatro anos.

O LBA foi planejado com o intuito de gerar novos conhecimentos necessários à compreensão dos funcionamentos climatológico, ecológico, biogeoquímico e hidrológico da Amazônia, como também, o impacto das mudanças do uso da terra nesse funcionamento, e das interações entre a Amazônia e o sistema biogeoquímico global.



**Figura 7 - Número de focos de queimadas no Brasil no período de 1999 a 2003 (Fonte: PROARCO).**

Desta forma o LBA está centrado em torno de duas questões principais, abordadas através de pesquisa multidisciplinar, integrando estudos de Ciências Físicas, Químicas, Biológicas e Humanas:

- De que modo a Amazônia funciona, atualmente, como uma entidade regional?
- De que modo às mudanças do uso da terra e do clima afetará o funcionamento biológico, químico e físico da Amazônia, incluindo sua sustentabilidade e sua influência no clima global?

O LBA aborda uma larga gama de questões com ênfase à observações e análises que ampliarão a base de conhecimentos sobre a Amazônia em cinco áreas estudadas de maneira integrada:

- Sistema Climático
- Armazenamento e Trocas de Carbono

- Biogeoquímica
- Hidrologia
- Química e Física Atmosférica

O LBA tem como um de seus objetivos principais, proporcionar uma base de conhecimentos voltada ao uso sustentável da terra na Amazônia. Para tal, medidas e análises são utilizadas para definir o estado presente do sistema Amazônico e sua resposta às perturbações atuais, complementados com resultados de modelos para proporcionar um entendimento quanto a possíveis mudanças no futuro. Este trabalho faz parte do módulo de Química e Física Atmosférica, contribuindo para o projeto com resultados de medidas de compostos orgânicos voláteis na Amazônia e fornecendo dados a estudos de modelagem da atmosfera e ciclo do carbono.

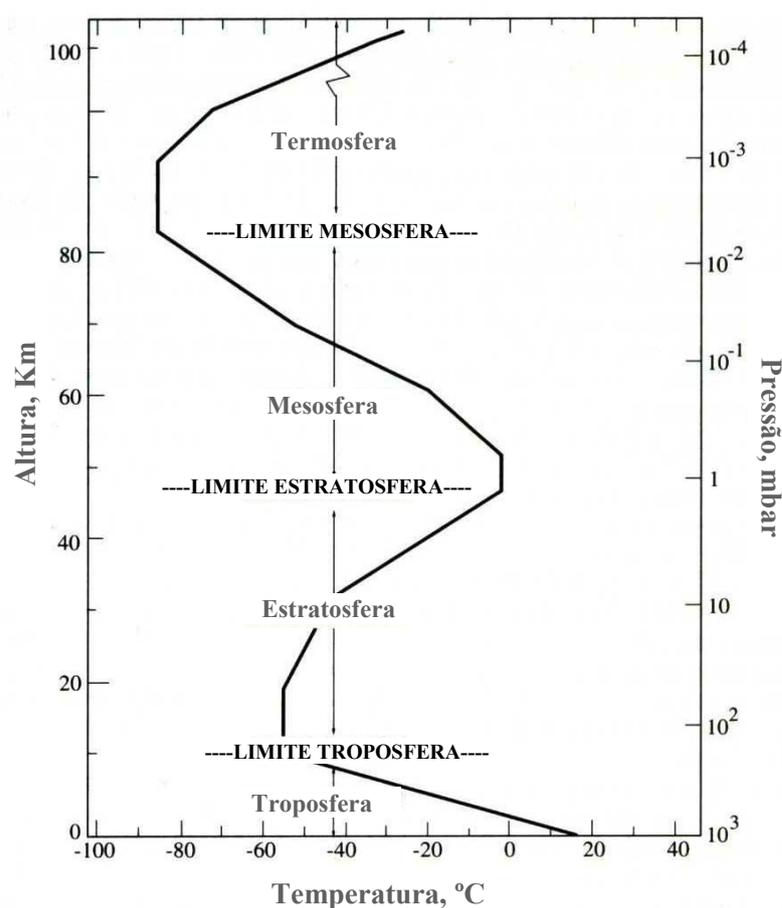
## **1.2 - QUÍMICA DA TROPOSFERA**

A atmosfera está dividida em duas principais regiões de comportamentos distintos, a Troposfera e a Estratosfera. A Troposfera é a região que se estende desde o nível da superfície terrestre até cerca de 15Km de altitude, dependendo da latitude e da época do ano (Seinfeld e Pandis, 1998), e que contém cerca de 85% da massa da atmosfera. A Estratosfera é a região que abrange aproximadamente de 15 a 50km de altura e se encontra logo acima da troposfera. Acima da Estratosfera há ainda três camadas distintas, a Mesosfera, que apresenta o ponto mais frio da atmosfera, a Termosfera, caracterizada por altas temperaturas e a Exosfera, região onde as moléculas gasosas podem ter energia suficiente para escapar da atração gravitacional da Terra.

Os componentes de uma versão não poluída da Atmosfera terrestre (desconsiderando o vapor d'água que varia de 0 a 4%) são os gases nitrogênio ( $N_2$ , cerca de 78,08% das moléculas), oxigênio ( $O_2$ , cerca de 20,95%), argônio (Ar, cerca de 0,93%), dióxido de carbono ( $CO_2$ , atualmente cerca de 0,037%), e todos os demais gases presentes na atmosfera representam menos de 0,003%, tais como, o monóxido de carbono (CO), ozônio ( $O_3$ ), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), além de diversos hidrocarbonetos e outros componentes

(Seinfeld e Padis, 1998). Essa mistura de substâncias químicas parece não ser reativa nas camadas inferiores da atmosfera, mesmo em temperaturas ou intensidade de radiação solar muito além daquelas encontradas naturalmente na superfície da Terra. Esta falta de reatividade perceptível na atmosfera é enganosa. Na realidade, muitos processos químicos importantes do ponto de vista ambiental ocorrem no ar, seja este puro ou poluído. A atmosfera terrestre é caracterizada por variações de temperatura e pressão dependendo da altura. A variação do perfil médio da temperatura com a altitude é a base para distinguir as camadas da atmosfera.

A **Figura 8** representa a variação de pressão e temperatura com a variação da altura, nas diferentes regiões da atmosfera.



**Figura 8 - Camadas da Atmosfera (Seinfeld e Pandis, 1998).**

A troposfera é a região da atmosfera na qual ocorre a maioria dos processos que regulam o clima do planeta, e por este motivo esta pesquisa está concentrada nesta

camada, que é subdividida em três partes: camada de mistura, camada de inversão e troposfera livre; sendo que através de movimentos verticais ocorrem interações entre estas camadas.

Em termos de composição química gasosa, a troposfera é relativamente homogênea e composta por todos os elementos da atmosfera não poluída, citados acima. Uma lista dos principais compostos traço encontrados na atmosfera em menores quantidades são listados na **Tabela 1**, juntamente com a sua concentração média e principais fontes.

**Tabela 1 - Principais constituintes na fração traço encontrados na atmosfera de áreas não urbanas.**

Espécies Químicas	Concentração	Fonte
1 - Espécies com Oxigênio		
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	0-100 ppbv	Fotoquímica
<b>Oxigênio atômico (O)</b>	0 – 10 <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>	Fotoquímica
2 - Espécies com Hidrogênio		
<b>Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	109 cm <sup>-3</sup>	Fotoquímica
<b>Radical Hidroperóxido (HO<sub>2</sub>)</b>	0-108 cm <sup>-3</sup>	Fotoquímica
<b>Radical Hidroxila (OH)</b>	0-106 cm <sup>-3</sup>	Fotoquímica
3 - Espécies com Nitrogênio		
<b>Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O)</b>	310 ppbv	Biogênica e antropogênica
<b>Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>)</b>	0-100 pptv	Fotoquímica
<b>Amônia (NH<sub>3</sub>)</b>	0-0,5 ppbv	Biogênica e antropogênica
<b>Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b>	0-300 pptv	Fotoquímica
<b>Óxido de Nitrogênio (NO)</b>	0-300 pptv	Biog., antrop., raios e fotoq.
<b>Trióxido de Nitrogênio (NO<sub>3</sub>)</b>	0-100 pptv	Fotoquímica
<b>Peroxiacetonitrato (PAN)</b>	0-50 pptv	Fotoquímica
<b>Ácido Nitroso (HNO<sub>2</sub>)</b>	0-0,1 pptv	Fotoquímica
<b>Nitrogênio em Aerossóis:</b>		
<b>Nitrato de Amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)</b>	~10 pptv	Fotoquímica
<b>Cloreto de Amônio (NH<sub>4</sub>Cl)</b>	~0,1 pptv	Fotoquímica
<b>Sulfato de Amônio (NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	~0,1 pptv	Fotoquímica
4 - Espécies com Carbono		
<b>Metano (CH<sub>4</sub>)</b>	1,7 ppmv	Biogênica e antropogênica
<b>Monóxido de carbono (CO)</b>	70-200 ppbv	Biog., antrop. e fotoquímica
<b>Formaldeído (CH<sub>2</sub>O)</b>	0,1 ppbv	Fotoquímica
<b>Rad. hidroperóxido de metila (CH<sub>3</sub>OOH)</b>	0-1011 cm <sup>-3</sup>	Fotoquímica
<b>Radical peróxido de metila (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)</b>	0-108 cm <sup>-3</sup>	Fotoquímica
<b>Radical metila (CH<sub>3</sub>)</b>	0-10-1 cm <sup>-3</sup>	Fotoquímica

Espécies Químicas	Concentração	Fonte
5 - Espécies com Enxofre		
<b>Sulfeto de Carbonila (COS)</b>	0,05 pptv	Vulcânica, biog. e antrop.
<b>Sulfeto de Dimetila (DMS)</b>	70-200 pptv	Biogênica
<b>Dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>)</b>	5-10 pptv	Vulcânica, biog. e antrop.
<b>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</b>	0,2 ppbv	Vulcânica, antrop. e fotoq.
<b>Sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S)</b>	0-0,5 ppbv	Biogênica e antropogênica
<b>Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</b>	0-20 pptv	Fotoquímica
<b>Ácido Sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)</b>	0-20 pptv	Fotoquímica
6 - Espécies com Halogênio		
<b>Ácido Clorídrico (HCl)</b>	1 ppbv	Vulcânica e sal marinho
<b>Cloreto de metila (CH<sub>3</sub>Cl)</b>	0,5 ppbv	Biogênica e antropogênica.
<b>Brometo de metila (CH<sub>3</sub>Br)</b>	10 pptv	Biogênica e antropogênica.
<b>Iodeto de metila (CH<sub>3</sub>I)</b>	1 pptv	Biogênica
7 - Espécies com Gases nobres		
<b>Neônio (Ne)</b>	18 ppmv	Vulcânica (?)
<b>Hélio (He)</b>	5,2 ppmv	Radiogênica
<b>Criptônio (Kr)</b>	1 ppmv	Radiogênica
<b>Xenônio (Xe)</b>	90 ppbv	Radiogênica

Fonte: (HOBBS, 2000).

As principais fontes de gases traço na troposfera são: a biosfera, o solo (superfície da terra) e os oceanos. A maioria desses gases emitidos para a troposfera possui um tempo de vida curta, sendo destruídos na própria troposfera. Este é um fator importante nos estudos da Troposfera, já que envolve diversos tipos de reações de oxidação de moléculas orgânicas, em presença de óxidos de nitrogênio e em presença de luz solar. Estas reações acontecem, na maioria dos casos, via reações com radicais livres. Os radicais livres são altamente reativos, levando a uma série de oxidações e outras reações químicas da maioria dos gases traço, com tempo de vida curto.

Outro fator importante nos estudos da troposfera é a quantidade relativamente alta de vapor d'água. O vapor de água contribui significativamente para o efeito estufa possuindo um papel importante no sistema terrestre como um todo, devido ao seu papel no ciclo hidrológico. É um componente importante dos processos químicos atmosféricos, já que é fonte dos radicais hidroxila (OH-) e hidroperóxila (HO<sub>2</sub>-).

O ozônio pode ser considerado como o principal produto do conjunto das reações químicas da troposfera. A origem do ozônio troposférico é de grande interesse. Existem mecanismos que potencialmente podem gerar ozônio a baixas

altitudes, mas sua eficiência está relacionada com as concentrações relativas e absolutas de COVs (compostos orgânicos voláteis) e especialmente de NO<sub>x</sub>.

O hidrocarboneto predominante na troposfera é o metano, devido a sua alta concentração atmosférica, que é influenciada pelo fato de seu tempo de vida na atmosfera ser longo. Na troposfera continental e urbana um grande número de outros hidrocarbonetos antropogênicos, biogênicos e outras espécies orgânicas estão presentes em concentrações consideráveis e participam de reações importantes na troposfera, já que um grande número de COVs possuem tempo de vida curto na atmosfera, conforme a **Tabela 2**, devido a reação com OH, NO<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>, estimados pela combinação de dados de constantes de velocidade

Por estas razões, torna-se de vital importância os estudos de gases traço, como os compostos orgânicos voláteis (COVs), NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, além dos radicais livres na troposfera.

**Tabela 2 - Tempo de vida estimado de compostos orgânicos na atmosfera.**

COVs	Tempo de Vida em função da reação com:		
	OH <sup>a</sup>	O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>c</sup>
Butano	5,7 dias		2,8 anos
Propeno	6,6 horas	1,6 dias	4,9 dias
Benzeno	12 dias		
Tolueno	2,4 dias		1,9 anos
m-Xileno	7,4 horas		200 dias
Formaldeído	1,5 dias		80 dias
Acetaldeído	11 horas		17 dias
Acetona	66 dias		
Isopreno	1,7 horas	1,3 dias	0,8 horas
α-Pineno	3,4 horas	4,6 horas	2,0 horas
β-Pineno	2,3 horas	1,1 dias	4,9 horas
Canfeno	3,5 horas	18 dias	1,5 dias
2-Careno	2,3 horas	1,7 horas	36 minutos
3-Careno	2,1 horas	10 horas	1,1 horas
δ-Limoneno	1,1 horas	1,9 horas	53 minutos
Terpinolene	49 minutos	17 minutos	7 minutos

<sup>a</sup> Concentração de OH =  $1,5 \cdot 10^6$  moléculas.cm<sup>-3</sup> (0,06ppt).

<sup>b</sup> Concentração Média de 24 horas de O<sub>3</sub> =  $7 \cdot 10^{11}$  moléculas.cm<sup>-3</sup> (30 ppb).

<sup>c</sup> Concentração Média de 12 horas de NO<sub>3</sub> =  $2,4 \cdot 10^7$  moléculas.cm<sup>-3</sup> (1 ppt).

FONTE: (SEINFELD e PANDIS, 1998).

### 1.2.1 Características dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

O termo composto orgânico volátil (COV) é utilizado para denominar os compostos orgânicos voláteis na atmosfera, excluindo CO e CO<sub>2</sub>. A caracterização das emissões de COVs requer muitas vezes, não só a quantificação dos COVs totais, como também a determinação de cada composto que faz parte da complexa mistura na atmosfera. Os COVs são divididos em duas classes: a primeira, de compostos orgânicos não metano (CONMs), na qual se incluem os compostos orgânicos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos e a segunda classe na qual o metano faz parte. O metano é estudado separadamente já que é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera, sua concentração média é aproximadamente de 1,7 ppm na atmosfera (SEINFELD e PADIS, 1998).

Os CONMs são emitidos tanto por fontes antropogênicas, como por fontes biogênicas. As principais fontes antropogênicas de CONMs são: oriundos de processos de combustão (emissões veiculares e de combustíveis fósseis), armazenamento e transporte de combustíveis, uso de solventes, emissões industriais e outros processos (SAWYER et al., 2000; PLACET et al. 2000). E as principais fontes biogênicas são as plantas, fitoplâncton marinho, entre outras.

Estimativas globais indicam que, aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são emitidos por ano para a atmosfera. Deste total, aproximadamente 500 milhões de toneladas são de isopreno, 130 milhões de toneladas de monoterpenos, 510 milhões de toneladas de metano, onde 220 milhões de toneladas de metano são oriundas de emissões antropogênicas (LAMB, 1993; GUENTHER, 1999; HARLEY et al., 2004). GUENTHER et al (1995) estima que a emissão global de COVs biogênicos seja 7 vezes maior que a emissão total de COVs antropogênicos. Neste trabalho, os esforços foram concentrados em fontes biogênicas de COVs. Estimativas recentes indicam que milhares de compostos orgânicos são emitidos pela vegetação, dentre eles uma grande variedade de isoprenóides (isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos), álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos. A família dos monoterpenos inclui em torno de 1000 estruturas, nos quais muitos são voláteis e

semivoláteis (FALL, 1999a). Entre tantos COVs biogênicos, a principal fonte biogênica de CONMS são as plantas, que têm potencial metabólico para produzir e emitir uma grande variedade de CONMs.

A **Tabela 3** apresenta os principais COVs emitidos pela vegetação, indicando que uma quantidade substancial de isopreno e terpenos são emitidos por plantas.

A principal fonte biogênica de CONMs são as plantas, que têm potencial metabólico para produzir e emitir uma grande variedade de CONMs.

**Tabela 3 - Principais classes de COVs biogênicos, suas fontes primárias, emissões globais estimadas e tempo de vida na atmosfera.**

Espécies	Fontes Naturais Primárias	Emissão anual global estimada (TgC: Tg=10 <sup>12</sup> g)	Reatividade (tempo de vida em dias)
Metano	Áreas alagadas, ruminantes, plantação de arroz	319-412	4000
Isopreno	Plantas	175-503	0,2
Família dos monoterpêneos	Plantas	127-480	0,1-0,2
Dimetilsulfeto	Fitoplâncton marinho	15-30	<0,9
Etileno	Plantas, solos, oceanos.	8-25	1,9
Outros COVs reativos (acetaldeído, 2-metil-3-buteno-2-ol (MBO), família hexenal...)	Plantas	~260	<1
Outros COVs menos reativos (metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, acetona...)	Plantas, solos	~260	<1

FONTE: (FALL, 1999).

A **Figura 9** ilustra uma hipotética árvore que emite todos os principais CONMs derivados de plantas e aromas florais. Na realidade, diferentes famílias de plantas emitem diferentes classes de CONMs. A árvore também enfatiza o fato dos

CONMs biogênicos serem (1) produzidos em diferentes tecidos e compartimentos das plantas, e (2) serem os produtos de diversos processos fisiológicos.

As estruturas químicas dos compostos COVs emitidos pela vegetação (isopreno e terpenos) são expostas na **Tabela 4**. Os CONMs biogênicos mais comuns encontrados na natureza são do tipo alcenos ou cicloalcenos. Estes compostos têm uma meia vida curta na atmosfera devido à ligação carbono-carbono insaturada, ou seja, apresentam dupla ligação (C=C), que são mais suscetíveis a ataques químicos que as ligações simples (C-C). Esta característica torna-os altamente reativos, especialmente com O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> e o radical OH (ATKINSON, 2000).

**Tabela 4- Estruturas dos principais CONMs emitidos pela vegetação.**

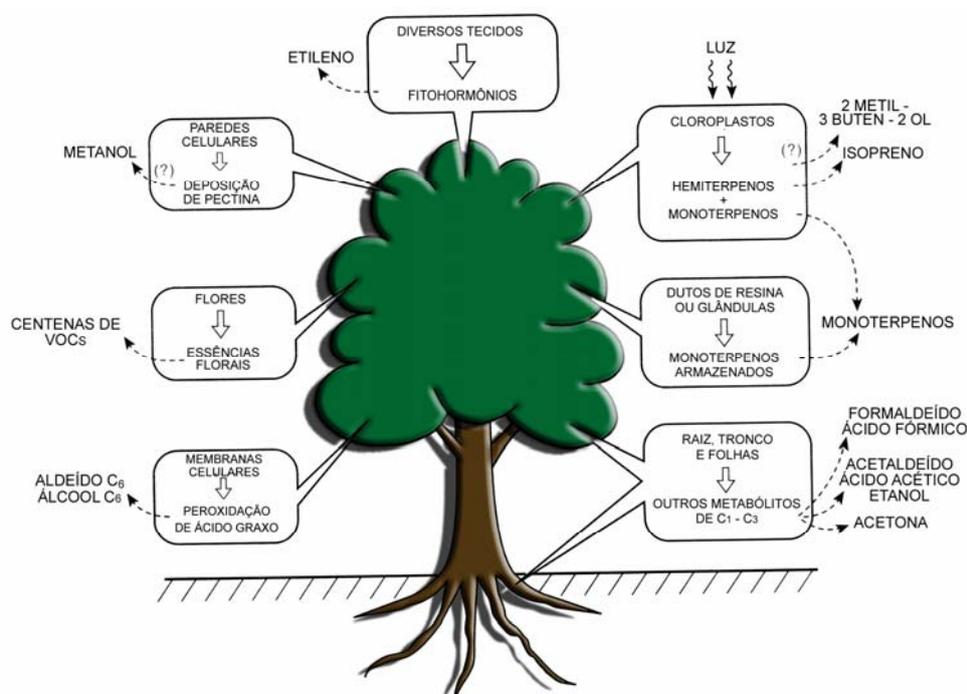
Nome do COVs	Fórmula Química	Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Estrutura
Isopreno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68,12	
Canfeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	
3-Careno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	
α-Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	
β-Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	
Limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	
Mirceno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	
p-Cimeno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	134,22	

FONTE: (FUENTES et al. 2000).

Os CONMs do tipo alceno e cicloalcenos mais emitidos pelas plantas são o isopreno (2-metil-1,3-butadieno), e monoterpênicos como α e β-pineno (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>). Entre os diversos CONMs, as emissões de isopreno pela vegetação são as mais importantes

a nível global. No entanto, este composto tem um papel muito importante na química atmosférica global, representando aproximadamente 25% da emissão total de COVs na atmosfera. Apesar da sua emissão ser em tal magnitude, sua concentração na atmosfera não é tão significativa, pois ele é extremamente reativo, contribuindo na formação do ozônio e de outros oxidantes.

Na Troposfera, o grande interesse no isopreno nos estudos de Química e Bioquímica da atmosfera deve-se principalmente às transformações, tanto por processos químicos de fotólise, quanto por reações com radical  $\text{OH}\cdot$ , radical  $\text{NO}_3\cdot$  e  $\text{O}_3$  (CARTER, 1994; SEINFELD e PANDIS, 1998), e também pela sua contribuição na capacidade oxidativa da atmosfera, descritos no tópico 1.2., e na produção de material particulado e no ciclo do carbono, descritos no tópico 1.2.1. Devido a grande variedade de COVs emitidos, é necessário uma melhor especificação dos compostos emitidos e dos processos responsáveis por esta emissão em florestas tropicais (HARLEY et al., 2003 e 2004), para um melhor entendimento da química atmosférica dos trópicos.



**Figura 9 - Esquema de uma árvore hipotética mostrando a emissão da maior parte dos CONMs conhecidos (Fall, 1999a).**

### 1.2.2 - Histórico dos estudos de COVs

A presença dos COVs na atmosfera é datada desde o início da vida terrestre, quando surgiram as plantas e microrganismos que conduziram à conversão dos gases produzidos por processos biogeoquímicos em moléculas orgânicas. Desde então os COVs têm tomado parte no ciclo do carbono, regulando o conteúdo de compostos orgânicos no ar, solo e reservatórios aquáticos.

O aparecimento dos seres humanos alterou gradualmente o balanço natural dos COVs na atmosfera. Desde a revolução industrial, no século XIX, na Europa e Norte dos Estados Unidos, a quantidade de material descartado pelas atividades humanas tem aumentado a tal ponto que os efeitos dessas atividades são fortemente sentidos atualmente, revelando assim a falta de conhecimento dos processos fundamentais responsáveis pela dispersão e deposição dos gases e aerossóis, e a influência dos fatores meteorológicos (CICCIOLI, 1992).

Haagen-Smit e Fox em 1956 mostraram que a produção de ozônio ( $O_3$ ) era responsável pelo chamado “*Smog* de Los Angeles”, causado pela oxidação fotoquímica de misturas contendo COVs e óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ). Foram fornecidas evidências de que as moléculas dos COVs eram também capazes de atuar como precursores da poluição secundária. Subseqüentemente, tornou-se claro que o uso difundido dos combustíveis fósseis, para produção de energia, e a crescente demanda de novos produtos químicos, inevitavelmente, estariam associados com a mudança drástica da qualidade da atmosfera; assim esforços teriam de ser feitos para manter as emissões dos COVs sob controle. Para atingir este objetivo, pesquisas foram designadas para estimar as emissões, estudar as transformações químicas e físicas que ocorrem no ar, avaliando os efeitos a curto e longo prazo, destes COVs à saúde e ao ambiente.

O desenvolvimento de técnicas analíticas para a determinação dos COVs, juntamente com o uso de modelos matemáticos, capazes de descrever os complexos processos físico-químicos que ocorrem no ar, permitiram a previsão dos efeitos a curto e longo prazo das emissões dos COVs e a adoção de estratégias de controle adequadas para proteção ambiental. A incerteza em relação às estimativas globais, ilustra bem as

dificuldades intrínsecas associadas à avaliação das emissões dos COVs. Conseqüentemente, a identificação das fontes, junto com a informação detalhada de sua distribuição espacial, densidade e taxas de emissão são fundamentais para estabelecer a extensão em que os COVs estão influenciando a qualidade da atmosfera global (CICCIOLI, 1993; FALL, 1999a).

Nos últimos 20 anos, houve uma grande quantidade de trabalhos experimentais, envolvendo estudos atmosféricos ambientais, em câmeras e em laboratórios, com o objetivo de entender os processos que ocorrem na atmosfera. Devido à complexidade de tais processos, o uso de modelos computacionais, tem sido necessário para elucidar e prever os efeitos das emissões antropogênicas e biogênicas na atmosfera regional e global.

O papel da vegetação como fonte das emissões dos COVs para a atmosfera foi primeiramente reconhecida por WENT em 1960, que calculou que a emissão mundial anual dos compostos orgânicos para a atmosfera seria de  $175\text{Tg}\cdot\text{ano}^{-1}$ , usando o modelo de Haagen-Smit para estimar a quantidade de óleos das folhas presentes em Artemísia. Posteriormente, isopreno e terpenos foram identificados como emitidos pelas folhas das plantas (SANADZE, 1957, RASMUSSEN, 1970, FEHENSENFELD et. al., 1992), e atualmente sabe-se que estes COVs dominam as emissão na atmosfera terrestre. A maioria dos estudos de campo tem focado estes compostos, a **Tabela 5** mostra recentes estudos realizados em diferentes lugares no mundo.

**Tabela 5 - Comparação da emissão de terpenos e isopreno de diferentes estudos.**

Local	Isopreno Emissão ( $\mu\text{g}\cdot\text{C}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Monoterpenos Emissão ( $\mu\text{g}\cdot\text{C}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Temperatura ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ )	Referências
Canadá e Suécia (Coníferas)	8,0	2,4	-5,3	Jason, 1992 Klinger et al. 1993
EUA	24	0,8	12,2	Lamb et al. 1985 Zimmerman, 1979
EUA	45	0,8	9,6	Lamb et al. 1985 Ohta, 1986
EUA (Fazenda-Cidade)	5	0,2	16	Lamb et al. 1985 Arey et al. 1991 Zimmerman, 1979
Austrália	45	1,2	23,3	Ayers e Gillett, 1988
Reino Unido	5	0,2	8,2	Hewitt e Street, 1992.
Republica da Geórgia	16	2,4	17,5	Shaw et al. 1983
EUA, Alemanha e Japão.	24	1,2	4,1	Eichstaedter et al.1992 Lamb et al. 1985 Yokouchi e Ambe, 1988

Fonte: (GUENTHER et. al. 1995).

Embora alguns estudos feitos para determinar os compostos emitidos e as taxas de emissão de uma variedade de tipos de vegetação, o número de espécies de plantas para as quais os dados estão disponíveis na literatura é ainda reduzido (WINER et al., 1992; ZIMMERMAN et al., 1988; HARLEY et al., 2004).

Alguns modelos matemáticos aplicados em diferentes cenários fornecem informações das emissões em escala regional e global. Uma situação ideal seria o conhecimento em tempo real da quantidade de compostos orgânicos presentes numa dada parcela de ar. Na prática isto é impossível, em função dos inúmeros tipos de fontes de emissão, das diferenças de composição química dos COVs, e da possibilidade das mudanças de emissão que ocorrem no espaço e no tempo. A dificuldade de estimar a emissão dos COVs é em parte devido à possibilidade de mais de 200 compostos orgânicos diferentes estarem presentes em diversas fontes. Também existem dificuldades na sua quantificação precisa, que não é fácil mesmo em laboratórios com técnicas analíticas sofisticadas. As dificuldades encontradas nos procedimentos analíticos e outros fatores podem afetar as estimativas de emissões dos COVs, tais como: intensidade da radiação solar; composição do solo; e suprimento de água. Parâmetros estes que não são fáceis de serem controlados nos locais de coleta de amostras (CICCIOLI,1993).

A vegetação emite cerca de 90% dos COVs globais, segundo GUENTHER (1996a). Embora os mecanismos de reação destes COVs não estejam ainda esclarecidos, investigações quantitativas da química atmosférica, realizadas em câmeras fechadas, forneceram estimativas dos fluxos dos COVs. Tais experimentos revelaram a presença de 78 COVs. Foi observado um grande número de terpenóides (53), incluindo o isopreno, monoterpenos e os sesquiterpenos. Foram encontrados 25 compostos oxigenados, tais como: álcoois, éteres, cetonas aldeídos e compostos ácidos.

Variações diurnas das emissões dos COVs foram relacionadas com a variação da intensidade da luz e temperatura da folha. Neste estudo, realizado por GUENTHER et al. (1996b), o isopreno e os monoterpenos representaram 30 a 40% do carbono total quantificado na atmosfera e responderam por cerca de 90% da reatividade dos COVs com radicais OH.

GUENTHER et al. (1995) realizaram um importante trabalho de modelagem desenvolvendo um modelo global de emissão de CONMs de fontes naturais. Os CONMs foram separados em quatro categorias (isopreno, monoterpenos, outros CONMs reativos e outros CONMs). Foi estimada uma emissão anual de 1150TgC de CONMs, sendo 44% isopreno, 11% monoterpenos e 22,5% de outros CONMs reativos. As florestas tropicais foram identificadas como sendo responsáveis por aproximadamente metade da emissão global de CONMs.

A **Figura 10** mostra o resultado da distribuição global de isopreno e a **Figura 11** mostra a distribuição dos monoterpenos.

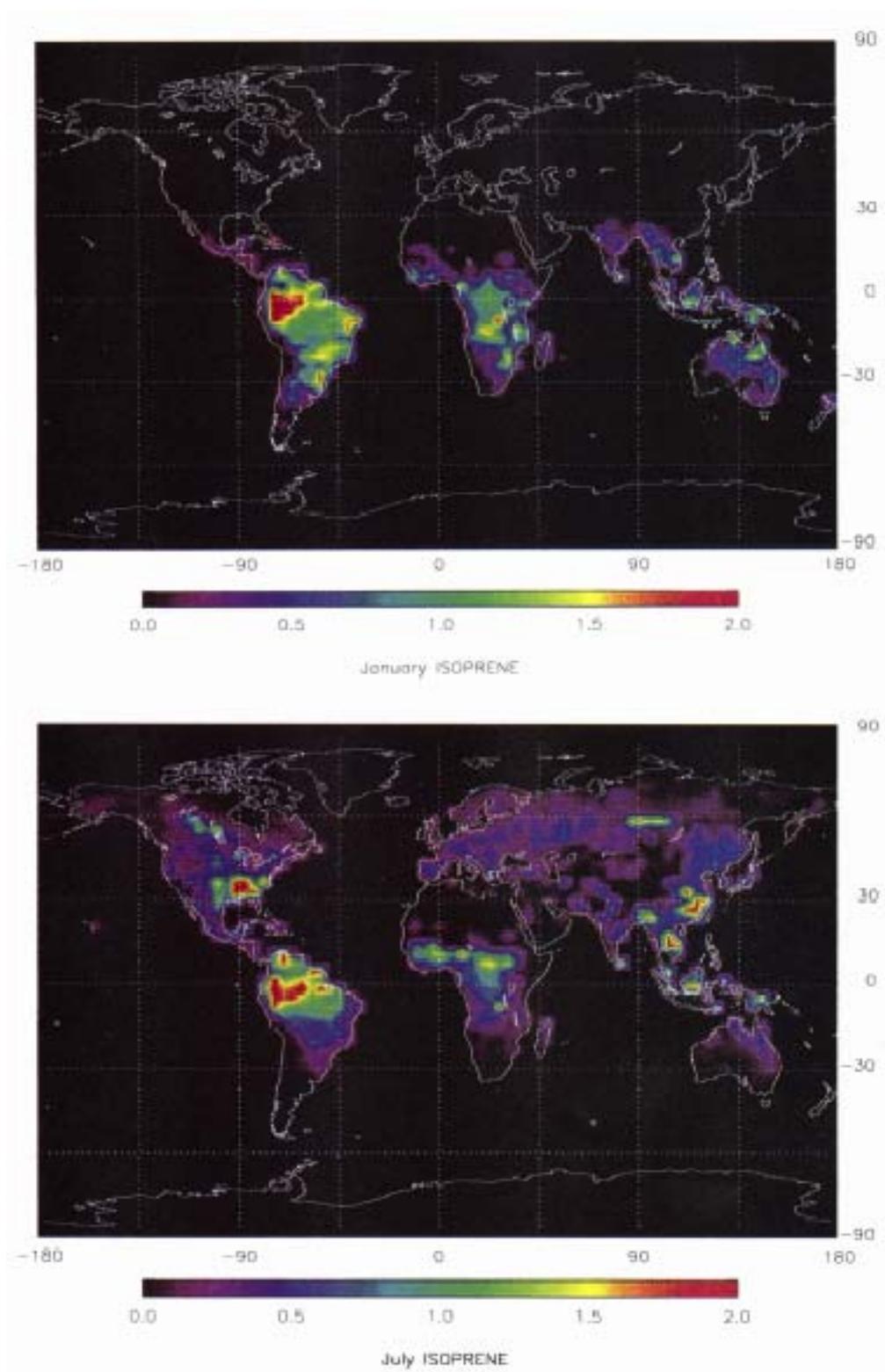
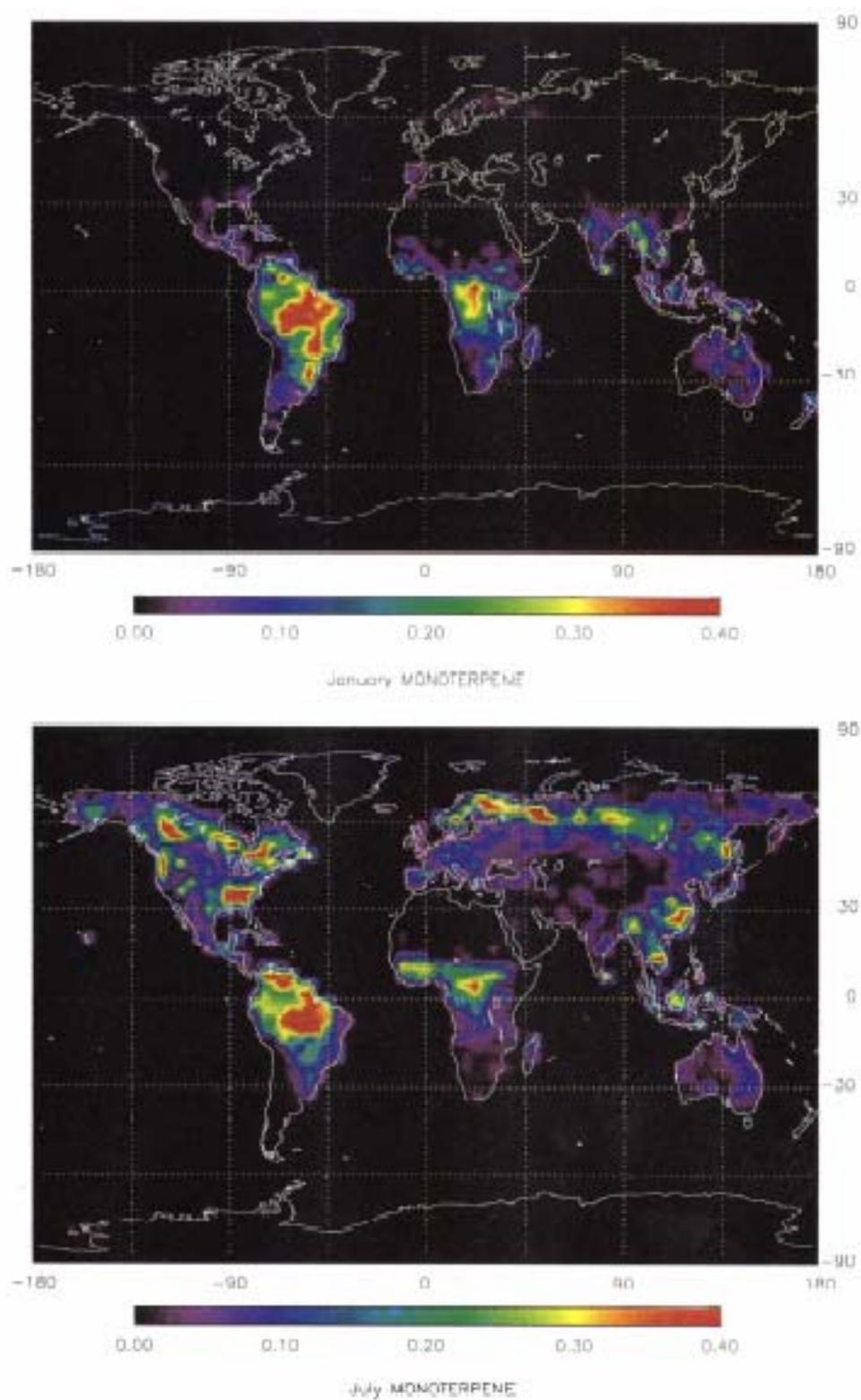


Figura 10 - Distribuição Global da emissão de isopreno, em  $\text{g.C.m}^{-2}.\text{mês}^{-1}$ , estimada para os meses de Janeiro (acima) e Julho (abaixo). (GUENTHER et al., 1995).



**Figura 11 - Distribuição Global da emissão dos monoterpenos, g.C.m<sup>-2</sup>.mês<sup>-1</sup>, estimada para os meses de Janeiro (acima) e Julho (abaixo). (GUENTHER et al., 1995).**

### 1.2.3 - Fatores que influenciam na Emissão de COVs

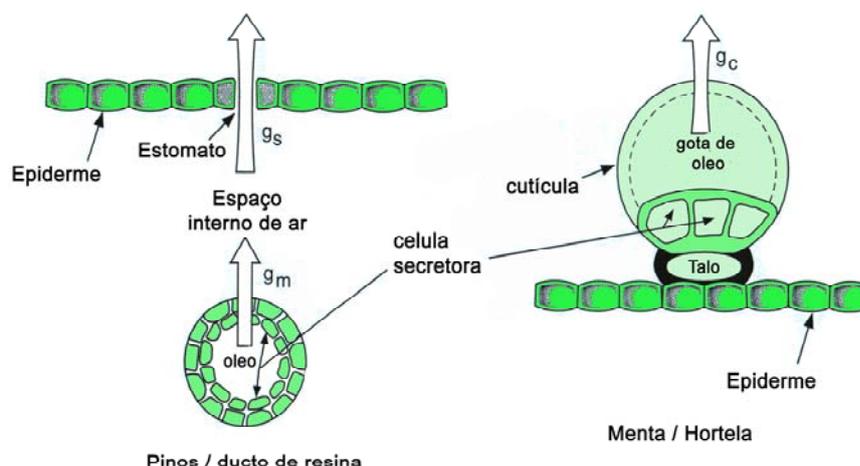
Um fator importante e ainda desconhecido nos estudos de COVs, principalmente os que serão estudados neste trabalho, como isopreno, é o fato de não se conhecer ao certo quais fatores influenciam a emissão destes compostos nas plantas e quais são os mecanismos de liberação destes compostos, principalmente pelas plantas. Sabe-se que para as espécies que emitem estes compostos, uma fração significativa de carbono, recém fixado em torno de 0,5 a 2% a 30°C, em presença de luz, é imediatamente perdido para a atmosfera na forma de isopreno (HARLEY et al., 1999, HARLEY et al., 1994 e SHARKEY et al., 1991). Este tópico aborda principalmente estudos realizados em relação ao isopreno, que servem como parâmetros para conclusões sobre os outros compostos, carentes de estudos mais aprofundados. Alguns algoritmos desenvolvidos descrevem, por exemplo, a dependência na emissão de isopreno em relação luz e a temperatura (GUENTHER et al., 1993) e têm sido utilizados em modelos de emissão regionais e globais (GUENTHER et al., 1995).

Estudos foram realizados com plantas em câmaras fechadas, controlando-se parâmetros como temperatura, intensidade de luz (PAR, significa radiação fotossinteticamente ativa), fluxo de gás e composição do gás, e, também eram controladas as trocas gasosas, incluindo emissão de isopreno, absorção de CO<sub>2</sub> e transpiração (MONSON e FALL, 1989).

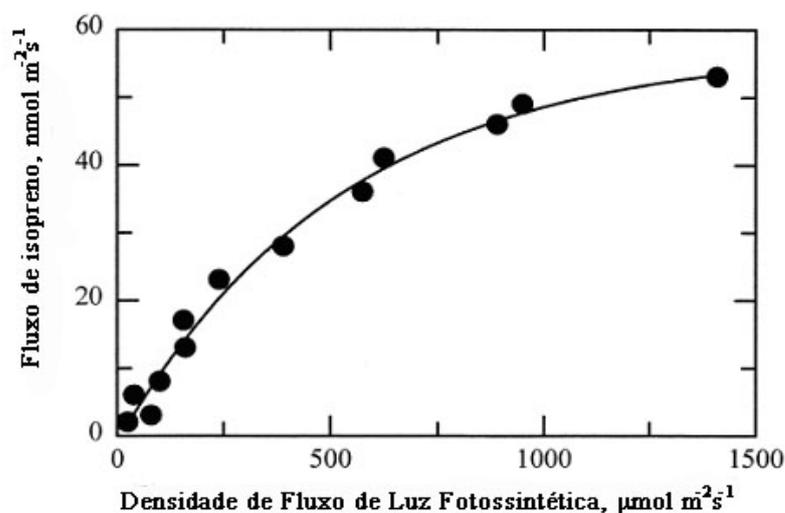
Foi verificado que a formação de isopreno ocorre essencialmente dentro do reservatório da folha, e embora o isopreno seja liberado através dos poros estomacais, sua emissão não é efetivamente controlada por condutância estomacal.

A emissão de isopreno está ligada a sua produção instantânea e não como acontece nos casos de alguns monoterpenos que são armazenados e depois liberados para a atmosfera, conforme mostra a **Figura 12**, que tem dois exemplos de estruturas que podem armazenar e emitir os monoterpenos na atmosfera. A **Figura 13** mostra o comportamento da emissão de isopreno relacionado com a intensidade de luz (PAR).

## Emissão de Monoterpeno



**Figura 12 - O mecanismo via MEP mostrando a formação de DMAPP como intermediário na formação de isopreno.**

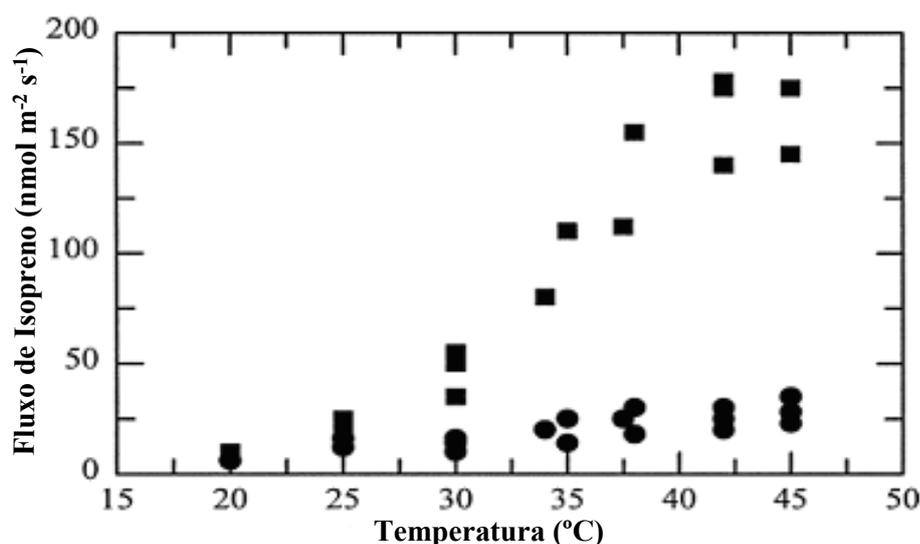


**Figura 13 - Emissão de isopreno pela oak branca (*Quercus alba*) em função da densidade de fluxo de fótons fotossintéticos. Fluxos são expressos por unidade de área de folha (dados de HARLEY et al. 1996).**

Um fator crítico que influencia nos fluxos destes compostos é o estado de desenvolvimento em que a planta se encontra. Folhas jovens que ainda estão em fase de crescimento não emitem e não processam o Isopreno Sintase (KUZMA and FALL 1993). Folhas completamente desenvolvidas, ou maiores de 2 a 4 semanas, são capazes de emitir isopreno proporcionalmente ao aumento de temperatura que induz a atividade da Isopreno Sintase. Outro fator extremamente importante é a posição da folha na copa da árvore. Se esta se situa em uma área que recebe luz direta, irá emitir

mais do que aquelas que estão em áreas sombreadas. A **Figura 14** mostra esta dependência.

Em contraste com o isopreno, as folhas que emitem monoterpenos apresentam suas maiores emissões quando as folhas são jovens (LERDAU 1993), devido ao fato de que os monoterpenos atuam como compostos de defesa, já que as folhas jovens correm mais risco de pestes e patogenias (LERDAU et al. 1994b).



**Figura 14 - Emissão de isopreno de folhas da *Liquidambar styraciflua* situadas na copa da árvore (quadrado) e dentro da copa, na sombra (redondo). Durante as medidas as folhas foram expostas à luz em torno de  $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (HARLEY et al., 1996). Fluxos são expressos por unidade de área.**

### 1.3 - TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NA TROPOSFERA

Gases traço e partículas de aerossóis são geralmente emitidos na baixa troposfera, como resultado das atividades humanas e por emissões naturais. As emissões de  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrogênio), COVs e compostos sulfurosos (que incluem  $\text{SO}_2$  e compostos reduzidos de enxofre) levam a uma complexa série de reações químicas e transformações físicas. Esses processos resultam na formação de ozônio em regiões urbanas e rurais (FOLKINS et al. 2002; THOMPSON et al., 2003),

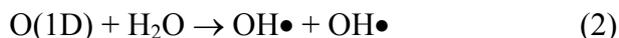
deposição ácida (SCHWART, 1989) e na formação de material particulado secundário (BIDLEMAN, 1988; ODUM et al., 1996, 1997; BONN et al., 2002b), além de contribuírem na capacidade oxidante da atmosfera (formação de radicais livres).

O radical hidroxila (OH) domina a química da troposfera durante o dia. A alta reatividade do radical OH, relacionado a grande variedade de espécies, leva a oxidação e conversão química da maioria dos constituintes traços que tenham um apreciável tempo de vida físico na troposfera (tempo entre a fonte-transformação-sorvedouro). As cadeias de reações de radicais livres oxidam  $\text{CH}_4$  e outros hidrocarbonetos, sendo que espécies como o  $\text{NO}_x$  e compostos de enxofre participam das reações, modificando os cursos de tais reações. Espécies que sobrevivem tanto a perdas físicas quanto a conversões químicas na troposfera (por exemplo,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) são transportadas para a estratosfera, onde eles produzirão radicais  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HO}_x$  e  $\text{ClO}_x$ , que destroem a camada de ozônio.

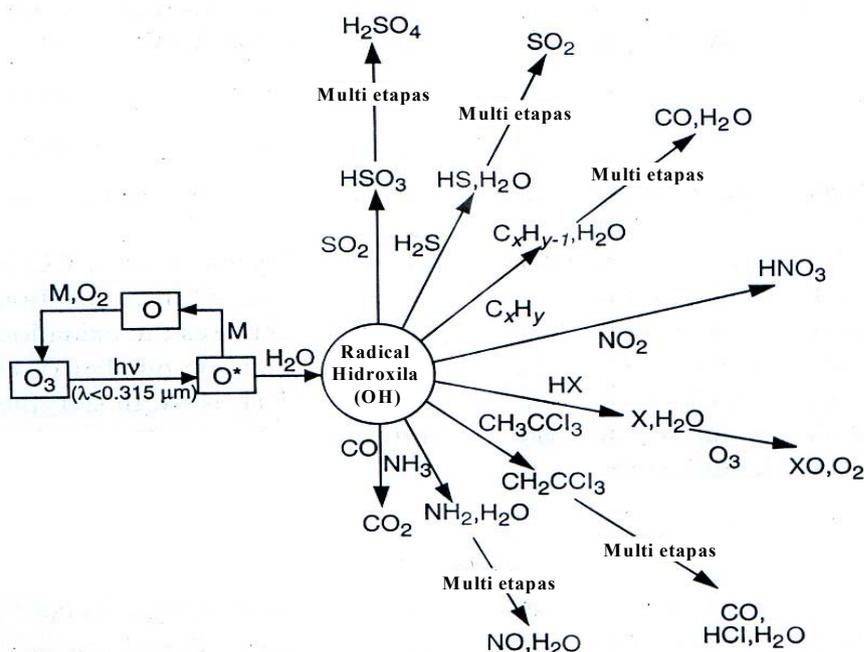
À noite, o radical nitrato,  $\text{NO}_3$  age como oxidante dominante na troposfera, embora o  $\text{NO}_3$  seja normalmente menos reativo que o radical OH, sua concentração é maior, tendo uma função importante nas transformações químicas da troposfera. O impacto diurno do radical OH e do  $\text{NO}_3$  são complementares, porque o OH é gerado fotoquimicamente somente durante o dia, enquanto o  $\text{NO}_3$  é gerado por fotólise e pode sobreviver somente à noite.

### 1.3.1 - Capacidade Oxidante da Atmosfera

A carga total de  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}\bullet$ ,  $\text{HO}_2\bullet$  e  $\text{H}_2\text{O}_2\bullet$  na atmosfera determina a sua capacidade oxidante. Uma das espécies reativas mais importantes na Troposfera, o radical OH, pode ser formado através de uma reação fotoquímica, ou seja, pela absorção de radiação UV solar. Sua alta reatividade é devido ao tempo de vida do radical OH na atmosfera que é de somente 1 (um) segundo. Radicais hidroxila são produzidos quando a radiação UV do sol decompõe o  $\text{O}_3$  em uma molécula de oxigênio excitada  $\text{O}(1\text{D})$  e eventualmente recombina com uma molécula de  $\text{O}_2$  para formar o  $\text{O}_3$ , formando um ciclo fechado. Entretanto o átomo de oxigênio excitado reage com vapor d'água para formar radicais hidroxila, como mostrado nas reações apresentadas pelas equações (1) e (2).



O radical OH, uma vez formado, é um poderoso oxidante que reage rapidamente com inúmeros poluentes atmosféricos, como por exemplo: CO para formar CO<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub> para formar HNO<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>S para formar SO<sub>2</sub>; SO<sub>2</sub> para formar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CH<sub>2</sub>O para formar CO; entre outros. A função crucial do radical OH na transformação de um grande número de gases troposféricos (muitos dos quais são poluentes principais) nas suas formas oxidadas está descrita esquematicamente na **Figura 15**.



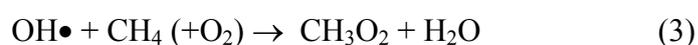
**Figura 15 - Esquema para ilustrar a função central do radical OH na oxidação de gases traço troposférico.**

Como o OH é produzido primariamente por reações fotoquímicas e tem um tempo de vida curto, a sua presença na atmosfera em níveis mensuráveis somente é possível durante o dia. À noite, o radical nitrato substitui o OH, e torna-se o principal oxidante na troposfera.

Outros radicais como o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub>) e o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) também podem ser formados a partir da fotodissociação de O<sub>3</sub>. Embora a formação de OH ocorra depois da destruição de O<sub>3</sub>, mostrados nas equações. (1) e (2), reações subseqüentes de OH, principalmente com COVs não

oxigenados, podem levar à regeneração do O<sub>3</sub> pela conversão de NO a NO<sub>2</sub>. O metano pode ser utilizado como exemplo da série de reações com estes COVs.

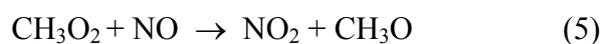
As reações dos outros COVs principais, não oxigenados, emitidos naturalmente em ambientes de florestas ou por sua queima, como por exemplo o isopreno e α e β-pineno (BALDOCCHI et al., 1995), são equivalentes à cadeia de reações mostradas nas equações (3) e (4), já que as reações dos radicais OH com muitos COVs reativos apresentam resultados semelhantes, ou seja, convertem radicais OH em radicais HO<sub>2</sub> e radicais peroxi-orgânicos:



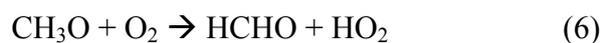
Nas regiões troposféricas onde concentrações de NO são muito baixas, o radical CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> é consumido principalmente pela reação:



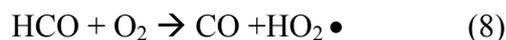
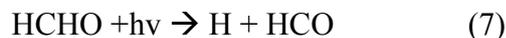
O radical metil hidroperóxido (CH<sub>3</sub>OOH) pode ser dissolvido em gotas de nuvens e ser removido da troposfera na forma de chuva. Mas, se óxidos de nitrogênio estiverem presentes na atmosfera, em concentrações maiores, um outro caminho de reações pode ser seguido a partir do radical CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, que pode reagir rapidamente com NO, oxidando o NO, como mostra a equação (5).



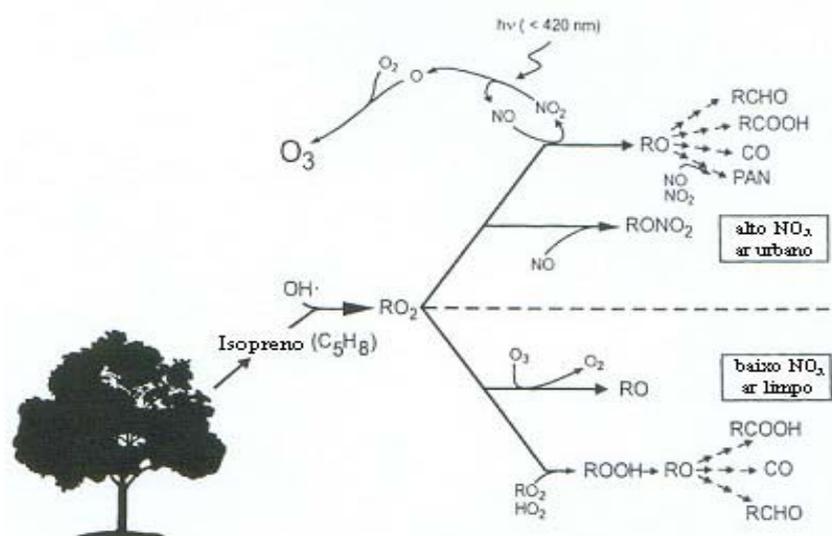
O radical CH<sub>3</sub>O formado pode reagir com oxigênio, para formar formaldeído (HCHO), como mostra a equação (6).



O formaldeído é fotoquimicamente reativo formando outros dois radicais, que entram novamente na cadeia de reações dos radicais HO<sub>x</sub>, conforme mostrado nas equações (7) e (8).



Não apenas os COVs não oxigenados levam ao consumo de OH e a formação de NO<sub>2</sub> e conseqüentemente a formação de O<sub>3</sub>, como também os COVs oxigenados exercem um papel importante na capacidade oxidante da atmosfera (SINGH et al., 1995). A **Figura 16** mostra a grande variedade de produtos formados a partir de reações entre isopreno e OH, incluindo a reação (8)



**Figura 16 - Esquema de reação extremamente simplificado para ilustrar os produtos finais de oxidações de isopreno através do radical OH. A metade superior da figura ilustra a situação de ar poluído, contendo altas concentrações de NO<sub>x</sub> e a metade inferior ilustra a situação de ar limpo. (HARLEY et al., 1999).**

Os dados existentes sobre COVs e COSVs (compostos orgânicos semi-voláteis) na atmosfera, principalmente de áreas remotas, são insuficientes para a construção de cenários que aproximem-se da realidade. Particularmente poucas medidas têm sido feitas dos COVs oxigenados (FUENTES et al., 2000). Embora se estime que as florestas e savanas tropicais contribuam com metade da emissão de

COVs no mundo (GUENTHER et al., 1995), poucos dados de campo existem sobre estes compostos na Amazônia.

### **1.3.2 - A produção e destruição do ozônio troposférico e a importância do NO<sub>x</sub>**

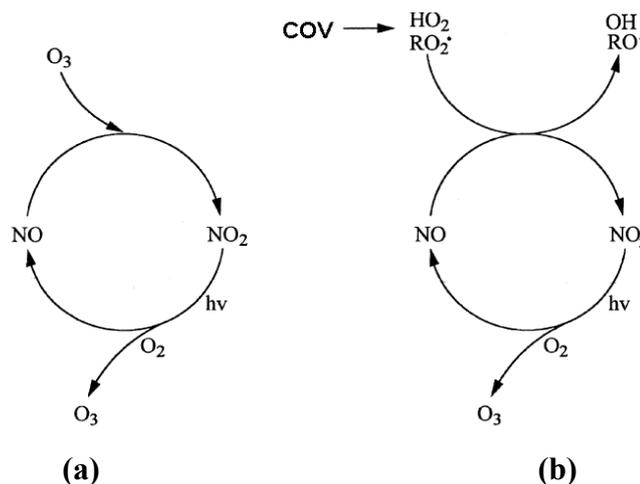
O ozônio é uma peça fundamental nos estudos da atmosfera. Na troposfera é um poluente poderoso, mas é também uma fonte do “detergente OH”. Na Estratosfera, o ozônio absorve perigosos raios ultravioletas, protegendo a vida na Terra. A fotoquímica relacionada à produção e consumo de ozônio é um processo complexo, no qual estão acoplados os ciclos químicos de COVs, NO<sub>x</sub> e OH. A **Figura 17** apresenta um esquema simplificado das principais reações envolvidas na regulação das concentrações de ozônio. Moléculas de O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> na estratosfera absorvem radiação ultravioleta com comprimento de onda menor que 290nm, reduzindo significativamente a quantidade de radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre (BRASSEUR et al., 1999). A redução da concentração de ozônio estratosférico nos últimos anos tem permitido que quantidade maior de radiação ultravioleta seja transmitida à troposfera (KERR e MCELROY, 1993; MADRONICH et al., 1995; KIRCHHOFF et al., 1997), provocando um aumento na taxa de fotodissociação na troposfera (TANG e MADRONICH, 1995). A principal fonte troposférica de O<sub>3</sub> é a produção fotoquímica através da interação de NO<sub>x</sub> e COVs em presença de radiação solar ( $\lambda \leq 319\text{nm}$ ). Além de ser produzido fotoquimicamente na troposfera, o transporte de O<sub>3</sub> oriundo da estratosfera, onde a concentração de O<sub>3</sub> é uma ordem de magnitude maior que na troposfera (LOGAN, 1985; ROELOFS e LELIEVELD, 1997).

Muitos COVs são precursores do O<sub>3</sub>. O isopreno e os monoterpenos ( $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno, d-limoneno, careno, etc.) são emitidos naturalmente por plantas e participam de uma série de reações troposféricas que produzem ozônio. O ciclo de formação de ozônio troposférico é bastante complexo. O papel essencial exercido pelos COVs é o de oxidar o NO, emitido principalmente por processos de combustão em áreas urbanas, ou uma outra forma de obtenção de NO<sub>2</sub>. O NO<sub>2</sub> é precursor de O<sub>3</sub> em



Embora o ozônio troposférico apresente concentrações em torno de 10% do total de ozônio na atmosfera, a grande maioria das cadeias de oxidações na troposfera não poluída é iniciada pelo ozônio através da produção de radical OH. Por exemplo, as reações do radical OH, mostradas nas equações (1), (2) e (3).

Um diagrama básico das cadeias de reações relacionado com o ozônio é mostrado na **Figura 18**.

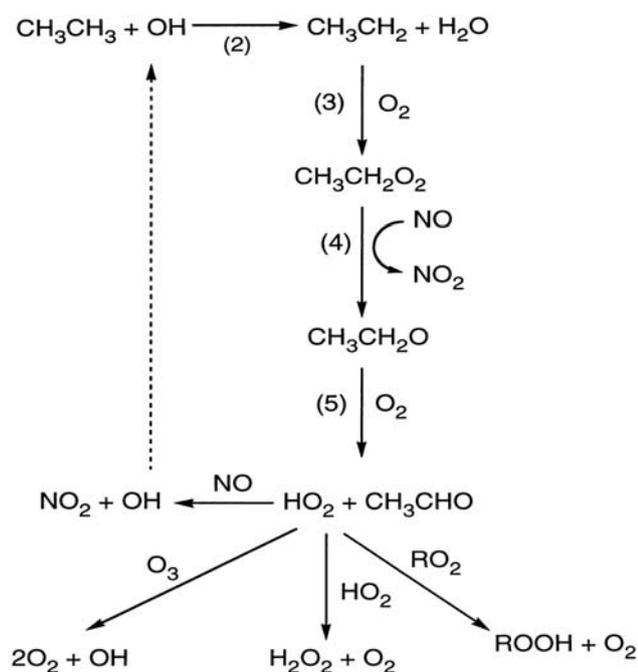


**Figura 18 - Esquema das reações envolvidas na conversão NO-NO<sub>2</sub> e formação de O<sub>3</sub> em [a] sistema NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> em ausência de COVs e [b] sistema NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> na presença de COVs (adaptado de ATKINSON, 2000).**

Conforme analisado anteriormente, a formação de O<sub>3</sub> depende dos níveis de NO<sub>2</sub>, que serão fotolisados ou consumidos em diferentes reações, formando NO, e conseqüentemente formando O<sub>3</sub>. Um esquema de reação dos COVs, cujas etapas foram evidenciadas por FINLAYSON-PITTS & PITTS (1993), mostra como ocorre a formação de NO<sub>2</sub> e conseqüentemente de O<sub>3</sub>, isto mostra de forma clara a influência dos COVs na formação de O<sub>3</sub>. A **Figura 19** mostra um esquema geral destas reações (FINLAYSON-PITTS AND PITTS, 1997).

A Queima de biomassa aumenta a formação de O<sub>3</sub>, em grande parte pela emissão de CO e NO<sub>x</sub>. Por outro lado o O<sub>3</sub> é consumido pelos terpenos, principalmente aqueles de peso molecular mais alto, por reações de oxidação, não só com o O<sub>3</sub>, mas também com os radicais OH e NO (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 1986). As diferentes oxidações dos diferentes terpenos dependem das condições

físicas e químicas atmosféricas, e os estudos têm-se restringido a simulações laboratoriais (GROSJEAN, 1995; HOFFMANN et al., 1997).



**Figura 19 - Exemplo do papel de compostos orgânicos na conversão de NO para NO<sub>2</sub>. (FINLAYSON-PITTS and PITTS, 1997).**

Uma correlação entre COVs, NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> é apresentada nas **Figura 20** e **Figura 21** que mostram experimentos em câmara fechada, realizado no Caltech (HOFFMANN et al., 1997). Através destas figuras, nota-se que inicialmente são colocados na câmara uma concentração inicial de NO e a metade dela de NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>). A partir do acréscimo do composto orgânico volátil ( $\beta$ -pineno na **Figura 20** e isopreno na **Figura 21**) a concentração de NO diminui e a de NO<sub>2</sub> aumenta, mostrando o papel dos COVs na conversão de NO a NO<sub>2</sub>. O ozônio começa a ser produzido assim que as concentrações de NO e NO<sub>2</sub> se igualam. A partir de altas concentrações de ozônio e NO<sub>2</sub> começa a formar o NO<sub>3</sub>, esta conversão do NO<sub>2</sub> a NO<sub>3</sub>, quando há altas concentrações de O<sub>3</sub> é mostrado também nas **Figuras 17 e 18** (HOFFMANN et al., 1997).

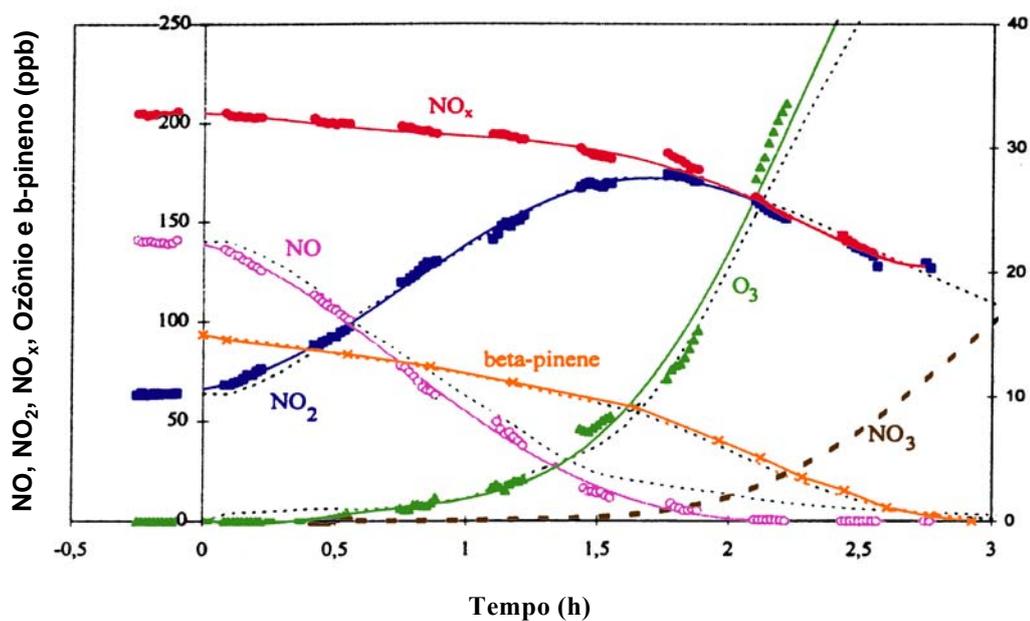


Figura 20 - Concentração de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, β-pineno e NO<sub>3</sub> medidas e modeladas durante experimento em câmara fechada (HOFFMANN et al., 1997).

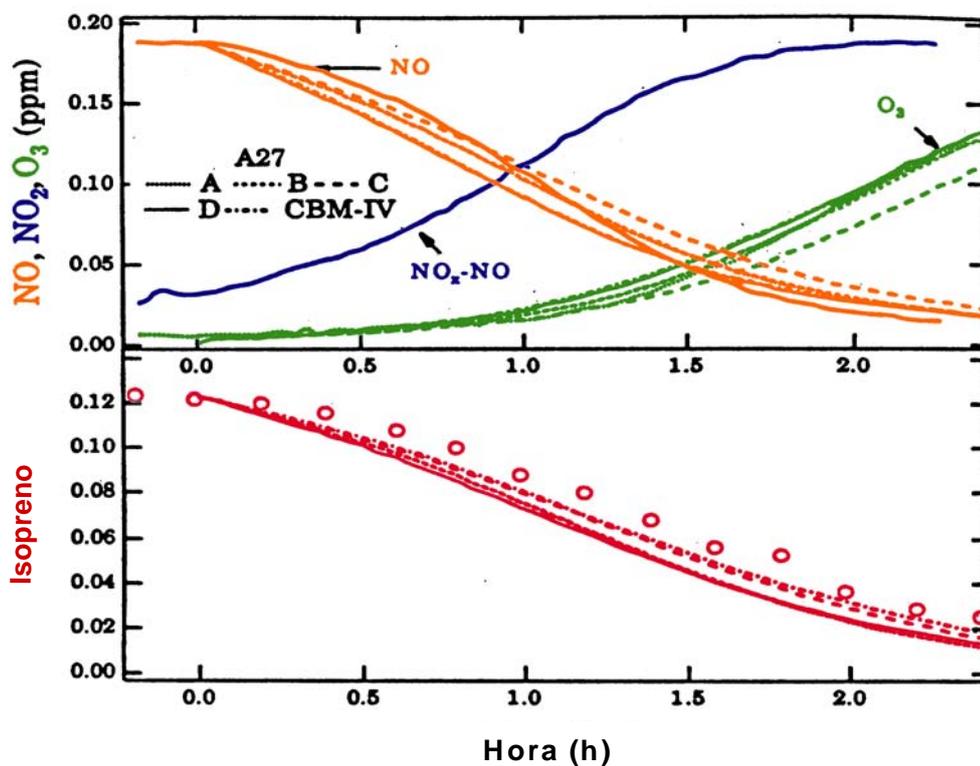
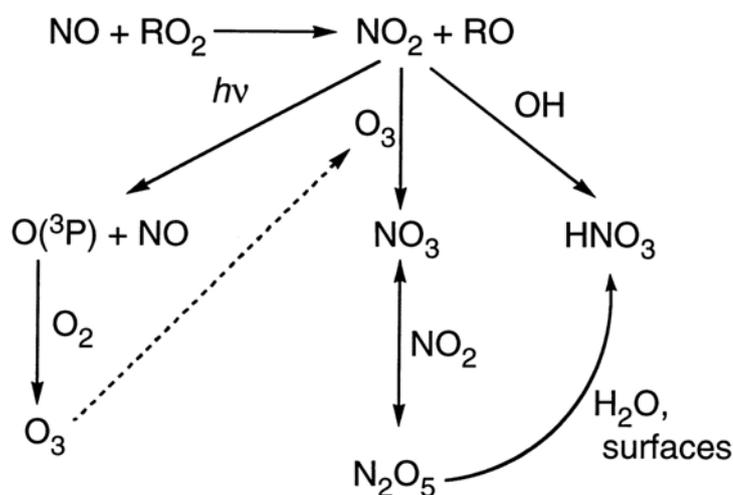


Figura 21 - Concentração de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, Isopreno e NO<sub>3</sub> medidas e modeladas durante experimento em câmara fechada (HOFFMANN et al., 1997).

Nesta câmara fechada é possível observar como os COVs, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> e o O<sub>3</sub> estão correlacionados entre si, no entanto, na atmosfera tropical têm-se condições atmosféricas diferentes que também podem interferir neste conjunto de reações e pouco se conhece sobre a contribuição da Amazônia para os balanços atmosféricos de O<sub>3</sub>, seus precursores, seu consumo, sua deposição e sua exportação. Por estas razões é importante o estudo de como estes gases se correlacionam na Amazônia. A **Figura 22** mostra um esquema geral das reações NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> e o O<sub>3</sub>.



**Figura 22 - Esquema das reações de formação e consumo de ozônio.**

### 1.3.3 - Esquema Geral das reações dos COVs

A atmosfera é um ambiente oxidante e os COVs são gradualmente degradados na atmosfera por estes oxidantes, uma seqüência geral de foto-oxidação para um hidrocarboneto é apresentada na **Figura 22**. As reações atmosféricas dos hidrocarbonetos freqüentemente iniciam com o ataque por um forte oxidante atmosférico, como radicais hidroxila (OH), ozônio (O<sub>3</sub>), ou radical nitrato (NO<sub>3</sub>).

As reações com OH geralmente são as reações mais rápidas, e controlam o tempo de vida da maioria das espécies orgânicas. A grande variação nos coeficientes de velocidade para as reações de espécies orgânicas com OH (acima de quatro ordens de magnitude) leva a uma grande variação do tempo de vida destas espécies.

As principais reações de OH com hidrocarbonetos insaturados (alcenos e alcinos) ocorrem principalmente via adição de OH na dupla ligação, (reação 9).



A reação (9) é rapidamente seguida pela adição de O<sub>2</sub> para formar um radical peroxi substituído, mostrada na reação (10).



A adição de OH em alcenos é geralmente rápida, limitando o tempo de vida atmosférico para os alcenos. O início da oxidação destas espécies podem também ocorrer via reação com ozônio, mas os mecanismos das reações O<sub>3</sub>-Alceno não são completamente entendidos.

#### **1.4 - INFLUÊNCIA DOS COVs NO CICLO DO CARBONO E NA FORMAÇÃO DE AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS**

Os compostos orgânicos voláteis apresentam concentrações atmosféricas que influenciam no ciclo do carbono. O CO<sub>2</sub> é o gás determinante neste ciclo. No entanto, existe uma parcela minoritária de carbono transladada através dos compartimentos ambientais, sob outras formas químicas, tais como COVs e COSVs, que podem chegar de 8 a 10% de todo o carbono troposférico. Tais substâncias têm comportamento ambiental, tal como a assimilação por água ou pelo solo, bastante diferente do CO<sub>2</sub>. Nas pesquisas sobre o ciclo do carbono, sabe-se que a Floresta Amazônica não está em estado estacionário, mas sim fixando carbono, isto é, assimilando mais carbono do que eliminando. Em função disto, é fundamental elucidar o papel dos COVs e COSVs no ciclo do carbono na atmosfera.

Os compostos orgânicos presentes na atmosfera estão em equilíbrio entre a fase gasosa e de aerossol (FINIZIO et al, 1997). A fase na qual o composto existe na atmosfera pode influenciar significativamente seu processo de remoção e seu tempo de residência (BIDLEMAN, 1988, ODUM et al., 1996; HOFMANN et al. 1997; FORSTNER et al., 1997). Alguns COVs são capazes de formar partículas de aerossóis

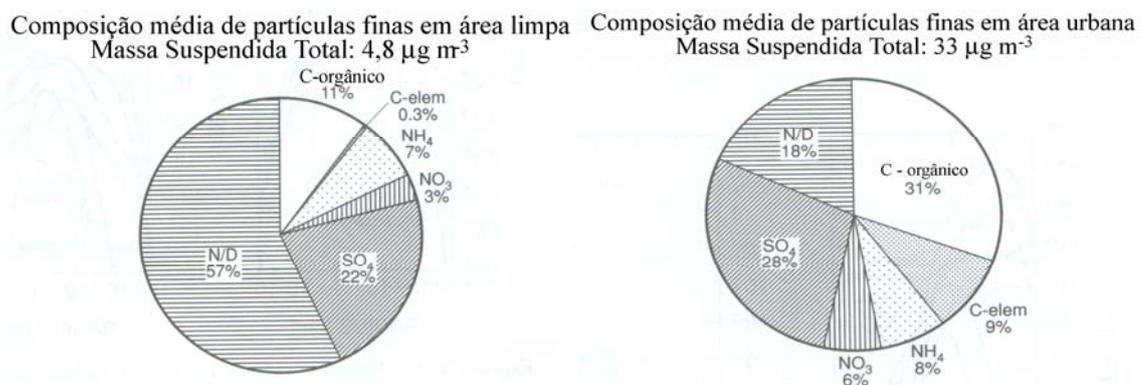
por uma série de reações de oxidação (WANG, 1992). Os produtos da oxidação de COVs se acumulam na fase gasosa até atingir uma concentração crítica, condensando-se na fase de aerossol.

Os COVs e os SCOVs influenciam na formação de partículas de aerossóis orgânicos. Observam-se altas concentrações de aerossóis de natureza orgânica na Amazônia, tanto na estação seca, como na estação chuvosa (ARTAXO et al., 1995, 2002). A abundância de partículas orgânicas em suspensão durante a estação chuvosa certamente está relacionada à produção biogênica, através da conversão gás-partícula de precursores orgânicos. A produção fotoquímica de hidrocarbonetos gasosos pode ser responsável por uma fração significativa deste material particulado. Esta produção foi observada em laboratório, onde a formação de partículas de aerossóis foi identificada a partir de precursores gasosos orgânicos (HOFFMAN et al., 1997). Observou-se uma formação rápida de aerossóis a partir de COV e de SCOV na atmosfera, estas reações foram mediadas por  $O_3$  e  $NO_x$ .

Foi observado que de 10 a 40% do  $\alpha$ -pineno pode ser convertido em aerossol, como uma função da razão inicial de  $\alpha$ -pineno/ozônio e somente 50% da concentração inicial formará pinonaldeído, conforme LAHANIATI et al. (1997). HOFFMAN et al. (1997) mostrou que a conversão de gás para partícula é uma rota de degradação comum para mono e sesquiterpenos.

Estudos têm sido realizados na tentativa de determinar a parcela de aerossóis formada a partir de COVs e quais são os principais COVs que levam a esta transformação.

**Figura 23** apresenta a parcela de cada elemento na formação de partículas finas de aerossóis em área não urbana.



**Figura 23 - Composição Química Média de partículas finas em regiões remotas (BRASSEUR et al., 1999). N/D é não determinado.**

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição dos locais onde foram realizadas as coletas, a forma como estas foram feitas, bem como o método utilizado para análise das mesmas.

### 2.1 - CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS ESTUDADOS

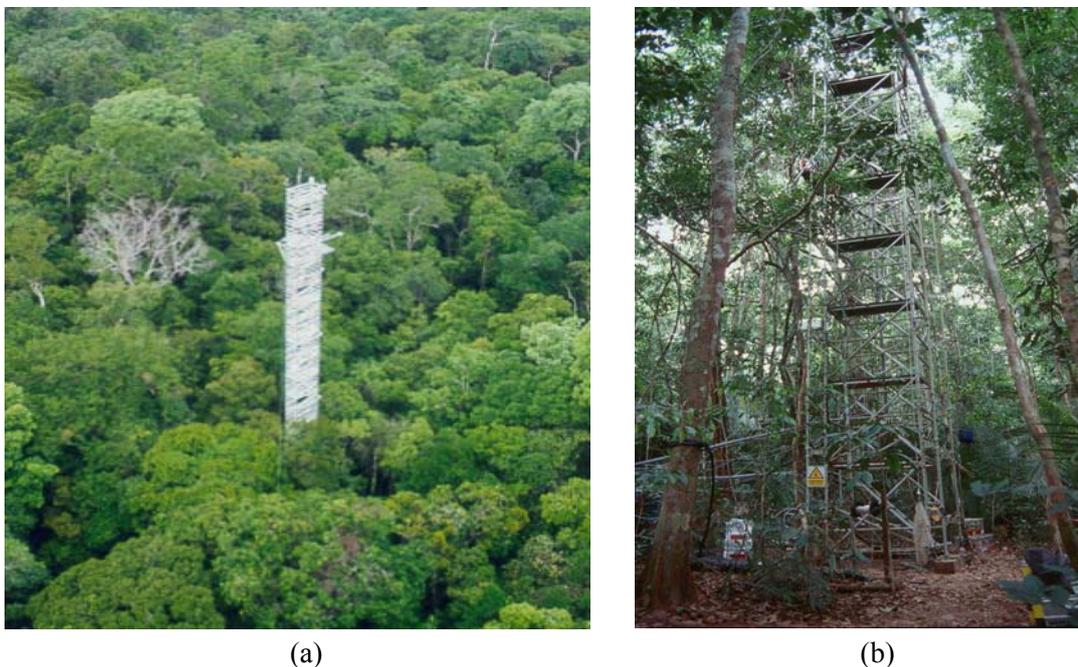
As amostragens no estado de Rondônia foram realizadas em dois ecossistemas distintos, em floresta primária preservada (Reserva Biológica do Jarú – Rebio Jarú), e em outro um local de pastagem, na Fazenda Nossa Senhora, no município de Ouro Preto do Oeste, de forma a complementar a análise das emissões dos COVs.

A coleta de amostras de ar para análise de emissões de COVs foi feita na região de floresta, em torres de aproximadamente 60m de altura, sobre as copas das árvores. Já na região de pastagem, a coleta foi realizada em torres de 8m. As amostragens foram feitas semanalmente, coletadas em canister e em tubos de adsorção. Os locais de amostragem deste trabalho foram determinados por estarem em lugares pré-estabelecidos e devidamente equipados para os estudos necessários sobre fluxo de gases traços e medidas meteorológicas, principalmente o CO<sub>2</sub>, na Região Amazônica.

Foram realizadas campanhas intensivas com a participação de diversos grupos brasileiros e estrangeiros durante o período de execução deste projeto. A participação ativa nestas campanhas trouxe enriquecimento ao projeto, acrescentando dados sobre diversos parâmetros importantes para o entendimento da química dos compostos investigados. A **Figura 24** (a) mostra o mapa da Amazônia destacando as Reservas Biológicas do local (áreas em roxo) e a **Figura 24** (b) mostra uma imagem



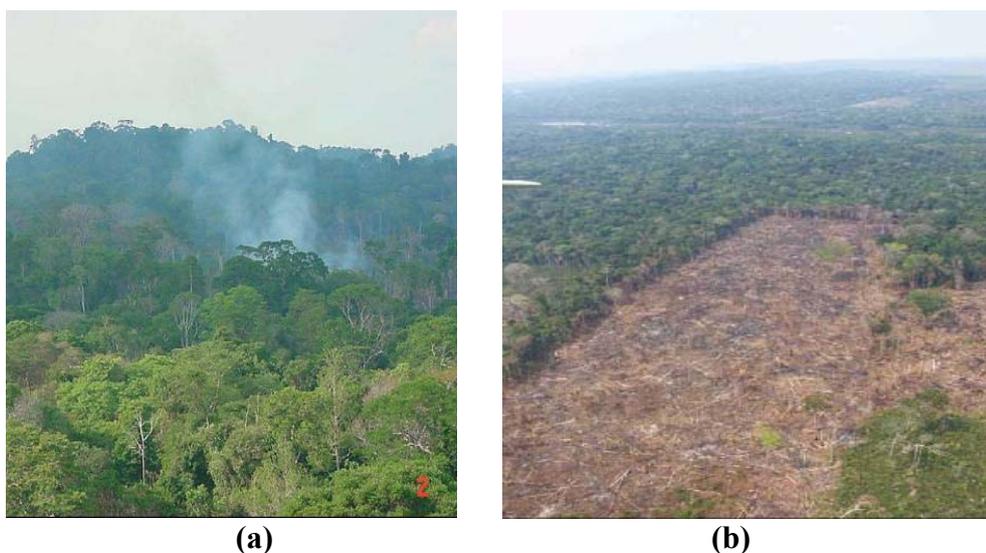
acesso apenas é possível a pé, por uma trilha na floresta. A **Figura 25 (a)** mostra a Torre da Rebio Jarú vista de cima e a **Figura 25 (b)** mostra a base da Torre.



**Figura 25 – Torre onde foram realizadas as amostragens na Rebio Jarú. (a) Vista de cima da Torre. (b) Foto da Torre vista pela base.**

O experimento teve que ser interrompido em Novembro de 2002, devido à invasão da área, nos limites da Reserva, promovendo o desmatamento que avançou até aproximadamente 200m da torre de amostragem.

Um foco de queimada observado da torre de amostragem é mostrado da **Figura 26 (a)**. Já o desmatamento, que provocou a retirada da torre e demais equipamentos de amostragem, pode ser visto nas **Figura 26 (b)**.



**Figura 26 – Área de amostragem, Rebio Jaru, durante o período que ocorreu a invasão nesta reserva. (a) - Foco de queimada observado da torre de amostragem. (b) Área desmatada próxima da torre de amostragem.**

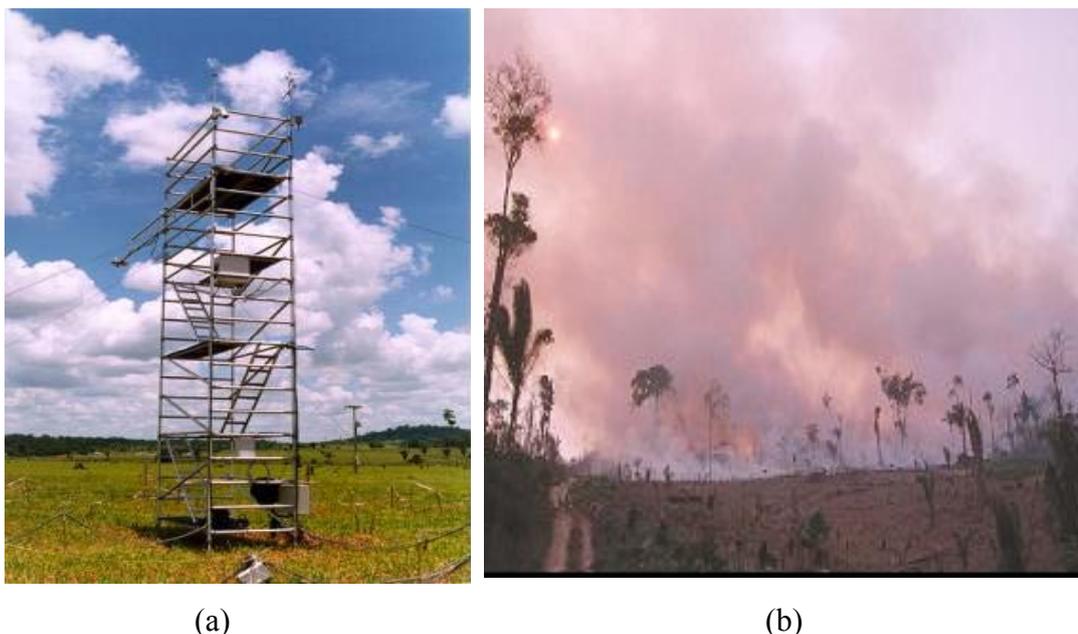
### **2.1.2 - Pastagem - Fazenda Nossa Senhora**

A Fazenda Nossa Senhora (FNS) ( $10^{\circ}45'S$ ,  $62^{\circ}22'W$ ), mostrada na **Figura 27**, está localizada no município de Ouro Preto do Oeste, a 315m de altitude, a sudeste da rodovia BR 364, também chamada de Rodovia Cuiabá-Porto Velho, e a 35km à noroeste de Ji-Paraná. A FNS é parte de uma grande área de pastagem ( $>250.000\text{km}^2$ ) que tem como característica, o padrão “espinha de peixe”. Isso ocorre devido à conversão do uso da terra de floresta para pastagem, terras de cultura e criação de gado, ocorrida depois da construção da estrada entre Cuiabá e Porto Velho (BR 364) em 1968, a qual atravessou umas das áreas mais férteis da região (ANDREAE et al., 2002).



**Figura 27 - Fotografia área da Fazenda Nossa Senhora.**

Ao longo da BR 364, durante todo o ano funcionam pequenos fornos na margem da estrada, utilizados para produzir carvão, além de madeiras que utilizam a queima da raspa da madeira nos processos de secagem. O fogo foi e continua sendo a principal forma de desflorestamento, e as queimadas são realizadas entre os meses de junho e outubro durante a estação seca. A **Figura 28 (a)** mostra a Torre de amostragem de 8m de altura utilizada na Fazenda e a **Figura 28 (b)** mostra as freqüentes queimadas que ocorrem na Região.



**Figura 28 – Região da Fazenda Nossa Senhora. (a) - Torre de amostragem na pastagem. (b) - Imagem de queimada, comum na região da torre de Amostragem.**

## **2.2 - TÉCNICA DE AMOSTRAGEM**

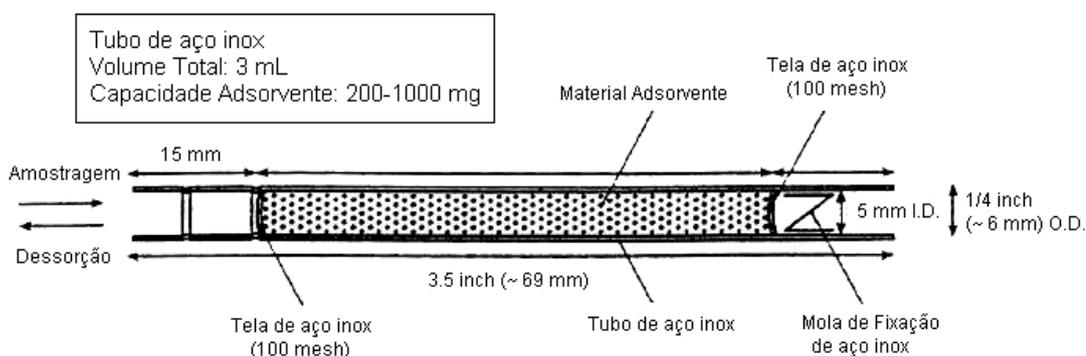
Na realização deste trabalho foram utilizadas duas técnicas de amostragem. A primeira feita através de tubos de adsorção, apresentada no tópico 2.2.1, não apresentou resultados satisfatórios, pois o material adsorvente dos tubos não retinha de forma adequada os compostos em seu interior. Esta técnica foi utilizada durante aproximadamente um ano. Após verificar-se a ineficiência deste método, optou-se pela utilização de *canisters*, apresentados no tópico 2.2.2, que permitiu a identificação de um número satisfatório de compostos. Estas coletas foram realizadas por aproximadamente um ano e forneceram os dados utilizados para a análise e conclusões obtidas através deste trabalho.

### **2.2.1 - Tubos de Adsorção**

Inicialmente, as amostragens foram realizadas através da utilização de tubos de adsorção, para a captura dos compostos orgânicos voláteis. O método de amostragem baseou-se na adsorção dos COVs em material adsorvente, contido em um tubo de aço inox.

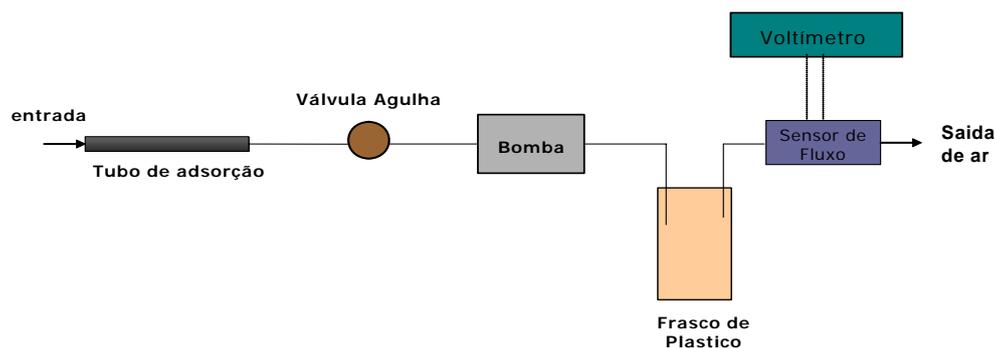
A escolha do material adsorvente depende muito dos compostos a serem analisados. Como o interesse era a determinação do isopreno e monoterpenos, optou-se pela utilização do *Carbosieve SIII*, para a adsorção do isopreno; e *Tenax TA*, para a adsorção dos monoterpenos. Esta metodologia foi desenvolvida pelo grupo do Dr. Alex Guenther (GREENBERG, 1999) e transferida para o Laboratório de Química Atmosférica – IPEN. O *Tenax TA* é um polímero poroso cujo nome científico é *2,6-diphenyl-p-phenylene oxide*, muito utilizado, pois apresenta propriedades importantes, entre elas a alta estabilidade térmica (350°C) e a faixa de compostos adsorvidos entre C<sub>7</sub> e C<sub>26</sub>. O *Carbosieve SIII* é uma peneira molecular, normalmente utilizada para a amostragem de compostos orgânicos de baixo peso molecular, altamente voláteis (bp-60-80°C), não polares e de alta estabilidade térmica (400°C).

Para a montagem do tubo, o material adsorvente foi colocado em tubos feitos de aço inox 304, sendo que foram utilizados 200mg de *Carbosieve SIII* e 200 mg de *Tenax TA*. Foi utilizada uma tela de aço inox de 100 mesh, para reter o material adsorvente. A tela era fixada no tubo através de uma mola, também de aço inoxidável, conforme mostra a **Figura 29**.



**Figura 29 - Tubo de adsorção contendo os materiais adsorvente: *Tenax TA* e *Carbosieve SIII*.**

As amostras foram coletadas passando-se um volume conhecido de ar (3 litros) através do material adsorvente (primeiramente pelo *Tenax TA* e depois pelo *Carbosieve SIII*), controlando-se a vazão e o tempo de amostragem (30min). O sistema utilizado para controlar a vazão foi desenvolvido pelo pesquisador Jim Greenberg do NCAR, As **Figuras 30 e 31** mostram respectivamente o esquema de amostragem e a foto deste sistema.



**Figura 30 - Esquema do sistema de amostragem de ar em tubos adsorventes, desenvolvido pelo pesquisador Jim Greemberg do NCAR.**



**Figura 31 - Foto do sistema de amostragem de ar em tubo adsorvente desenvolvido pelo pesquisador Jim Greemberg do NCAR.**

### 2.2.2 - Canisters

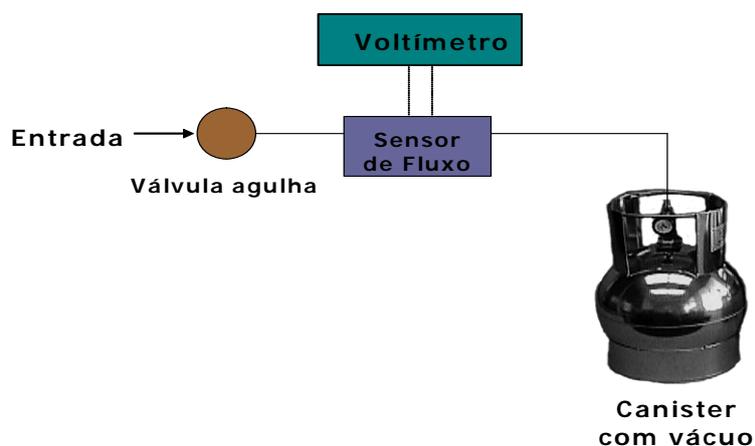
A segunda metodologia de amostragem utilizada neste trabalho foi através de canisters, que são globos em aço inoxidável e eletropolidos internamente, garantindo a propriedade de não reatividade em seus interiores. Os canisters utilizados têm capacidade de 6 litros a pressão atmosférica. Eles são limpos por um sistema comercial da Xontech (**Figura 32 - Sistema de lavagem de canister da Xontech.**), que tem como princípio a utilização de vácuo, aquecimento (120°C) e

vapor de água (método de limpeza da EPA – *Environmental Protection Agency*). O procedimento de limpeza adotado foi a utilização de quatro ciclos, sendo dois ciclos de lavagens com água e dois ciclos de lavagem a seco, ciclos estes intercalados. Cada ciclo tem duração de uma hora, sendo que no último, o sistema automaticamente finaliza a operação fazendo alto-vácuo no canister, deixando-o pronto para a amostragem.



**Figura 32 - Sistema de lavagem de canister da Xontech.**

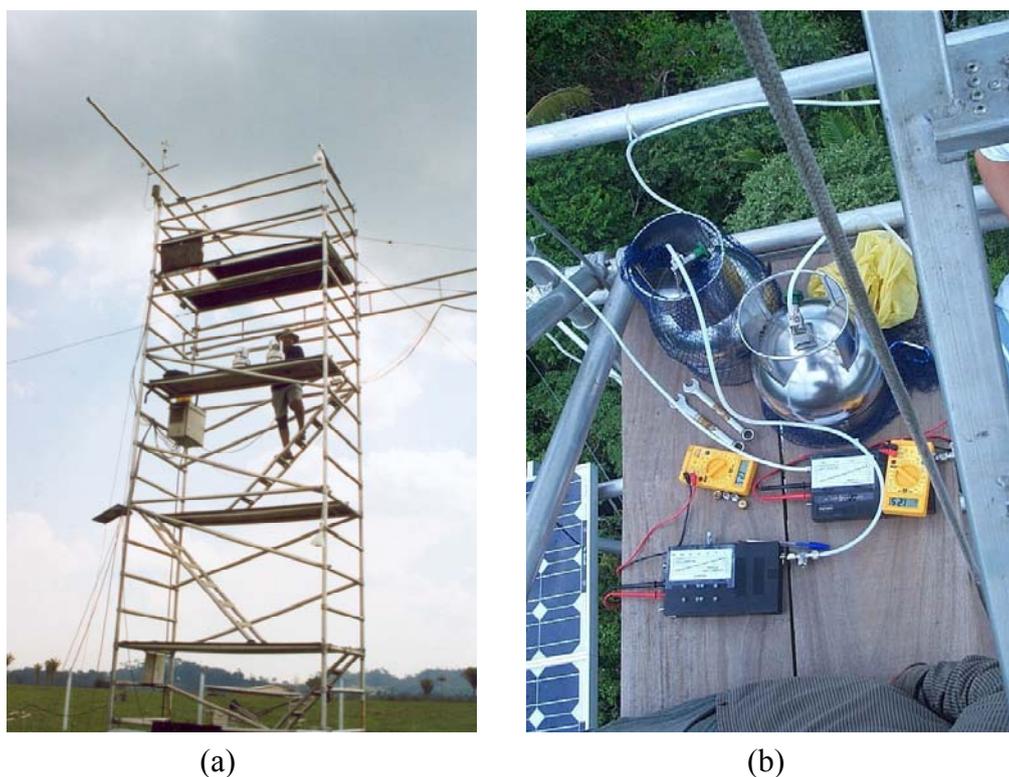
Inicialmente a amostragem era feita apenas abrindo-se a válvula do canister, que demora em torno de 30 a 120s. Esta metodologia tem a vantagem de evitar interferência da amostra de ar no sistema, no entanto, tem a desvantagem de representar uma coleta instantânea. Com o objetivo de coletar as amostras em 30min, optou-se por adaptar o sistema utilizado para amostragem de tubos, como mostra a **Figura 33**.



**Figura 33 - Esquema do sistema de amostragem de ar adaptado para canister.**

Tanto na amostragem em canister, quanto na amostragem em tubos adsorventes, foram utilizados tubos de teflon de  $\frac{1}{4}$  de diâmetro interno para cada altura amostrada. Foram utilizados filtros de teflon de  $1\mu\text{m}$  de poro para evitar a deposição de material particulado nas paredes do tubo e causar adsorção dos gases.

O tubo utilizado nas coletas realizadas na Rebio Jarú possuía 5m, pois a amostragem era feita em cima da torre, a 60m e 50m de altura (**Figura 34 - b**). Já na área de pastagem (FNS) utilizou-se um tubo de 3m, pois a coleta foi realizada a 3m e 8m de altura (**Figura 34 - a**).



**Figura 34 – Locais de amostragem: (a) Coleta na Torre da Fazenda Nossa Senhora; (b) Esquema de coleta de COVs utilizando o sistema de controle de fluxo, em cima da Torre da Rebio Jaru.**

## **2.3 - METODOLOGIA DE ANÁLISE DE COVS**

Foram realizados estudos dos diversos parâmetros envolvidos na análise dos COVs, com o objetivo de adequar um método ideal para as amostras de ar da Amazônia. Os estudos realizados dividiram-se em três etapas: a primeira etapa se refere ao modo de como a amostra era pré-concentrada; a segunda foi a análise química em si, em que se utilizou a técnica cromatográfica, onde o instrumento utilizado foi um VARIAN 3800/ Saturn 2000; e a terceira etapa foi relativa a quantificação, no qual foram utilizados diferentes tipos de detectores de compostos.

### **2.3.1 - Pré-concentração da Amostra**

A primeira etapa da análise consistiu em pré-concentrar as amostras de ar da Amazônia antes de sua separação. Diferentes fatores tornam esta etapa importante,

entre elas estão:

- Remoção de água: As amostras coletadas na Amazônia possuem uma grande quantidade de água, pelo fato da umidade relativa da Floresta ser alta durante todo o ano.

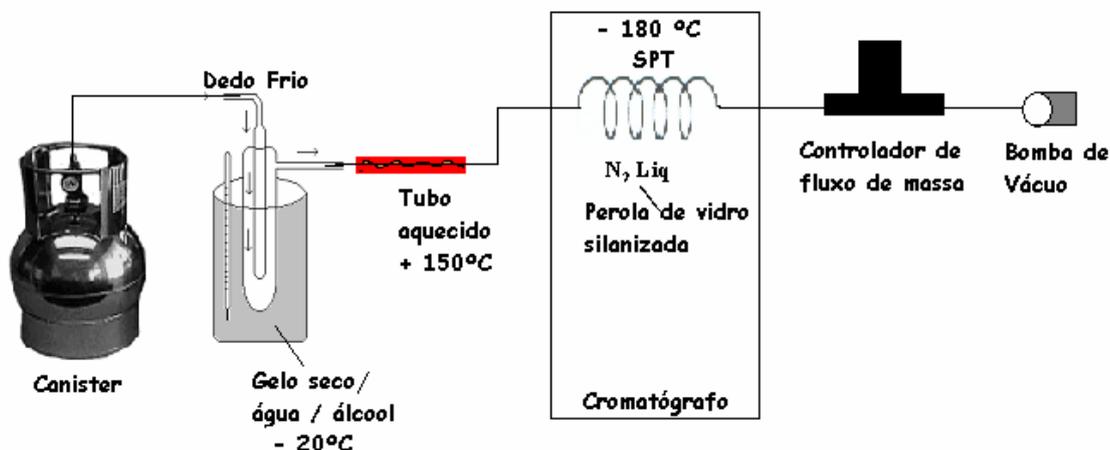
- Pré-concentração: Esta etapa torna-se importante como melhoria na quantificação dos COVs devido à baixa concentração destes no ambiente (de algumas partes por bilhão a partes por trilhão).

A primeira etapa da análise foi à remoção da água, com objetivo de proteger a coluna cromatográfica, prevenir a saturação do pré-concentrador com água, evitar variações no tempo de retenção dos compostos e evitar a perda de sensibilidade do espectrômetro de massas. Para isto, foi desenvolvido um sistema de remoção de água utilizando-se um “dedo frio” imerso em um reservatório refratário, com a mistura de gelo seco, álcool e água (em torno de  $-20^{\circ}\text{C}$ ). Após a passagem da amostra pelo “dedo frio”, esta seguia para a entrada do cromatógrafo, através de um tubo de aço inox de 1/8” de 30cm a  $150^{\circ}\text{C}$ , para evitar perdas devido à condensação ou adsorção dos compostos na linha de entrada até o pré-concentrador. A pré-concentração, além de propiciar a análise de uma quantidade maior de analito, também atua na remoção de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , enquanto retém os COVs que serão injetados.

Na pré-concentração, a amostra passa por um tubo de aço inox de 1/8” de 9 cm de comprimento e empacotado com perolas de vidro de 60/80 mesh. Estas são silanizadas para evitar a adsorção dos compostos no vidro. Durante a passagem da amostra pelo tubo pré-concentrador, este está imerso em nitrogênio líquido, a uma temperatura de  $-180^{\circ}\text{C}$ .

Para o controle da quantidade de amostra a ser analisada, foi utilizado um controlador de fluxo instalado na saída do pré-concentrador e após este, uma bomba de vácuo para promover a passagem da amostra pelo sistema. Foi utilizado um fluxo constante de  $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , e uma válvula solenóide para iniciar e finalizar a etapa de injeção do volume a ser analisado (5min) O volume total das amostras analisadas foram de 250ml.

A **Figura 35** mostra um esquema desta etapa.



**Figura 35 - Esquema da remoção de água e pré-concentração das amostras de ar da Amazônia.**

Após a pré-concentração, uma válvula de 10 vias colocava a amostra retida, em linha com a coluna cromatográfica. Neste momento a amostra era desorvida termicamente a 200°C (aquecimento em 20s) e carregada pelo gás de arraste Hélio, com um fluxo de 2,2 ml.min<sup>-1</sup>, até a coluna cromatográfica durante 2min.

A segunda etapa da análise de COVs é a separação dos compostos que constituem o ar da Amazônia. Métodos de separação em Cromatografia Gasosa utilizam a partição específica de diferentes compostos entre duas fases, devido às diferenças nas propriedades como solubilidade e adsorção dos compostos para separarem os diferentes componentes da amostra.

As moléculas que ficaram condensadas no pré-concentrador foram conduzidas para a coluna pelo gás de arraste (He). A coluna utilizada foi uma DB-1 (não polar), com 60m de comprimento e 0,32mm de diâmetro interno e 1,0µm de espessura de fase estacionária. Após otimização da metodologia analítica, chegou-se ao seguinte conjunto de condições de separação:

Programação do forno: -50°C durante os 2min em que a amostra é arrastada para a coluna, e exercendo um papel de criofocagem. A partir de então a coluna é aquecida a 6°C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 200°C. Onde o fluxo do gás de arraste (He): 2,2ml.min<sup>-1</sup>.

Após a separação dos compostos na coluna cromatográfica, a amostra foi dividida para dois detectores diferentes. Uma parte foi enviada para o espectrômetro de Massas (MS – SATURN 2000) e outra para o Detector de Ionização de Chama (DIC), utilizando-se uma conexão em “T” de volume morto “zero” da Valco. Este sistema de análise simultânea em Espectrômetro de Massas e Detector de Chama Ionizante foi desenvolvido a partir do segundo semestre de coleta e passou por muitos testes antes de ser utilizado, já que é um sistema único no Brasil, desenvolvido pelo pesquisador Christian Plass-Duelmer do Observatório Meteorológico de Hohenpeissenberg, na Alemanha e adaptado às condições do equipamento utilizado neste estudo (comunicação pessoal).

A divisão da amostra para os dois detectores (MS e DIC) foi desenvolvida para ampliar a quantificação de outras espécies encontradas nas amostras da Amazônia. A Espectroscopia de Massas é uma ferramenta valiosa na identificação dos compostos orgânicos, pois estes produzem fragmentos característicos e suas proporções são próprias para cada composto, enquanto que o DIC é ideal na quantificação dos COVs. Para a divisão da amostra não sofrer influência da presença de vácuo no detector de massas e pressão atmosférica no DIC, foram utilizados tubos de sílica sem fase estacionária com diferentes diâmetros internos. O tubo para o espectrômetro de massas possuía 0,1mm de diâmetro interno e 50cm de comprimento e para o detector de ionização de chama foi colocado um tubo de 25cm de comprimento e 0,32mm de diâmetro interno. Este procedimento compensou as diferenças existentes na pressão em cada detector.

A terceira etapa da análise foi a identificação e quantificação dos COVs. A identificação dos COVs foi possível através do espectrômetro de massas da Varian (SATURN, 2000) que possui câmara de fragmentação do tipo “ion trap”. Ele possui uma biblioteca extensa de fragmentos de compostos orgânicos que possibilitou identificar os compostos de interesse. A quantificação foi feita utilizando-se o detector de ionização de chama que é a melhor ferramenta para a quantificação em função de sua linearidade na relação concentração/corrente gerada e a possibilidade de se utilizar padrões para uma mesma família de compostos. A quantificação foi realizada através de curvas de calibração, realizadas com padrões certificados da White Martins.

O DIC é operado a 300°C, utilizando hidrogênio como combustível e ar sintético como comburente. O fluxo de hidrogênio utilizado foi de 30ml.min<sup>-1</sup>, o fluxo de ar sintético foi de 300ml.min<sup>-1</sup> e o gás “Make up” (complementação do fluxo da coluna capilar para a empacotada) utilizado neste trabalho foi o nitrogênio, a um fluxo de 28ml min<sup>-1</sup>.

Este sistema é totalmente automatizado e operado pelo “*Software Star Chromatography Workstation*” (version 5.41, VARIAN).

### **2.3.2 - Identificação e Quantificação dos COVs**

Como explicado anteriormente, a identificação dos compostos presentes na amostra foi feita com o espectrômetro de massas. Através de sua biblioteca, compararam-se os resultados da fragmentação de um determinado composto na amostra, com a biblioteca, chegando assim ao composto identificado.

Alguns compostos, como o isopreno e os principais monoterpenos, foram injetados no equipamento com padrões puros da Aldrich, a fim de conhecer a fragmentação destes compostos nas condições do equipamento e para eliminar qualquer dúvida que tenha ainda restado quanto à identificação destes compostos. Após ter o conhecimento dos tempos de retenção dos compostos de interesse torna-se necessário sua quantificação.

A quantificação dos COVs foi realizada com a utilização de curvas de calibração de padrões certificados. Todos os gases especiais utilizados foram preparados em nitrogênio e certificados pela White Martins. Diferentes padrões foram utilizados para quantificar os COVs, o principal padrão utilizado foi a mistura gasosa de isopreno e canfeno, em nitrogênio.

A curva foi preparada em diferentes concentrações (ppb), passando-se volumes diferentes do padrão, no mesmo método utilizado nas análises das amostras. A partir do gráfico de concentração injetada versus área, obteve-se a equação da reta da curva de calibração que foi utilizada para quantificar os compostos de interesse, substituindo as áreas da amostra e determinando assim sua concentração.

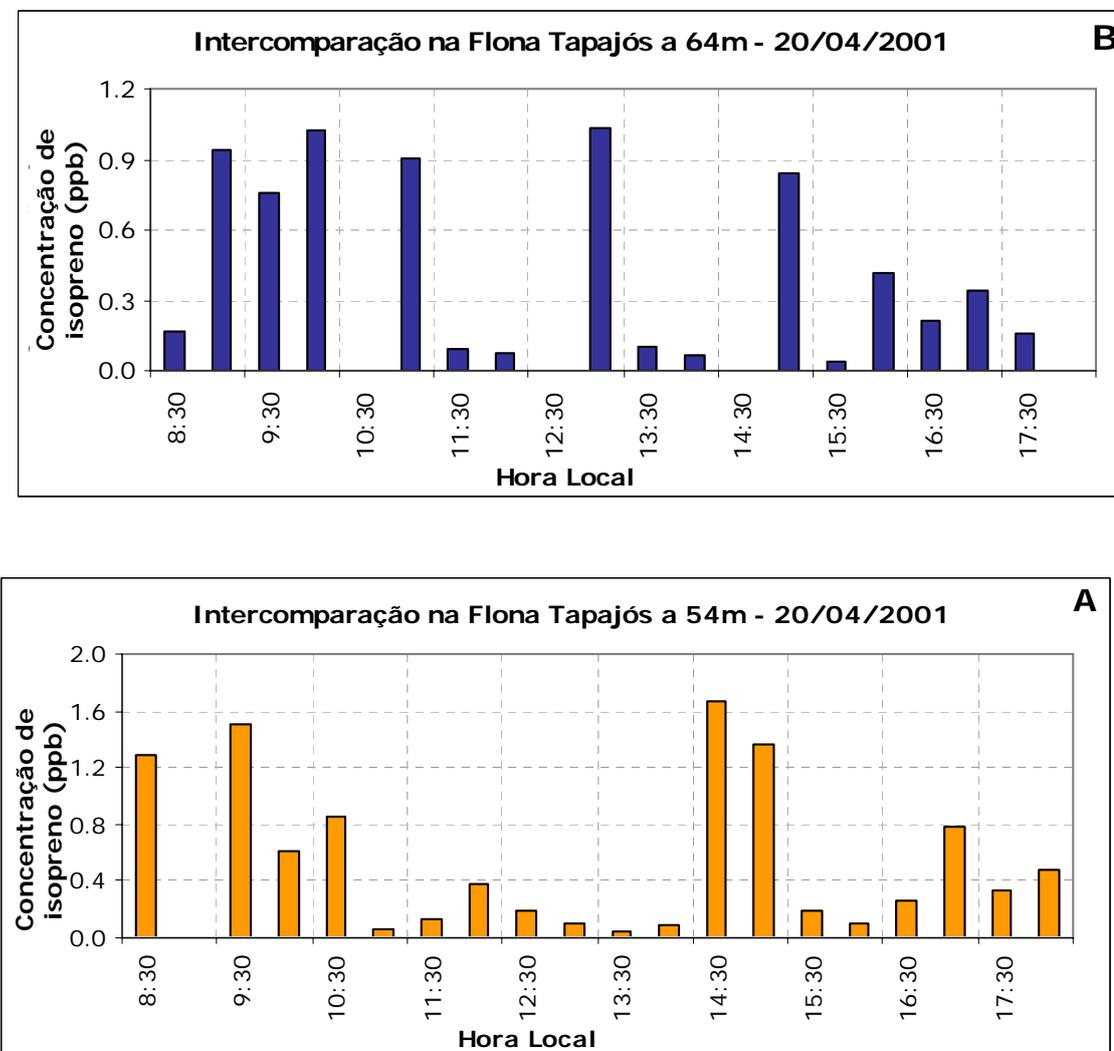
### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Duas campanhas intensivas de coleta de COVs foram realizadas, de acordo com as metodologias apresentada no tópico 2, adotadas neste trabalho. Inicialmente a amostragem foi realizada utilizando-se tubos de adsorção. Através desta metodologia, observou-se uma incoerência entre resultados nos perfis dos resultados encontrados, em função do perfil esperado e conhecido de outros trabalhos. Esta incoerência gerou dúvidas, indicando a necessidade da realização de intercomparação com o grupo de química atmosférica coordenado pelo pesquisador Alex Guenther do NCAR (National Center of Atmospheric Research), em Abril de 2001 na Floresta Nacional do Tapajós.

O experimento foi planejado para testar a reprodutibilidade e exatidão das medidas de isopreno, utilizando-se os tubos de adsorção. Para tal, foram coletados em paralelo, amostras em tubos do IPEN, do NCAR e de duplicatas entre si (IPEN/IPEN). Aproximadamente 80 tubos foram coletados no total. Além dos tubos de adsorção, utilizou-se também um analisador rápido de isopreno (FIS), para uma maior segurança nas comparações efetuadas.

Foram realizadas 10 amostragens, na torre do Km 67, em duplicata (IPEN/IPEN), utilizando-se dois tubos em paralelo para cada altura amostrada. Nas **Figura 36 (A) e (B)** são apresentados os resultados destas duplicatas, onde são mostrados problemas de reprodutibilidade. As concentrações, em alguns casos, tiveram uma variação maior que 100%, como por exemplo, nos horários das 8h30min, 9h30min e 10h30min, na amostragem a 54m de altura. Observa-se que a falta de concordância entre as duplicatas compromete a confiabilidade dos

resultados, e também, devido à impossibilidade de realização de mais de uma análise por amostra, a reprodutibilidade é prejudicada.

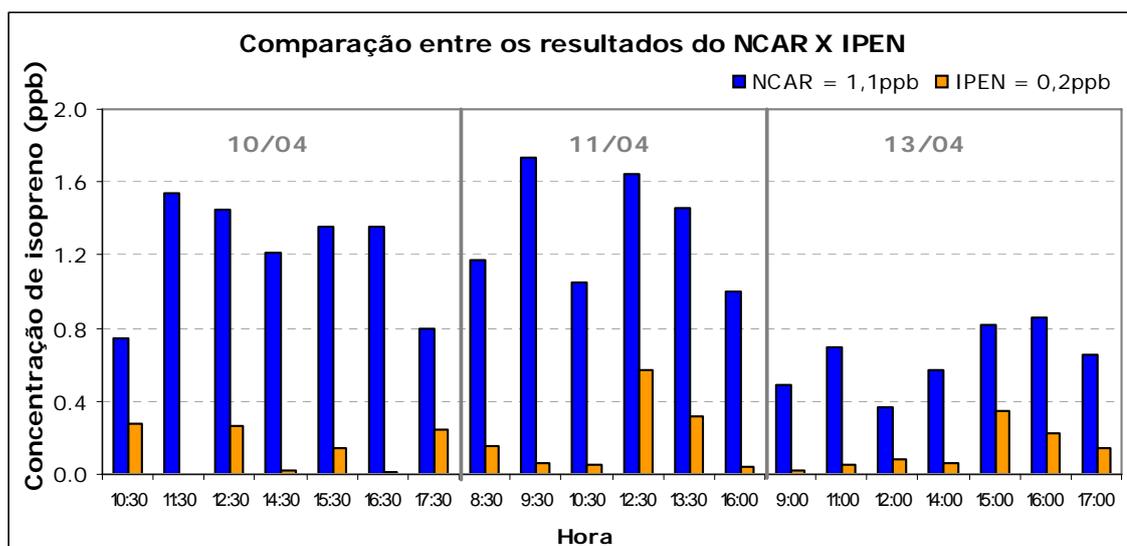


**Figura 36 - Concentração de isopreno nos tubos de adsorção do IPEN, em duplicata, a cada hora a 54m (A) e a 64m (B) de altura.**

Na **Figura 37** é apresentada a comparação dos resultados das concentrações de isopreno analisadas no IPEN com os tubos analisados no NCAR, para os três dias de amostragem, na torre do Km 83. Pode-se observar que os resultados obtidos pelo IPEN foram bem menores que os resultados obtidos pelo NCAR. Os tubos do NCAR são comprados diretamente do fabricante, e os tubos do IPEN foram confeccionados pelo próprio laboratório. No entanto, nos tubos do NCAR, também, foram encontrados problemas na reprodutibilidade das duplicatas. Após este experimento

concluiu-se que, a técnica de amostragem deveria ser alterada, a fim de obter resultados precisos.

Um trabalho publicado mostrou haver problemas do uso do carbosieve SIII, em ambiente de umidade relativa alta, que era a realidade das amostras da Amazônia (DETTMER et. al., 2000), o que explicava os resultados insatisfatórios da inter-comparação.



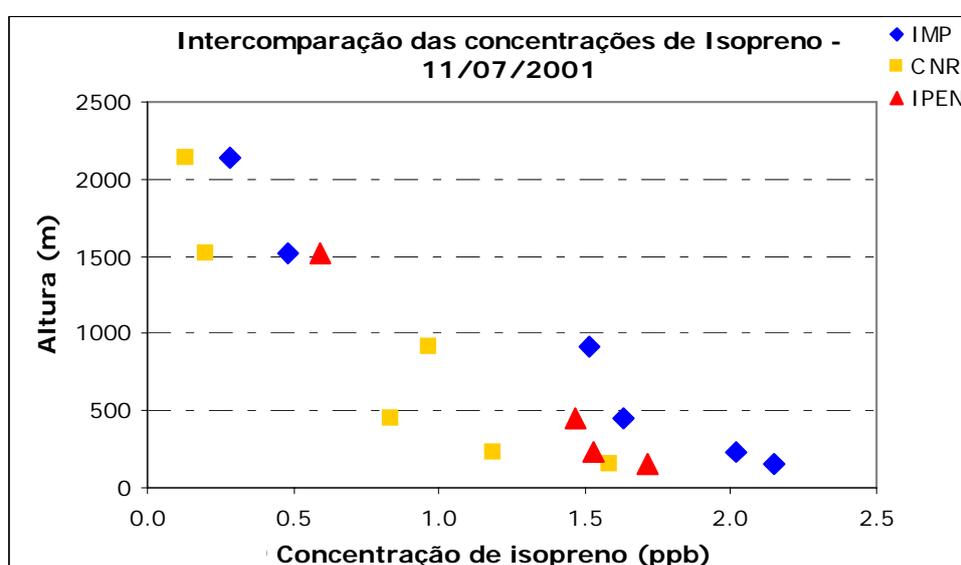
**Figura 37 - Comparação dos resultados de isopreno obtidos pelo IPEN e pelo NCAR, utilizando tubos adsorventes.**

As principais dificuldades encontradas ao trabalhar com os tubos adsorventes foram: a possibilidade de realizar apenas uma análise por tubo, impedindo a determinação da reprodutibilidade da análise; perdas imensuráveis na adsorção e dessorção dos compostos orgânicos de interesse no material adsorvente; alta umidade relativa na Amazônia; e problemas com a escolha de material adsorvente.

Uma alternativa encontrada para os tubos de adsorção foi à utilização de canisters. Foi realizada uma campanha de avião, durante o experimento LBA/CLAIRE 2001, entre os meses de junho e julho de 2001, onde três grupos de pesquisa realizaram medidas de isopreno.

Esta campanha possibilitou uma comparação entre os resultados obtidos pelo IPEN, com a utilização de canisters, e os resultados obtidos por outros dois grupos de

pesquisa, do Instituto Max Planck (MPI - Alemanha) e Instituto Sull' Inquinamento Atmosférico Del C.N.R. (Itália). Os resultados dos dois grupos, citados acima, mostraram concordância entre si, também mostraram concordância com os resultados obtidos através deste trabalho. Isto permitiu uma maior confiabilidade nos resultados amostrados através de canister, conforme pode ser observado na **Figura 38**. Nesta campanha foram realizadas em torno de 48 amostragens e 144 análises.



**Figura 38 - Intercomparação dos resultados de isopreno obtidos pelo IPEN, pelo MPI e pelo CNR.**

A partir desta campanha, foi adotada a metodologia de amostragem com a utilização de canister para a determinação de isopreno.

Na **Tabela 6**, são apresentados os resultados de testes de reprodutibilidade com os canisters, onde foram encontrados os desvios padrão médios nas triplicatas inferiores a 5%, ficando este valor dentro do próprio erro do método cromatográfico.

**Tabela 6 - Resultados de testes de reprodutibilidade com os canisters. Áreas de isopreno realizadas em triplicata**

Área de Isopreno – análise 1 (Counts)	Área de Isopreno – análise 2 (Counts)	Área de Isopreno – análise 3 (Counts)	Área média	Desvio Padrão (±%)
11125	11084	11012	11074	0,5
204409	220153	219762	219958	4,1
341974	354810	341910	341942	2,2
155188	152066	149758	152337	1,8
218208	203113	194322	205214	5,9
361710	373123	374620	369818	1,9
144745	144266	145286	144766	0,4
135439	131089	131487	132672	1,8
208914	195572	202425	202304	3,3
143803	141774	151537	145705	3,5

Uma das desvantagens na utilização de canisters é a necessidade das amostras serem analisadas com rapidez. Em uma amostra confinada no canister, por estar nas condições em que se encontravam na atmosfera, suas reações continuam acontecendo. Por esta razão, assim os canisters eram coletados, estes eram enviados, via aérea, para o Laboratório de Química Atmosférica do IPEN, para serem analisados imediatamente.

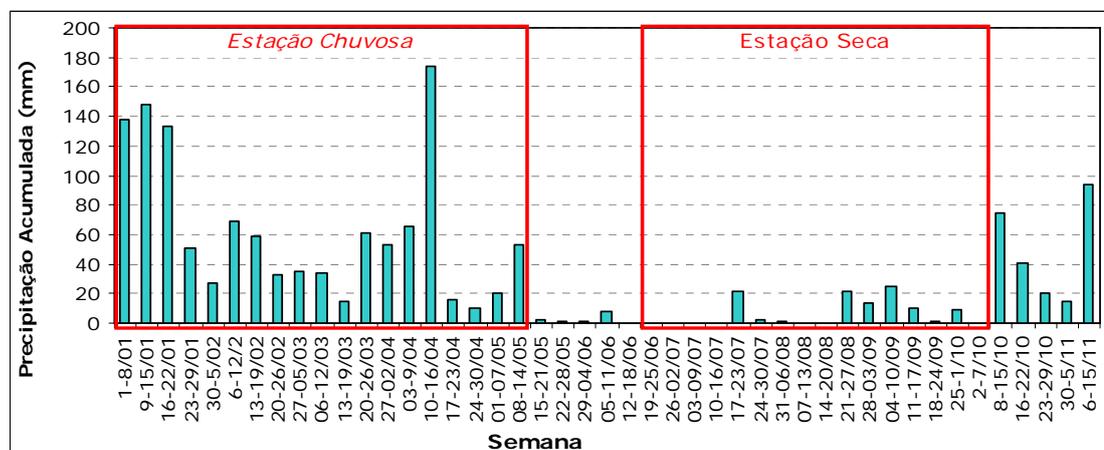
### **3.1 - ESTUDO CONTÍNUO DE CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO DURANTE O ANO DE 2002.**

A seguir são apresentadas as características meteorológicas e as concentrações de isopreno das localidades de coleta de amostras, para os estudos dos COVs, realizados na reserva Rebio Jarú em Ji-Paraná-RO, bem como os encontrados na Fazenda Nossa Senhora, em Ouro Preto do Oeste-RO. Estes dados se referem apenas ao período de coletas realizadas através de *canister*.

#### **3.1.1 - Caracterização Meteorológica da Reserva Biológica do Jarú**

A Reserva Biológica do Jarú está situada próxima de áreas desmatadas (divisa no lado esquerdo com área explorada há 20 anos) e durante a estação seca ocorrem muitas queimadas na área próxima a Reserva. Na **Figura 39** é mostrada a

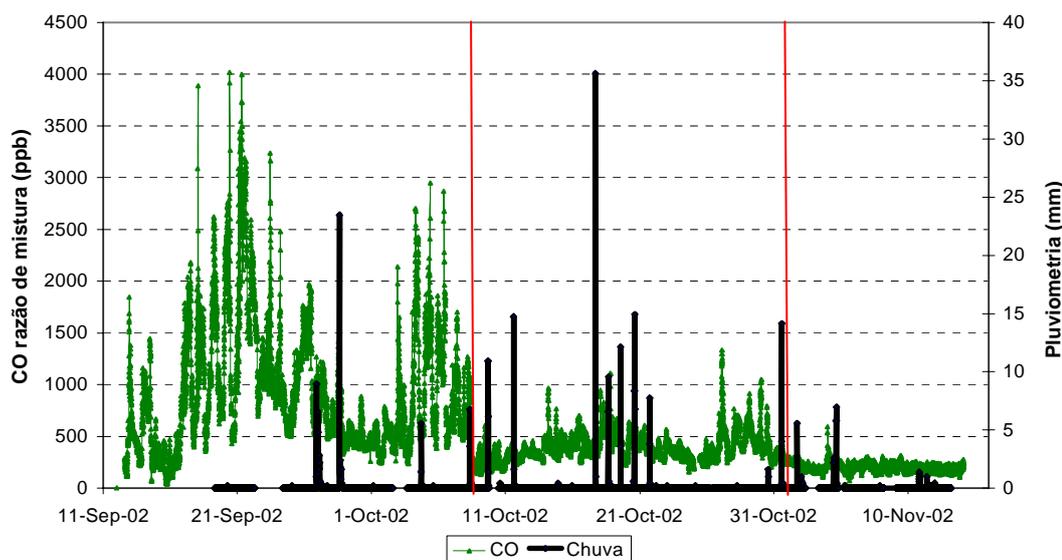
precipitação semanal acumulada para o período estudado. O total de precipitação na região durante o ano de 2002 foi de 1554mm.



**Figura 39 - Precipitação Acumulada Semanal durante o ano de 2002 na Rebio Jarú. (TROSTDORF – 2004)**

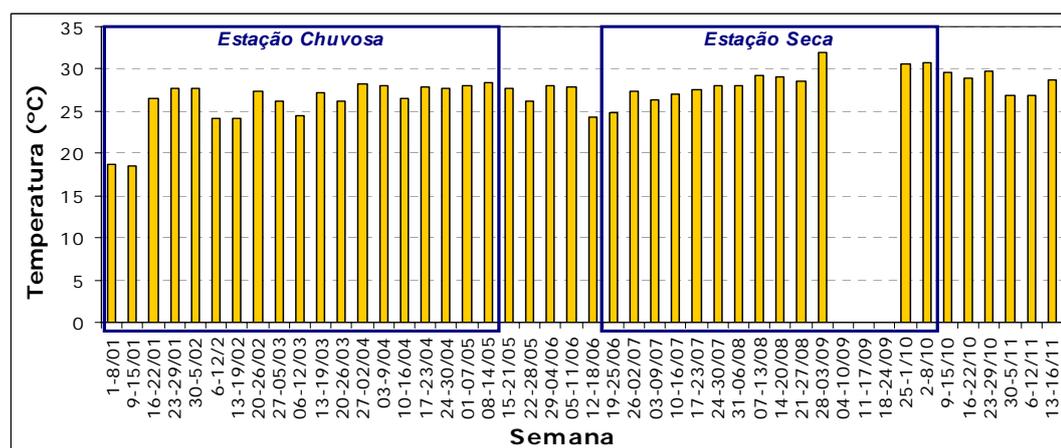
Na **Figura 39**, nota-se que a estação chuvosa foi identificada entre 1º de janeiro e 15 de maio, com precipitação acumulada de 1195mm. O período de transição entre as estações chuvosa e seca (trans. C-S), que se caracteriza por chuvas esparsas foi identificada entre os dias 16 de maio e 18 de junho, com uma pluviometria acumulada de 11mm. Durante toda a estação seca, que foi determinada entre 19 de junho e 7 de outubro, a precipitação acumulada foi de 105mm. A estação de transição entre a estação seca e chuvosa (trans. S-C) foi determinada no período entre os dias 8 de outubro e 5 de novembro, com precipitação de 150mm.

Pode-se observar na **Figura 40** as concentrações de CO medidas durante a estação seca de 2002. A primeira etapa do gráfico é caracterizada pela ocorrência intensa de queimadas, onde a concentração máxima de CO atinge 4ppm (em média de 5min). Este período (de seca) já havia começado antes do início das medições e se estendeu até o dia 7 de outubro. Na segunda etapa, período caracterizado como sendo de transição entre a estação chuvosa e a seca, começam as chuvas esparsas que reduzem bastante as queimadas, no entanto ainda há a presença de alguns focos de queimadas. No terceiro período, as chuvas são freqüentes e abundantes e a concentração de CO neste período é típica do encontrado na estação chuvosa, pela falta de fontes de queimadas na região e seu valor médio foi de 200ppb.



**Figura 40 - Concentração de Monóxido de Carbono (CO) e a precipitação durante os meses de setembro de 2002 a novembro de 2002. (TROSTDORF – 2004)**

Os outros parâmetros meteorológicos que influenciam no padrão de sazonalidade das emissões de COVs são mostrados nas figuras de: variação de Temperatura (**Figura 41**), Fluxo de Calor Sensível (**Figura 42**), velocidade de fricção ( $u^*$ ) (**Figura 43**) e de Radiação Líquida (**Figura 44**) durante o ano de 2002.



**Figura 41 – Média semanal de Temperatura – ano 2002 – Rebio Jaru. (TROSTDORF – 2004)**

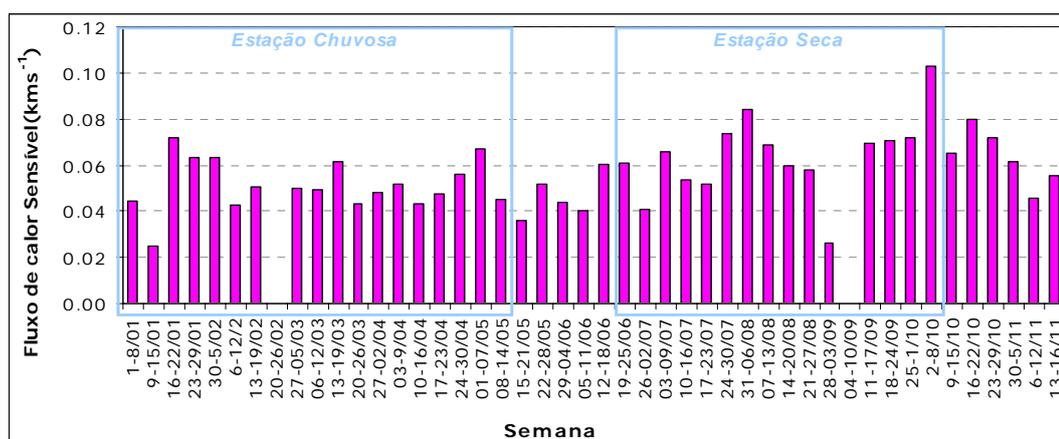


Figura 42 - Média semanal de Fluxo de Calor-ano 2002 – Rebio Jaru. (TROSTDORF – 2004)

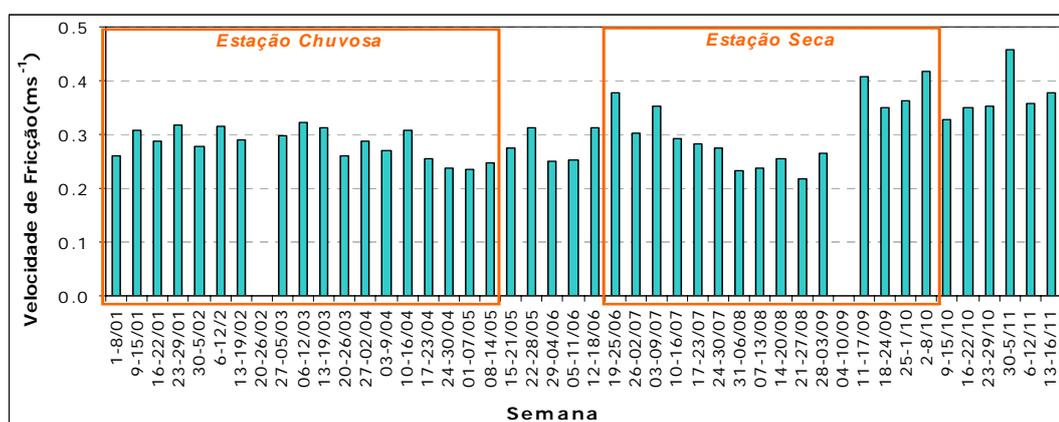


Figura 43 - Média semanal de Velocidade de Fricção-ano 2002 – Rebio Jaru. (TROSTDORF – 2004)

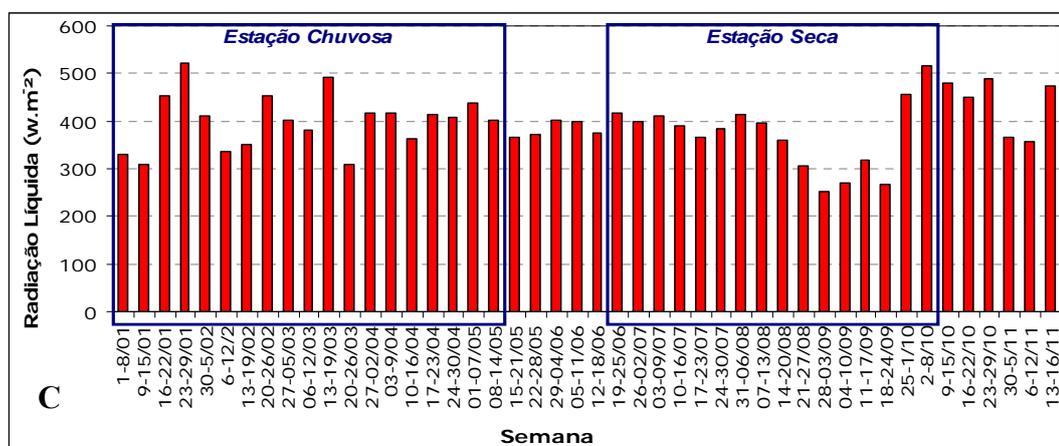


Figura 44 - Média semanal de Radiação Líquida-ano 2002 – Rebio Jaru. (TROSTDORF – 2004)

Na Rebio Jarú não é observada a estabilidade dos parâmetros meteorológicos, durante a estação seca, em Rondônia, o período seco é marcado pelo aparecimento de tempestades rápidas, provocadas pelo grande número de aerossóis emitidos nas queimadas.

O aumento da radiação, que era esperado durante a estação seca, não ocorreu devido a grande quantidade de queimadas nesta época, que dificultam a entrada de radiação, pois os aerossóis absorvem boa parte da radiação incidente, da mesma forma que as nuvens também dificultam a entrada de radiação durante a estação chuvosa.

Determinada as estações na Rebio Jarú, foram calculadas as médias dos parâmetros meteorológicos para cada estação. Na **Tabela 7** apresenta-se as médias dos dados meteorológicos por estação para a Rebio Jarú. Os ventos foram predominantemente provindos das direções leste e sudeste, a uma velocidade média em torno de  $1,9\text{m.s}^{-1}$ .

### **3.1.2 - Caracterização Meteorológica da Fazenda Nossa Senhora – FNS.**

A Fazenda Nossa Senhora é uma área de pastagem e durante a estação seca ocorrem muitas queimadas nesta região. A troca de floresta para pastagem e as freqüentes queimadas, técnica ainda utilizada para limpeza do solo na região, influenciam na formação de nuvens, diminuindo a quantidade de precipitação na região (ANDREAE et al, 2004), como pode ser observada na **Figura 45**.

O total de precipitação na região durante o ano de 2002 foi de 1008mm. Esta precipitação corresponde a menor encontrada entre os lugares estudados. O que já indica um dos impactos da troca de floresta para pastagem.

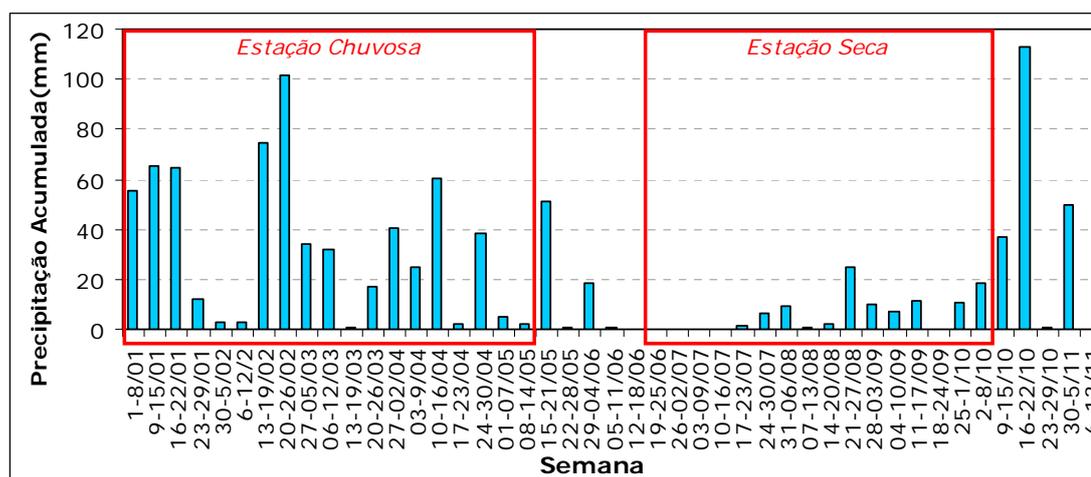
Nas áreas desmatadas a precipitação é menor, como já foi observado em diversos experimentos ao longo do projeto LBA.

**Tabela 7 - Médias de Parâmetros Meteorológicos da Rebio Jarú. O desvio padrão encontrado para cada média calculada é apresentado dentro dos parênteses.**

	Temperatura (°C)*	Radiação Líquida (W.m <sup>-2</sup> )	Chuva (mm)**	Fluxo de Calor Sensível (K.m.s <sup>-1</sup> )	u* (m.s <sup>-1</sup> )
<b>Chuvosa</b>	26,0 (2,9)	400 (58)	1195	0,05 (0,02)	0,28 (0,03)
<b>Transição C-S</b>	26,8 (1,6)	382 (17)	11	0,05 (0,01)	0,28 (0,03)
<b>Seca</b>	28,4 (1,9)	370 (72)	105	0,06 (0,02)	0,31 (0,07)
<b>Transição S-C</b>	28,8 (1,3)	446 (56)	150	0,07 (0,01)	0,37 (0,06)
<b>Ano Todo</b>	27,1 (2,6)	392 (63)	1460	0,06 (0,02)	0,30 (0,05)

\*Médias de Temperatura entre 11:00 e 16:00h (intervalo de amostragem).

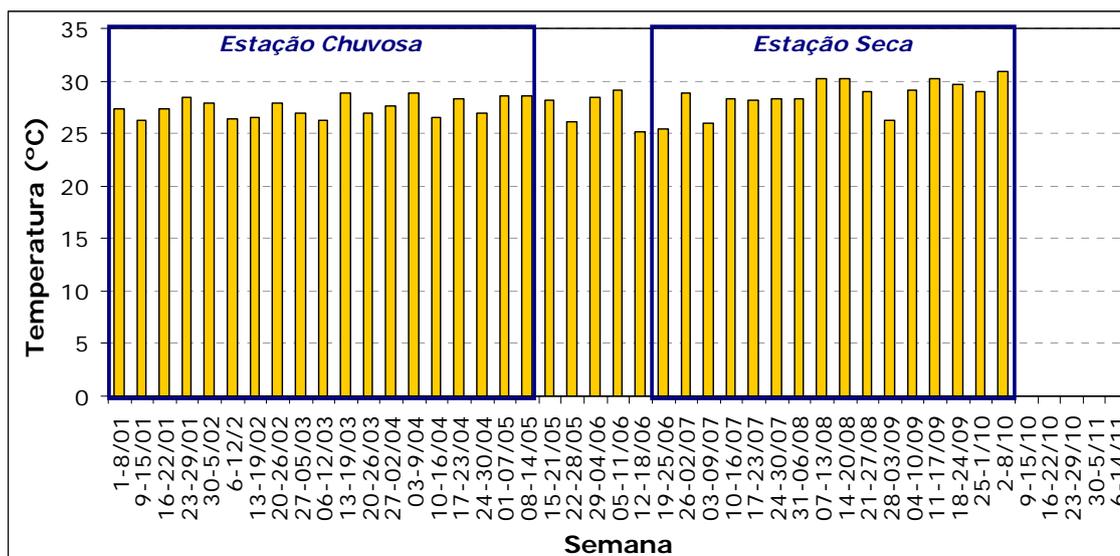
\*\*Precipitação Acumulada de Janeiro de 2002 a Novembro de 2002.



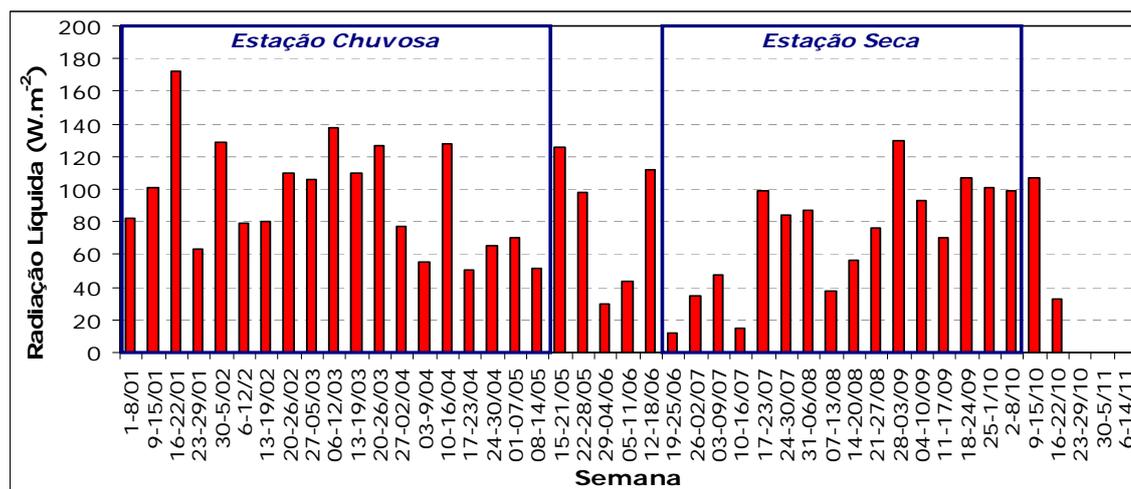
**Figura 45 - Precipitação Acumulada Semanal durante o ano de 2002 na pastagem – FNS – RO (TROSTDORF – 2004).**

Observando a **Figura 45**, nota-se que a estação chuvosa foi determinada entre 1º de janeiro e 15 de maio, mesmo período observado na Rebio Jarú, com precipitação acumulada de 636mm. A estação de transição entre a chuvosa e a seca (trans. C-S), que se caracteriza por chuvas esparsas, foi determinada entre os dias 12 de maio e 18 de junho, com uma pluviometria acumulada de 72mm. A estação seca foi determinada entre 19 de junho e sete de outubro, com precipitação acumulada de 101mm. A estação de transição entre a estação seca e chuvosa foi determinada entre 8 de outubro a 20 de novembro (período da última coleta), com precipitação total de 199mm.

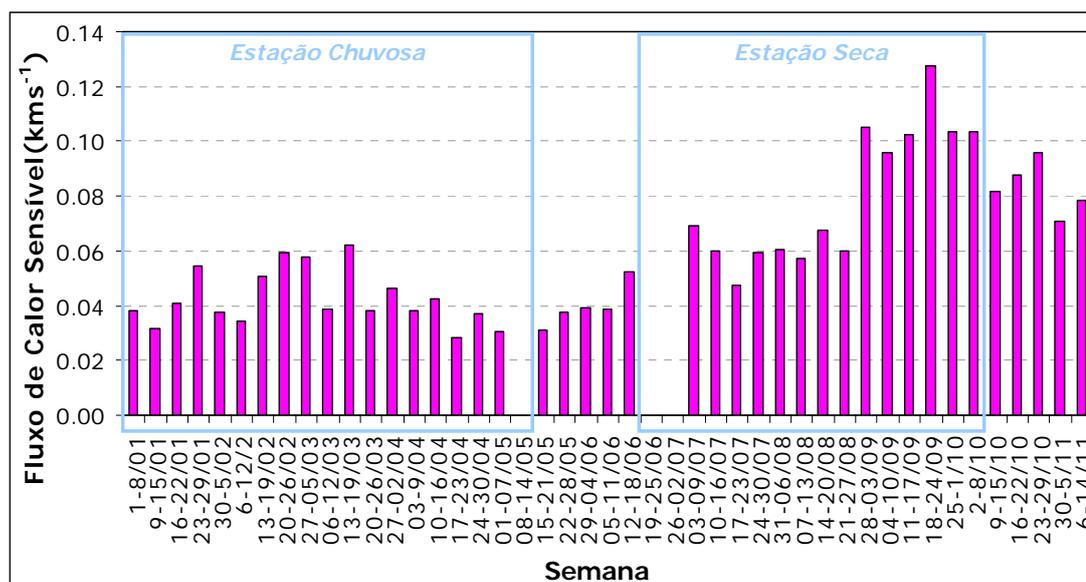
Os outros parâmetros meteorológicos que influenciam no padrão de sazonalidade das emissões de COVs são mostrados nas figuras de variação de temperatura (**Figura 46**), da Radiação Líquida (**Figura 47**), do Fluxo de Calor Sensível (**Figura 48**) e da velocidade de fricção ( $u^*$ ) (**Figura 49**) durante o ano de 2002.



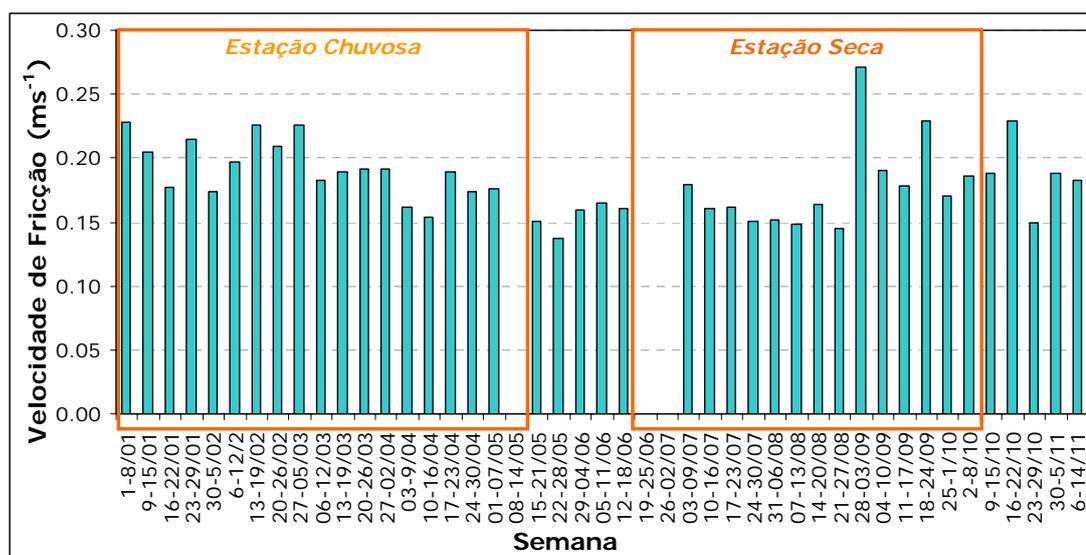
**Figura 46 - Média Semanal de Temperatura, durante o ano de 2002, na pastagem na FNS (TROSTDORF – 2004).**



**Figura 47 - Média Semanal de PAR, durante o ano de 2002, na pastagem na FNS (TROSTDORF – 2004).**



**Figura 48 - Média Semanal de Fluxo de Calor Sensível durante o ano de 2002 na pastagem na FNS (TROSTDORF – 2004).**



**Figura 49 - Média Semanal de Velocidade de Fricção, durante o ano de 2002, na pastagem na FNS (TROSTDORF – 2004).**

Observando-se a **Figura 48**, nota-se que o fluxo de calor sensível apresenta uma sazonalidade marcante na pastagem; aumentando na estação seca e diminuindo na chuvosa. A Radiação é menor na estação seca, devido às queimadas, que diminuem a quantidade de radiação que chega até a superfície, e a temperatura é praticamente constante durante todo o período. Foram calculadas médias dos parâmetros meteorológicos para cada estação.

A **Tabela 8** apresenta as médias dos dados meteorológicos por estação para a FNS. Os ventos predominantes foram provindos das direções leste e sudeste, a uma velocidade média em torno de  $4,3\text{m.s}^{-1}$ .

**Tabela 8 - Médias de Parâmetros Meteorológicos da FNS. O desvio padrão encontrado para cada média calculada é apresentado dentro dos parênteses.**

	Temperatura (°C)*	Radiação Líquida (W.m <sup>-2</sup> )	Chuva (mm)**	Fluxo de Calor Sensível (K.m.s <sup>-1</sup> )	u* (m.s <sup>-1</sup> )
Chuvosa	27,5 (0,9)	409 (57)	636	0,04 (0,01)	0,19 (0,02)
Trans. C-S	27,4 (1,7)	371 (31)	72	0,04 (0,01)	0,16 (0,01)
Seca	28,6 (1,6)	391 (26)	101	0,07 (0,04)	0,18 (0,03)
Trans. S-C	-	483 (48)	199	0,08 (0,01)	0,19 (0,03)
Total	27,9 (1,4)	401 (48)	1008	0,06 (0,03)	0,18 (0,03)

\*Médias de Temperatura entre 11:00 e 16:00h (intervalo de amostragem).

\*\*Precipitação Acumulada durante toda a campanha continua.

### 3.1.3 - Comparação das Caracterizações Meteorológicas Obtidas na Rebio Jaru e FNS.

Comparando-se as variáveis meteorológicas do sítio de floresta primária para pastagem, no estado de Rondônia, é possível observar algumas diferenças que afetam na produtividade do sistema, conforme pode ser observado na **Tabela 9**. Na estação chuvosa a temperatura na pastagem é  $1,5^{\circ}\text{C}$  acima da floresta. Este aumento da temperatura, que ocorre pela substituição de floresta para pastagem, é apontado como sendo o causador de uma maior probabilidade de queimadas espontâneas devido à diminuição da umidade na cobertura do solo. Outro fator importante é uma menor quantidade de chuva na área desmatada. A floresta transpira e emite água que retorna na forma de chuva mantendo um equilíbrio da disponibilidade de água. A área desmatada vai se tornando cada vez mais seca pela diminuição de chuvas.

**Tabela 9 - Comparação das Médias de Parâmetros Meteorológicos da Rebio Jarú com a FNS. Em parênteses o desvio padrão para cada média.**

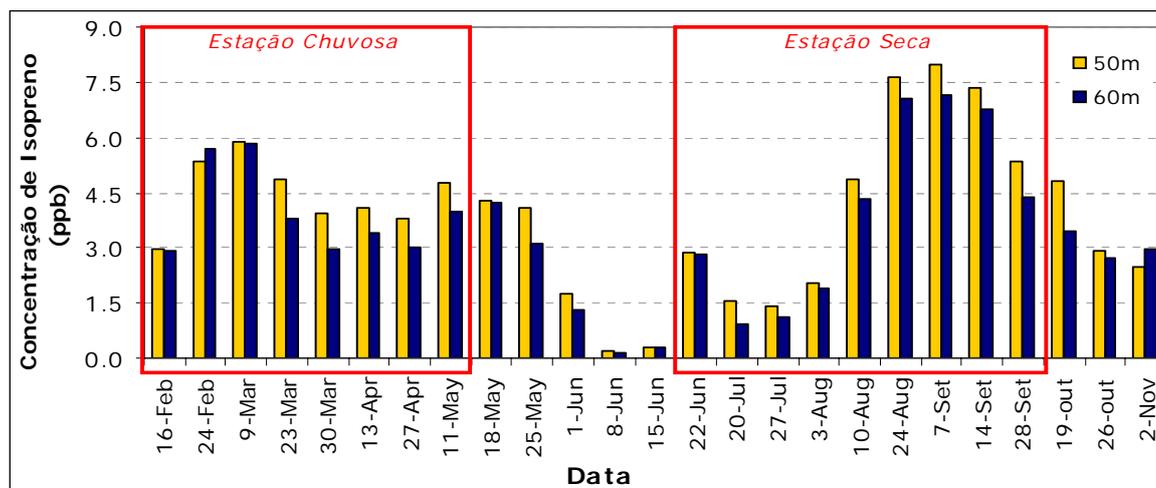
Estação	Temperatura (°C)*	Radiação Líquida (W.m <sup>-2</sup> )	Chuva (mm)**	Fluxo de Calor Sensível (K.m.s <sup>-1</sup> )	u* (m.s <sup>-1</sup> )	
Chuvosa	Floresta (Rebio Jarú)	26,0 (2,9)	400 (58)	1195	0,05 (0,02)	0,28 (0,03)
	Pastagem (FNS)	27,5 (0,9)	409 (57)	636	0,04 (0,01)	0,19 (0,02)
Seca	Floresta (Rebio Jarú)	28,4 (1,9)	370 (72)	105	0,06 (0,02)	0,31 (0,07)
	Pastagem (FNS)	28,6 (1,6)	391 (26)	101	0,07 (0,04)	0,18 (0,03)
Total	Rebio Jarú	27,1 (2,6)	392 (63)	1460	0,06 (0,02)	0,30 (0,05)
	FNS	27,9 (1,4)	401 (48)	1008	0,06 (0,03)	0,18 (0,03)

\*Médias de Temperatura entre 11:00 e 16:00h (intervalo de amostragem).

\*\*Precipitação Acumulada durante toda a campanha continua.

### 3.1.4 – Concenração de Isopreno na Rebio Jarú.

Durante um ano de amostragens na Rebio Jarú, a concentração média de isopreno, na altura de 50m, foi de 3,9ppb, com desvio padrão (DP) de 2,0, enquanto que para 60m de altura, a concentração média foi de 3,5 ppb e desvio padrão de 2,0. A **figura 50** mostra a variação da com centração de isopreno durante o ano de 2002, nas alturas de 50 e 60m e a **tabela 10** mostra todas as médias de conconcentrações de isopreno encontradas na Rebio Jarú.



**Figura 50 – Concentração de Isopreno durante o ano de 2002 na Rebio Jarú.**

**Tabela 10 – Concentrações médias de isopreno para as diferentes estações, nas duas alturas na Rebio Jarú.**

Estação	Conc. 50m (ppb)	Conc. 60m (ppb)
<b>Chuvosa</b>	4,5 (0,9)	4,0 (1,2)
<b>Transição C/S</b>	2,1 (2,0)	1,8 (1,8)
<b>Seca</b>	4,6 (2,7)	4,0 (2,5)
<b>Transição S/C</b>	3,4 (1,2)	3,0 (0,5)
<b>Ano Todo</b>	3,9 (2,1)	3,5 (2,0)

A média de concentração de isopreno na estação seca (25/07 a 28/09) é aproximadamente a mesma da observada na estação chuvosa. No entanto, existem fatores importantes e serem analisados. O primeiro é a presença marcante de queimadas em Rondônia. As queimadas vão promover um aumento da capacidade oxidante da atmosfera com aumento de ozônio e de radicais hidroxilas, e assim a meia vida do isopreno ficará diminuída, o que resultará em uma concentração média observada menor. A presença de grande concentração de aerossóis também irá promover uma redução da radiação, que por sua vez poderá diminuir a fotossíntese e assim diminuir a emissão de isopreno.

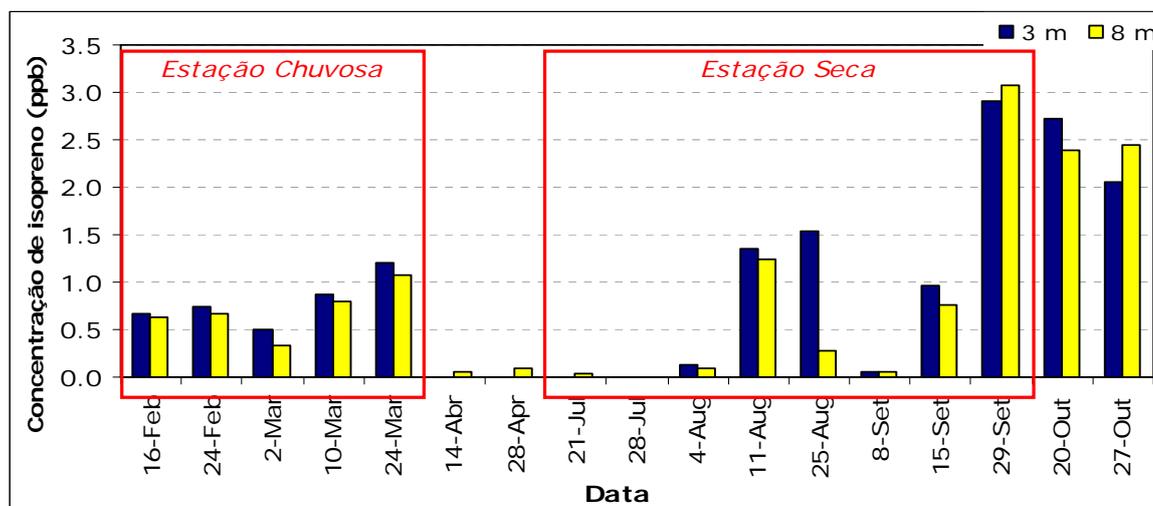
Na Rebio Jarú podemos observar um período de altas concentrações a partir do mês de agosto que se prolonga até o final da estação seca. Considerando a média de concentração apenas para o período de agosto até 7 de outubro, quando se finaliza

a estação seca, o valor obtido é igual a 5,9ppb, que é 31% maior que a média da estação chuvosa.

Este estudo foi interrompido em novembro na Rebio Jarú, devido a invasão de grileiros, nos limites da Reserva, promovendo um aumento da área desmatada que avançou, aproximadamente, até 200m da torre de amostragem, quando então a torre foi necessariamente desmontada.

### 3.1.5 – Concentração de Isopreno na Fazenda Nossa Senhora.

Durante um ano de amostragem na Fazenda Nossa Senhora, a concentração média de isopreno, na altura de 3m, foi de 1,2ppb, com um desvio padrão (DP) de 0,8, enquanto que para 8m de altura, a concentração média de 1,1ppb e desvio padrão de 0,9. A **Figura 51** mostra a variação da concentração de isopreno durante o ano de 2002, nas alturas de 3 e 8m.



**Figura 51 - Concentração de Isopreno durante o ano de 2002 na FNS (Pasto).**

Observou-se que as concentrações obtidas na estação seca são maiores que durante a estação chuvosa ( **Tabela 11** ). Este padrão já foi observado na Rebio Jarú como uma resposta do sistema à diminuição da disponibilidade de água. O valor médio tanto na concentração a 3m quanto a 8m foram menores que os encontrados sobre a floresta. Isto mostra que o impacto na composição da atmosfera, em relação à concentração de isopreno, é significativo, pois este é o maior reagente químico do radical hidroxila em ambientes naturais, portanto haverá um impacto na concentração

de outras espécies químicas. Como um aumento da concentração de espécies oxidadas e diminuição das reduzidas, como por exemplo, o par NO e NO<sub>2</sub>.

**Tabela 11 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes estações, nas duas alturas na FNS.**

Estação	Conc. 3m (ppb)	Conc. 8m (ppb)
Chuvosa	0,80 (0,27)	0,70 (0,27)
Transição C/S	< LD	0,08 (0,02)
Seca	0,87 (1,04)	0,80 (1,1)
Transição S/C	2,39 (0,47)	2,42 (0,03)
Ano Todo	0,93 (0,94)	0,88 (0,96)

As concentrações obtidas na FNS são oriundas, na sua maioria, de emissões de áreas de floresta próximas ao Pasto, pois, os estudos preliminares de emissão de espécies em pastagem não indicaram que estas possam ser emissoras de isopreno. Desse modo, é necessário estudos de fluxo de isopreno “*enclosure*”, juntamente com estudos de campo, para uma melhor conclusão.

### 3.1.6 – Comparação Entre os Diferentes Locais Estudados.

Na **Tabela 12** são apresentados todos os resultados médios obtidos nos dois locais estudados.

**Tabela 12 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes localidades estudadas na menor altura.**

Local de estudo	Estação Chuvosa (ppb)	Estação Seca (ppb)	Total (ppb)
Rebio Jarú	4,5 (0,9)	4,6 (2,7)	3,9 (2,1)
FNS (Pasto)	0,8 (0,3)	0,9 (1,0)	0,9 (0,94)

Nota-se em todos os resultados uma clara sazonalidade, sendo os resultados da estações seca maiores que os da estação chuvosa. Comparando-se todos os ambientes estudados, observa-se que a Rebio Jarú apresentou os maiores valores. No entanto, comparando os resultados da floresta (Rebio Jarú) com a pastagem (FNS) observa-se que a pastagem representa 20% em termos de concentração. Esta diferença gera um grande impacto na composição da atmosfera.

### 3.2 - ESTUDO CONTÍNUO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

O trabalho de identificação dos compostos presentes nas amostras, até a interrupção das coletas, com o espectrômetro de massas e através de sua biblioteca, possibilitou a comparação entre diferentes padrões que foram utilizados na identificação dos COVs, o principal padrão foi a mistura gasosa de isopreno e canfeno, em nitrogênio certificado pela White Martins.

Na **Tabela 13** pode ser observado os tempos de retenção, para padrões de monoterpenos, que foram utilizadas na identificação dos compostos.

**Tabela 13 - Tempo de retenção para padrão monoterpeno  
2,2ml/min de fluxo para MS e FID**

TEMPO DE RETENÇÃO	COMPOSTO	ION	ESPECTRO
27,185	ISOPRENO	67	67-39-53
42,513	$\alpha$ -PINENO	93	93-91-77
43,402	CAMFENO	93	93-121-91
44,004	$\beta$ -PINENO	41	41-39-93
44,981	3-CARENO	93	93-91-77
45,140	$\alpha$ -TERPINENO	121	121-93-91
45,351	p-CIMENE	119	119-134-91
45,511	LIMONENO	67	67-93-79
45,719	EUCALIPTOL	43	43-93-81
46,251	$\gamma$ -TERPINENO	91	91-93-136
47,065	CICLOEXANO,1	93	93-121-136

Fonte: Laboratório de Química - IPEN

A identificação dos COVs, encontrados nas alturas de 50m e 60m, foi feita de modo a possibilitar a comparação: semana a semana; mês a mês. Assim, montou-se um perfil dos compostos mais frequentes, sem desconsiderar as variáveis climáticas (temperatura, pressão, direção do vento, etc).

Foi possível identificar uma grande quantidade de COVs, tanto biogênicos quanto antropogênicos, encontrados nas estações: chuvosa; seca; e de transição. Que

possibilitará, em trabalhos futuros, monitorar as concentrações de COVs continuamente.

Na **Tabela 14** observam-se os compostos orgânicos encontrados exclusivamente na Estação Chuvosa tanto na Rebio-Jaru, quanto na Fazenda Nossa Senhora, levando em consideração: o tempo de retenção, relativo ao processo de análise cromatográfica, e os períodos de chuva, seca e transição.

Na **Tabela 15** observam-se os compostos orgânicos encontrados exclusivamente na Estação Seca tanto na Rebio-Jaru, quanto na Fazenda Nossa Senhora, levando em consideração: o tempo de retenção, relativo ao processo de análise cromatográfica, e os períodos de chuva, seca e transição.

Na **Tabela 16** observam-se os compostos orgânicos encontrados exclusivamente nas Estações Chuvosa e Seca tanto na Rebio-Jaru, quanto na Fazenda Nossa Senhora, levando em consideração: o tempo de retenção, relativo ao processo de análise cromatográfica, e os períodos de chuva, seca e transição.

**Tabela 104 - Compostos Orgânicos Voláteis encontrados na Estação Chuvosa na Rebio Jaru e na Fazenda Nossa Senhora**

COMPOSTOS	Tempo de retenção (min)	SECA	CHUVA
CHLORODIFLUOROMETHANE (FREON 22)	20,25		x
METHYLACETATE	28,38		x
ISOPENTANE	30,92		x
ETHYLACETATE	31,54		x
TETRACHLOROETHYLENE	38,69		x
ETYL BENZENE	40,44		x

**Tabela 115 – Compostos Orgânicos Voláteis encontrados na Estação Seca na Rebio Jaru e na Fazenda Nossa Senhora**

COMPOSTOS	Tempo de retenção (min)	SECA	CHUVA
TRICLOROFLUORMETHANO	26,07	x	
ACETONA	26,57	x	
1,1,2 – TRICLORO – 1,2,2 – TRIFLUORETANO (Freon 113)	28,00	x	
METIL VINIL CETONA	30,46	x	
BUTANONA	30,85	x	
HEXADIENO ( 2,4 ou 1,4)	34,15	x	
TRICLOROETILENO	34,87	x	
O – XILENO	40,44	x	
M – XILENO	40,71	x	
P - XILENO	41,50	x	
CANFENO	43,40	x	

**Tabela 16 – Compostos Orgânicos Voláteis encontrados nas Estações Chuvosa e Seca na Rebio Jaru e na Fazenda Nossa Senhora**

COMPOSTOS	Tempo de retenção (min)	SECA	CHUVA
ISOPRENE	27,18	x	x
N - BUTANAL	30,72	x	x
CLOROFORMIO	31,97	x	x
BENZENO	33,43	x	x
TOLUENO	37,28	x	x
$\alpha$ -PINENO	42,77	x	x
N - PROPILBENZENO	43,31	x	x
TRIMETILBENZENO	43,49	x	x
P - CIMENO	45,34	x	x
LIMONENO	45,52	x	x

Observa-se compostos que tem como fonte as queimadas como os aromaticos xilenos o, m e p, alem de alguns compostos oxigenados, que devem ser formados sob a atmosfera oxidante deste periodo. Outros compostos tais como benzeno, tolueno e trimetilbenzeno são também de origem antrópica, porem podem ser observados nas duas estações. Pela limitação analítica de não se ter padrão para a quantificação destes compostos, não podemos mostrar que eles são mais abundantes

na Estação Seca, no entanto, o aumento de área do pico foi visível para estes compostos.

A emissão de COVs para a atmosfera pode ter origem, tanto em processos naturais como em processos antropogênicos. As queimadas são fontes muito importantes na emissão de COVs nas regiões estudadas. Conforme citado anteriormente, elevadas concentrações de COVs contribuem para a formação de ozônio e de *smog*, e que alguns dos compostos orgânicos que integram esta vasta família são prejudiciais não só ao homem como ao equilíbrio do ecossistema. As fontes móveis, em particular os transportes rodoviários, constituem também uma das importantes fontes de antropogênicos, não só devido às emissões dos gases de exaustão, mas também como resultado da evaporação de combustíveis.

A vegetação é responsável por aproximadamente 90% de todos os compostos orgânicos voláteis na atmosfera global, junto com o vapor d'água e o gás carbônico, emitidos pela sua fisiologia e mecanismos de transpiração. Algo em torno de meia tonelada por hectare/ano. Estes compostos são formados por grandes moléculas que favorecem a ocorrência de um fenômeno típico das atmosferas limpas, ou seja, a cristalização dos compostos orgânicos voláteis em minúsculos cristais, conforme demonstrado pelas pesquisas em Química Atmosférica. Outros estudos, relativos a Física do Clima, mostraram que esses minúsculos cristais servem como eficientes núcleos de condensação de vapor d'água para a formação das nuvens. O que mais uma vez demonstra a relevância de estudos contínuos, tanto para identificação como para quantificação, das emissões de COVs.

## 4 - CONCLUSÃO

As principais dificuldades encontradas em trabalhar com os tubos de adsorção foram: ausência de possibilidade de realizar réplicas das amostras, impedindo a determinação da reprodutibilidade da análise; perdas imensuráveis na adsorção e dessorção dos compostos orgânicos de interesse no material adsorvente; presença de contaminantes oriundos do próprio material adsorvente; perdas por vazamento devido às inúmeras conexões no sistema tanto na etapa de amostragem como de introdução de amostra no cromatografo e problemas com a escolha do material adsorvente apropriado para o ambiente da Amazônia.

As vantagens encontradas na utilização do canister foram: a possibilidade de realizar réplicas nas análises cromatográficas; reprodutibilidade nas análises das amostras, utilizando 3 a 5 réplicas, apresentaram desvios padrão médios inferiores a 5%; a exatidão encontrada mostrou-se satisfatória na comparação com dois grupos de pesquisa Europeus.

Observa-se que a pluviometria apresenta uma sazonalidade acentuada nas regiões estudadas da Amazônia, onde a estação seca e de transição apresentam uma precipitação acumulada na ordem de 10% da observada na estação chuvosa, fazendo com que o ecossistema responda a esta variação em seu funcionamento no decorrer do ano.

Os resultados consolidados mostram uma clara sazonalidade e uma forte tendência de maior emissão na seca. Além dos fatores bem conhecidos pela comunidade científica como sendo determinante para o controle da emissão do isopreno, como a temperatura e radiação, observa-se que existe um mecanismo de reação à diminuição de disponibilidade de água na estação seca e uma das consequências é uma maior emissão de isopreno.

Comparando-se todos os ambientes estudados, observa-se que a Rebio Jarú

apresentou os maiores valores na concentração de isopreno. Comparando os resultados da floresta (Rebio Jarú) com a pastagem (FNS) observa-se que a pastagem representa 20% em termos de concentração. Esta diferença gera um grande impacto na composição da atmosfera.

O conhecimento, no Brasil, sobre as condições de emissão e absorção de COVs e gases de efeito estufa, ainda são insuficientes. A formação de uma idéia realista sobre qual o papel da floresta na composição química da atmosfera Amazônica e Global nos leva a procurar técnicas experimentais para que se possa estimar estas emissões.

Quanto aos compostos biogênicos, quase todos aqueles relacionados ao padrão de monoterpene utilizado na identificação dos COVs, foram identificados. Os compostos: Isopreno,  $\alpha$ -Pineno, Canfeno, p-Cimene, Limoneno, foram identificados, nas estações de seca, de chuva e transição.

Entre os COVs antropogênicos, destacamos o Benzeno, Tolueno, o, m, e p Xilenos e trimetilbenzeno que são compostos característicos de sítios poluídos pela queima de combustíveis fosseis e por queimadas, que são realizadas na estação de seca. Que foram encontrados nas amostras da torre na Rebio-Jaru (a 50m e 60m), bem como na torre da Fazenda Nossa Senhora, muito provavelmente transportados até esta região pela componente atmosférica direção do vento.

Finalizando, este trabalho apresenta como perspectivas de estudos posteriores:

- A obtenção de novos parâmetros relativos à emissão de compostos orgânicos voláteis, através de campanhas de amostragens, integrando períodos de no mínimo de 30min, no decorrer do dia, para a obtenção de médias diárias, e por vários dias consecutivos nas diferentes estações do ano.
- Estudo dos compostos orgânicos voláteis, tanto os emitidos diretamente pelas plantas, como os formados a partir da oxidação do isopreno. Este grupo de compostos ainda representa uma importante fonte de estudos, pois sabe-se pouco sobre seu papel no ciclo do carbono e na química da atmosfera.
- Estudo contínuo de longa duração da emissão dos COVs nos diferentes ambientes da Amazônia, como por exemplo em áreas

alagadas, monoculturas e ambientes de pastagem e de floresta, entre outras regiões.

- Realização de estudos por espécies de plantas quanto a emissão de COVs e realização de mapeamento das principais espécies existentes na Amazônia e porcentagem por área estudada.
- A unificação dos resultados obtidos de todos os compostos de carbono para uma estimativa de cada tipo de classe de compostos, dentro do ciclo do carbono, possibilitando previsões que relacionem alterações no ciclo do carbono com as alterações no uso da terra na Amazônia.

## 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### 5.1 - BIBLIOGRAFIAS CITADAS

ANDREAE, M. O., ROSENFELD, D., ARTAXO, P., COSTA, A.A., FRANK, G.P., LONGO, K.M. e SILVA-DIAS, M.A.F. Smoking rain clouds over the Amazon. *Science*, v. 303, p. 1337-1342, 2004.

ARTAXO, P., MARTINS, J.V., YAMASOE, M.A., PROCÓPIO, A.S., PAULIQUEVIS, T.M., ANDREAE, M.O., GUYON, P., GATTI, L.V., CORDOVA A.M. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia. *J. Geophys. Res.*, v. 107, D20, p. 8081 - 8095, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.

ARTAXO, P. The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin, In: McClain, M.E., Victória, R., Richey, J.E. *The biogeochemistry of the Amazon basin*. Oxford University Press, 2001. p. 42-52.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmosph. Environ.*, v. 34, p. 2063-2101, 2000.

BALDOCCHI, D.D. E HARLEY, P.C. Scaling carbon dioxide and water vapor exchange from leaf to canopy in a deciduous forest: Model testing and application, *Plant Cell Environ.*, v. 18, p. 1157-1173, 1995.

BIDLEMAN, T.F. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Techn.*, v. 22, p. 361-367, 1988.

BONN, B., SCHUSTER, G., MOORTGAT, G. K., Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpenes ozonolysis. *J. Phys. Chem.*, A, v. 106, p. 2869-2881, 2002b.

CARTER, W.P.L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *J. Air Was. Manag. Assoc.*, v. 44, p. 881-899, 1994.

CICCIOLI, P. VOCs and Air Pollution. In: BLOEMEN, H. J. e BURN, J. *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*. Published by Blackie and Academic & Professional, United Kingdom, 1993.

CICCIOLLI, P.; CECINATO, A. Advanced methods for the evolution of atmospheric pollutants relevant to photochemical smog and dry deposition – In: *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*; John Wiley & Sons, Inc., 1992.

DETTMER, K., KNOBLOCH, T., ENGEWALD, W. Stability of reactive low boiling hydrocarbons on carbon based adsorbents typically used for adsorptive enrichment and thermal desorption. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.366, p. 70-78, 2000.

FALL, R. Biogenic Emissions of Volatile Organic Compounds from Higher Plants. In: Hewitt, C.N., *Reactive hydrocarbons in the Atmosphere*. San Diego, (Ed.) Editores: Academic Press, USA, 1999a. p. 41-155.

FEHSENFELD, F., CALVERT, J., FALL, R., GOLDAN, P., GUENTHER, A., HEWITT, C.N., LAMB, B., LIU, S., TRAINER, M., WESTBERG, H., ZIMMERMAN, P. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles*, Washington, DC. v. 6, n. 4, p. 389-430. 1992.

FINIZIO, A., MACKAY, D., BIDLEMAN, T. E HARNER, T. Octanol- air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmosp. Environ.*, v. 31, p. 2289-2296, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B. e PITTS, J.N. Fundamentals and Experimental Techniques, *Atmos. Chem.* John Wiley & Sons, INC., USA, 1986.

FOLKINS, I., BRAUN, C., THOMPSON, A.M., WITTE, J. Tropical ozone as an indicator of deep convection. *J. Geophys. Res.*, v.107, D13, doi. 101029/2001JD001178, 2002.

FORSTNER, H.J.L., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition. *Environ. Sci. Tec.*, v. 31, p. 1345-1358, 1997.

GREENBERG, J.P., GUENTHER, A., ZIMMERMAN, P., BAUGH, W., GERON, C., DAVIS, K., HELMIG, D., KLINGER, L.F. Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmosp. Environ.*, v. 33, p. 855-867. 1999.

GROSJEAN, D. Atmospheric Chemistry of Biogenic Hydrocarbons: Relevance to the Amazon. *Química Nova*, v.8, 2, p. 184-201, 1995.

GUENTHER, A., GREENBERG J., HARLEY P., HELMIG D., KLINGER L., VIERLING L., ZIMMERMAN P., GERON C. Leaf, branch, stand, and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from U.S. woodlands. *Tree Physiol*, v. 16, p. 17-24, 1996a.

GUENTHER, A., OTTER, L., ZIMMERMAN P., GREENBERG, J., SCHOLE, R., SCHOLE, M., Biogenic hydrocarbon emissions from southern African savannas. *J. Geophys. Res.*, v. 101:25859-25865, 1996b.

GUENTHER, A., HEWITT, C. N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T., HARLEY, P., KLINGER, L., LERDAU, M., MCKAY, W. A., PIERCE, T., SCHOLE, B., STEINBRECHER, R., TALLAMRAJU, R., TAYLOR, J., ZIMMERMAN, P.A. Global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.*, v. 100, p. 8.873-8.892, 1995.

GUENTHER, A., ZIMMERMAN, P., MONSON, R., FALL, R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluation and sensitivity analysis. *J. Geophys. Res.*, v. 98, p. 12609-12617, 1993.

HAAGEN-SMIT, A. e FOX, M. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Indust. Eng. Chem.* v. 48, p. 1484-1487, 1956.

HARLEY, P., VASCONCELLOS, P., VIERLING, L., PINHEIRO, C.C.D.S., GREENBERG, J., GUENTHER, A., KLINGER, L., ALMEIDA, S., NEILL, D., BAKER, T., PHILLIPS, O., MAHLI, Y. Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites, in press *Global Change Biology* Manuscript Number: GCB 02-328, 2004.

HARLEY, P., OTTER, L., GUENTHER, A., GREENBERG, J. Micrometeorological and leaf-level measurements of isoprene emissions from a southern African savanna, *J. Geophys. Res.*, v. 108, 8468, doi:10.1029/2002JD002592, 2003.

HARLEY, P.C., MONSON, R.K. E LERDAU, M.T. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants, *Oecologia*, v. 118, p. 109–123, 1999.

HARLEY, P.C., LITVAK, M.E., SHARKEY, T.D. E MONSON, R.K. Isoprene emission from velvet bean leaves: Interactions among nitrogen availability, growth photon flux density, and leaf development, *Plant Physiol.*, v. 105, p. 279– 285, 1994.

HOFFMANN, T., ODUM, J.R., BOWMAN, F., COLLINS, D., KLOCKOW, D., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.*, v. 26, p. 189-222, 1997.

KERR, J.B. e MCELROY, C.T. Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion. *Science*, v. 262, p. 1032-1034, 1993.

KIRCHHOFF, V.W.J.H., CASICCIA S, C.A.R., E ZAMORANO B, F., The Ozone Hole over Punta Arenas, Chile, *J. Geophys. Res.*, v. 102, p. 8945-8953, 1997.

KUZMA, J. E FALL, R. Leaf isoprene emission rate is dependent on leaf development and the level of isoprene synthase. *Plant Physiol.*, v. 101, p. 435-440, 1993.

LAHANIATI, M., NANOS, CH., KODINARI, C., NICCOLIN, B., PETRUCCI, G., PETRUCCI, G. A., E KOTZIAS, D. Formation of aerosols in the gas phase

ozonolysis of alpha-pinene. In: The oxidizing capacity of the atmosphere. Proceedings of the 7<sup>th</sup> *European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*. (B. Larsen, B. Versino, and Angeletti, eds.), EUR Report EUR 17482. European Commission-DGXII, Brussels, Belgium, pp. 542-546, 1997

LAMB, B., GAY, D., WESTBERG, H., PIERCE, T. A. biogenic hydrocarbon emission inventory for the US using a simple forest canopy model. *Atmosph. Environ.*, v. 27, p. 1673-1690, 1993.

LERDAU, M., DILTS, S., WESTBERG, H., LAMB, B. E ALLWINE, G. Monoterpene emission from ponderosa pine. *J. Geophys. Res.*, v. 99, p. 16.609–16.615, 1994b.

LERDAU, M. *Ecological controls over monoterpene emissions from conifers*. Ph.D. thesis, Stanford University, 108 pp. University Microfilms Dissertation Services, <<http://www.umi.com/hp/Support/DServices/>>, 1993.

LOGAN, J.A., Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *J. Geop. Res.*, v. 90, p. 10463-10482, 1985.

MADRONICH, S., MCKENZIE, R.L., CALDWELL, M.M., BJOKRN, L.O. CHANGES in ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Ambio*, v. 24, p. 143-152, 1995.

MONSON, R.K., E FALL, R. Isoprene emission from aspen leaves. *Plant Physiol.*, v. 90, p. 267–274, 1989.

NEPSTAD, D. C., MOUTINHO, P., DIAS-FILHO, M. B., DAVIDSON, E., CARDINOT, G. MARKEWITZ, D., FIGUEIREDO, R., VIANNA, N., CHAMBERS, J., RAY, D., GUERREIROS, J. B., LEFEBVRE, P., STERNBERG, L., MOREIRA, M., BARROS, L., ISHIDA, F. Y., TOHLVER, I., BELK, E., KALIF, K., SCHWALBE, K. The effects of partial throughfall exclusion on canopy processes, aboveground production, and biogeochemistry of an Amazon forest. *J. Geophys. Res.*, v. 107, D20, 8085, doi:10.1029/2001JD000360, 2002.

NEPSTAD, D.C., VERISSIMO, A., ALENCAR, A., NOBRE, C., LIMA, E., LEFEBVRE, P., SCHLESINGER, P., POTTER, C., MOUTNHO, P., MENDOZA, E., COCHRANE, M., BROOKS, V. Large scale impoverishment of Amazonian forests by logging and fire. *Nature*, v. 398, p. 505-508, 1999.

NOBRE, C.A., WICKLAND, D.E., KABAT, P. LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. *IGBP Global Change Newsletter LBA - Special Issue*, 01-08, 2001.

NOBRE, C.A., DOLMAN, A.J., GASH, J.H.C., JACOB, D.J., JANETOS, A.C., KABAT, P., KELLER, M., MARENGO, J.A., MCNEAL, R.J., MELILLO, J., SELLERS, P.J., WICKLAND, D.E., WOFSY, S.C., HUTJES, R.W.A. The Large

Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). *Concise Experimental Plan*. INPE, C. Paulista, SP, Brazil, 1996.

NOBRE, C.A., SELLERS, P.J., SHUKLA, J. Amazonian deforestation and regional climate change. *J. Climate*, v. 4, p. 957-987, 1991.

ODUM, J.R., JUNGKAMP, T.P.W., GRIN, R.J., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science*, v. 276, p. 96-99, 1997.

ODUM, J.R., HOFFMANN, T., BOWMAN, F., COLLINS, D., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, p. 2580-2585, 1996.

PLACET, M, MANN, C.O., GILBERT, R.O., NIEFER M.J. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review. *Atmos Environ.*, v. 34 12-14, p. 2183-2204, 2000.

RASMUSSEN, R.A. Isoprene: identified as a forest-type emission to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, v. 4, p. 667-671, 1970.

ROELOFS, G.J. E LELIEVELD, J. Model study of the influence of cross-tropopause O<sub>3</sub> transports on tropospheric O<sub>3</sub> levels. *Tellus*, v. B 49, p. 38-55, 1997.

SANADZE, G.A. Emission of organic matters by leaves of Robinia pseudoacacia L. *Soobsh Acad Nauk GSSR* 19:83, 1957.

SAWYER, R.F., HARLEY, R.A., CADLE, S.H., NORBECK, J.M., SLOTT, R., BRAVO, H.A. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmos. Environ.*, v. 34, p. 2161-2181, 2000.

SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics*, Ed John Wiley & Sons Inc., New York, 1998.

SHARKEY, T., LORETO, F. e DELWICHE, C. The biochemistry of isoprene emission from leaves. In: SHARKEY, T., HOLLAND, E. AND MOONEY, H. *Trace gas emissions by plants*. Academic Press, San Diego, 1991.p. 153 – 184.

SINGH, H.B., KANAKIDOU, M., CRUTZEN, P.J. E JACOB, D.J. High concentrations and photochemical path of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. *Nature*, v. 378, p. 50-54, 1995.

TANG, X. E MADRONICH, S. Effects of increased solar ultraviolet radiation on tropospheric composition and air quality. *Ambio*, v. 24, p. 188-190, 1995.

THOMPSON, A.M., WITTE, J.C., MCPETERS, R.D., OLTMANS, S.J., SCHMIDLIN, F.J., LOGAN, J.A., FUJIWARA, M., KIRCHHOFF, V.W.J.H., POSNY, F., COETZEE, G.J.R., HOEGGER, B., KAWAKAMI, S., OGAWA, T., JOHNSON, B.J., VÖMEL, H., LABOW, G. Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2000 tropical ozone climatology 1. Comparison with

Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements. *J. Geophys. Res.*, v. 108, D2, 8238, doi: 10.1029/2001JD000967, 2003.

TROSTDORF, C. R. **Estudo da Variabilidade Sazonal na Emissão do Isopreno na Região Amazônica.** 2004. 129 f, 2v. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

WANG, S.-C., PAULSON, S.E., GROSJEAN, D., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NO<sub>x</sub> systems-1., Outdoor smog chamber studies of C7- and C8- hydrocarbons, *Atmosp. Environ.*, v. 26A, p. 403 – 420, 1992.

WENT, F.W. Blue hazes in the atmosphere. *Nature*, v. 187, p. 641-643, 1960.

WINER, A.M., AREY, J., ATKINSON, R., ASCHMENN, S.M., LONG, W.D., MORRISON, C.L., OLSZYK, D.M. Emission rates of organics from vegetation in California's central valley. *Atmosp. Environ.*, v.26A, p. 2647-2659, 1992.

ZIMMERMAN, P.R., GREENBERG, J.P. E WESTBERG, C.E. Measurements of Atmospheric Hydrocarbons and Biogenic Emission Fluxes in Amazon Boundary Layer. *J. Geophys. Res.*, v. 93(D2), p. 1407-1416, 1988.

## 5.2 - BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS

ANDREAE, M. O. E CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, v. 276, p. 1052-1058, 1997.

AREY, J., CORCHNOY, S.B., ATKINSON, R. Emission of linalool from Valencia orange blossoms and its observation in ambient air. *Atmosp. Environ.*, v.25A, p. 1377-1381, 1991.

ATKINSON, R., Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review, *Atmos. Environ.*, v. 24(A), p. 1-41, 1990.

AYERS, G. E GILLET, R. Isoprene emissions from vegetation and hydrocarbon emissions from bushfires in tropical Australia, *J. Atmos. Chem.*, v. 7, p. 177-190, 1988

BOND, D.W. STEIGER, S., ZHANG, R., TIE, X., ORVILLE, R.E. The importance of NO<sub>x</sub> production by lightning in the tropics. *Atmosp. Environ.*, v. 36, p. 1509–1519, 2002.

BONN, B. E MOORTGAT, G.K. New particle formation during  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene oxidation by O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub>, and the influence of water vapor: particle size distribution studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 183-196, 2002.

BUSINGER, J.A., WYNGAARD, J.C., IZUMI, Y., BRADLEY, E.F. Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Sci.*, v. 28, p. 181–189, 1971.

CPTEC. Mapas disponíveis no site em: <[http:// www.cptec.inpe.br/](http://www.cptec.inpe.br/)>

CICCIOLI, P., CECINATO, A., BRANCALEONE, E., FRATTONI, M., LIBERTI, A., use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar hydrocarbons involved in photochemical smog pollution, *J. of High Resol. Chromatogr. and Commun.* 15, 75-84, 1992.

CONRAD, R. Soil microbial processes and the cycling of atmospheric trace gases. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A.* 351, 219-230, 1995.

DYER, A.J. A review of flux profile relations. *Boundary-Layer Meteorol.*, v. 1, p. 363–372. 1974.

EICHSTAEDTER, G., SCHUERMAN, W., STEINBRECHER, R., E ZIEGLER, H. Diurnal cycles of soil and needle monoterpene emission rates and simultaneous gradient measurements of monoterpene concentrations in the stem region and above a Norway spruce canop. In: *EUROTRAC symposium 92*, The Hague, Ntherlands, 1992.

EMBRAPA - Mapas disponíveis na pagina da internet da EMBRAPA: Monitoramento por Satélite <<http://www.cnpm.embrapa.br/>>

FALL, R., KARL, T., HANSEL, A., JORDAN, A. E LINDINGER, W. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by protontransfer-reaction mass spectrometry, *J. Geophys. Res.*, v. 104(D13), 15, p. 963– 15,974, 1999b.

FANG, C., MONSON, R.K. E COWLING, E.B. Isoprene emission, photosynthesis and growth in sweetgum (*Liquidambar styraci- flua*) seedlings exposed to short- and long-term drying cycles. *Tree Physiol.*, v. 16, p. 441–446, 1996.

FINLAYSON-PITTS, B. e PITTS, J.N., Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science.*, v. 276, p. 1045-1052, 1997.

FINLAYSON - PITTS e J. N. PITTS, J.R. Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation. Scientific and Regulatory Implications. *Air & Waste*, v.43, p. 1091, 1993.

FUENTES, J.D., LERDAU, M., ATKINSON, R., BALDOCCHI, D., BOTTENHEIM, J.W., CICCHIOLI, P., LAMB, B., GERON, C., GU, L., GUENTHER, A., SHARKEY, T.D., STOCKWELL, W. Biogenic emissions in the atmospheric boundary layer: A review, *B. Am. Meteorol. Soc.*, v. 81, p. 1537–1575, 2000.

FUENTES, J.D., WANG, D., NEUMANN, H.H., GILLESPIE, T.J., DEN HARTOG, G., DANN, T.F. Ambient biogenic hydrocarbons and isoprene emissions from a mixed deciduous forest. *J. Atmos. Chem.*, V. 25, p. 67–95, 1996.

GARRATT, J.R. *The Atmospheric Boundary Layer*, 1st paperback edition with corrections. Cambridge University Press, Cambridge, 316 pp., 1994

GARRATT, J. R. Flux-Gradient Relationships Above Tall Vegetation, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, v. 104, p. 199–211, 1978.

GREENBERG, J.P., GUENTHER, A., HARLEY, P., OTTER, L., VEENENDAAL, E.M., HEWITT, C.N., JAMES, A.E. E OWENS, S.M. Eddy flux and leaf-level measurements of Biogenic VOC emissions from mopane woodland of Botswana. *J. Geophys. Res.*, v.108 (D13), 8466, oi:10.1029/2002JD002317, 2003.

GUENTHER, A., GERON, C., PIERCE, T., LAMB, B., HARLEY, P., FALL, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmosp. Environ.*, v. 34, p. 2205-2230, 2000.

GUENTHER, A. Modeling biogenic volatile organic compound emissions to the atmosphere. In: Hewitt, C.N. **Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere**. San Diego, (Ed.) Editores: Academic Press, USA, 1999, p. 41-94.

HARLEY P, GUENTHER A, ZIMMERMAN P. Effects of light, temperature and canopy position on net photosynthesis and isoprene emission from sweetgum (*Liquidambar styraciuia* L.) leaves. *Tree Physio.*, v. 16, p.25-32, 1996.

HEWITT, C.N., E STREET, R.A. A quantitative assessment of the emission of non-methane hydrocarbon compounds from the biosphere to the atmosphere in the U.K.: present knowledge and uncertainties. *Atmos. Environ.*, v. 26A, p. 3069-3077, 1992.

HICKS, B.B. Wind Profile Relationships from the Wangara Experiment, *Quart. J. Roy Meteorol. Soc.*, v. 102, p. 535–551, 1976.

HOBBS, P.V. *Introduction to Atmospheric chemistry*, Cambridge University Press, 2000.

HÖGSTRÖM, U. Non-dimensional wind and temperature profiles in the atmospheric surface layer: a re-evaluation. *Boundary-Layer Meteorol.*, v. 42, p. 55–78. 1988.

IBGE. Mapas disponíveis na pagina da internet do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em: <<http://www.ibge.gov.br/>>

INPE. Mapas disponíveis na pagina da internet do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em: <<http://www.cptec.inpe.br>>

JACOB, D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, v. 34, p. 2131-2159, 2000.

JACOB, D. J. e WOFSY., S.C. Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. *J. Geophys. Res.*, v. 93, p. 1477-1486, 1988.

JANSON, R. Monoterpene concentrations in and above forest of Scots pine. *J. Atmosf. Chem.*, v. 14, p. 385-394, 1992.

KAIMAL, J.C. e FINNIGAN, J. *J. Atmosf. Boundary Layer Flows*, Oxford University Press, New York, 289 pp., 1994.

KESSELMEIER, J., KUHN, U., ROTTENBERGER, S., BIESENTHAL, T., WOLF, A., SCHEBESKE, G., ANDREAE, M.O., CICCIOI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., OLIVA, S.T., BOTELHO, M.L., SILVA, C.M.A., TAVARES, T.M. Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondonia (Amazonia). *J. Geophys. Res.*, v. 10.1029/2000JD000267, 2002.

KESSELMEIER, J., KUHN, U. WOLF, A., ANDREAE, M.O., CICCIOI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., GUENTHER, A., GREENBERG, J., VASCONCELLOS, P. OLIVA, T. TAVARES, T. ARTAXO, P. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.*, v. 34, p. 4063-4072, 2000.

KLINGER, L., ZIMMERMAN, P., GREENBERG, J., HEIDT, L., E GUENTHER, A. Carbon trace gas fluxes along a successional gradient in the Hudson Bay lowland, *J. Geophys. Res.*, v. 99, p. 1469-1494, 1993.

KUHN, U., DINDORF, T., SCHEBESKE, G., BIESENTHAL, T., THIELMANN, A., GANZVELD, L., ROBERTS, G., SCIARE, J., WELLING, M., CICCIOI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., LLOYD, J., KOLLE, O., STEFANI, P., CORRADI, C., VALENTINI, R., FISCH, G., GERMANO, T., GATTI, L.V., SILVA-DIAS, M.A., ARTAXO, P., NOBRE, A. D., MEIXNER, F., ANDREAE, M.O., KESSELMEIER, J. Concentration Profiles of Volatile Organic Compounds and Other Reactive Trace Gases over Amazônia: Aircraft Measurements during LBA-CLAIRE 2001. In: **2ª CONFERENCIA CIENTIFICA INTERNACIONAL DO LBA**, 2002, Manaus, Apresentações disponíveis em: <<http://lba.cptec.inpe.br/lba-conf-manaus02-en/results.html>>

LAMB, B., WESTBURG, H., ALLWINE, G. E QUARLES, T. Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *J. Geophys. Res.*, v. 90, p. 2380-2390, 1985.

LERDAU, M. e KELLER, M. Controls on isoprene emission from trees in a subtropical dry forest. *Plant. Cell. Environ.*, v. 20, p. 569-578, 1997.

LERDAU, M., LITVAK, M. E MONSON, R. Plant chemical defense: Monoterpenes and the growth-differentiation balance hypothesis. *Trends Ecol. Evol.*, v. 9, p. 58-61, 1994a.

SILVA DIAS, M.A.F., RUTLEDGE, S., KABAT, P., SILVA DIAS, P.L., NOBRE, C., FISCH, G., DOLMAN, A.J., ZIPSE, E., GARSTANG, M., MANZI, A., FUENTE, J. D., ROCHA, H., MARENGO, J., PLANA-FATTORI, A., SÁ, L., ALVALÁ, R., ANDREAE, M. O., ARTAXO, P., GIELOW, R., GATTI, L.V. "Clouds and rain processes in a biosphere atmosphere interaction context in the Amazon Region", *J. Geophys. Res.*, v107 D20, 8072, doi:10.1029/2001JD000335, 2002.

MCGARVEY, D, CROTEAU, R. Terpenoid metabolism. *Plant cell*, v. 7, p. 1015- 1026, 1993.

NOBRE, C.A. *Amazonia in the Global System*. In: International LBA Scientific Conference, 7-10, July, Manaus, AM, Brazil, 2002.

OHTA, K. Diurnal and seasonal variations in isoprene emission from live oak. *J. Geochem.*, v. 19, p. 269-274, 1986.

PAULSON, C. A. The Mathematical Representation of Wind Speed and Temperature Profiles in the Unstable Atmospheric Surface Layer. *J. Appl. Meteorol.*, v. 9, p. 857-861, 1970.

RASMUSSEN, R.A. e KHALIL, M.A.K. Isoprene over the Amazon Basin. *J. Geophys. Res.*, v. 93, NO. D2., p. 1417-1421, 1988.

RINNE, H.J.I., GUENTHER, A., GREENBERG, J.P. E HARLEY, P.C. Isoprene and monoterpenos fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. *Atmos. Environ.*, v. 36, p. 2421-2416, 2002.

RINNE, J., TUOVINEN, J.P., LAURILA, T., HAKOLA, H., AURELA, M., HYPÉN, H. Measurement of hydrocarbon fluxes by a gradient method above a northern boreal forest. *Agric. For. Meteorol.*, v. 102, p. 25-37, 2000.

RUDOLPH, J. Biogenic sources of atmospheric alkenes and acetylene. In: HELAS, G.G., SLANINA, J. E STEINBRECHER, R. *Biogenic volatile Organic Carbon Compounds in the Atmosphere*, p.53-65. SPB Academic publishing: Amsterdam, 1997.

SCHNITZLER, J. P., ARENZ, R., STEINBRECHER, R., E LEHNING, A. Characterization of an isoprene synthase from leaves of *Quercus petraea* (Mattuschka) Liebl. *Botanica Acta*, v. 109, p. 216-221, 1996.

SEUFERT, G., BARTZIS, J., BOMBOI, T., CICCIOLOI, P., CIESLIK, R., FOSTER, P., HEWITT, C.N., KESSELMEIR, J., KOTZIAS, D., LENZ, R., MANES, F., PEREZ PASTOR, R., STEINBRECHER, R., TORRES, L., VALENTINI, R., E VERSINO, B., An overview of the Casteporziano experiments, *Atmos. Environ.*, v. 31(S1), p. 5-18, 1007.

SHARKEY, T. D. e LORETO, F. Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves, *Oecologie*, v. 95, p. 328-333, 1993.

SHAW, R., CRITTENDEN, A., STEVENS, R., CRONN, D., E TITOV, V. Ambient concentrations of hydrocarbons from conifers en atmospheric gases and aerosol particles measured en Soviet Georgia. *Environ. Sci. Technol.*, v. 17, p. 389-395, 1983.

SILVER, G. M., AND FALL, R., Characterization of aspen isoprene synthase, an enzyme responsible for leaf isoprene emission to the atmosphere. *J. Biol. Chem.*, v. 270, p. 13010-13016, 1995.

SIMPSON, I.J., THURTELL, G.W., NEUMANN, H.H., DEN HARTOG, G., EDWARDS, G.C. The validity of similarity theory in the roughness sublayer above forests. *Boundary-Layer Meteorol.*, v. 87, p. 69-99, 1998.

SINGH, H. B., E ZIMMERMAN, P. R. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: NRIAGU, J. O. *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling.*, Wiley- Interscience: New York, 1992. p. 177-235.

STULL, R. *An introduction to Boundary Layer Meteorology.* Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1988.

THOM, A.S., STEWART, J.B., OLIVER, H.R., E GASH, J.H.C. Comparison of Aerodynamic and Energy Budget Estimates of Fluxes over a Pine Forest. *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, v. 101, p. 93-105, 1975.

TROSTDORF, C. R., GATTI, L. V., YAMAZAKI, A., POTOSNAK, M. J., GUENTHER, A., MARTINS, W. C. E MUNGER, J.W. Seasonal Cycles of isoprene concentrations in the Amazonian Rainforest. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, v.4, pp. 1247 - 1268, [www.atmos-chem-phys.org/acpd/4/1247/](http://www.atmos-chem-phys.org/acpd/4/1247/)

WILDERMUTH, M. C., E FALL, R. Biochemical characterization of stromal and thylakoid-bound isoforms of isoprene synthase in willow chloroplasts. *Plant Physiol.*, v. 116, p. 1111-1123, 1998.

WILDERMUTH, M. C., E FALL, R. Light-dependent isoprene emission. Characterization of a thylakoid-bound isoprene synthase en *Salix discolor*. *Plant Physiol.*, v. 112, p. 171-182, 1996.

YOKOUCHI, Y., AMBE, Y. Diurnal variation of atmospheric isoprene and monoterpene in the atmosphere of a pine forest. *J. Geophys. Res.*, v. 93 (D4), p. 3751-3759, 1988.