

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20733

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Contribuições de Compostos Antropogênicos e
Biogênicos na Atmosfera da Cidade de São Paulo**

Cristina Salvador Pool
Dissertação de Mestrado

Orientadora:
Profa. Dra. Lilian R. F. de Carvalho

2004

DEDALUS - Acervo - CQ



30100005928

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Pool, Cristina Salvador
P821c Contribuições de compostos antropogênicos e biogênicos
na atmosfera da Cidade de São Paulo / Cristina Salvador
Pool. -- São Paulo, 2004.
75p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Carvalho, Lilian Rothschild Franco de

I. Química atmosférica I. T. II. Lilian Rothschild Franco de
Carvalho, orientador.

540amb CDD

*“Contribuições de compostos
antropogênicos e biogênicos na
atmosfera da cidade de São Paulo”*

CRISTINA SALVADOR POOL

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Profa. Dra. LILIAN ROTHSCHILD FRANCO DE CARVALHO
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. MARIA ENCARNACIÓN VÁZQUEZ SUÁREZ IHA
IQ - USP

Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
30 DE ABRIL 2004.

Aerials, in the sky,
When you lose small mind,
You free your life.
Aerials, so up high,
When you free your eyes,
Eternal prize.

Aerials - System of a Down

Aos meus pais, Marcelo e Elizabeth,
e ao meu irmão Renê.

Aos meus "pets" Arlene, Beavis, Dana, Fox, Molly,
Missy, Misha, Ozzy (O₃), Peter, Piper,
Lisa, Lara, Anika, Homer, Luna e Alley.

À Bonnie, Charlotte e, em especial, à Julie e Meg (R.I.P.)

Agradecimentos

À Profa. Dra. Lilian R. F. de Carvalho pela orientação e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às Profas. Dras. Pérola C. Vasconcellos e Maria de Fátima Andrade pelas informações transmitidas e apoio, principalmente durante as campanhas de amostragem.

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns pelo auxílio no tratamento estatístico dos dados.

Aos colegas do “lab”: Alexandre, Andrea, Dulce, Emy, Heliara, José Carlos, Regiane, Renato, Silvana, Vanessa, e aos colegas do bloco 8: Paulo César, Chico, Gilberto e Luciana por toda a ajuda e apoio durante o tempo em que passamos juntos.

Aos colegas de trabalho da Escola Técnica Oswaldo Cruz: Auzébio, Denise, Gabriela, João Homero, Roberta e Ronaldo, por todo o incentivo e apoio. Ao Laércio, pelo incentivo, apoio, confiança e pelos conhecimentos transmitidos desde o curso técnico.

Às amigas “protetoras” Giuliana, Luana, Cláudia, Cuca e Selma por me mostrarem a importância de lutar pelo que se acredita.

RESUMO	1
ABSTRACT	II
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. EMISSÕES ANTROPOGÊNICAS.....	5
1.1.1. <i>Emissões Antropogênicas na Região Metropolitana de São Paulo</i>	10
1.2. EMISSÕES BIOGÊNICAS.....	11
1.2.1. <i>VOCs Emitidos por Plantas</i>	12
1.2.2. <i>Síntese, Regulação e Emissão dos VOCs Biogênicos</i>	15
1.2.3. <i>Funções Ecofisiológicas da Produção e Emissão de VOCs</i>	19
1.2.4. <i>Importância na Química Atmosférica</i>	20
1.2.5. <i>Medidas de Taxas de Emissão e Fluxos</i>	23
1.3. AMOSTRAGEM E ANÁLISE DOS VOCs.....	26
2. OBJETIVOS	28
2.1. OBJETIVO GERAL.....	28
2.2. METODOLOGIA PARA ALCANÇAR O OBJETIVO.....	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. AMOSTRAGEM.....	29
3.1.1. <i>Preparação dos Sistemas de Amostragem</i>	29
3.1.2. <i>Avaliação da Etapa de Limpeza dos Cartuchos de Adsorção</i>	29
3.1.3. <i>Amostragem de Ar Ambiental</i>	31
3.1.4. <i>Amostragem de VOCs Emitidos por Plantas</i>	32
3.1.5. <i>Sítios de Amostragem</i>	33
3.1.5.1. <i>Emissões Antropogênicas</i>	33
3.1.5.2. <i>Emissões Biogênicas</i>	35
3.2. METODOLOGIA DE ANÁLISE DE VOCs.....	37
3.3. ANÁLISE CONTÍNUA DE GASES.....	40
3.3.1. <i>Analizador de NO-NO₂-NO_x – Modelo 42C</i>	40
3.3.2. <i>Analizador de CO – Modelo 48C</i>	41
3.3.3. <i>Analizador de O₃ – Modelo 49C</i>	41
3.3.4. <i>Gerador de ar-zero – Modelo 111</i>	42
3.3.5. <i>Multicalibrador – Modelo 146C</i>	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. EMISSÕES ANTROPOGÊNICAS DE VOCs.....	43
4.1.1. <i>Medidas de Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos nos Túneis e no Ar Ambiente</i>	43
4.1.2. <i>Medidas de outros VOCs nos Túneis</i>	47
4.1.3. <i>Medidas de CO e NO_x nos Túneis</i>	53
4.2. MEDIDAS DE VOCs EMITIDOS POR PLANTAS.....	56
4.2.1. <i>Contribuição de VOCs Biogênicos no Ar Ambiente</i>	56
4.2.2. <i>Medidas de VOCs Emitidos Diretamente por Plantas</i>	57
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

Tabela 1.1 – Fatores médios de emissão de veículos brasileiros a gasool e a etanol....	11
Tabela 1.2 – Seleção de VOCs biogênicos emitidos pela vegetação.....	13
Tabela 1.3 – Tempos de vida troposféricos calculados para VOCs biogênicos com relação à reação em fase gasosa com radicais OH, radicais NO ₃ e O ₃	21
Tabela 3.1 – Características dos túneis da Região Metropolitana de São Paulo onde foram avaliadas as emissões antropogênicas de VOCs.....	34
etanol.....	34
Tabela 3.2 – Plantas avaliadas, as famílias a que pertencem e seus respectivos nomes populares.....	36
Tabela 3.3 – Limites de detecção e quantificação.....	40
Tabela 4.1 – Resultados das medidas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos realizadas no TPJQ.....	43
Tabela 4.2 – Resultados das medidas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos realizadas no TMM.....	44
Tabela 4.3 – Valores máximos e mínimos das concentrações dos de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos encontrados nos dois túneis e no ar do sítio CID.....	46
Tabela 4.4 – Resultados das medidas de carbonílicos e ácidos carboxílicos realizadas nos dois túneis.....	48
Tabela 4.5 – Razões formaldeído/acetaldeído e ácido fórmico/ácido acético no TPJQ e no TMM.....	49
Tabela 4.6 – Concentrações individuais e totais dos PAHs e a concentração média do TSP nos dois túneis avaliados.....	52
Tabela 4.7 – PAHs predominantes nos túneis.....	53
Tabela 4.8 – Concentrações horárias dos gases CO e NO-NO ₂ -NO _x medidas no TPJQ através de analisadores contínuos.....	54
Tabela 4.9 – Concentrações médias dos gases CO e NO _x medidas no TPJQ através de sacos de Tedlar durante o período de amostragem dos VOCs.....	54
Tabela 4.10 – Concentrações médias dos gases CO e NO _x medidas no TMM através de sacos de Tedlar durante o período de amostragem dos VOCs.....	54
Tabela 4.11 – Padrões de qualidade do ar.....	55
Tabela 4.12 – Resultados de amostragem de ar ambiental dos VOCs biogênicos realizadas no PFI.....	56
Tabela 4.13 – Taxas de emissão ($\mu\text{gC h}^{-1} \text{g}^{-1}$) de alguns VOCs obtidas de amostragens realizadas no PFI, RMG e CID.....	58
Tabela 4.14 – Análise de componentes principais com as taxas de emissão dos VOCs e as concentrações dos gases CO, O ₃ , NO-NO ₂ -NO _x no ar.....	60
Tabela 4.15 – Análise de componentes principais com as taxas de emissão dos VOCs, as concentrações dos gases CO, O ₃ , NO-NO ₂ -NO _x no ar e os parâmetros PAR e temperatura da folha.....	61
Tabela 4.16 – Outros VOCs emitidos pelas plantas amostradas no PFI.....	62
Tabela 4.17 – Outros VOCs emitidos pelas plantas amostradas no RMG.....	63
Tabela 4.18 – Outros VOCs emitidos pelas plantas amostradas no CID.....	64

<i>Figura 1.1 – Episódio de smog fotoquímico na Cidade de São Paulo em 22/08/2003. ...</i>	<i>2</i>
<i>Figura 1.2 – Blue hazes nas Blue Mountains (Austrália) e Smoky Mountains (Estados Unidos).</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.3 – Produção de ozônio em (a) atmosfera isenta de VOCs e (b) na presença de VOCs.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 1.4 – Isopleias de máximo de ozônio (a) bidimensional e (b) tridimensional.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 1.5 – Emissões relativas de poluentes por tipos de fontes na RMSP (2001).</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.6 – Estruturas de alguns monoterpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados emitidos pela vegetação.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 1.7 – Esquema simplificado da síntese dos isoprenóides.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1.8 – Avaliação da dependência da emissão de isopreno com a luz.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 1.9 – Efeito da temperatura na emissão de isopreno e na atividade de diferentes formas da isopreno sintase.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 1.10 – Esquema da produção da família do hexenal após lesões às folhas.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 1.11 – Principais mecanismos de emissão de VOCs a partir de folhas.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 1.12 – Técnicas de medida usadas para avaliar as emissões biogênicas.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.1 – Cartucho de adsorção usado na amostragem de VOCs.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3.2 – Sistema de limpeza de cartuchos.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3.3 – Etapa de limpeza dos cartuchos de adsorção.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.4 – Esquema da amostragem dos VOCs.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.5 – Sistema cuvette.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.6 – Coleta de VOCs emitidos por plantas.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.7 – Localização dos túneis da Região Metropolitana de São Paulo onde foram avaliadas as emissões antropogênicas de VOCs.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3.8 – Localização dos sítios de amostragem onde foram avaliadas as emissões biogênicas de VOCs.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.9 – Cromatograma obtido com o Padrão A.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.10 – Cromatograma obtido com o Padrão B.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.1 – Comparação entre as médias relativas dos resultados das medidas de VOCs nos dois túneis.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.2 – Comparação entre as médias dos resultados dos carbonílicos e ácidos carboxílicos nos dois túneis.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 4.3 – Perfil de carbonílicos maiores que C₂ nos túneis.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.4 – Comparação entre as médias dos resultados dos PAHs nos dois túneis.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.5 – Perfil da concentração de isopreno ao longo do dia no PFI.</i>	<i>57</i>

ϕ_{interno} : diâmetro interno

acetil-CoA: acetil-coenzima A

Bz: benzeno

C_x : hidrocarboneto alifático linear com x carbonos

CID: Cidade Universitária – Campus Armando de Salles Oliveira

DMAPP: dimetilalil pirofosfato

DNPH: 2,4-dinitrofenilhidrazina

FID: detector por ionização em chama

G3P: gliceraldeído-3-fosfato

GC: cromatografia a gás

GC-FID: cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama

GC-MS: cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas quadrupolo

GPP: geranilpirofosfato

GPP sintase: geranilpirofosfato sintase

HCs: hidrocarbonetos

Hi-Vol: amostrador de grande volume

HPLC: cromatografia a líquido de alta eficiência

IPP: isopentenil pirofosfato

LD: limite de detecção

LQ: limite de quantificação

MS: espectrômetro de massas

PAHs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

PAR: radiação fotossinteticamente ativa

PFI: Parque Fontes do Ipiranga

PM₁₀: partículas com diâmetro menor que 10 μm

RMG: Reserva do Morro Grande

RMSP: Região Metropolitana de São Paulo

Tg: 10^{12} g

TMB: 1,3,5-trimetilbenzeno

TMM: Túnel Maria Maluf

TPJQ: Túnel Presidente Jânio Quadros

TSP: particulado suspenso total

VOCs: compostos orgânicos voláteis

Resumo

Uma importante classe de poluentes do ar são os compostos orgânicos voláteis (VOCs), comumente encontrados na atmosfera de centros urbanos e industriais, em quantidades muito baixas.

Os VOCs contribuem para episódios sérios de poluição. Eles participam ativamente na formação do *smog* fotoquímico, problema encontrado em muitos centros urbanos. Além do efeito tóxico à saúde humana, os VOCs podem apresentar impactos indiretos via produção fotoquímica de ozônio. Alguns VOCs encontrados no ar urbano são carcinogênicos.

Diante do papel importante dos VOCs na química atmosférica, o objetivo geral deste projeto de pesquisa foi avaliar os VOCs emitidos por fontes antropogênicas e biogênicas na atmosfera urbana da cidade de São Paulo.

As emissões antropogênicas foram avaliadas através de estudos de emissões veiculares em dois túneis da cidade de São Paulo. A atmosfera de um túnel fornece condições apropriadas para a medida da composição média das emissões veiculares. A caracterização química da atmosfera dos túneis mostra que as emissões veiculares se acumulam ao longo dos túneis causando níveis altos de poluição. Os freqüentes congestionamentos nas principais vias de acesso e nos túneis da Cidade de São Paulo tornam preocupante a exposição humana a poluentes tóxicos no ar.

Para a avaliação das emissões biogênicas foram empregadas câmaras fechadas (sistema *cuvette*) para coletar os VOCs emitidos por plantas. Espécies de plantas que emitem uma quantidade significativa de isopreno e monoterpenos foram estudadas em alguns países do mundo. No entanto, nenhum estudo sobre emissão de VOCs por plantas foi feito na vegetação encontrada na cidade de São Paulo. Dessa maneira, foram realizadas amostragens de algumas plantas da vegetação típica da Mata Atlântica. Os valores de taxas de emissão de VOCs em μg de carbono por hora e massa de folha seca ($\mu\text{gC h}^{-1} \text{g}^{-1}$) foram calculados para cada planta. Ocorreram variações nas taxas de emissão tanto entre as diferentes espécies de plantas (inter-espécies), como entre exemplares diferentes de uma mesma espécie (intra-espécies).

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are an important class of air pollutants, commonly found in urban and industrial atmospheres at low concentrations.

VOCs contribute to serious episodes of air pollution. They play a major role in the formation of the photochemical smog, an air pollution problem often encountered in many urban centers. Besides the toxic effect to human health, VOCs may be responsible by indirect impacts, such as the photochemical production of ozone. Some VOCs found in urban air are carcinogenic.

The goal of this study was to evaluate VOCs emitted by anthropogenic and biogenic sources in the urban atmosphere of São Paulo City since they have an important role in atmospheric chemistry.

VOCs anthropogenic emissions were evaluated through vehicular emissions inside two urban road tunnels of São Paulo City. A tunnel atmosphere provides appropriate conditions for the measurement of the average composition of vehicular emission. The chemical characterization of the atmosphere of both tunnels showed that vehicular emissions accumulate inside the tunnels leading to high pollutants levels.

VOCs biogenic emissions from plants were evaluated by using closed chambers (*cuvette* system). Species of plants that emit significant amounts of isoprene and monoterpenes were studied in some countries of the world. Nevertheless, no study about VOCs emissions had been done in the vegetation found in São Paulo City. Some typical plants of the Mata Atlântica were investigated. The VOCs emission rates expressed in μg of carbon per hour and leaves dry weight ($\mu\text{gC h}^{-1} \text{g}^{-1}$) were calculated for each plant. Variations in the emissions rates were observed between different plants species (inter-species) and between different plants of the same species (intra-species).

1. Introdução

A qualidade do ar nas cidades é resultado de uma complexa interação entre emissões naturais e antropogênicas. A poluição do ar nas cidades é um problema ambiental sério [1].

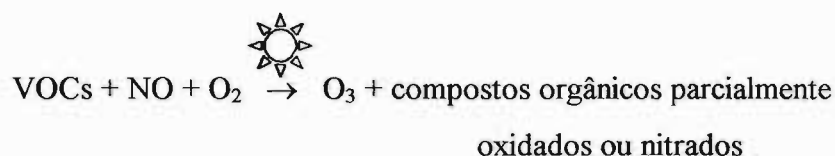
Diferentes processos antropogênicos resultam em emissões de poluentes do ar, dentre os quais se podem citar as emissões veiculares e as industriais. Considera-se que as emissões de veículos automotores são uma das principais fontes que contribuem para a poluição do ar em centros urbanos [2].

Embora os programas de controle preocupem-se exclusivamente com a poluição do ar antropogênica, via indústrias e veículos, é importante entender que a natureza pode também contribuir para a poluição atmosférica (emissões biogênicas) causando problemas significativos na qualidade do ar [3].

Uma importante classe de poluentes do ar são os compostos orgânicos voláteis (VOCs), comumente encontrados na atmosfera de centros urbanos e industriais, em quantidades muito baixas [4]. O termo VOCs refere-se a todos os compostos orgânicos que estão presentes na atmosfera como gases, com exceção do monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) [5]. Os VOCs incluem hidrocarbonetos saturados e insaturados e compostos orgânicos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres e álcoois.

Dentre as emissões biogênicas destacam-se as emissões de VOCs pela vegetação e estima-se que essas são comparáveis, ou excedem, as emissões de VOCs de fontes antropogênicas, em escala regional e global.

Os VOCs contribuem para problemas sérios de qualidade do ar. O interesse por estes compostos surgiu por volta de 1950 quando Haagen-Smit descobriu que o *smog* fotoquímico em Los Angeles era formado a partir de reações de hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (NO_x) na presença de luz solar [6, 7]. De maneira simplificada:



Episódios de *smog* fotoquímico ocorrem frequentemente em regiões urbanas. Sua manifestação mais evidente é uma neblina de tonalidade marrom-amarelada que se

deve à presença no ar de pequenas gotas de água contendo produtos derivados de reações químicas que ocorrem entre os poluentes do ar. Dentre eles, o dióxido de nitrogênio (NO_2), formado a partir da oxidação do monóxido de nitrogênio (NO), é responsável pela coloração amarelada, pois este composto absorve luz visível próximo ao limite do violeta, transmitindo luz amarela. O *smog* apresenta, com frequência, um odor desagradável devido a alguns de seus componentes [5, 8].

Para que uma cidade fique sujeita ao *smog* fotoquímico deve haver um tráfego de veículos substancial para que existam emissões suficientes de NO e VOCs no ar, temperaturas moderadamente elevadas e luminosidade solar abundante, condições fundamentais para que as reações fotoquímicas ocorram com uma rapidez apreciável. Também deve existir pouco movimento relativo de massas de ar e condições geográficas desfavoráveis à dispersão dos poluentes. A cidade de São Paulo apresenta essas condições e está sujeita à formação do *smog* fotoquímico, assim como outros centros urbanos, como Los Angeles e Cidade do México [5, 8]. A Figura 1.1 mostra uma foto da cidade de São Paulo em um episódio de *smog* fotoquímico.



Figura 1.1 – Episódio de *smog* fotoquímico na Cidade de São Paulo em 22/08/2003.

Dias ensolarados de verão e sem vento em áreas florestadas levam à formação de uma névoa azulada, conhecida como *blue haze*. As *Blue Mountains* (Austrália) ou *Smoky Mountains* (Estados Unidos) (Figura 1.2) são exemplos das *blue hazes*. Went, em 1960, sugeriu que as *blue hazes* podiam, de maneira similar ao *smog* fotoquímico, resultar de reações fotoquímicas de substâncias orgânicas voláteis e isoprenóides emitidos pela vegetação. Um resultado importante dessas investigações foi a idéia de que as emissões de quantidades traço de VOCs biogênicos poderiam contribuir para a formação de ozônio (O_3) na atmosfera [9].



Figura 1.2 – *Blue hazes* nas *Blue Mountains* (Austrália) e *Smoky Mountains* (Estados Unidos).

A emissão estimada de VOCs por fontes antropogênicas é de 142 Tg ano^{-1} enquanto para as fontes biogênicas a emissão é de 1150 Tg ano^{-1} , o que mostra a importância das emissões biogênicas em escala global para a química atmosférica [5].

Os VOCs podem ter impactos importantes na saúde humana através de mecanismos diretos, além dos impactos indiretos via produção fotoquímica de ozônio. Alguns compostos orgânicos afetam os sentidos humanos através de seu odor, outros exercem efeito narcótico e certas espécies são tóxicas. A preocupação maior se volta para os compostos orgânicos que poderiam induzir câncer na população. Muitos VOCs encontrados no ar urbano são carcinogênicos. Por exemplo, 1,3-butadieno e benzeno são agentes potenciais de indução de leucemia e formaldeído é um agente potencialmente carcinogênico [4]. O ozônio formado na troposfera, a partir de reações químicas entre os poluentes no ar, causa irritações nos olhos e problemas nas vias respiratórias, com agravamento de casos de bronquite e asma, além de interferir no crescimento, pigmentação e vulnerabilidade das plantas. É importante ressaltar que na troposfera (camada de ar que vai até 10 km de altura) o ozônio se comporta de maneira diferente do que quando localizado na estratosfera (acima de 40 km da superfície), onde forma a camada de ozônio, que protege a Terra da radiação ultravioleta.

Em uma atmosfera com níveis reduzidos de VOCs existe um fotoequilíbrio entre NO, NO₂ e O₃, sem acúmulo ou degradação de O₃, como exemplificado na Figura 1.3a. No entanto, na presença de VOCs, de origem antropogênica ou biogênica, passa a existir um acúmulo de O₃ na troposfera, como exemplificado na Figura 1.3b [10].

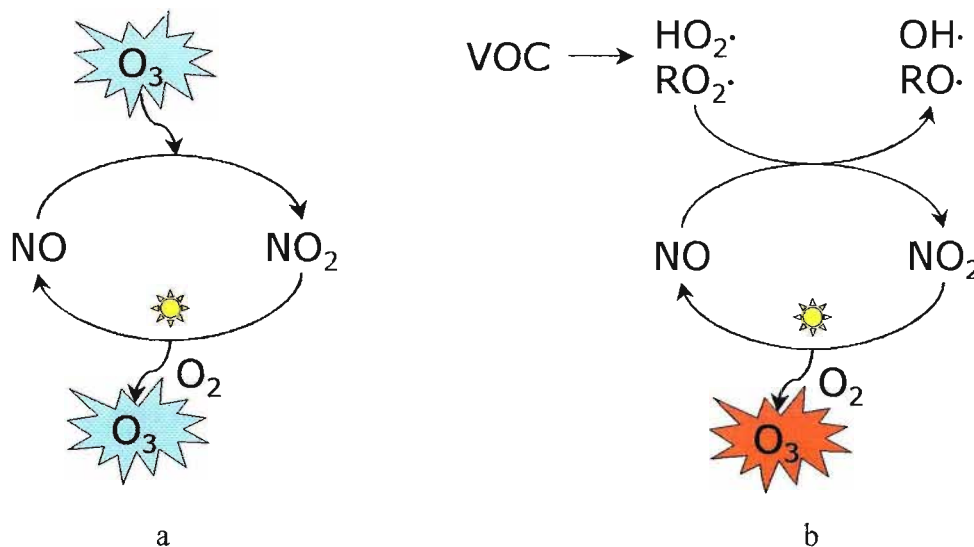


Figura 1.3 – Produção de ozônio em (a) atmosfera com níveis reduzidos de VOCs e (b) na presença de VOCs.

Em virtude do grande número de reações que ocorrem no ar poluído, a influência da concentração de VOCs e NO_x na produção de ozônio é complicada sendo necessário o uso das isopletras de ozônio. Essas isopletras são obtidas através de simulações computacionais com um mecanismo químico de VOCs/NO_x na atmosfera, no qual os dados de entrada são diferentes concentrações de VOCs e NO_x e o dado de saída o máximo de O₃ que seria formado nessas condições. A Figura 1.4 apresenta uma isopletra bidimensional (a) e uma tridimensional (b) [5, 11].

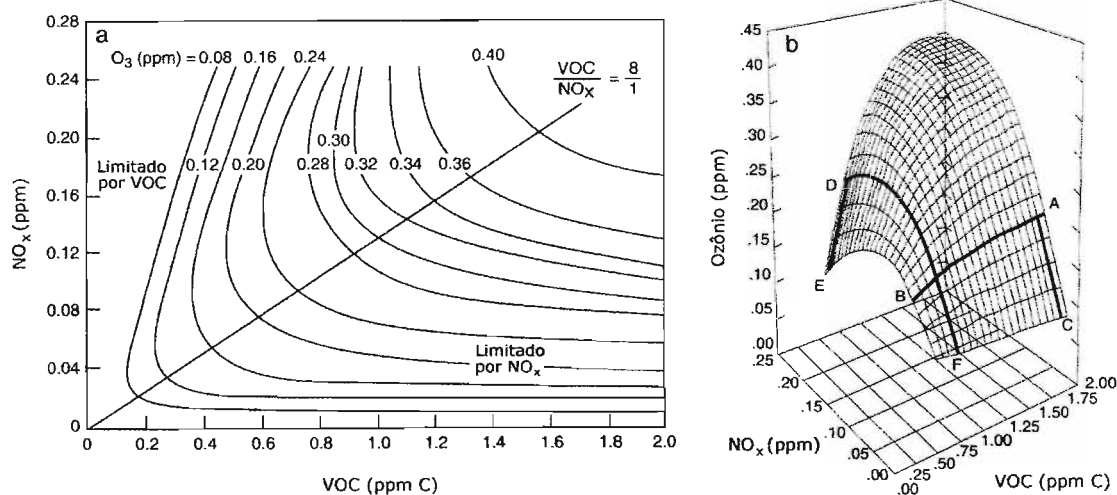


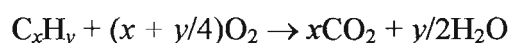
Figura 1.4 – Isopletras de máximo de ozônio: (a) bidimensional e (b) tridimensional [11].

Através das isopleias é possível determinar para uma região se o controle da emissão de VOCs ou de NO_x é mais eficiente para uma redução da concentração de O₃. Regiões suburbanas e rurais apresentam uma razão VOC/NO_x alta (Figura 1.4b, ponto A). Uma redução da emissão de VOCs, mantendo-se a emissão de NO_x, conforme a linha AB, resultaria em uma pequena diminuição na concentração de O₃. No entanto, uma redução da emissão de NO_x, sem alterar a emissão de VOCs, segundo a linha AC, resultaria em uma grande diminuição da concentração de O₃ formado. Portanto, em regiões com essa característica o controle das emissões de NO_x é vantajoso e a região é dita “limitada por NO_x”. Regiões urbanas apresentam razão VOC/NO_x baixa (Figura 1.4b, ponto D). Uma redução da emissão de VOCs, mantendo-se a emissão de NO_x, conforme a linha DE, resultaria em uma grande diminuição na concentração de O₃. Já uma redução da emissão de NO_x, sem alterar a emissão de VOCs, segundo a linha DF, resultaria, inicialmente, em um aumento da concentração de O₃ antes de haver sua diminuição. Portanto, em regiões com essa característica o controle das emissões de VOCs é vantajoso e a região é dita “limitada por VOCs” [11].

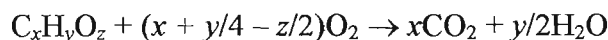
1.1. Emissões Antropogênicas

Os veículos automotores são a principal fonte antropogênica que contribui para a emissão de VOCs. Os VOCs emitidos são principalmente hidrocarbonetos resultantes da combustão incompleta do combustível ou de sua vaporização [5]. Dependendo da composição do combustível usado, além dos hidrocarbonetos, outros compostos são emitidos.

A combustão ideal e completa de um hidrocarboneto combustível gera somente gás carbônico (CO₂) e água (H₂O) como produtos de reação. Considerando-se um hidrocarboneto combustível de fórmula C_xH_y, a combustão completa de uma certa quantidade de combustível requer uma determinada quantidade de oxigênio, conforme a equação balanceada da combustão:



A combustão ideal e completa de álcoois também gera somente CO₂ e H₂O como produtos de reação. Considerando-se um álcool de fórmula C_xH_yO_z a equação balanceada da combustão é:



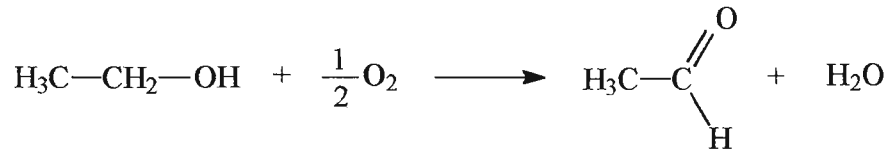
Considerando-se o ar como uma mistura de 20,9% de O₂ e 79,1% de N₂, para cada mol de O₂ utilizado na combustão 3,78 mol de N₂ também são introduzidos. No entanto, em condições ideais, o N₂ introduzido não reage com o combustível, sendo eliminado com os produtos da combustão.

Uma mistura ar-combustível que contém as quantidades necessárias para a combustão é dita mistura estequiométrica. Por exemplo, a razão ar-combustível da gasolina típica é cerca de 14,6. Se a mistura contém menos ar que a quantidade estequiométrica obtém-se uma “mistura rica”. Se a mistura contém mais ar que a quantidade estequiométrica obtém-se uma “mistura pobre”. Dessa maneira, a combustão de um combustível pode não ser completa originando produtos de reação diferentes de CO₂ e H₂O.

Hidrocarbonetos (HCs) são as substâncias emitidas em maior quantidade em um processo de combustão. HCs se originam tanto na queima incompleta do combustível quanto na sua evaporação a partir do motor e do tanque do veículo. Os HCs podem ser parcialmente oxidados no motor (aldeídos, por exemplo) ou podem ser emitidos na forma não oxidada (alcanos e aromáticos, por exemplo), sendo possível a formação de novos hidrocarbonetos (alcenos, alcinos e aromáticos, por exemplo) através de reações radicalares. As frações leves da gasolina contribuem para a poluição através da evaporação direta a partir do tanque do veículo ou durante o abastecimento, ao passo que as frações pesadas são as mais responsáveis pela presença de HCs nos gases de escape, pois são menos voláteis e mais difíceis de queimar no interior do motor. Quanto mais incompleta a reação de combustão, maior será a emissão de VOCs [12, 13].

As emissões de VOCs nos gases de exaustão de motores de veículos dependem fortemente de parâmetros como composição do combustível utilizado, possíveis adulterações no combustível, uso de catalisador, velocidade do veículo, carga do motor e regime de operação (motor “frio” ou “quente”). Os fatores de emissão são significativos em condições de engarrafamentos e motor “frio” e mínimos no modo “estrada” ou motor “quente” [13].

O uso do etanol em motores diminui bastante as emissões de CO, HCs e NO em comparação com as mesmas emissões em motores à gasolina. Por outro lado, o etanol emite mais aldeído do que a gasolina, formado por sua oxidação, conforme a equação a seguir:



Os aldeídos são compostos muito reativos. Uma vez na atmosfera podem sofrer fotólise, reação com radicais hidroxil (OH^\bullet) e nitrato (NO_3^\bullet) e oxidação gerando ácidos carboxílicos.

Atualmente os catalisadores de três vias constituem a maneira mais eficiente de controle da emissão de VOCs. Nesses catalisadores, os VOCs e o CO são transformados em CO_2 e os óxidos de nitrogênio (NO e NO_2) transformados em N_2 e O_2 . Outra medida de redução das emissões de VOCs é manter a combustão interna com um excesso de ar (mistura pobre).

O segundo poluente mais emitido da combustão de um combustível é o monóxido de carbono. Durante a combustão dos hidrocarbonetos, CO é o primeiro composto a ser formado, através de uma reação bastante rápida. Sua oxidação posterior para CO_2 ocorre através de reações mais lentas, havendo três possíveis rotas para esta transformação. Nas aplicações em motores, apenas uma delas tem importância, pois uma é muito lenta relativamente ao tempo disponível para a combustão no motor e a outra é significativa somente na ausência de hidrogênio, o que raramente se verifica. Desta forma, a equação que representa a formação de CO_2 em motores é:

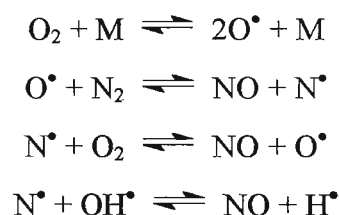


A formação de CO é favorecida por alta temperatura e operação rica em combustível.

Existem duas fontes dos óxidos de nitrogênio, NO e NO_2 (NO_x), na combustão de combustíveis convencionais. A primeira é a oxidação do nitrogênio molecular atmosférico (N_2) nas altas temperaturas obtidas nos motores. NO_x formado dessa maneira é chamado de NO_x térmico. A segunda fonte é a oxidação de compostos nitrogenados presentes no combustível. NO_x formado dessa maneira é chamado NO_x combustível.

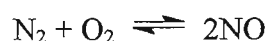
As energias de ativação das reações envolvidas na formação do NO_x térmico são muito altas, resultando em uma grande dependência da taxa de formação do NO_x térmico com a temperatura. As reações envolvidas na formação do NO_x térmico envolvem o sistema nitrogênio-oxigênio e não estão acopladas ao processo de combustão. Altas temperaturas e concentrações de O₂ favorecem a formação de NO.

Em 1946, Zeldovich propôs um mecanismo de reação em cadeia envolvendo radicais livres para a formação do NO_x térmico:

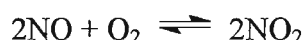


onde M é um terceiro corpo, responsável pela absorção do excesso de energia liberada na reação e estabilização da espécie formada. Esse mecanismo é o aceito atualmente, sendo denominado “mecanismo Zeldovich” [12].

A equação que representa a reação global é, portanto:



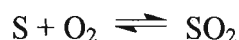
Praticamente todo o NO_x formado na combustão encontra-se como NO. Pequenas quantidades, cerca de 5% do NO, podem ser convertidas a NO₂ na exaustão de um processo de combustão através da reação com o oxigênio, representado pela equação:



A oxidação de compostos nitrogenados é responsável pela produção de NO_x combustível. A quantidade de nitrogênio nos combustíveis fósseis varia de quantidades insignificantes no gás natural, quantidades significativas nos combustíveis destilados e quantidades de 0,5 a 3% em massa nos combustíveis mais pesados. Como esperado, ocorre um aumento da emissão de NO_x combustível com o aumento da quantidade de nitrogênio do combustível.

O fator principal que afeta a conversão de compostos nitrogenados a NO_x é a disponibilidade de oxigênio. A energia de ativação da reação de um composto nitrogenado com oxigênio é muito menor que a energia de ativação para a reação do nitrogênio molecular com oxigênio, pois o nitrogênio molecular é muito mais estável que uma ligação carbono-nitrogênio. Assim, a formação do NO por oxidação de compostos nitrogenados ocorre rapidamente e geralmente não é afetada por mudanças na temperatura do combustível [12].

Dióxido de enxofre (SO_2) é formado a partir da oxidação do enxofre contido no combustível. A equação que representa essa transformação é:



Os particulados emitidos são uma mistura de carbono, sulfatos, água, combustível não queimado e óleo lubrificante. Sua formação é facilitada pela presença de SO_2 ao se unir à água sobre uma partícula inicial contendo carbono.

Óxidos de enxofre e particulados são uma preocupação maior nos motores a diesel, embora também ocorram nos motores à gasolina. Não se conhece evidência que o etanol emita material particulado em quantidade significativa.

O controle das emissões veiculares tem sido obtido com o uso de sistemas de injeção eletrônica de combustível, conversores catalíticos e sistemas de absorção de vapores de combustível.

Desde 1970, experimentos em túneis têm sido realizados para estudar as emissões veiculares. Os resultados desses estudos podem ser usados para determinar os fatores de emissão e avaliar os métodos para estimar o total das emissões veiculares [14].

A atmosfera de um túnel fornece condições apropriadas para a medida *in situ* da composição média das emissões veiculares. Túneis também fornecem a possibilidade de relacionar as emissões com dados precisos de volume e composição do tráfego responsáveis por essas emissões [15].

Poucos trabalhos foram desenvolvidos a respeito de emissões veiculares em túneis no Brasil. Dentre os vários VOCs antropogênicos presentes na atmosfera de um túnel, os mais estudados foram os carbonílicos [16, 17, 18], sendo que estudos sobre os ácidos carboxílicos [19] e os VOCs [20] são encontrados em apenas um artigo cada.

1.1.1. Emissões Antropogênicas na Região Metropolitana de São Paulo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) possui uma extensão de aproximadamente 8000 km² com altitudes que variam de 650 a 1200 m. Caracterizada como um dos maiores conglomerados humanos do mundo, com uma população de aproximadamente 18 milhões de pessoas, a RMSP possui um grande parque industrial, além de uma frota em torno de 6,5 milhões de veículos.

As principais fontes de poluição do ar na RMSP são os veículos automotores, seguidos por emissões de processos industriais, queima de resíduos, movimentação e estocagem de combustíveis, etc. A estimativa de emissão por tipo de fonte, que é um resumo do inventário de fontes para a RMSP, é apresentada na Figura 1.5. As emissões veiculares desempenham hoje um papel de destaque no nível de poluição do ar na RMSP, uma vez que as emissões industriais, principalmente de dióxido de enxofre e material particulado, já se encontram em avançado estágio de controle [21].

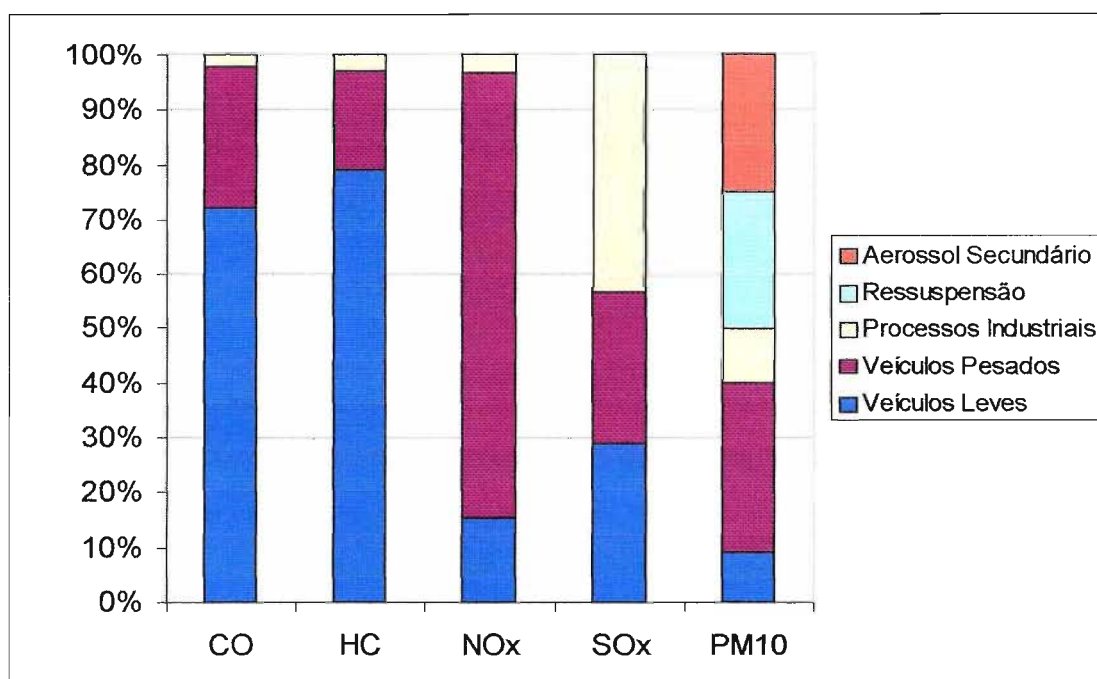


Figura 1.5 – Emissões relativas de poluentes por tipos de fontes na RMSP (2001) [21].

Uma característica importante da RMSP é a diversidade de combustíveis usados: diesel, gasool (78% gasolina + 22% etanol anidro (v/v)) e etanol. Atualmente, tem crescido o número de veículos movidos a gás natural. Dos 6,5 milhões de veículos da RMSP, 390000 são veículos pesados, que utilizam combustível diesel, e 5,5 milhões são

veículos leves. Aproximadamente 4,2 milhões dos veículos leves utilizam gasool e 1,1 milhões utilizam etanol [22].

A razão entre o número de veículos a gasool e a etanol mudou significativamente nos últimos anos. Em 1995, por exemplo, 97% dos veículos produzidos no país eram a gasool, significando uma redução substancial da produção de veículos a etanol, que em 1986 chegou a representar 76% da produção nacional de veículos leves. Em 1989, praticamente metade dos veículos leves eram a gasool e a outra metade a etanol. De 1996 a 2001, houve um grande aumento do número de veículos a gasool, enquanto o número de veículos a etanol permaneceu praticamente constante [22]. A Tabela 1.1 apresenta os fatores médios de emissão de veículos brasileiros a gasool e a etanol em 2001.

Tabela 1.1 – Fatores médios de emissão de veículos brasileiros a gasool e a etanol [21].

<i>Veículo</i>	<i>Combustível</i>	<i>CO</i> (g/km)	<i>HCS</i> (g/km)	<i>NO_x</i> (g/km)	<i>Aldeídos</i> ² (g/km)	<i>Emissão</i> <i>Evaporativa</i> (g/teste)
Ano 2001 ¹	gasool	0,48	0,11	0,14	0,004	0,68
	etanol	0,66	0,15	0,08	0,017	1,31

¹ médias ponderadas pelo volume da produção do ano

² formaldeído + acetaldeído

1.2. Emissões Biogênicas

A maioria dos sistemas vivos troca, direta ou indiretamente, compostos químicos voláteis com a atmosfera. Após o aparecimento da vida na Terra, os gases majoritários trocados entre a atmosfera e os organismos vivos incluíram dióxido de carbono, produzido pela respiração dos organismos e consumido por organismos fotossintéticos e quimiautótrofos; oxigênio, produzido por organismos fotossintéticos e consumido pela respiração aeróbia; e nitrogênio, produzido por bactérias denitrificantes e consumido por bactérias fixadoras de nitrogênio. Essas trocas alteraram a composição química e a reatividade da atmosfera. Os organismos vivos também trocam gases traço com a atmosfera, dentre eles destacam-se os VOCs.

1.2.1. VOCs Emitidos por Plantas

As plantas contêm um número muito grande de compostos orgânicos voláteis. Cada espécie de planta contém uma combinação única desses compostos, resultando em um padrão de emissão específico [23].

VOCs biogênicos incluem os isoprenóides ou terpenóides (isopreno e monoterpenos), alcanos, alcenos, carbonílicos, álcoois, ésteres, éteres e ácidos carboxílicos. Os inventários de emissão mostram que isopreno e os monoterpenos são os compostos majoritários. Álcoois e carbonílicos constituem o segundo grupo de compostos mais emitidos.

Uma das conseqüências da heterogeneidade dos VOCs é a grande variedade de siglas definindo uma determinada classe de VOCs, como BOVOCs (VOCs biogênicos oxigenados), ORVOCs (outros VOCs reativos), BVOCs (VOCs biogênicos), AVOC (VOCs antropogênicos) e, finalmente, OVOC (outros VOCs) para os restantes.

Os isoprenóides ou terpenóides apresentam cadeias carbônicas compostas de unidades C_5 características. De acordo com o número de unidades C_5 , são subdivididos em hemiterpenos (C_5 , ex. isopreno), monoterpenos (C_{10} , ex. α -pineno), sesquiterpenos (C_{15} , ex. β -cariofileno), diterpenos (C_{20} , ex. retinol), triterpenos (C_{30} , ex. esteróis), tetraterpenos (C_{40} , ex. carotenóides) e prenóis e politerpenos (C_{45} , ex. ubiquinona). Essa subdivisão mostra a multiplicidade dos terpenóides presentes em todas as formas de vida. No entanto, são importantes para a química atmosférica principalmente os compostos mais voláteis, isopreno e monoterpenos. Os sesquiterpenos são geralmente considerados de menor importância, embora alguns estudos relatem emissões da ordem das emissões de monoterpenos [24].

A Tabela 1.2 e a Figura 1.6 apresentam alguns VOCs encontrados em emissões de plantas representativos das classes de compostos orgânicos envolvidas.

Tabela 1.2 – Seleção de VOCs biogênicos emitidos pela vegetação [25].

<i>Classe de VOC</i>	<i>VOC</i>	<i>Fórmula Estrutural</i>
alcanos	n-hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
	alcanos C_{10} - C_{17}	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (n = 10 - 17)
alcenos	isopreno	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$
	monoterpenos $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	*
	sesquiterpenos $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	*
álcoois	metanol	CH_3OH
	cis-3-hexen-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	2-metil-3-buten-2-ol	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$
	linaool	*
aldeídos	n-hexanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
	trans-2-hexenal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$
cetonas	acetona	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
	6-metil-5-hepten-2-ona	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
	cânfora	*
éteres	1,8-cineol	*
ésteres	acetato de 3-hexenila	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$
	acetato de bornila	*

* ver Figura 1.6

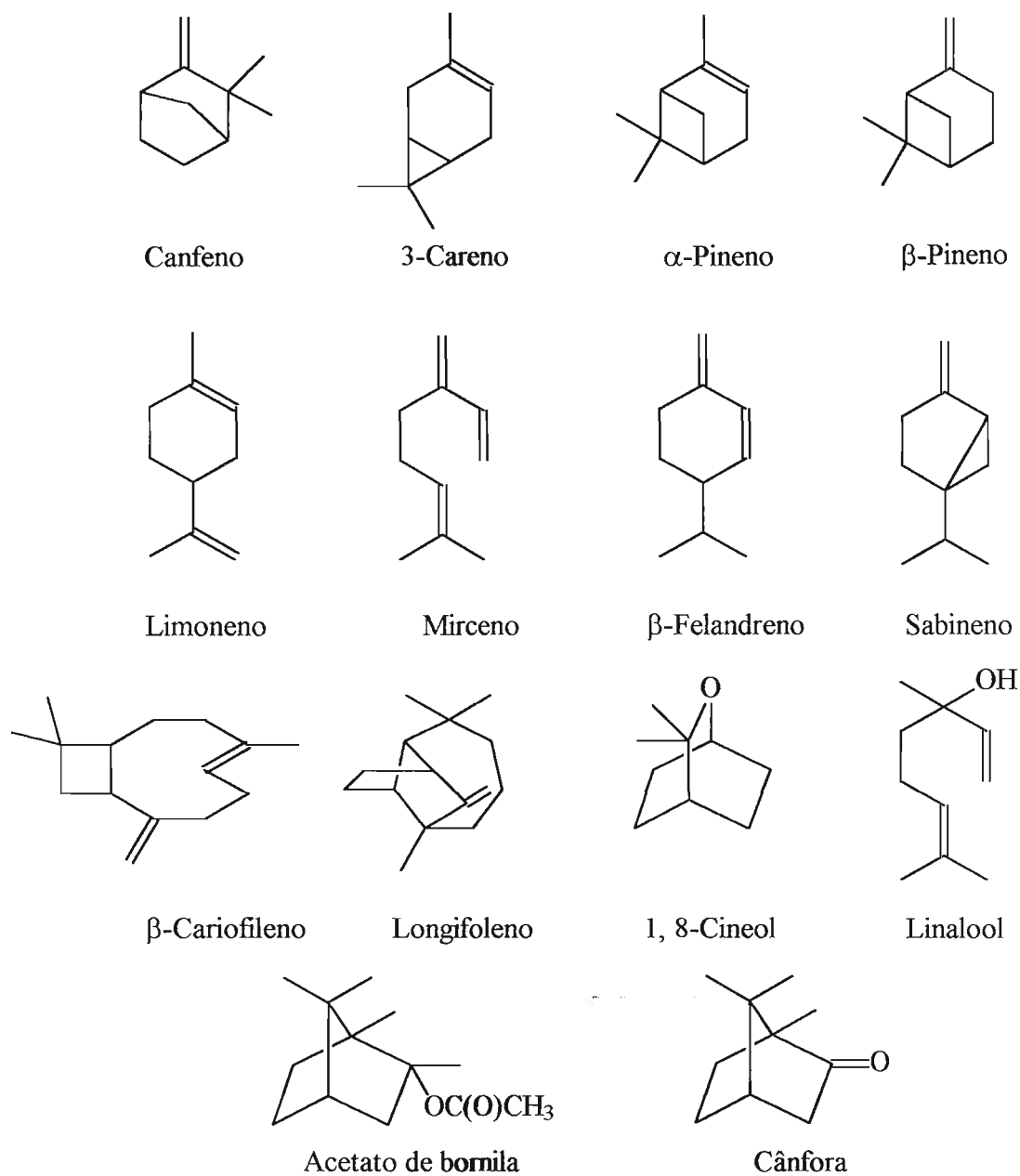


Figura 1.6 – Estruturas de alguns monoterpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados emitidos pela vegetação (ver Tabela 1.2) [25].

Câmaras fechadas têm sido freqüentemente empregadas para coletar os gases emitidos pelas plantas [24, 26]. Uma câmara fechada acoplada a um coletor de gases permite amostrar e pré-concentrar VOCs emitidos diretamente da planta.

Espécies de plantas que emitem uma quantidade significativa de isopreno e monoterpenos foram estudadas em alguns países do mundo [24, 27, 28] e alguns gêneros dessas plantas existem na Floresta Ombrófila Densa em São Paulo, Brasil [29]. Nesta região, entretanto, espécies de plantas que foram estudadas em alguns países são raras e certamente difíceis de serem encontradas [27, 28]. Por outro lado, existem espécies muito abundantes no Planalto Atlântico, recentemente estudadas na Amazônia, que emitem quantidades significativas de VOCs (P. C. Vasconcellos, dados não publicados). No entanto, ainda nenhum estudo sobre emissão de VOCs por plantas foi feito na vegetação encontrada na cidade de São Paulo.

1.2.2. Síntese, Regulação e Emissão dos VOCs Biogênicos

As plantas têm potencial metabólico para produzir e emitir uma grande variedade de VOCs. A produção dos VOCs biogênicos ocorre em muitos tecidos e compartimentos diferentes da planta e são produtos de diversos processos fisiológicos [30].

Todos os isoprenóides são sintetizados nos plastídios via um precursor C_5 comum, o isopentenil pirofosfato (IPP), chamada de “isopreno ativo”. O IPP pode ser reversivelmente transformado em seu isômero dimetilalil pirofosfato (DMAPP), que é o substrato para a isopreno sintase, uma enzima cloroplástica que produz isopreno pela clivagem do pirofosfato. Acredita-se que a isopreno sintase só é ativa em cloroplastos maduros. A adição de uma unidade IPP ao DMAPP na presença da enzima geranilpirofosfato sintase (GPP sintase), forma o monoterpeno geranilpirofosfato (GPP), unidade que origina outros monoterpenos através da atuação da enzima monoterpeno sintase. Outras adições de unidades IPP irão produzir os sesquiterpenos e os demais terpenos superiores.

A síntese do precursor básico dos isoprenóides, IPP, pode ser explicada por dois mecanismos bioquímicos diferentes: o clássico acetato/mevalonato, que parte do acetil-coenzima A (acetil-CoA) e o recentemente descoberto via ácido pirúvico e gliceraldeído-3-fosfato (G3P) [24]. A Figura 1.7 apresenta um esquema simplificado da síntese dos isoprenóides, considerando-se a formação do IPP via ácido pirúvico e G3P.

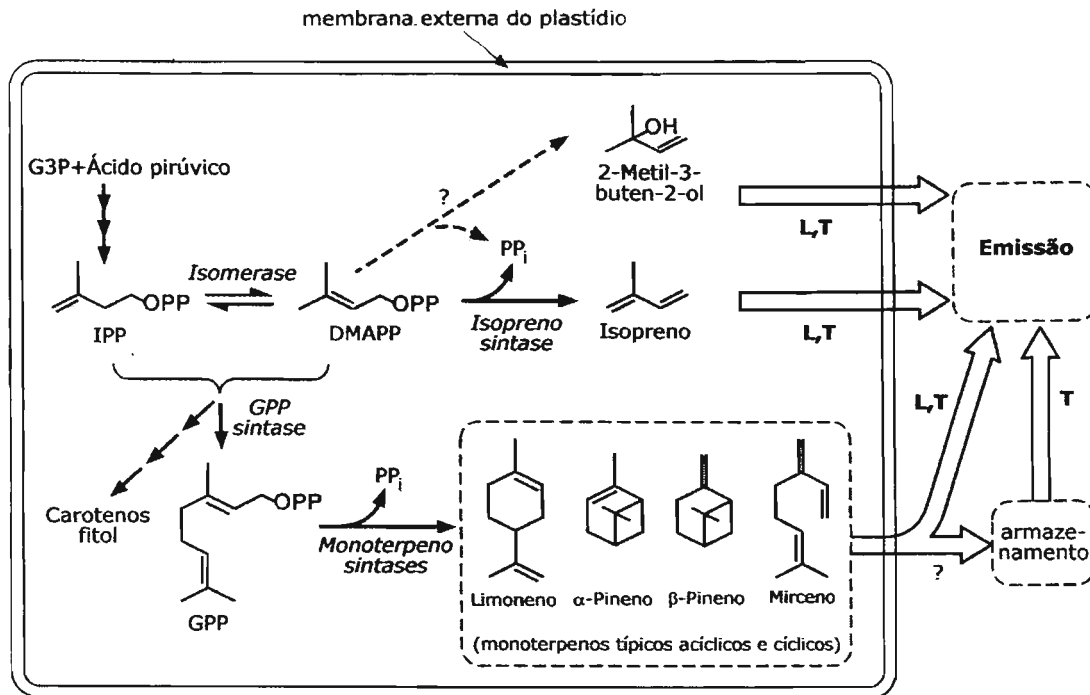


Figura 1.7 – Esquema simplificado da síntese dos isoprenóides [30].

O isopreno não é armazenado nas folhas e uma vez produzido é emitido diretamente. Os monoterpenos, por sua vez, geralmente são armazenados em estruturas especializadas das plantas e emitidos posteriormente.

A regulação da emissão de isopreno pelas folhas é controlada pela luz (L) e pela temperatura (T). A Figura 1.8 mostra resultados de um experimento de avaliação da dependência da emissão de isopreno com a luz. Os resultados mostram que a emissão de isopreno é quase totalmente dependente da luz, levando cerca de 30 minutos para atingir um estado estacionário e que na transição claro-escuro ocorre uma queda abrupta da emissão de isopreno, sendo que em poucos minutos a emissão cai a zero [30].

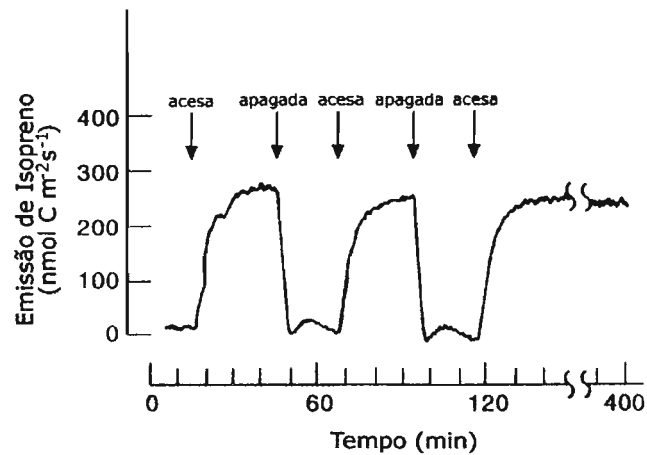


Figura 1.8 – Avaliação da dependência da emissão de isopreno com a luz [30].

A temperatura da folha também controla a emissão de isopreno. A Figura 1.9 mostra o efeito da temperatura na emissão de isopreno e em duas formas da enzima isopreno sintase. Em cada caso a produção máxima de isopreno ocorre entre 40 e 45°C, seguido de um rápido declínio em temperaturas mais elevadas. Esses resultados sugerem que a emissão de isopreno é dependente da isopreno sintase e que em temperaturas elevadas ocorre denaturação da enzima ou danos irreversíveis à mesma [30].

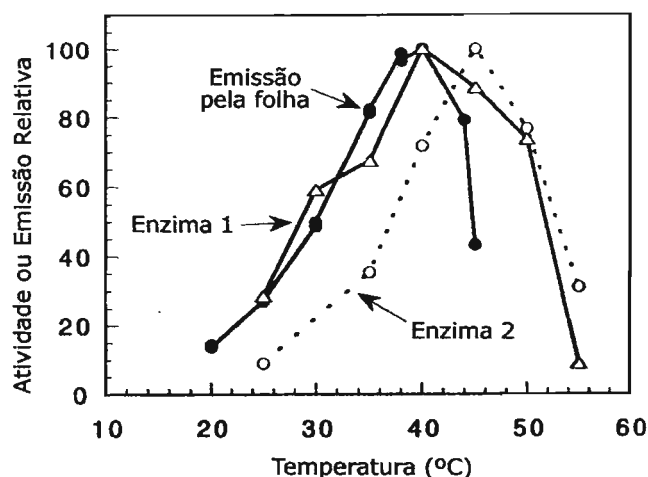


Figura 1.9 – Efeito da temperatura na emissão de isopreno e na atividade de diferentes formas da isopreno sintase [adaptado de 30].

A regulação da biossíntese dos monoterpenos é complexa devido às múltiplas funções desses compostos e à existência de controle espacial e temporal de sua formação durante o estágio de desenvolvimento da planta [30].

É conhecido que as folhas da maioria das plantas têm o potencial para produzir e emitir uma família de aldeídos e álcoois C₆, conhecida como família do hexenal. Esses compostos voláteis são prontamente sentidos no odor de grama recém cortada. Sua produção está ligada a lesões das folhas, sinais produzidos por herbívoros ou patógenos de plantas quando do ataque às plantas. Sua formação ocorre quando as membranas das folhas recebem sinais de lesões ou ataques ativando lipases que atuam em lipídios e fosfolipídios gerando ácidos graxos com cadeia C₁₈, que são precursores dos compostos da família do hexenal (Figura 1.10). Um aspecto importante da função desses compostos é a propriedade antibiótica de vários álcoois e aldeídos C₆ [30].

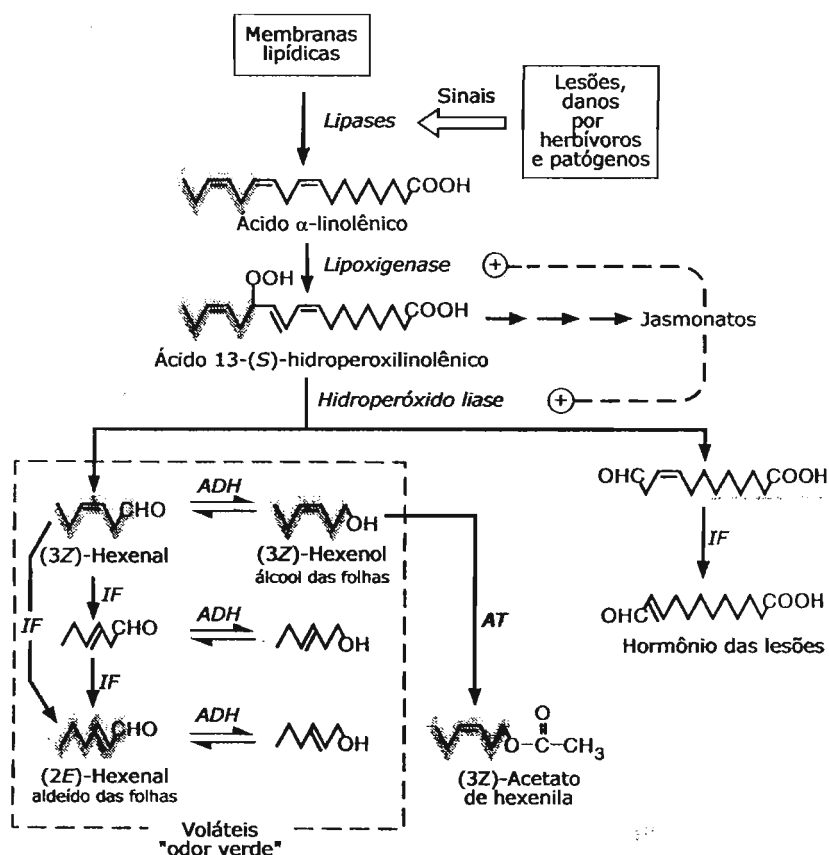


Figura 1.10 – Esquema da produção da família do hexenal após lesões às folhas [30].

Os principais mecanismos de emissão de VOCs a partir de folhas estão apresentados na Figura 1.11. A emissão pode ocorrer por difusão através da cutícula da epiderme da folha; através dos poros dos estômatos; emissão a partir dos espaços da folha contendo ar como resultado de lesões; e emissão ou evaporação de VOCs de material emitido para a superfície da planta após lesões [30].

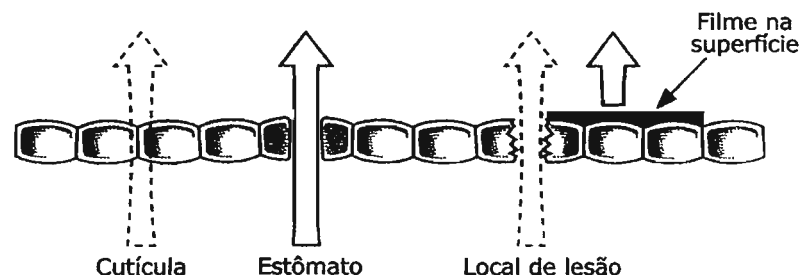


Figura 1.11 – Principais mecanismos de emissão de VOCs a partir de folhas [30].

1.2.3. Funções Ecofisiológicas da Produção e Emissão de VOCs

Algumas funções ecofisiológicas das emissões de VOCs já foram bem descritas. Frutas amadurecendo ou tecidos lesionados emitem eteno. Existem muitas inter-relações entre plantas e insetos baseadas nos VOCs. Por exemplo, existem monoterpenos que são componentes típicos de fragrâncias florais responsáveis pela atração de polinizadores. No entanto, as emissões majoritárias de VOCs se originam de folhas verdes. Considerando-se a significância ecológica da emissão a partir de flores e frutos, não é simples explicar porque as folhas verdes emitem esses compostos. Nos últimos anos há cada vez mais evidências que o ataque microbiano pode iniciar mecanismos de defesa resultando na emissão de VOCs. A emissão de VOCs como sinalização entre plantas tem recebido cada vez mais atenção.

Isoprenóides contribuem em funções fisiológicas importantes, sendo possível sugerir que pequenas emissões representariam “perdas otimizadas”. Em alguns casos as emissões são significativas, o que contraria a sugestão anterior, uma vez que os sistemas biológicos atuam de maneira econômica. Alguns monoterpenos emitidos por plantas têm função alelopática, isto é, limitam a germinação de sementes e o crescimento de outras espécies nas proximidades.

Os monoterpenos são conhecidos como compostos de defesa contra patógenos e herbívoros. β -Pineno é descrito como um inibidor interno da respiração e pode limitar o crescimento de fungos e micróbios dentro dos tecidos das folhas. Outros monoterpenos possuem odor e gosto desagradáveis que desestimulam a alimentação de mamíferos herbívoros ou protegem contra colonização, ingestão e oviposição por insetos.

Um exemplo fascinante de um mecanismo de defesa indireto foi descrito por Turlings *et al.* [31]. Milharais, que não emitem terpenóides sob condições normais de crescimento, emitem monoterpenos quando são atacados por uma certa lagarta, reagindo especificamente à saliva do animal. O sinal emitido atrai a vespa que deposita seus ovos na lagarta. Assim, o milho se defende contra uma superpopulação de seus predadores. Além disso, monoterpenos têm um importante papel no mecanismo de defesa antimicrobiana prevenindo a colonização de patógenos após lesões em coníferas.

A função aceita para o isopreno é a de proteger o aparato fotossintético das folhas contra estresses não-bióticos. Por exemplo, a formação de isopreno dentro dos cloroplastos poderia servir para prevenir danos pela luz através da dissipação de excesso de energia. Outros estudos indicam que a produção de isopreno atua como uma proteção contra estresse devido à temperatura elevada [24].

1.2.4. Importância na Química Atmosférica

Devido à grande reatividade da maioria dos VOCs biogênicos na atmosfera comparados a muitos VOCs antropogênicos (os VOCs biogênicos apresentam tempos de vida calculados de poucas horas ou menos comparado com alguns dias para diversas classes de VOCs antropogênicos), os VOCs biogênicos apresentam um papel dominante na química da baixa troposfera e da camada limte atmosférica, a faixa mais baixa de 1 a 2 km da troposfera que é afetada pela superfície da Terra e na qual vivemos [25].

Os dados apresentados na Tabela 1.3 indicam que muitos dos VOCs emitidos a partir de fontes biogênicas (incluindo isopreno, monoterpenos, sesquiterpenos, derivados de hexeno, linalool e 6-metil-5-hepten-2-ona) são altamente reativos na troposfera com tempos de vida de poucas horas ou menos.

Tabela 1.3 – Tempos de vida troposféricos calculados para VOCs biogênicos com relação à reação em fase gasosa com radicais OH^\bullet , radicais NO_3^\bullet e O_3 [25].

<i>VOC Biogênico</i>	<i>Tempo de vida para reação com</i>		
	<i>OH^\bullet</i>	<i>NO_3^\bullet</i>	<i>O_3</i>
isopreno	1,4 h	1,6 h	1,3 dias
canfeno	2,6 h	1,7 h	18 dias
3-careno	1,6 h	7 min	11 h
limoneno	50 min	5 min	2,0 h
mirceno	40 min	6 min	50 min
β -felandreno	50 min	8 min	8 h
α -pineno	2,6 h	11 min	4,6 h
β -pineno	1,8 h	25 min	1,1 dias
sabineno	1,2 h	7 min	4,6 h
β -cariofileno	40 min	4 min	2 min
longifoleno	3,0 h	1,6 h	> 33 dias
metanol	12 dias	~ 1 ano	> 4,5 anos
2-metil-3-buten-2-ol	2,1 h	8 dias	1,7 dias
cis-3-hexenil-1-ol	1,3 h	4,1 h	6 h
linaool	50 min	6 min	55 min
1, 8-cineol	1,0 dia	1,5 ano	> 4,5 anos
acetato de cis-3-hexenila	1,8 h	4,5 h	7 h
6-metil-5-hepten-2-ona	55 min	9 min	1,0 h

Nos últimos 15 a 20 anos um número expressivo de trabalhos experimentais, envolvendo estudos em câmaras com atmosfera controlada, tem sido feito com o objetivo de entender os processos químicos que ocorrem na atmosfera. Devido à complexidade de tais processos, o uso de modelos computacionais tem sido necessário para elucidar e prever a influência das emissões antropogênicas e biogênicas na atmosfera regional e global [32].

Os compostos de origem biogênica, maior fonte de carbono reativo na atmosfera, apresentam um papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos em escala regional, na produção de ácidos orgânicos em áreas rurais e florestais e podem causar sérios impactos ambientais, como *smog* fotoquímico, deposição ácida, mudanças na camada estratosférica de ozônio e modificações do clima global [33].

Assim como para outros VOCs, os potenciais processos de remoção e transformação para os VOCs emitidos pela vegetação são a deposição seca ou úmida,

fotólise, reação com o radical OH^\bullet , reação com o radical NO_3^\bullet e reação com ozônio. A reação com átomos de cloro (Cl) também pode ser importante em certos locais durante certas épocas do ano, como observado para os VOCs antropogênicos no Ártico no início da primavera. A deposição úmida ou seca, para a grande maioria dos VOCs, é de pequena importância, uma vez que esses processos de remoção física são importantes para compostos com tempos de vida elevados, como metanol e certos produtos de reação de VOCs biogênicos [25].

O isopreno, em especial, participa de várias reações troposféricas que produzem o ozônio e a sua oxidação pelo radical OH^\bullet resulta em uma redução da capacidade oxidativa da atmosfera.

Outras classes de compostos são também emitidas pelas plantas, como os ácidos orgânicos, principalmente os ácidos acético e fórmico. A presença de ácidos orgânicos na atmosfera é importante na química atmosférica. Não incluindo as regiões industriais, mais de 60% da acidez na precipitação é devido à contribuição destes compostos. As fontes de emissão dos ácidos orgânicos no ar ainda não estão bem elucidadas, mas sabe-se que a maior parte dos ácidos orgânicos é emitida pela queima de combustível fóssil, atividade industrial e queima de biomassa. Por outro lado, as emissões biogênicas são responsáveis por uma fração significativa dos ácidos orgânicos no ar, contribuindo direta ou indiretamente na concentração global de ácidos orgânicos na atmosfera. É proposto que o isopreno seja precursor na produção fotoquímica de ácido fórmico e estudos têm evidenciado que existe emissão direta de ácido fórmico por plantas [34].

A importância dos VOCs na química da atmosfera não está limitada apenas às áreas de vegetação extensa. O aumento da concentração de ozônio, por exemplo, em regiões urbanas e suburbanas pode ser ocasionado pela emissão de compostos biogênicos. Estudos em câmara de *smog* fotoquímico indicam que os VOCs biogênicos produzem ozônio na presença de NO e radiação solar. Nos grandes centros urbanos, os VOCs provenientes de fontes antropogênicas são considerados os principais precursores de *smog* fotoquímico. Alguns trabalhos, entretanto, mostram que os VOCs provenientes de origem biogênica, espécies mais reativas que as espécies antropogênicas, contribuem significativamente para o aumento das concentrações dos oxidantes fotoquímicos presentes em atmosferas urbanas e suburbanas, contribuindo, assim, para a formação do *smog* [35].

Embora o potencial de formação de aerossol dos VOCs tenha recebido atenção desde 1960, a magnitude da contribuição natural ao particulado na atmosfera ainda não

está bem caracterizada. Sabe-se que a sua oxidação leva à formação de produtos condensáveis que podem sofrer conversão gás-partícula. A maior parte dos estudos ressalta o isopreno e alguns monoterpenos como precursores do aerossol orgânico, mas se sabe muito pouco a respeito do potencial de formação de aerossol de outros compostos provenientes de emissões biogênicas, como os sesquiterpenos e compostos oxigenados.

A importância da formação dos aerossóis encontra-se na sua capacidade de afetar as características climáticas, a visibilidade e os organismos vivos de uma determinada região. Componentes aquo-solúveis podem afetar o pH da água presente nas nuvens e da água de chuva, agindo como núcleos de condensação de nuvens. Essa influência sobre o clima pode se dar em níveis locais, regionais e talvez globais [36].

1.2.5. Medidas de Taxas de Emissão e Fluxos

A existência de uma série de fatores que afeta a emissão de VOCs pelas plantas resulta em dificuldades práticas para a realização de medidas de taxas de emissão e fluxos. O grande número de espécies de plantas existentes a serem investigadas, a forte dependência do metabolismo nos parâmetros ambientais e a reatividade dos VOCs emitidos são algumas dessas dificuldades. Para reduzir incertezas são realizados experimentos em laboratório e em campo [37].

Várias técnicas têm sido utilizadas para medir os fluxos de VOCs, em especial fluxos de isopreno e de alguns monoterpenos. Estas incluem técnicas de confinamento, gradiente, diluição de traçador e métodos de correlação de *eddy* [33, 37-39].

As técnicas de confinamento medem o fluxo de VOCs de uma amostra relativamente pequena da planta, enquanto as outras técnicas determinam o fluxo médio de uma grande área de vegetação, tipicamente 10^5 m^2 ou maior (Figura 1.12) [38].

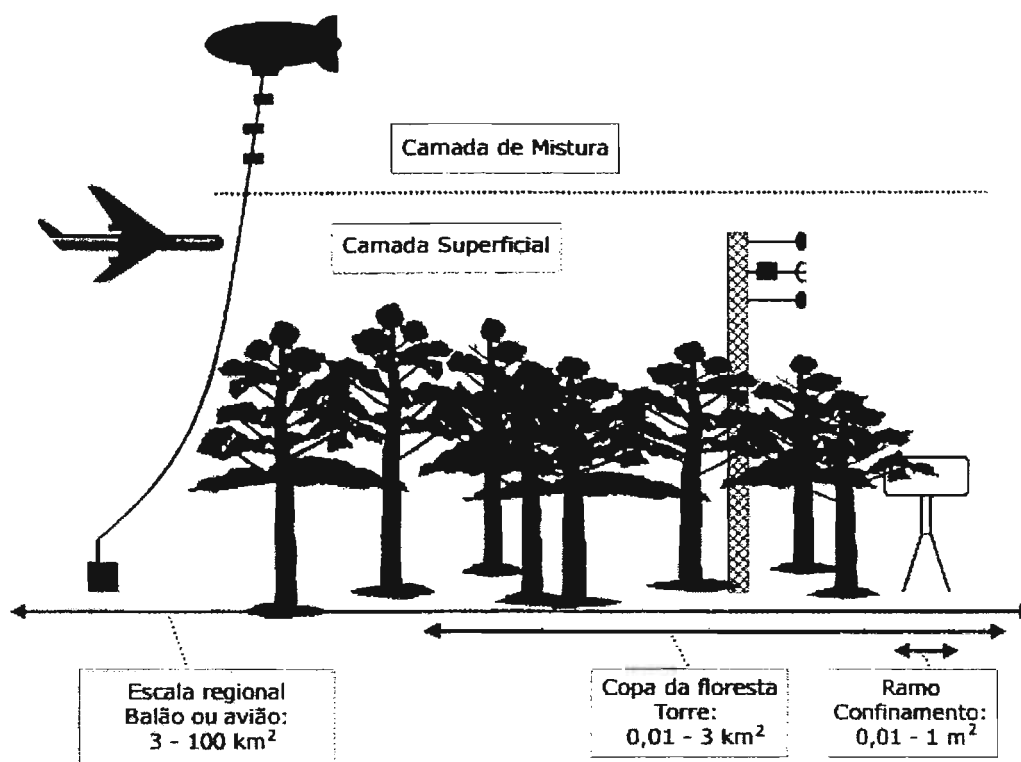


Figura 1.12 – Técnicas de medida usadas para avaliar as emissões biogênicas [38].

Nas técnicas de confinamento, uma parte da planta, algumas folhas ou um ramo, é confinada em sacos plásticos (*bags*) ou em câmaras rígidas (*cuvette*). Se o sistema de confinamento for estático, ou seja, não ocorrer entrada e saída de ar do sistema, a emissão dos VOCs pode ser medida através do acúmulo desses compostos no *bag* ou *cuvette*, com conseqüente aumento da concentração com o passar do tempo. Por outro lado, se ocorrer circulação do ar através do sistema (sistema dinâmico) a emissão dos VOCs pode ser medida através do aumento da concentração desses compostos no ar que sai do sistema, em relação ao que entra [37, 39].

Câmaras com controle de temperatura, umidade relativa e intensidade de radiação são ideais para a investigação da dependência da emissão de VOCs com parâmetros ambientais. No entanto, seu uso é limitado a plantas pequenas, além de seu comportamento não refletir, necessariamente, o que ocorre na natureza. Por esse motivo, para amostragens em campo, são usadas grandes câmaras com abertura no topo. Utilizadas há muitos anos por fisiologistas que estudam danos às plantas por poluentes primários e ozônio, essas câmaras são basicamente dutos nos quais força-se o fluxo de VOCs emitidos pela vegetação para a atmosfera. A câmara consiste de filmes plásticos largos enrolados em uma estrutura cilíndrica e fina feita de barras de alumínio. O fundo

da câmara, que tem aproximadamente 3 m de diâmetro, está em contato com o solo onde luxímetros e outros monitores podem ser colocados para fornecer informações *in situ* do metabolismo da planta, suprimento de água e composição do solo. Com esse arranjo experimental, é possível obter o perfil diário da emissão de VOCs de árvores altas dentro de florestas [37].

Técnicas micrometeorológicas podem ser usadas para a obtenção dos fluxos por plantas distribuídas por áreas muito grandes. A técnica de gradiente, que é baseada na teoria micrometeorológica da camada superficial, envolve medidas de gradientes de concentração dos compostos (dC/dz) acima de uma fonte plana, uniforme e essencialmente infinita (a copa de uma floresta ideal), que são obtidos por medidas das concentrações de VOCs em diferentes alturas. Temperatura, velocidade do vento ou gradientes de concentração de vapor de água também devem ser medidos. Os dados meteorológicos são usados para determinar a difusividade de *eddy* (K_z). O fluxo de um determinado VOC (F) pode, então, ser calculado de acordo com a equação

$$F = K_z \left(\frac{dC}{dz} \right) [39].$$

O método do traçador envolve a simulação das emissões de florestas com a liberação de SF_6 e medida dos perfis de concentração vento abaixo do SF_6 e dos VOCs de interesse. O fluxo do VOC pode ser calculado a partir das concentrações de SF_6 e do VOC [33].

A maioria das medidas de emissão de VOCs pela vegetação tem sido feita por técnicas de confinamento [40-46]. Suas principais vantagens são a simplicidade e facilidade de realização, o que permite a amostragem de muitas espécies individualmente, não requerendo a sensibilidade e a resposta rápida de detectores químicos nem o complicado e caro conjunto de equipamentos micrometeorológicos demandado pelas técnicas meteorológicas. Pode ser aplicada em campo e em laboratório, onde os efeitos de diferentes condições ambientais podem ser explorados [47, 48]. No entanto, como é necessário o confinamento físico da planta, as técnicas de confinamento podem perturbar suas funções biológicas normais e serem obtidos fluxos não representativos. Se essas medidas forem usadas para cálculos de inventários de emissão, um detalhado levantamento da vegetação existente é necessário para permitir a extrapolação de um único ramo para uma floresta ou região.

Na determinação dos fluxos é necessário o uso de diferentes técnicas de medida simultaneamente, de forma a poder comparar os valores obtidos e avaliar os erros e as limitações de cada método.

1.3. Amostragem e Análise dos VOCs

Informações da composição química da atmosfera podem ser obtidas quando as amostras são submetidas a uma técnica analítica que permita separar, identificar e quantificar as diversas espécies presentes na matriz com um alto grau de confiabilidade.

Devido à extrema importância dos VOCs é necessário monitorar tais espécies. Podem ser monitorados o total de VOCs, monitorando-se o sinal do detector quando este é alimentado com ar, ou pode ser feita a especiação de forma a se determinar a concentração de cada VOC presente na atmosfera. A monitoração do total dos VOCs apenas fornece uma idéia da distribuição espacial e temporal dos poluentes orgânicos, sem informações da natureza e concentração dos componentes individuais. Como a toxicidade e a reatividade dos compostos orgânicos são extremamente variáveis, a especiação traz informações muito importantes. Nesse sentido, destacam-se as técnicas cromatográficas que permitem separar e, acopladas a diversos detectores, permitem identificar os compostos separados. No caso dos VOCs a cromatografia a gás é a mais indicada, por serem compostos voláteis. Dos diversos detectores para cromatografia a gás (GC) os mais usados são o detector por ionização em chama (FID) e o espectrômetro de massas (MS) [39, 49].

As concentrações típicas dos VOCs são da ordem de ppb e ppt, sendo necessária uma etapa de pré-concentração para sua detecção nos instrumentos disponíveis atualmente. As técnicas de pré-concentração mais usadas são as baseadas em *traps* geralmente contendo um adsorvente escolhido por suas propriedades químicas e físicas. Esses *traps* são tubos coletores de aço inoxidável ou vidro *Pyrex* contendo os adsorventes sólidos. Os adsorventes devem ser escolhidos por sua capacidade de reter os compostos de interesse, que geralmente está ligada à sua área superficial relativa, e por sua inércia e estabilidade a agentes químicos, incluindo os compostos amostrados. O uso das técnicas de pré-concentração, no entanto, introduz o perigo de artefatos, que podem levar a erros ou interpretações errôneas dos resultados analíticos [49].

Para a pré-concentração de VOCs os adsorventes sólidos mais utilizados são polímeros orgânicos (*Tenax*, *Chromosorb* e *Porapak*) e/ou carvão grafitizado

(*Carbotrap*). Os polímeros orgânicos são relativamente inertes, hidrofóbicos e adsorvem melhor os compostos menos voláteis, ou seja, de maior massa molar. O carvão grafitizado apresenta grande inércia química e estabilidade térmica, adsorvendo melhor os compostos mais voláteis, ou seja, de menor massa molar. Combinações entre dois tipos de adsorventes com características diferentes têm sido muito utilizadas para realizar a coleta de uma ampla gama de compostos orgânicos com polaridades e volatilidades diferentes. Esses arranjos são chamados de *traps* com leito misto e o arranjo dos adsorventes é tal que os compostos menos voláteis são retidos no adsorvente mais fraco e que se encontra na frente do *trap*. Compostos mais voláteis vão sendo retidos por adsorventes cada vez mais fortes, sendo os mais voláteis retidos pelo adsorvente mais forte colocado no fim do *trap*. Assim, os compostos menos voláteis não atingem os adsorventes mais fortes e podem ser facilmente retirados na etapa de dessorção, que é feita no sentido contrário, do adsorvente mais forte para o mais fraco. A dessorção pode ser feita com solventes ou termicamente, fator que também determinará a escolha dos adsorventes [49, 50].

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Caracterizar os VOCs emitidos por fontes antropogênicas e biogênicas na atmosfera urbana da cidade de São Paulo.

2.2. Metodologia para Alcançar o Objetivo

- Medições da emissão de VOCs antropogênicos (emissões veiculares) e biogênicos (emissões de plantas).
 - Amostragens em dois túneis da Região Metropolitana de São Paulo foram realizadas para avaliar as emissões antropogênicas de VOCs. Os sítios de amostragem de interesse foram túneis com predominância de emissões por veículos leves e pesados.
 - Para avaliar as emissões biogênicas foram realizadas amostragens em regiões de vegetação densa, incluindo regiões florestais e regiões urbanas com alta densidade de vegetação, a fim de avaliar se existe influência do sítio na emissão pelas plantas. As plantas selecionadas são típicas da Mata Atlântica e eram encontradas em todos os sítios de amostragem.
- Avaliação das medidas de VOCs, CO, NO-NO₂-NO_x, O₃ e medidas de outros poluentes realizadas simultaneamente por outros integrantes do grupo de pesquisa através de métodos analíticos específicos.
- Interpretação dos resultados obtidos que serão utilizados em estudos posteriores de reatividade desses compostos em câmaras de *smog* fotoquímico e também para aplicações em modelos computacionais, de forma a avaliar o papel dessas espécies na poluição do ar de São Paulo.

3. Parte Experimental

3.1. Amostragem

3.1.1. Preparação dos Sistemas de Amostragem

Para a amostragem de VOCs foram utilizados cartuchos de adsorção (9 cm x 0,6 cm, em aço inox) contendo 100 mg do adsorvente *Tenax TA 60/80* (Supelco) e 50 mg do adsorvente *Carbotrap™ 20/40* (Supelco) separados por lã de vidro (Figura 3.1).

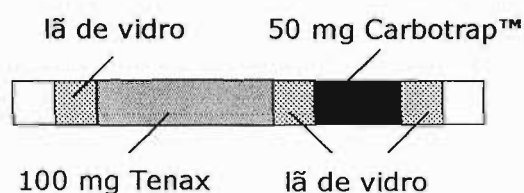


Figura 3.1 – Cartucho de adsorção usado na amostragem de VOCs.

3.1.2. Avaliação da Etapa de Limpeza dos Cartuchos de Adsorção

Foi realizada uma avaliação da etapa de limpeza dos cartuchos de adsorção para a determinação das melhores condições para garantir cartuchos de adsorção com níveis de VOCs reduzidos.

A limpeza dos cartuchos foi feita utilizando-se um sistema de limpeza construído em aço inox 304, com entrada de gás e 18 saídas para a fixação dos cartuchos. Na extremidade superior dos cartuchos é colocado um restritor de fluxo para aumentar a eficiência da limpeza (Figura 3.2). O sistema foi adquirido da empresa Nova Analítica.

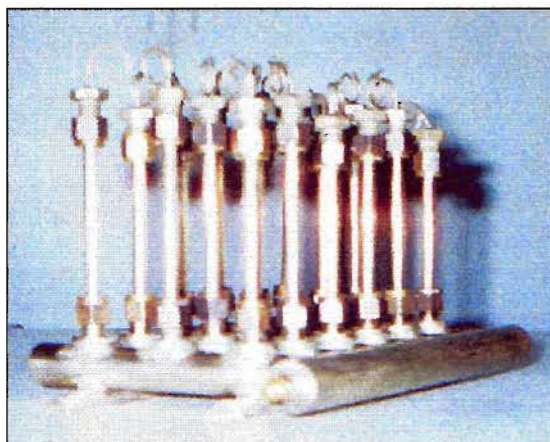


Figura 3.2 – Sistema de limpeza de cartuchos.

Cartuchos recém-preparados foram analisados obtendo-se níveis muito elevados de VOCs, sendo necessária a etapa de limpeza. Outros cartuchos recém-preparados foram limpos passando-se um fluxo mínimo de 30 mL min^{-1} de gás nitrogênio por cada cartucho a uma temperatura de 300°C por um período de 6 horas (Figura 3.3). Dois cartuchos foram escolhidos aleatoriamente e analisados. A limpeza foi repetida para os mesmos cartuchos, sendo escolhidos dois cartuchos para análise. Repetiu-se a limpeza mais uma vez, analisando-se mais dois cartuchos. Os resultados obtidos mostraram que a repetição da limpeza não resultou em diminuições significativas nos níveis de VOCs dos cartuchos.

Para avaliar se as três etapas de limpeza por 6 horas poderiam ser substituídas por uma única etapa com uma duração maior, como, por exemplo, 14 horas, uma última etapa de limpeza com os mesmos cartuchos já limpos foi realizada por 14 horas e a análise dos cartuchos mostrou uma redução maior dos níveis de VOCs.

Dessa maneira, as condições para a etapa de limpeza são: fluxo mínimo de 30 mL min^{-1} de gás nitrogênio por cada cartucho a uma temperatura de 300°C por um período de 14 horas.

Após a limpeza, os cartuchos foram colocados em tubos de vidro bem fechados, evitando-se o contato dos adsorventes com o ar ambiente, e armazenados em *freezer*.



Figura 3.3 – Etapa de limpeza dos cartuchos de adsorção.

3.1.3. Amostragem de Ar Ambiental

A amostragem dos VOCs foi realizada coletando um litro do ar em cartucho de adsorção contendo os adsorventes empregando uma bomba de sucção na vazão de 200 mL min^{-1} , sendo o tempo total de coleta de 5 min (Figura 3.4). Na entrada do ar no cartucho foi colocado um *holder* contendo um filtro impregnado com iodeto de potássio para retirar o ozônio, gás oxidante que pode reagir com os VOCs retidos e atacar o adsorvente *Tenax* [39, 50]. Após a coleta, os cartuchos foram armazenados à temperatura de 10°C e transportados para o laboratório para análise.

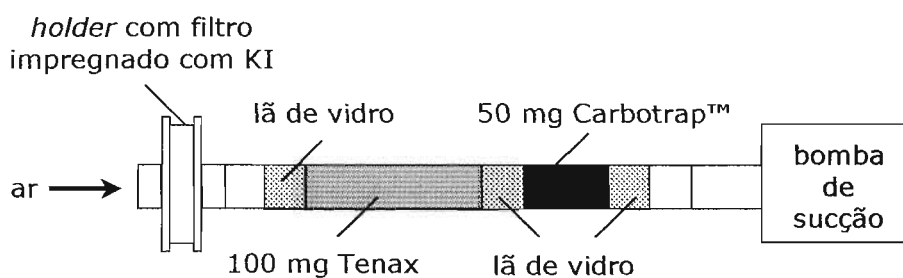


Figura 3.4 – Esquema da amostragem dos VOCs.

3.1.4. Amostragem de VOCs Emitidos por Plantas

Na coleta de VOCs emitidos por plantas foi utilizada uma técnica de confinamento dinâmica, o sistema *cuvette* (Figura 3.5). Esse sistema consiste em uma câmara cilíndrica rígida de *Teflon* (ϕ_{interno} de 13 cm e 720 cm³ de volume), contendo uma tampa com um visor de vidro, entrada e saída de ar lateral. É adequado para o confinamento de folhas ou pequenos galhos de plantas.



Figura 3.5 – Sistema *cuvette*.

Para a amostragem dos VOCs, folhas da planta viva foram introduzidas no sistema *cuvette* e um fluxo contínuo de ar foi percorrido dentro da câmara durante o período da coleta empregando uma bomba de sucção (marca Ametek, modelo MG-5P) na vazão de 1,0 L min⁻¹. Os VOCs emitidos pela planta foram amostrados em uma saída perpendicular ao fluxo de ar através do método de coleta descrito no item 3.1.3 (Figura 3.6).

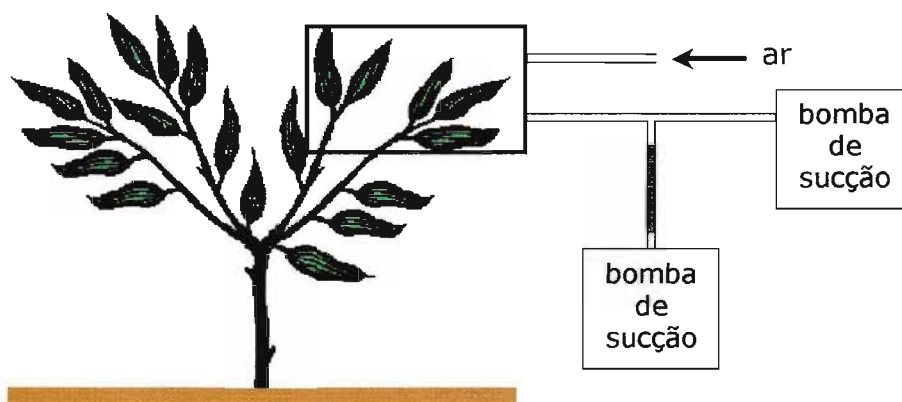


Figura 3.6 – Coleta de VOCs emitidos por plantas.

Para cada coleta foram realizadas medidas de umidade relativa e temperatura dentro do *cuvette* através de um termo higrômetro marca Minipa, modelo MTH-1380 e medidas de luminosidade através de um luxímetro marca Minipa, modelo MLM-1332.

Após o término das coletas as folhas vivas introduzidas no *cuvette* eram cortadas e posteriormente secas em estufa a 100°C por 8 h. As taxas de emissão dos VOCs emitidos foram calculadas em μg de carbono do VOC por hora de coleta e massa de folha seca ($\mu\text{g C h}^{-1} \text{g}^{-1}$).

As concentrações de VOCs no ar ambiente, realizadas em paralelo, foram descontadas das concentrações de VOCs emitidos pelas plantas.

3.1.5. Sítios de Amostragem

3.1.5.1. Emissões Antropogênicas

Amostragens em dois túneis da Região Metropolitana de São Paulo foram realizadas para avaliar as emissões antropogênicas de VOCs (Figura 3.7). Os sítios de amostragem de interesse foram os túneis:

- Presidente Jânio Quadros (TPJQ) em 13 de agosto de 2001, no qual foram feitas medidas de ácidos carboxílicos, carbonílicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), hidrocarbonetos alifáticos lineares e aromáticos, CO, NO-NO₂-NO_x e O₃;
- Maria Maluf (TMM) em 10 de outubro de 2001, no qual foram feitas medidas de ácidos carboxílicos, carbonílicos, PAHs e hidrocarbonetos alifáticos lineares e aromáticos.

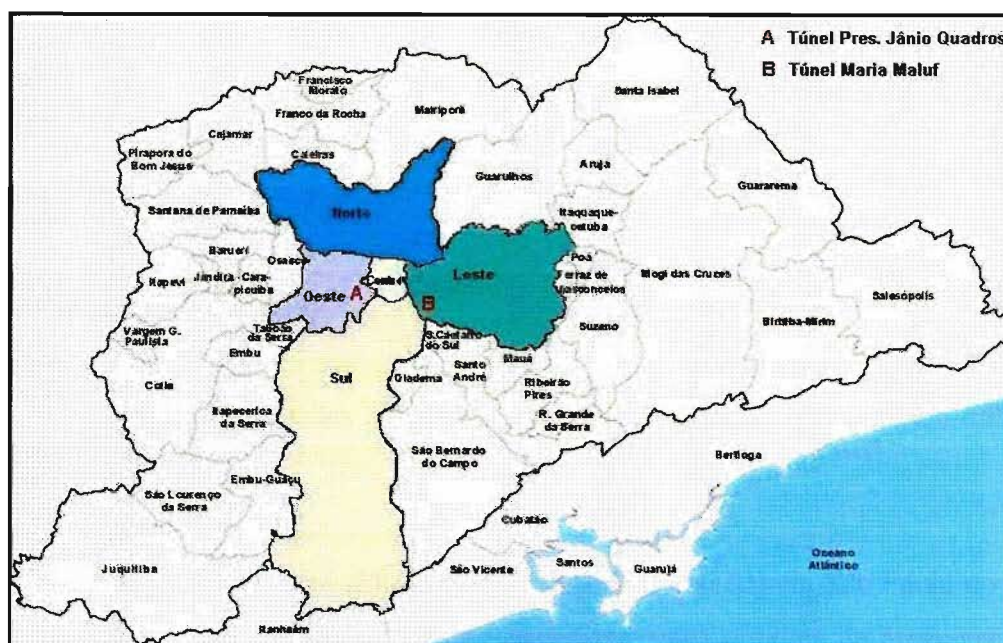


Figura 3.7 – Localização dos túneis da Região Metropolitana de São Paulo onde foram avaliadas as emissões antropogênicas de VOCs.

Algumas características dos túneis avaliados encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características dos túneis da Região Metropolitana de São Paulo onde foram avaliadas as emissões antropogênicas de VOCs.

<i>Parâmetro</i>	<i>TPJQ</i>	<i>TMM</i>
<i>Volume diário médio (veículos)</i>	58000	136000 (considerando-se os dois sentidos)
<i>Faixas</i>	2	3 em cada sentido
<i>Tipos de veículos</i>	leves	leves e pesados
<i>Combustíveis</i>	gasool etanol	gasool etanol diesel
<i>Sistema de ventilação</i>	3 ventiladores (ϕ 2 m e 5 m comprimento), automaticamente acionados com aumento dos níveis de CO	sim
<i>Extensão (m)</i>	1200	840
<i>Altura (m)</i>	3,50	5,60

No TPJQ a amostragem foi feita a aproximadamente 200 m da entrada do túnel. No TMM existe uma parede de concreto que separa o túnel em duas direções. A amostragem foi feita em uma das passagens entre as duas direções, sendo que existe troca de ar entre elas.

3.1.5.2. Emissões Biogênicas

Para avaliar as emissões biogênicas foram realizadas amostragens em diferentes regiões:

- Parque Fontes do Ipiranga (PFI) (antigo Parque do Estado) em São Paulo no dia 31 de agosto de 2001, região com densa vegetação, mas próxima de áreas habitadas, comerciais e de importantes rotas de trânsito como as rodovias Anchieta e Imigrantes, sendo, portanto, considerada de característica urbana. Nesse sítio foram realizadas medidas VOCs (ar ambiente e emitidos por plantas), CO, NO-NO₂-NO_x e O₃.
- Reserva do Morro Grande (RMG), área florestal preservada remanescente da Mata Atlântica com 10.660 hectares, na região de Caucaia, entre os municípios de Cotia e Ibiúna, estado de São Paulo, em 19 de março de 2002. Esse sítio foi considerado florestal devido à grande extensão de área vegetada preservada e à distância de cerca de 35 km do centro da cidade de São Paulo. Nesse sítio foram realizadas medidas de VOCs emitidos por plantas, CO, NO-NO₂-NO_x e O₃. A região apresenta fauna e flora diversificada e não estudada e se encontra sob jurisdição da SABESP em função dos mananciais que abriga.
- Cidade Universitária – Campus Armando de Salles Oliveira (CID), em São Paulo nos dias 04, 06 e 17 de setembro de 2002, região urbana com vegetação, mas próxima de áreas habitadas, comerciais e de importantes rotas de trânsito intenso como a marginal do Rio Pinheiros. Nesse sítio foram realizadas medidas de VOCs (ar ambiente e emitidos por plantas), CO, NO-NO₂-NO_x e O₃.

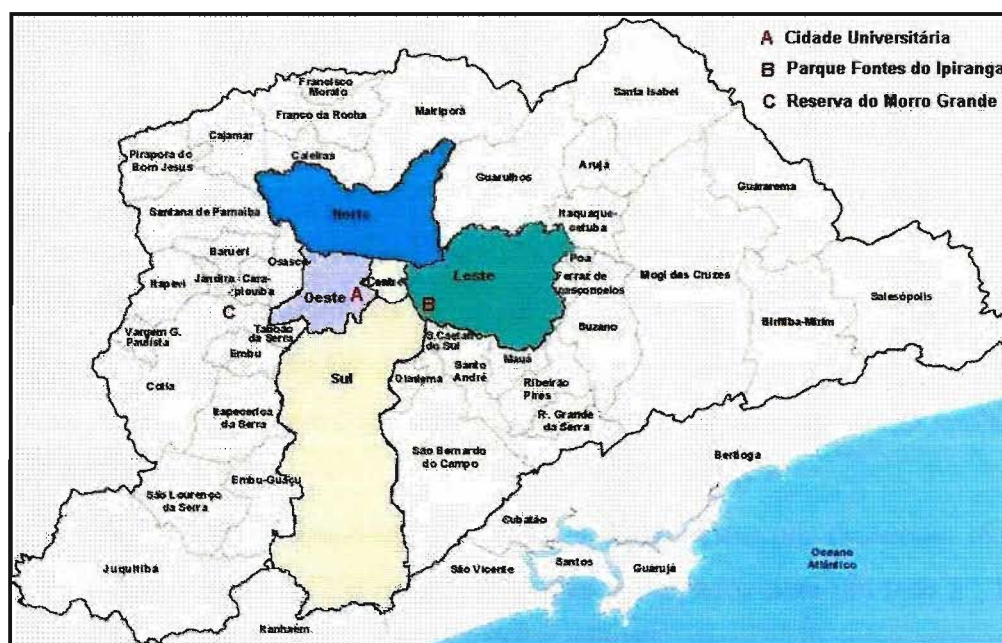


Figura 3.8 – Localização dos sítios de amostragem onde foram avaliadas as emissões biogênicas de VOCs.

Na Tabela 3.2 estão listadas as plantas cujas emissões de VOCs foram avaliadas, as famílias a que pertencem e seus respectivos nomes populares [51]. Essas plantas foram escolhidas por serem representativas da Mata Atlântica.

Tabela 3.2 – Plantas avaliadas, as famílias a que pertencem e seus respectivos nomes populares [51].

<i>Planta</i>	<i>Espécie</i>	<i>Família</i>	<i>Nome(s) popular(es)</i>
A	<i>Alchornea sidifolia</i>	Euphorbiaceae	tapiá, tanheiro
B	<i>Cupania oblongifolia</i>	Sapindaceae	pau magro, camboatã
C	<i>Cecropia pachystachia</i>	Cecropiaceae	embaúba, pau-de-formiga
D	<i>Syagrus romanzoffianum</i>	Arecaceae	jerivá, coquinho doce
E	<i>Casearia sylvestris</i>	Flacourtiaceae	guassatonga, erva-de-teiú
F	<i>Machaerium villosum</i>	Fabaceae	jacarandá do cerrado
G	<i>Trema micrantha</i>	Ulmaceae	grandiúva, candiúba
H	<i>Croton floribundus</i>	Euphorbiaceae	capixingui
I	<i>Myrcia rostrata</i>	Myrtaceae	guamirim da folha fina
J	<i>Solanum erianthum</i>	Solanaceae	fumo-bravo
K	<i>Ficus insipida</i>	Moraceae	gameleira
L	<i>Ficus benjamina</i>	Moraceae	figus

3.2. Metodologia de Análise de VOCs

Os equipamentos utilizados foram:

- Dessorção térmica marca Tekmar, modelo AEROTrap 6000
- Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas quadrupolo (GC-MS) marca Shimadzu, modelo QP-5050A
- Coluna 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm DB-1 – poli(dimetilsiloxano), caráter apolar

Os VOCs foram removidos dos adsorventes coletores por dessorção térmica à temperatura controlada de 225°C por 10 minutos e purgados para um *trap* à -165 °C. Em seguida o *trap* foi aquecido a 240°C por 4 minutos injetando os compostos na linha cromatográfica para análise por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). As condições cromatográficas [52] empregadas no modo SCAN do espectrômetro de massas foram:

- Injetor a 100°C
- Razão de *split* 1:5
- Gás de arraste Hélio 5.0 a fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹
- Forno: -50°C(2 min) – @ 4°C min⁻¹ – 200°C
- Interface a 230°C
- Tensão do detector em 1,30 kV
- Velocidade de aquisição de 0,50 s

A identificação dos VOCs foi feita por comparação dos tempos de retenção dos VOCs com os obtidos com misturas gasosas padrão adquiridas da White Martins juntamente com a biblioteca do espectrômetro de massas (*Wiley Registry of Mass Spectral Data* – 6^a. edição para o programa CLASS-5000 – Shimadzu). A mistura gasosa padrão A contém os hidrocarbonetos alifáticos lineares C₄ a C₁₂ e isopreno e a mistura gasosa padrão B contém benzeno (Bz), 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), *m* e *p*-xileno (xilenos), α -pineno, limoneno e canfeno em concentrações conhecidas próximas a 10 ppb. Cromatogramas típicos obtidos com os padrões são apresentados nas Figuras 3.9 e 3.10.

A quantificação foi feita pelo método do padrão externo, sendo construídas curvas analíticas a partir das misturas gasosas padrão já citadas. Utilizando-se um controlador de fluxo, adquirido da empresa Nova Analítica, carregaram-se cartuchos com volumes desejados de cada mistura padrão gasosa para a construção da curva de calibração de cada composto. Para o carregamento de cartuchos com padrões e na amostragem o ar deve passar no sentido *Tenax TA* (adsorvente mais fraco, adsorve os compostos menos voláteis, ou seja, de maior massa molar) - *Carbotrap* (adsorvente mais forte, adsorve os compostos mais voláteis, ou seja, de menor massa molar). Na dessorção térmica dos cartuchos, o gás de arraste (hélio de alta pureza) deve ser passado no sentido oposto (*Carbotrap-Tenax TA*) para garantir uma dessorção completa.

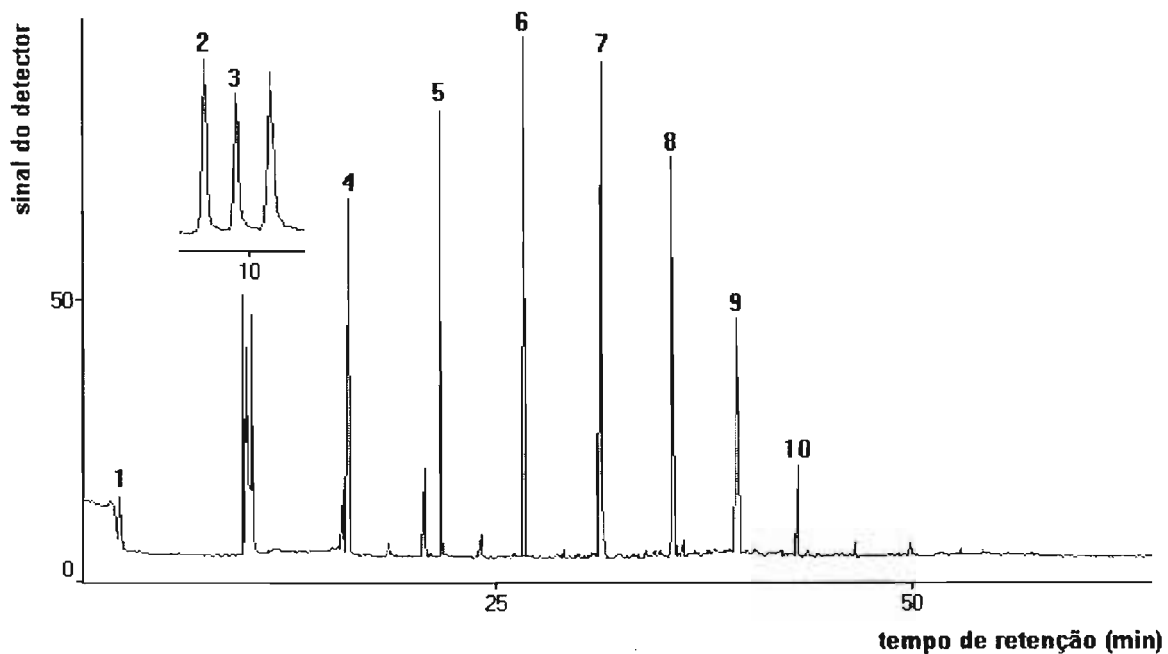


Figura 3.9 – Cromatograma obtido com o Padrão A.

Picos: 1 – C₄, 2 – C₅, 3 – isopreno, 4 – C₆, 5 – C₇,
6 – C₈, 7 – C₉, 8 – C₁₀, 9 – C₁₁, 10 – C₁₂.

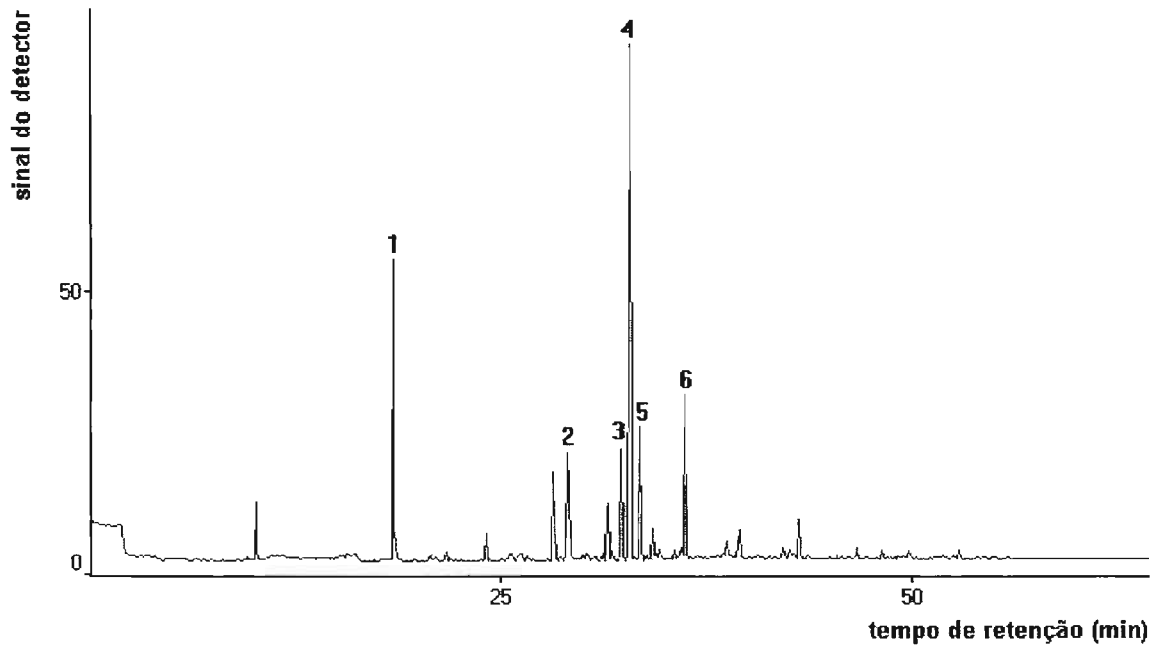


Figura 3.10 – Cromatograma obtido com o Padrão B.

Picos: 1 – Bz, 2 – xilenos, 3 – α -pineno, 4 – canfeno, 5 – TMB, 6 – limoneno.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados a partir das razões sinal/ruído 3 e 10, respectivamente, calculados a partir do pico base do espectro de massas. Os valores de LD e LQ em função da massa do composto retido no cartucho de adsorção e o fragmento do pico base do espectro de massas são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Limites de detecção e quantificação.

<i>VOC</i>	<i>LD (ng)</i>	<i>LQ (ng)</i>	<i>Fragmento (m/Z)</i>
C ₄	0,024	0,096	43
C ₅	0,016	0,110	43
C ₆	0,038	0,146	57
C ₇	0,024	0,068	43
C ₈	0,039	0,078	43
C ₉	0,043	0,126	43
C ₁₀	0,071	0,128	57
C ₁₁	0,040	0,329	57
C ₁₂	0,243	0,543	57
Bz	0,025	0,049	78
Xilenos	0,059	0,131	91
TMB	0,082	0,171	105
isopreno	0,010	0,097	67
α-pineno	0,015	0,171	93
canfeno	0,052	0,085	93
limoneno	0,102	0,356	68

Foram analisados cartuchos limpos, que corresponderam aos “brancos dos cartuchos”. Para os compostos tipicamente antropogênicos os valores dos brancos foram descontados dos valores encontrados nas amostragens. Para os compostos tipicamente biogênicos os valores dos brancos foram muito baixos, abaixo do limite de detecção, não sendo, portanto, considerados.

3.3. Análise Contínua de Gases

A monitoração de gases foi feita empregando analisadores contínuos da marca *Thermo Environmental Instruments*.

3.3.1. Analisador de NO-NO₂-NO_x – Modelo 42C

O analisador de NO-NO₂-NO_x se baseia na reação entre óxido nítrico (NO) e ozônio produzindo uma luminescência característica com uma intensidade linearmente proporcional à concentração de NO. A emissão de luz infavermelha resulta do

decaimento de moléculas de dióxido de nitrogênio (NO₂) excitados eletronicamente para estados de energia mais baixos.



O dióxido de nitrogênio deve ser primeiramente transformado em NO antes que possa ser medido usando a reação de quimioluminescência. NO₂ é convertido a NO por um conversor de molibdênio aquecido a cerca de 325°C.

O analisador deve ser calibrado com ar livre de poluentes (ar zero) e diferentes concentrações de NO provenientes da diluição de uma mistura gasosa padrão. NO_x também é calibrado nessa etapa. Para a calibração do NO₂ utiliza-se um sistema de geração dinâmica de NO₂, encontrado no multicalibrador (modelo 146C).

3.3.2. Analisador de CO – Modelo 48C

O analisador de CO se baseia na absorção pelo CO de radiação infravermelha de comprimento de onda de 4,6 μm. Como a radiação infravermelha é uma técnica de medida não linear, é necessário que a eletrônica do instrumento transforme o sinal do analisador em uma saída linear. É empregada uma curva de calibração exata para linearizar de maneira precisa a saída do instrumento em qualquer faixa até uma concentração de 1000 ppm.

O analisador deve ser calibrado com ar livre de poluentes (ar zero) e diferentes concentrações de CO, provenientes da diluição de uma mistura gasosa padrão.

3.3.3. Analisador de O₃ – Modelo 49C

O analisador de O₃ se baseia na absorção pelo O₃ de luz ultravioleta (UV) de 254 nm. A absorção de luz UV é diretamente proporcional à concentração de ozônio, como descrito pela lei de Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC}$$

onde: I_0 é a intensidade da luz incidente;

I é a intensidade da luz transmitida;

K coeficiente de absorção molecular, 308 cm^{-1} (a 0°C e 1 atm);

L é o comprimento da célula, 38 cm;

C é a concentração de O_3 (ppm).

O analisador deve ser calibrado com ar livre de poluentes (ar zero) e diferentes concentrações de O_3 provenientes de um gerador de O_3 interno ao multicalibrador (modelo 146C).

3.3.4. Gerador de ar-zero – Modelo 111

O gerador de ar-zero é um sistema conveniente para a geração de ar livre de poluentes para a calibração dos analisadores de NO - NO_2 - NO_x , CO e O_3 .

O equipamento usa compressão e expansão do ar para a retirada de grande parte do vapor de água e *scrubbers* para a retirada de poluentes. Uma coluna de *Purafil*[®] (permanganato de potássio em alumina) permite oxidar NO a NO_2 . O ar passa, então, por uma coluna de carvão iodetado que remove NO_2 . Finalmente, o ar passa por um reator contendo um catalisador aquecido à 375°C que oxida CO a CO_2 .

3.3.5. Multicalibrador – Modelo 146C

O multicalibrador permite realizar diluições de misturas gasosas padrão através de controladores de massa e fluxo. Existem dois controladores, um para fluxos altos (até 10 L min^{-1}), para o ar zero, e outro para fluxos baixos (até 100 mL min^{-1}), para o gás a ser diluído.

O multicalibrador também apresenta um gerador de ozônio interno. Nesse gerador o ozônio é produzido por exposição do ar à luz de 185 nm. O instrumento varia a concentração de O_3 por mudança no fluxo de ar zero que passa através do gerador ou por mudança na intensidade da luz.

4. Resultados e Discussão

4.1. Emissões Antropogênicas de VOCs

As amostragens em dois túneis da RMSP foram realizadas para avaliar as emissões antropogênicas de VOCs. Além dos hidrocarbonetos alifáticos lineares C₄ a C₁₂ e dos aromáticos benzeno (Bz), 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), *m* e *p*-xileno (xilenos), cuja metodologia de amostragem e análise foi apresentada nesse trabalho, outros VOCs foram avaliados por outros integrantes do grupo de pesquisa nesses mesmos sítios de amostragem. Os outros VOCs avaliados foram os ácidos carboxílicos, carbonílicos e PAHs.

4.1.1. Medidas de Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos nos Túneis e no Ar Ambiente

Os resultados das medidas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos nos dois diferentes túneis da RMSP são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 – Resultados das medidas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos realizadas no TPJQ em 13 de agosto de 2001.

VOC	Concentrações (ppbv)								
	10h	11h	12h	13h	14h	15h	16h	Média	DP
C ₄	19,6	14,6	14,9	17,0	9,7	11,4	27,3	16,4	5,8
C ₅	28,8	21,1	23,1	28,8	23,2	33,1	40,0	28,3	6,6
C ₆	16,8	10,6	12,6	16,8	5,2	12,8	22,0	13,8	5,4
C ₇	21,9	7,9	23,3	13,0	4,3	11,0	10,1	13,1	7,1
C ₈	6,3	4,2	5,9	5,7	5,5	7,9	8,6	6,3	1,5
C ₉	4,1	3,2	4,2	3,9	3,9	5,4	6,4	4,5	1,1
C ₁₀	3,1	2,9	4,0	3,1	3,3	5,7	5,0	3,9	1,1
C ₁₁	2,4	2,6	4,1	2,9	2,9	5,2	4,8	3,6	1,1
C ₁₂	4,7	4,5	6,4	4,8	5,1	7,7	7,2	5,8	1,3
Bz	16,1	13,9	18,9	20,1	17,3	24,1	24,8	19,3	4,0
Xilenos	29,1	22,0	27,5	21,6	24,6	36,4	43,1	29,2	8,0
TMB	10,5	8,7	9,9	11,2	9,9	14,8	16,4	11,6	2,9
Total	163,4	116,2	154,8	149,0	114,9	175,5	215,7	155,6	34,9

Tabela 4.2 – Resultados das medidas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos realizadas no TMM em 10 de outubro de 2001.

<i>VOC</i>	<i>Concentrações (ppbv)</i>		
	<i>7h</i>	<i>9h</i>	<i>Média</i>
C ₄	25,7	12,4	19,1
C ₅	27,0	26,2	26,6
C ₆	19,2	10,1	14,7
C ₇	17,5	-	17,5
C ₈	6,0	2,9	4,5
C ₉	3,7	2,9	3,3
C ₁₀	3,3	2,7	3,0
C ₁₁	3,3	2,5	2,9
C ₁₂	6,2	4,4	5,3
Bz	16,6	13,7	15,2
Xilenos	24,8	21,4	23,1
TMB	10,2	8,2	9,2
Total	163,5	107,5	144,3

A Figura 4.1 apresenta uma comparação entre as contribuições médias relativas de cada hidrocarboneto em relação ao total de hidrocarbonetos medidos nos dois túneis. Observa-se que existem perfis semelhantes desses compostos amostrados nos dois túneis. As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, em geral, foram maiores no TPJQ, no qual existem emissões por veículos a gasool e etanol. As concentrações de benzeno e dos xilenos no TPJQ foram 28% maiores que as encontradas no TMM.

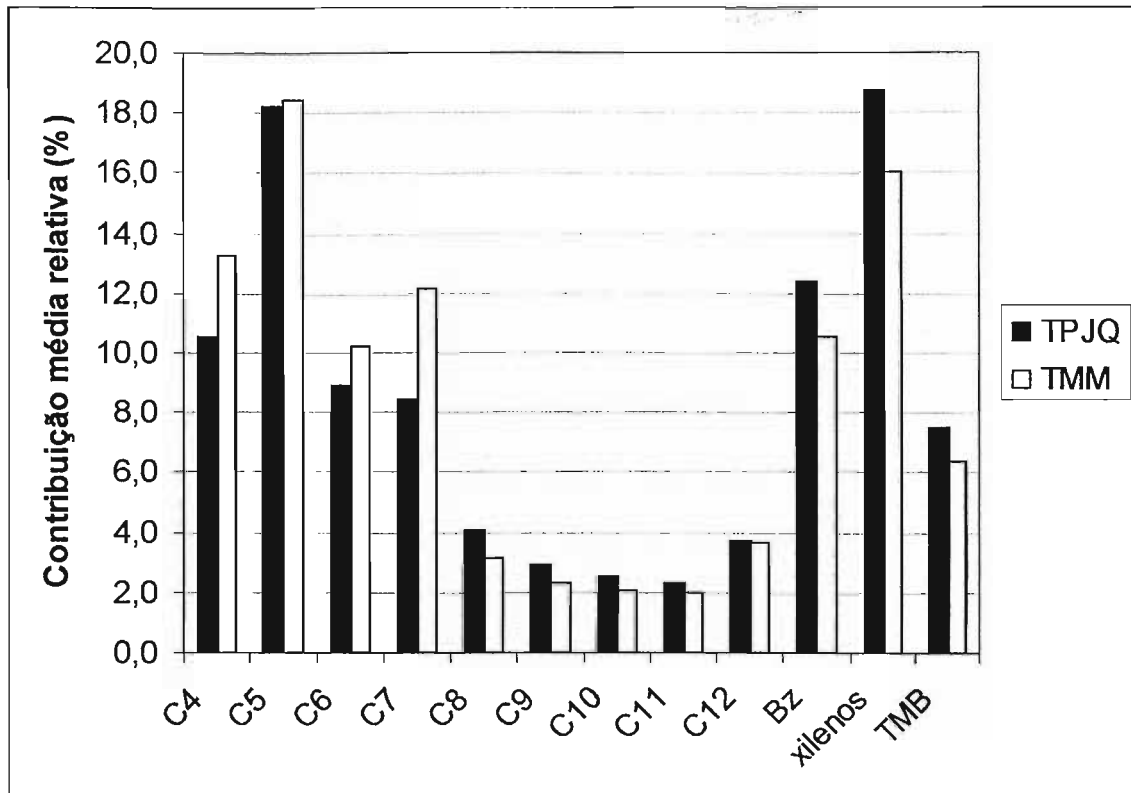


Figura 4.1 – Comparação entre as médias relativas dos resultados das medidas de VOCs nos dois túneis.

Os valores máximos e mínimos das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos encontrados nos dois túneis e no ar do sítio CID, próximo ao TPJQ, são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores máximos e mínimos das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos encontrados nos dois túneis e no ar do sítio CID.

VOC	Concentrações (ppbv)		
	TPJQ	TMM	Ambiente (CID)
C ₄	9,7 - 27,3	12,4 - 25,7	0,15 - 1,58
C ₅	21,1 - 40,0	26,2 - 27,0	0,13 - 0,94
C ₆	5,2 - 22,0	10,1 - 19,2	0,16 - 2,18
C ₇	4,3 - 24,1	17,5	0,05 - 0,91
C ₈	4,2 - 8,6	2,9 - 6,0	0,04 - 0,45
C ₉	3,2 - 6,4	2,9 - 3,7	0,04 - 0,54
C ₁₀	2,9 - 5,7	2,7 - 3,3	0,43 - 0,93
C ₁₁	2,6 - 5,2	2,5 - 3,3	0,74 - 1,10
C ₁₂	4,5 - 7,7	4,4 - 6,2	0,97 - 1,71
Bz	13,9 - 24,8	13,7 - 16,6	0,17 - 2,13
Xilenos	21,6 - 43,1	21,4 - 24,8	2,22 - 8,38
TMB	8,7 - 16,4	8,2 - 10,2	0,87 - 1,77

Como esperado, as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos nos túneis são muito maiores que as encontradas no ar ambiente. As medidas nos túneis e no ar ambiente não foram realizadas simultaneamente, mas as medidas no ar ambiente representam a média de três dias de amostragens, o que permite utilizá-las como concentrações médias do ar ambiente.

A análise da Figura 4.1 e da Tabela 4.3 mostra que o alceno e o aromático mais abundantes nos túneis foram o *n*-pentano e os xilenos (isômeros *m* e *p*).

A identificação e determinação de VOCs, especialmente hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, em túneis foi feita em diversos estudos [14, 15, 20, 53-55]. Nesses estudos foram encontrados resultados distintos das concentrações de VOCs nos túneis. Resultados similares de concentrações dos aromáticos foram encontrados no túnel Zefun, em Taipei, China [14]. Ao contrário do encontrado nos túneis em São Paulo, no túnel Thiais, situado perto de Paris, França [15], a concentração média de *n*-pentano foi 4,5 vezes menor que a média desses túneis. Por outro lado, concentrações similares de *n*-pentano e *n*-hexano e dos isômeros *m* e *p*-xileno foram observadas em um túnel em Sidney, Austrália [55].

As concentrações de VOCs encontradas no túnel 9 de julho em São Paulo [20] foram muito menores que as encontradas nos túneis avaliados, enquanto que as

concentrações dos VOCs no ar urbano encontradas em outros sítios de amostragem na cidade de São Paulo nesse mesmo estudo são similares às encontradas no sítio CID.

Um estudo realizado em São Paulo entre 1995 e 1996 relata uma razão entre as concentrações em $\mu\text{g m}^{-3}$ de benzeno e de *m*, *p*-xilenos no ar igual a 0,9 [56]. Transformando-se as concentrações médias em ppbv encontradas para esses dois compostos no ar ambiente do sítio CID em $\mu\text{g m}^{-3}$ e calculando-se a razão obtém-se 0,13. Comparando-se as concentrações observa-se que a concentração dos isômeros *m* e *p*-xilenos é muito próxima, mas a concentração de benzeno encontrada no sítio CID é cerca de 7 vezes menor que a encontrada nesse estudo.

4.1.2. Medidas de outros VOCs nos Túneis

Aldeídos e ácidos carboxílicos gasosos são compostos muito importantes para a química atmosférica por serem fonte de radicais livres para a atmosfera e de precursores para a formação de aerossóis orgânicos, contribuindo significativamente para o *smog* fotoquímico urbano. Podem ser emitidos diretamente para a atmosfera (poluentes primários) por fontes móveis ou estacionárias e também podem ser produzidos na atmosfera a partir de reações fotoquímicas envolvendo hidrocarbonetos (poluentes secundários). Os aldeídos e ácidos carboxílicos mais abundantes no ar urbano são os compostos de menor massa molar, ou seja, os compostos com um e dois átomos de carbono [22].

Os compostos carbonílicos foram coletados durante 2 horas a uma vazão de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ em cartuchos de sílica (Sep-Pak, Waters) impregnados com o derivatizante 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). Um cartucho de KI (Waters) foi colocado antes do cartucho de sílica para evitar a formação de artefatos a partir da reação das hidrazonas formadas na derivatização com o ozônio do ar. Após a amostragem os cartuchos foram eluídos com 5 mL de acetonitrila e os extratos analisados por cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC) com detecção no UV a 360 nm [57]. A quantificação foi feita através de padrão externo.

Os ácidos carboxílicos foram coletados durante 2 horas usando *demuders* (tubos de vidro, ϕ_{interno} de 6 mm x 50 cm de comprimento) recobertos internamente com uma solução 5 % (m/v) de Na_2CO_3 a uma vazão de $2,0 \text{ L min}^{-1}$. Os ácidos carboxílicos retidos nos *demuders* foram extraídos com 20 mL de água deionizada. Os extratos foram

analisados por cromatografia de íons e a quantificação foi feita através de padrão externo [19].

A Tabela 4.4 apresenta os resultados das medidas de formaldeído e acetaldeído e ácido fórmico e acético nos dois diferentes túneis da RMSP.

Tabela 4.4 – Resultados das medidas de carbonílicos e ácidos carboxílicos realizadas nos dois túneis.

<i>Túnel/Horário</i>	<i>Concentração (ppbv)</i>			
	<i>Formaldeído</i>	<i>Acetaldeído</i>	<i>Ácido Fórmico</i>	<i>Ácido Acético</i>
TPJQ/10-12h	30,6	34,5	4,3	15,2
TPJQ/12-14h	26,4	33,7	2,4	20,9
TPJQ/14-16h	23,7	6,1	3,6	12,8
TMM/8-10h	28,1	24,8	5,2	8,5
TMM/10-12h	39,2	32,2	7,5	16,0

A Figura 4.2 apresenta uma comparação entre as médias dos resultados dos carbonílicos e ácidos carboxílicos nos dois túneis.

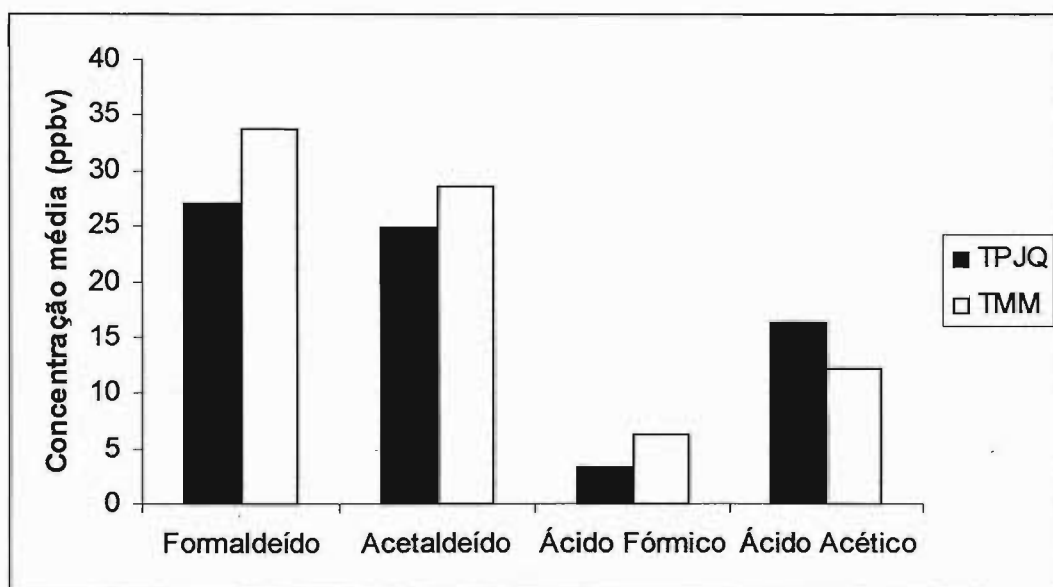


Figura 4.2 – Comparação entre as médias dos resultados dos carbonílicos e ácidos carboxílicos nos dois túneis.

As concentrações médias dos compostos, com exceção do ácido acético, foram maiores no TMM quando comparadas às encontradas no TPJQ, como pode ser observado na Figura 4.2. As concentrações maiores de aldeídos encontradas no TMM podem ser explicadas pela presença dos veículos pesados a diesel, que emitem maiores concentrações de aldeídos que veículos a gasolina [58].

Como a atmosfera de um túnel fornece condições apropriadas para a medida *in situ* da composição média das emissões veiculares, as razões formaldeído/acetaldéido e ácido fórmico/ácido acético encontradas nos túneis, quando similares às encontradas no ar ambiente podem mostrar que as emissões veiculares correspondem à principal fonte de emissão desses compostos para o ar. As razões formaldeído/acetaldéido e ácido fórmico/ácido acético no TPJQ e no TMM obtidas com as médias dos resultados são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Razões formaldeído/acetaldéido e ácido fórmico/ácido acético no TPJQ e no TMM.

<i>Túnel</i>	<i>Formaldeído/Acetaldeído</i>	<i>Ácido Fórmico/Ácido Acético</i>
TPJQ	1,1	0,2
TMM	1,2	0,5

Medidas atmosféricas desses compostos em dois sítios urbanos próximos aos túneis forneceram uma razão formaldeído/acetaldéido média de 1,4 e razões ácido fórmico/ácido acético médias iguais a 2,7 para um sítio e 4,3 para o outro [22]. Comparando-se as razões obtidas nos túneis (Tabela 4.5) com as dos sítios urbanos é possível observar que as razões formaldeído/acetaldéido estão muito próximas, enquanto as razões ácido fórmico/ácido acético encontradas nos túneis são muito menores que as encontradas nos sítios urbanos. Isto pode indicar que o ácido fórmico nos sítios urbanos, além da emissão direta da exaustão dos veículos, também foi emitido por outras fontes e formado como produto de reações fotoquímicas que ocorreram na atmosfera.

Um perfil de carbonílicos maiores que C₂ nos túneis é apresentado na Figura 4.3. Os carbonílicos maiores que C₂ avaliados foram: acetona (Ace), acroleína (Acr), propionaldeído (Prop), crotonaldeído (Crot), 2-butanona (2-But), metacroleína (Met), *n*-butiraldeído (n-But), benzaldeído (Benz), valeraldeído (Val), tolualdeído (Tol) e hexaldeído (Hex).

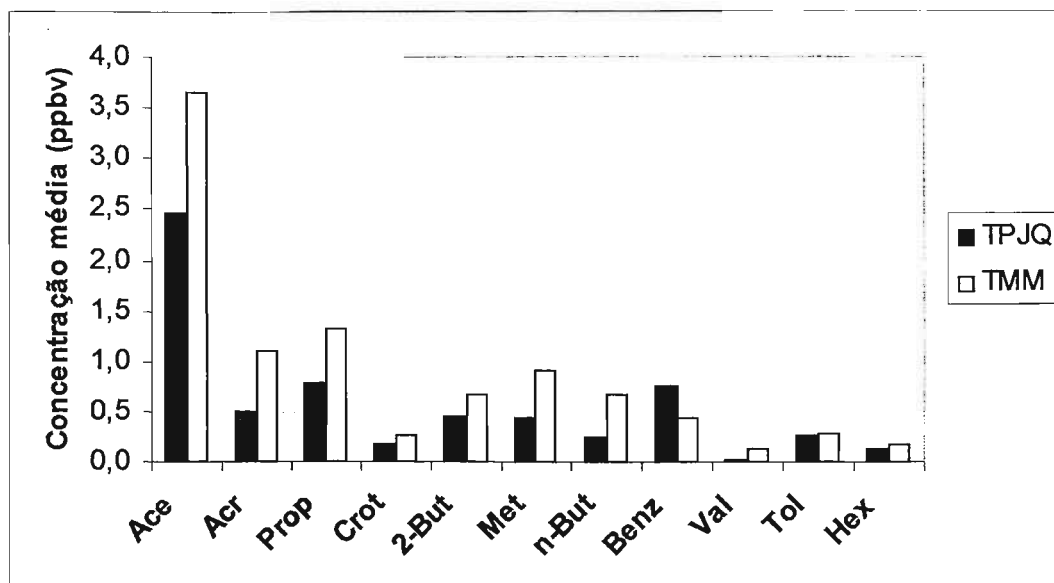


Figura 4.3 – Perfil de carbonílicos maiores que C₂ nos túneis.

A concentração média total de carbonílicos maiores que C₂ no TPJQ foi de 6,2 ppbv, enquanto no TMM foi encontrado um valor maior, 9,6 ppbv. No TPJQ acetona (2,5 ppbv), propionaldeído (0,8 ppbv) e benzaldeído (0,8 ppbv) foram os carbonílicos mais abundantes. No TMM, os mais abundantes foram acetona (3,7 ppbv), propionaldeído (1,3 ppbv) e acroleína (1,1 ppbv). Esses resultados sugerem que acroleína é provavelmente um traçador de emissões de veículos a diesel e benzaldeído de emissões de veículos a gasool. Concentrações de benzaldeído tão altas quanto as de formaldeído e acetaldeído foram encontradas na exaustão de veículos a gasolina [59].

Em vários estudos razões ácido fórmico/ácido acético menores que 1 têm sido usadas para sugerir emissão veicular direta [60]. Uma razão ácido fórmico/ácido acético de 1:4, muito próxima à observada no TPJQ, foi encontrada no mesmo túnel em experimentos realizados em 1996 [19]. Por outro lado, no TMM a razão encontrada foi 1:2. O ácido acético tem sido o ácido carboxílico dominante na exaustão de motores a gasolina, enquanto o ácido fórmico na exaustão de motores a diesel [59].

Nesses mesmos túneis também foram avaliados os PAHs. Esses compostos são contaminantes do ar encontrados de forma ubíqua e oriundos, na sua maioria, de subprodutos da combustão de fontes naturais ou antropogênicas de origem industrial ou tecnológica. Na atmosfera podem ser encontrados tanto na fase gasosa quanto na fase particulada, sendo preferencialmente adsorvidos nesta fase pelo trato respiratório através das partículas com diâmetro menor que 10 µm (PM₁₀) as quais se depositam na

região que compreende os brônquios, traquéias e alvéolos [61]. Nesta forma são considerados como um dos principais responsáveis pela incidência de altas taxas de câncer pulmonar, principalmente em habitantes de regiões urbanas. Entretanto, alguns de seus efeitos podem ser agravados devido às bio-transformações que podem sofrer no organismo humano, gerando produtos de metabolização por vezes mais danosos que seus precursores iniciais.

A amostragem do material particulado total, no qual os PAHs estão associados, foi feita através de amostradores de alto volume (Hi-Vol) durante períodos de 2 horas. Foram usados filtros de fibra de quartzo (Pallflex), pré-limpos por aquecimento em mufla a 800°C por 8 horas. Após a amostragem os filtros foram pesados para a determinação do particulado suspenso total (TSP) e extraídos em extratores *soxhlet* com diclorometano por aproximadamente 20 horas. Após a extração foi feito um fracionamento para obter a fração dos PAHs. Outras frações, como os nitro-PAHs e oxi-PAHs, também são obtidas nesse fracionamento, mas somente a fração dos PAHs foi avaliada neste trabalho. Os PAHs foram identificados por GC-MS e quantificados por GC-FID [62].

Os PAHs avaliados foram: fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[j]fluoranteno (BjF), benzo[e]pireno (BeP), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA), benzo[g,h,i]perileno (Bpe).

A Tabela 4.6 apresenta as concentrações individuais e totais dos PAHs e a concentração média do TSP nos dois túneis avaliados. A Figura 4.4 apresenta uma comparação entre as médias dos resultados dos PAHs nos dois túneis.

Tabela 4.6 – Concentrações individuais e totais dos PAHs e a concentração média do TSP nos dois túneis avaliados.

PAH	Concentração (ng m^{-3})				
	TPJQ			TMM	
	10-12h	12-14h	14-16h	8-10h	10-12h
Fen	0,008	0,05	0,08	0,05	0,05
Ant	0,007	0,06	0,06	0,03	0,05
Fla	0,25	0,25	0,32	0,20	0,13
Pir	0,47	0,38	0,43	0,27	0,21
BaA	0,18	0,10	0,13	0,20	0,26
Cri	0,40	0,25	0,22	0,37	0,20
BbF	0,09	0,07	0,06	0,05	0,08
BjF	0,06	0,08	0,05	0,04	0,08
BeP	0,05	0,05	*	0,03	*
BaP	0,40	0,08	0,07	0,05	0,07
InP	0,35	0,05	0,05	0,03	0,05
DBA	0,30	0,06	0,05	0,03	0,05
BPe	0,09	0,12	0,14	0,06	0,08
Total	2,66	1,61	1,65	1,42	1,31
TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	571	474	419	199	308

* abaixo do limite de detecção ($0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$)

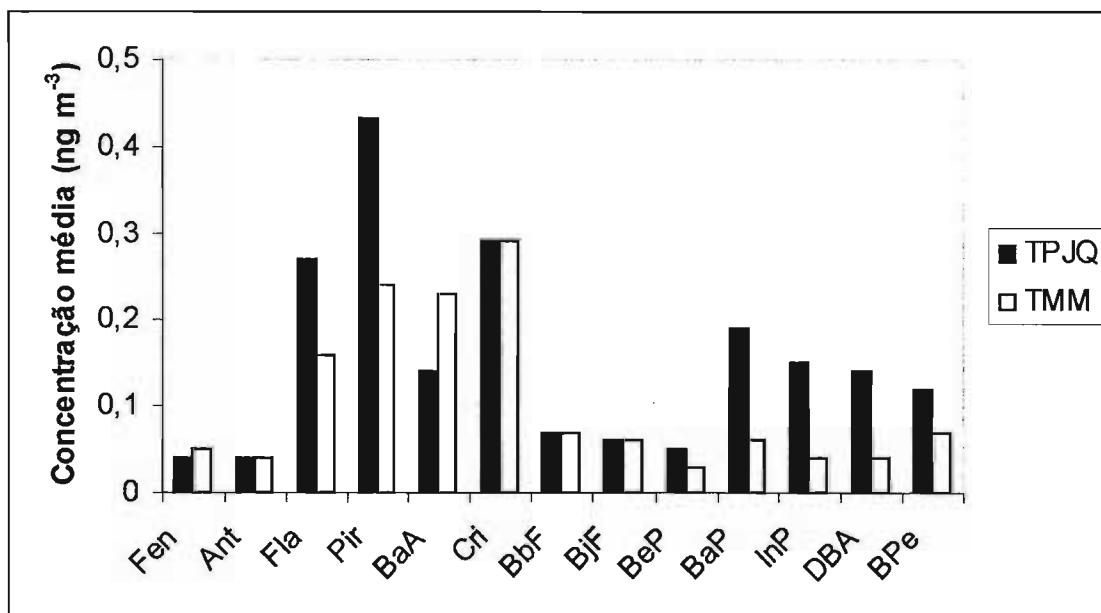


Figura 4.4 – Comparação entre as médias dos resultados dos PAHs nos dois túneis.

Os PAHs predominantes em cada túnel nas amostragens realizadas são apresentados na Tabela 4.7. Esses compostos podem indicar possíveis traçadores.

Tabela 4.7 – PAHs predominantes nos túneis.

<i>Túnel/Horário</i>	<i>PAHs Predominantes</i>
TPJQ/10-12h	Pireno (18%), BaP (15%), Criseno (15%)
TPJQ/12-14h	Pireno (24%), Fluoranteno (16%), Criseno (16%)
TPJQ/14-16h	Pireno (26%), Fluoranteno (19%), Criseno (13%)
TMM/8-10h	Criseno (26%), Pireno (19%), Benzo[a]antraceno (14%)
TMM/10-12h	Benzo[a]antraceno (20%), Pireno (16%), Criseno (15%)

De acordo com os resultados pireno, criseno e fluoranteno são emitidos principalmente a partir de motores a gasool, enquanto criseno, pireno e benzo[a]antraceno a partir de motores a gasool e diesel. Esses resultados sugerem que benzo[a]antraceno possa ser um provável traçador de emissões de veículos a diesel [63].

4.1.3. Medidas de CO e NO_x nos Túneis

As concentrações dos gases CO e NO-NO₂-NO_x foram medidas dentro do TPJQ através dos analisadores contínuos da marca *Thermo Environmental Instruments* e as concentrações dos gases CO e NO_x simultaneamente dentro e fora do TPJQ e do TMM através de sacos de *Tedlar*, medidas realizadas pelo grupo de pesquisa da Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade do Departamento de Ciências Atmosféricas do IAG-USP.

A coleta com os sacos de *Tedlar* foi feita com a aspiração do ar por um compressor a 1 L min⁻¹. Os sacos de *Tedlar* foram envolvidos em plásticos pretos, para minimizar a incidência de radiação e, portanto, as reações químicas no seu interior e levados imediatamente para análise na estação telemétrica de qualidade do ar da CETESB, em Congonhas.

Os dados para o TPJQ encontram-se nas Tabelas 4.8 e 4.9 e para o TMM na Tabela 4.10.

Tabela 4.8 – Concentrações horárias dos gases CO e NO-NO₂-NO_x medidas no TPJQ através de analisadores contínuos.

<i>Horário</i>	<i>CO (ppm)</i>	<i>NO (ppb)</i>	<i>NO₂ (ppb)</i>	<i>NO_x (ppb)</i>
10:01 - 11:00	10,43	395,1	26,5	421,6
11:01 - 12:00	7,93	316,2	62,3	378,5
12:01 - 13:00	8,78	350,2	54,1	404,3
13:01 - 14:00	8,44	367,2	44,0	411,2
14:01 - 15:00	8,53	363,4	42,1	405,5
15:01 - 16:00	8,38	316,6	55,1	371,7
Média	8,75	351,5	47,4	398,8

Tabela 4.9 - Concentrações médias dos gases CO e NO_x medidas no TPJQ através de sacos de *Tedlar* durante o período de amostragem dos VOCs.

<i>Gases</i>	<i>TPJQ interior</i>		<i>TPJQ exterior</i>	
	<i>média</i>	<i>intervalo</i>	<i>média</i>	<i>intervalo</i>
CO (ppm)	7,52	7,03-7,66	1,45	1,31-1,89
NO _x (ppb)	423,0	402,0-439,6	62,2	50,3-75,2

Tabela 4.10 - Concentrações médias dos gases CO e NO_x medidas no TMM através de sacos de *Tedlar* durante o período de amostragem dos VOCs.

<i>Gases</i>	<i>TMM interior</i>		<i>TMM exterior</i>	
	<i>média</i>	<i>intervalo</i>	<i>média</i>	<i>intervalo</i>
CO (ppm)	11,9	11,1-12,7	2,2	2,0-2,7
NO _x (ppb)	1101	1018-1185	131,2	125,0-137,7

A partir dos resultados obtidos observa-se que há uma boa proximidade entre os dados obtidos pelos dois métodos de amostragem. Como esperado, os valores das concentrações desses gases no interior dos túneis são muito maiores que os valores no ambiente externo nas proximidades dos túneis.

Como não foi possível amostrar com os analisadores contínuos no TMM, devido à impossibilidade de instalação dos mesmos no local de amostragem, somente os dados obtidos com os sacos de *Tedlar* permitem realizar uma comparação entre os túneis. Observa-se que a concentração média de CO no interior do TMM é maior que a concentração média desse composto no interior do TPJQ. Isso pode ser devido ao fato de o TPJQ contar com um sistema de ventilação mais eficiente, o que é necessário por

ser um túnel mais extenso e com menor altura. Sua geometria, que faz o ar ficar mais tempo dentro do túnel, dificulta a dispersão dos poluentes, ao contrário do TMM que é mais curto e mais alto, o que facilitaria a dispersão dos poluentes pelo menor tempo de residência do ar dentro do mesmo.

Os valores encontrados para a concentração de CO nos túneis de São Paulo são altos se comparados à média de 2,4 ppm encontrada no túnel Chung-Cheng em Taiwan [53], mas baixos quando comparados à media de 50 ppm do túnel Salim Slam em Beirute, Líbano [64]. Valores mais próximos, entre 11 e 15 ppm, foram encontrados em um túnel em Osaka, Japão [2].

A concentração de NO_x no TMM é 2,6 vezes maior que a concentração de NO_x no interior TPJQ, o que é justificado pela grande emissão de NO_x por veículos pesados (combustível diesel) que circulam nesse túnel.

No túnel em Osaka, Japão [2], assim como o TMM, o tráfego é composto por veículos leve e pesados e a concentração de NO_x variou entre 700 e 800 ppm, valor um pouco menor que o encontrado no túnel em São Paulo.

A Tabela 4.11 apresenta os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (WHO), pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA) e pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil (CONAMA – Resolução n.º. 3 de 28/06/1990). Comparando-se as concentrações horárias dos gases CO e NO₂ medidas no TPJQ através de analisadores contínuos com esses valores observa-se que não ocorreu nenhuma ultrapassagem.

Tabela 4.11 – Padrões de qualidade do ar.

<i>Gases</i>	<i>WHO (1999)</i>	<i>USEPA (1997)</i>	<i>CONAMA (1990)</i>
CO (ppm)	9 (8 h)	9 (8 h)	9 (8 h)
	28 (1 h)	35 (1 h)	35 (1 h)
NO ₂ (ppb)	106 (1 h)	53 (MAA)	170 (1 h)
	21 (MAA)		53 (MAA)

MAA = média aritmética anual

4.2. Medidas de VOCs Emitidos por Plantas

4.2.1. Contribuição de VOCs Biogênicos no Ar Ambiente

Medidas de concentração de VOCs biogênicos no ar ambiente foram realizadas no PFI no dia 31 de agosto de 2001 no período das 8:00 h às 18:00 h. Os resultados das medidas de VOCs em dois níveis simultaneamente (8 metros - nível 1 e 20 metros - nível 2) são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Resultados de amostragem de ar ambiental dos VOCs biogênicos realizadas no PFI.

Horário (h) [nível]	Concentrações (ppbv)			
	isopreno	α -pineno	canfeno	limoneno
8 [1]	0,386	n.d.	n.d.	0,932
8 [2]	0,435	1,413	n.d.	1,363
9h [1]	0,533	1,343	n.d.	0,540
9h [2]	0,496	1,478	n.d.	1,321
10h [1]	0,447	n.d.	n.d.	0,412
10h [2]	0,532	n.d.	n.d.	0,975
11h [1]	1,079	1,293	n.d.	0,657
11h [2]	0,680	1,271	n.d.	0,835
12h [1]	0,712	1,100	n.d.	0,404
12h [2]	0,631	n.d.	n.d.	0,536
13h [1]	0,875	n.d.	n.d.	0,408
13h [2]	0,492	1,079	n.d.	0,448
14h [1]	0,943	1,038	n.d.	0,315
14h [2]	0,617	n.d.	n.d.	0,378
15h [1]	0,686	n.d.	n.d.	0,264
15h [2]	0,569	1,343	n.d.	1,489
16h [1]	0,310	n.d.	n.d.	0,508
16h [2]	-*-	-*-	-*-	-*-
17h [1]	0,242	n.d.	n.d.	0,156
17h [2]	0,134	n.d.	n.d.	n.d.
18h [1]	0,134	n.d.	n.d.	n.d.
18h [2]	0,216	n.d.	n.d.	0,417

-*- amostra perdida

Estudos sobre a concentração de VOCs biogênicos no ar ambiente foram feitos em diversas regiões florestais [65], na Amazônia [66] e em regiões rurais e urbanas do Texas, nos Estados Unidos [67]. As concentrações dos VOCs biogênicos em áreas florestais e rurais são mais elevadas que as encontradas em regiões urbanas, tanto devido à menor emissão como por sua degradação, devido à sua grande reatividade na atmosfera, durante o transporte para outras regiões.

O perfil da concentração de isopreno ao longo do dia encontra-se na Figura 4.5. Observa-se que existe um aumento da concentração de isopreno durante o dia e uma queda ao final do mesmo. Como a emissão de isopreno pelas plantas é dependente da luz e da temperatura é possível afirmar que esse isopreno é proveniente de fontes biogênicas.

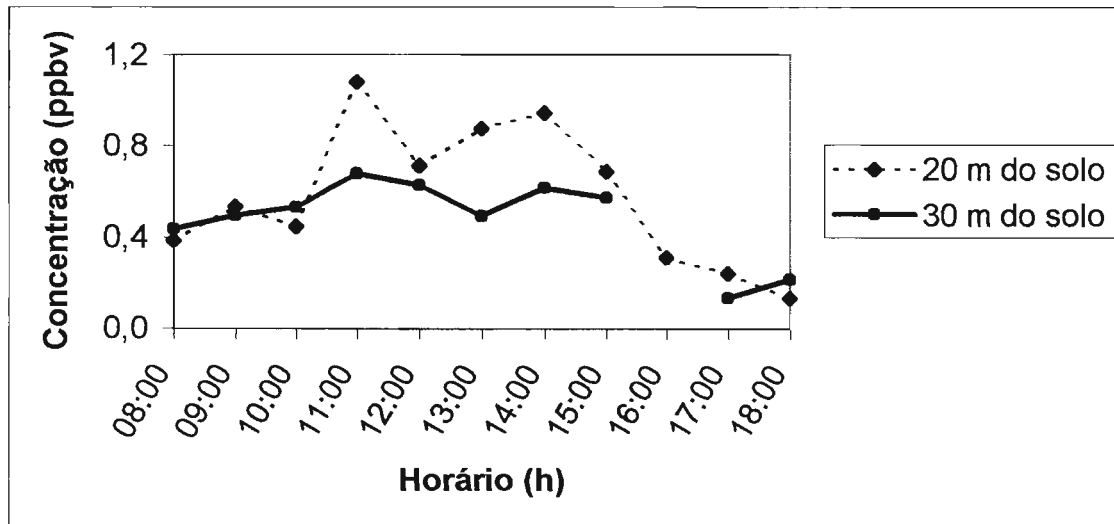


Figura 4.5 – Perfil da concentração de isopreno ao longo do dia no PFI.

4.2.2. Medidas de VOCs Emitidos Diretamente por Plantas

Os valores de taxas de emissão de VOCs em μg de carbono por hora e massa de folha seca ($\mu\text{gC h}^{-1} \text{g}^{-1}$) foram calculadas para cada planta avaliada e são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Taxas de emissão ($\mu\text{gC h}^{-1} \text{g}^{-1}$) de alguns VOCs obtidas de amostragens realizadas no PFI, RMG e CID.

Plantas	Isopreno			α -Pineno			Canfeno			Limoneno		
	PFI	RMG	CID	PFI	RMG	CID	PFI	RMG	CID	PFI	RMG	CID
			0,04			n.e.			n.e.			0,06
A	-	n.e.	0,01	-	0,21	n.e.	-	n.e.	n.e.	-	n.e.	n.e.
			0,07			n.e.			n.e.			n.e.
B	-	0,04	-	-	n.e.	-	-	n.e.	-	-	n.e.	-
C	n.e. n.e.*	n.e.	-	n.e. 0,01	n.e.	-	n.e. n.e.*	n.e.	-	0,34 0,03*	n.e.	-
D	-	-	5,5	-	-	n.e.	-	-	n.e.	-	-	0,14
E	1,7 2,2*	5,2	20 8,2	n.e. 0,03*	3,7	n.e. n.e.	n.e. n.e.*	n.e.	n.e. n.e.	0,02 0,06*	0,59	n.e. n.e.
F	-	n.e.	-	-	0,44	-	-	n.e.	-	-	n.e.	-
G	-	-	0,06	-	-	0,32	-	-	n.e.	-	-	n.e.
H	n.e. n.e.*	-	4,0	0,10 n.e.*	-	1,2	0,04 n.e.*	-	0,19	0,07 n.e.*	-	0,06
I	-	n.e.	0,32	-	n.e.	n.e.	-	n.e.	n.e.	-	n.e.	n.e.
J	0,01 n.e.*	n.e.	-	n.e. n.e.*	0,70	-	n.e. n.e.*	n.e.	-	n.e. n.e.*	n.e.	-
K	-	2,7	n.e.	-	0,35	0,24	-	n.e.	n.e.	-	n.e.	n.e.
L	-	-	0,03 8,7	-	-	n.e. n.e.	-	-	n.e. n.e.	-	-	0,02 0,01

- não amostrado nesse sítio

n.e. = não emitido

* amostragem após a permanência da planta por 55 minutos no sistema *cuvette*

A avaliação das emissões dessas plantas foi feita em três sítios e períodos de amostragem diferentes.

Na amostragem no PFI, para as plantas C, E, H e J, uma primeira coleta de VOCs foi realizada nos cinco minutos iniciais de amostragem com a planta dentro do *cuvette*. Uma segunda coleta foi realizada após uma coleta de carbonílicos de 50 minutos, totalizando 55 minutos de permanência da planta no *cuvette*, na qual foram constatadas alterações quali e quantitativas nas emissões pelas plantas (Tabela 4.13, taxas de emissão marcadas com *). Essas alterações encontradas precisam ser avaliadas com cuidado, pois é possível que o confinamento físico possa ter perturbado as funções biológicas das plantas e terem sido obtidas taxas de emissão não representativas. Essa é uma das desvantagens da técnica de amostragem utilizada.

Na amostragem no RMG e CID foram realizadas somente coletas de VOCs para avaliar um maior número de plantas e ter dados de uma mesma espécie para comparação entre os sítios. Dessa maneira no sítio CID, devido à disponibilidade de mais de um exemplar das espécies A, E e L, foi feito um número maior de coletas dessas espécies.

Ocorreram variações nas taxas de emissão tanto entre as diferentes espécies de plantas (inter-espécies), como entre diferentes exemplares de uma mesma espécie (intra-espécie).

As variações inter-espécies são esperadas pois cada espécie de planta apresenta um perfil de emissão característico [23]. Observou-se que a planta H foi a única planta avaliada que emitiu canfeno em duas amostragens diferentes, sendo possível sugerir que a emissão deste composto é uma característica dessa planta.

As variações intra-espécies podem ser entendidas pelos muitos fatores que afetam as emissões de VOCs biogênicos pelas plantas. Plantas com idades diferentes podem apresentar emissões distintas. Condições ambientais como temperatura, umidade, luz, disponibilidade de água, nutrientes no solo, estações do ano também são muito importantes. As concentrações de poluentes no ar também afetam as emissões pelas plantas [23]. A planta E, amostrada nos três sítios, apresentou uma grande variação da emissão de isopreno, com taxas de emissão de 1,7 a 20 $\mu\text{gC h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Foi feita uma avaliação estatística entre as taxas de emissão de VOCs e alguns parâmetros ambientais monitorados: luz (radiação fotossinteticamente ativa – PAR), temperatura a que a folha estava exposta (temperatura da folha) e concentrações de poluentes no ar (CO , NO_x e O_3). Considerando-se todas as medidas, pode-se observar uma correlação entre isopreno e PAR ($R^2 = 0,42$), de acordo com estudos descritos na literatura [30]. Ao se comparar as medidas de cada sítio, observa-se uma correlação entre isopreno e PAR no sítio CID ($R^2 = 0,49$) e uma correlação significativa entre as taxas de emissão de isopreno e terpenos (somatória das taxas de emissão de α -pineno, canfeno e limoneno) no sítio RMG ($R^2 = 0,87$), mostrando um comportamento semelhante na emissão desses compostos. Essa correlação pode ser explicada pelas temperaturas elevadas a que as folhas estavam submetidas quando amostradas no sítio RMG (temperatura média de 35,6°C), pois esse é um fator que controla a emissão de VOCs biogênicos [30].

Para verificar a existência da influência do sítio (urbano ou florestal) nas taxas de emissão de VOCs pelas plantas foi feita uma análise de componentes principais (PCA) com os dados de emissão de todas as plantas nos três sítios.

Inicialmente foram consideradas somente as taxas de emissão dos VOCs e as concentrações dos gases CO, O₃, NO-NO₂-NO_x no ar. Os fatores obtidos são apresentados na Tabela 4.14. Sessenta e um por cento da variância dos dados é explicada pelos fatores 1 e 2. O fator 1 somente mostra correlação entre as concentrações de CO e NO-NO₂-NO_x no ar, não tendo relação com as taxas de emissão dos VOCs emitidos pelas plantas. O fator 2 agrupa α -pineno e limoneno, significando que as plantas que emitiram um composto também emitiriam o outro.

Tabela 4.14 – Análise de componentes principais com as taxas de emissão dos VOCs e as concentrações dos gases CO, O₃, NO-NO₂-NO_x no ar.

<i>Variável</i>	<i>Fator 1</i>	<i>Fator 2</i>	<i>Fator 3</i>	<i>Fator 4</i>	<i>Fator 5</i>
isopreno	0,12	0,056	0,022	<u>0,99</u>	-0,037
α -pineno	-0,21	<u>0,91</u>	0,18	0,077	0,10
canfeno	0,042	0,081	<u>0,99</u>	0,022	0,13
limoneno	0,072	<u>0,95</u>	-0,058	-0,0027	-0,18
CO	<u>0,93</u>	-0,088	0,012	0,039	0,32
O ₃	-0,33	0,079	-0,16	0,048	<u>-0,92</u>
NO	<u>0,90</u>	0,059	-0,027	0,0010	0,28
NO ₂	<u>0,97</u>	-0,11	0,063	0,12	-0,036
NO _x	<u>0,99</u>	-0,058	0,034	0,081	0,075
Variância explicada (%)	41	20	12	11	12

Uma segunda análise de componentes principais foi feita com os mesmos dados acrescidos dos parâmetros PAR e temperatura da folha. Os fatores obtidos são apresentados na Tabela 4.15. Novamente os fatores que explicam a maior porcentagem de variância dos dados são os que relacionam as concentrações dos gases CO e NO-NO₂-NO_x e as taxas de emissão dos VOCs α -pineno e limoneno. No fator 3 aparece uma correlação significativa entre isopreno e PAR, como já observado na análise das correlações.

Tabela 4.15 – Análise de componentes principais com as taxas de emissão dos VOCs, as concentrações dos gases CO, O₃, NO-NO₂-NO_x no ar e os parâmetros PAR e temperatura da folha.

<i>Variável</i>	<i>Fator 1</i>	<i>Fator 2</i>	<i>Fator 3</i>	<i>Fator 4</i>	<i>Fator 5</i>
isopreno	0,11	0,12	<u>0,83</u>	-0,027	-0,16
α-pineno	-0,18	<u>0,90</u>	0,027	0,22	-0,19
canfeno	0,0075	0,11	0,093	<u>0,93</u>	0,12
limoneno	0,037	<u>0,95</u>	0,0030	-0,11	0,15
CO	<u>0,97</u>	-0,12	0,086	0,11	-0,052
O ₃	-0,57	0,12	0,34	-0,46	0,47
NO	<u>0,95</u>	0,066	-0,076	0,0090	0,063
NO ₂	<u>0,90</u>	-0,11	0,30	0,018	0,15
NO _x	<u>0,96</u>	-0,056	0,18	0,016	0,13
PAR	0,31	-0,28	<u>0,68</u>	0,45	-0,10
temperatura da folha	-0,22	0,035	0,29	-0,14	<u>-0,85</u>
Variância explicada (%)	37	17	14	13	10

Portanto, a partir desses resultados não foi possível verificar a influência das concentrações dos gases CO, O₃, NO-NO₂-NO_x no ar nas taxas de emissão de VOCs pelas plantas. Com isso não é possível, a partir desses dados, verificar a existência de influência do sítio urbano ou florestal nas taxas de emissão de VOCs pelas plantas.

Além dos VOCs biogênicos apresentados na Tabela 4.13, também foram identificados outros compostos, apresentados nas Tabelas 4.16, 4.17 e 4.18. A identificação foi feita através da biblioteca do espectrômetro de massas e a emissão (representada pelos sinais +) atribuída a partir das intensidades dos picos nos cromatogramas, pois não se dispunha de padrões para efetuar a quantificação desses compostos. Esses dados também mostram a ocorrência de variações inter e intra-espécies, como discutido anteriormente.

Tabela 4.16 – Outros VOCs emitidos pelas plantas amostradas no PFI.

<i>Planta</i>	<i>Composto</i>	<i>Emissão</i>
C(1)	3-hexen-1-ol	++
	β -mirceno	+
	α -copaeno	+
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	+
C(2)	α -copaeno	+
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	++
E(1)	3-hexen-1-ol	++++
	β -mirceno	++
	α -copaeno	++
	β -cariofileno	++++
	α -cariofileno	++++
E(2)	3-hexen-1-ol	++
	β -mirceno	++
	α -copaeno	++
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	++
H(1)	3-hexen-1-ol	+++
	cimeno	+
	α -copaeno	+
	β -cariofileno	+
H(2)	cimeno	+
	α -copaeno	+
	β -cariofileno	+
J(1)	3-hexen-1-ol	++
	β -mirceno	++
	cimeno	+
	α -copaeno	+++
	β -cariofileno	++++
	α -cariofileno	++
J(2)	β -mirceno	+
	α -copaeno	++
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	+

Na amostragem no PFI (Tabela 4.16), como já discutido anteriormente, foi realizada uma primeira coleta de VOCs nos cinco minutos iniciais de amostragem com a planta dentro do *cuvette* (#1) e uma segunda coleta foi realizada após 55 minutos de permanência da planta no *cuvette* (#2). Avaliando-se esses compostos percebem-se alterações quali e quantitativas nas plantas C, H e J e apenas alterações quantitativas na planta E. Novamente, é possível que o confinamento físico da planta por um tempo prolongado seja responsável por essas alterações, perturbando suas funções biológicas e alterando as emissões.

Tabela 4.17 – Outros VOCs emitidos pelas plantas amostradas no RMG.

<i>Planta</i>	<i>Composto</i>	<i>Emissão</i>
A	3-hexen-1-ol	++
	α -copaeno	+
B	3-hexen-1-ol	++
	α -copaeno	+
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	++
C	3-hexen-1-ol	++
E	β -mirceno	+
	α -copaeno	+
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	+
	eucaliptol	++
F	3-hexen-1-ol	++
	α -copaeno	+
	β -cariofileno	++
I	-	-
J	β -cariofileno	+
K	3-hexen-1-ol	++
	α -copaeno	+
	β -cariofileno	+
	α -cariofileno	+

Tabela 4.18 – Outros VOCs emitidos pelas plantas amostradas no CID.

<i>Planta</i>	<i>Composto</i>	<i>Emissão</i>
A1	3-hexen-1-ol	+++++
	α -copaeno	++
A2	3-hexen-1-ol	++++
	α -copaeno	++
A3	3-hexen-1-ol	++
	α -copaeno	++
	β -cariofileno	+
D	cimeno	+
E1	α -copaeno	+
E2	α -copaeno	+++
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	+
G	α -copaeno	+
	β -cariofileno	+++
	α -cariofileno	+
H	β -mirceno	++
	cimeno	++
	α -copaeno	++
	β -cariofileno	+
I	α -copaeno	++
	β -cariofileno	++
	α -cariofileno	++
K	α -copaeno	+
	β -cariofileno	+
L	α -copaeno	++
	β -cariofileno	+
L	α -copaeno	+
	β -cariofileno	+

No sítio CID, devido à disponibilidade de mais de um exemplar das espécies A, E e L, foi feito um número maior de coletas e novamente se observam alterações quali e quantitativas nas emissões de VOCs pelas plantas (Tabela 4.18). Nesses casos devem estar atuando fatores como idades diferentes das plantas e condições ambientais como disponibilidade de água e nutrientes no solo, que não foram avaliados.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.16, 4.17 e 4.18 mostram que existem plantas que apresentam emissões significativas de sesquiterpenos.

5. Considerações Finais

A avaliação das emissões de VOCs antropogênicos na RMSP foi feita em dois túneis com características diferentes de veículos a qual forneceu dados da composição química da atmosfera dos túneis em relação a diversas classes de poluentes do ar:

- *Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos*: Os resultados mostraram que os perfis desses compostos foram semelhantes em ambos os túneis. Em geral, as concentrações foram maiores no TPJQ, no qual existem emissões por veículos a gasool e etanol, sendo as concentrações de benzeno e dos xilenos no TPJQ 28% maiores que as encontradas no TMM.
- *Compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos*: As concentrações médias dos compostos, com exceção do ácido acético, foram maiores no TMM quando comparadas às encontradas no TPJQ. As concentrações maiores de aldeídos encontradas no TMM podem ser explicadas pela presença dos veículos pesados a diesel, que emitem maiores concentrações de aldeídos que veículos a gasolina. Com relação aos carbonílicos maiores que C₂ os resultados sugerem que acroleína é provavelmente um traçador de emissões de veículos a diesel e benzaldeído de emissões de veículos a gasool. O ácido acético tem sido o ácido carboxílico dominante na exaustão de motores a gasolina, enquanto o ácido fórmico na exaustão de motores a diesel.
- *PAHs*: De acordo com os resultados pireno, criseno e fluoranteno são emitidos principalmente a partir da exaustão de motores a gasool, enquanto criseno, pireno e benzo[a]antraceno a partir de motores a gasool e diesel. Benzo[a]antraceno foi sugerido como um provável traçador de emissões de veículos a diesel.
- *Medidas de CO e NO_x*: Os valores das concentrações desses gases no interior dos túneis são muito maiores que os valores no ambiente externo. Apesar das dimensões do TMM favorecerem a dispersão dos poluentes, foi observada uma concentração de CO maior no interior desse túnel do que no interior do TPJQ. Isso pode ser devido ao fato de o TPJQ contar com um sistema de ventilação mais eficiente, o que é necessário por ser um túnel mais extenso e com menor altura. Já a concentração de NO_x no TMM é 2,6 vezes maior que a concentração de NO_x no interior TPJQ, o que é justificado pela grande emissão de NO_x por veículos pesados (combustível diesel) que circulam nesse túnel.

A partir dos resultados obtidos observa-se que as emissões veiculares se acumulam ao longo dos túneis causando níveis altos de poluição. Os freqüentes congestionamentos nas principais vias de acesso e nos túneis da Cidade de São Paulo tornam preocupante a exposição humana a poluentes tóxicos no ar.

Existem diversos parâmetros que afetam as emissões de VOCs pelos veículos e estes devem ser considerados quando são realizados estudos em túneis, de forma a ter subsídios para uma análise de dados mais completa. Alguns desses parâmetros são: composição do combustível utilizado, velocidade do veículo, carga do motor e regime de operação (motor “frio” ou “quente”). O tempo de residência do ar dentro do túnel, que está ligado à sua geometria, também é muito importante, pois determina a facilidade de dispersão dos poluentes.

A avaliação das emissões de VOCs por plantas é um assunto de grande importância para a química atmosférica em virtude da grande diversidade de compostos emitidos e da grande reatividade dos mesmos. Nesse trabalho apenas algumas plantas características da Mata Atlântica foram avaliadas. Outros estudos devem ser realizados para auxiliar a compreensão das relações entre a emissão de VOCs e fatores ambientais.

Os resultados de taxas de emissão de VOCs pelas plantas avaliadas mostraram variações inter-espécies e intra-espécies. As variações inter-espécies são esperadas pois cada espécie de planta apresenta um perfil de emissão característico. As variações intra-espécies podem ser entendidas pelos muitos fatores que afetam as emissões de VOCs biogênicos pelas plantas. Dentre esses fatores, destacam-se: plantas com idades diferentes, condições ambientais como temperatura, umidade, luz, disponibilidade de água, nutrientes no solo, estações do ano e concentrações de poluentes no ar.

A técnica de coleta de VOCs emitidos por plantas utilizada (sistema *cuvette*) é simples e fácil de ser realizada, permitindo a amostragem de muitas espécies individualmente. No entanto, o confinamento físico pode perturbar as funções biológicas das plantas e serem obtidas taxas de emissão não representativas. Por esse motivo, as taxas de emissão obtidas precisam ser avaliadas com cuidado e um número maior de amostragens de cada planta se faz necessário. Para reduzir incertezas devem ser realizados experimentos em laboratório e em campo utilizando diferentes técnicas de medida simultaneamente, de forma a poder comparar os valores obtidos e avaliar os erros e as limitações de cada procedimento.

Os resultados das coletas de VOCs por plantas mostraram que algumas plantas avaliadas emitem níveis significativos de isopreno e monoterpenos. Além desses

compostos algumas plantas também apresentam emissões significativas de sesquiterpenos.

Apesar da metodologia de análise de VOCs no ar usada nesse trabalho ser amplamente empregada, algumas desvantagens são mencionadas:

- o método é destrutivo, impossibilitando que as análises sejam repetidas caso ocorra algum problema instrumental;
- a etapa de limpeza dos cartuchos de adsorção e a manutenção dos mesmos sem contato com o ar ambiente antes e depois da amostragem são fatores críticos que podem acarretar erros nos resultados;
- para atingir as temperaturas de $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ do *trap* do dessorção térmica e $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ da coluna do GC nas análises é necessário uma quantidade de $\text{N}_2(\text{l})$ muito grande, o que aumenta muito o custo das análises.

Estudos têm sido realizados para medir VOCs no ar [68] e VOCs emitidos por plantas [69] utilizando a técnica de microextração em fase sólida (SPME). De fato, SPME apresenta muitas vantagens em relação aos métodos analíticos tradicionais por combinar amostragem, pré-concentração e transferência direta dos analitos para um GC e, portanto, é uma técnica promissora que poderá ser aplicada nas medidas de VOCs.

Em trabalhos futuros, as medidas de VOCs realizadas nesse trabalho poderão ser úteis como base de dados para a construção de um inventário de emissões antropogênicas e biogênicas da cidade de São Paulo. Posteriormente, também, esses dados poderão ser aplicados em modelos matemáticos computacionais de forma a avaliar o papel dessas espécies na poluição do ar da cidade de São Paulo.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Mayer, H. 1999. Air pollution in cities. *Atmospheric Environment*. 33:4029-4037.
- [2] Funasaka, K., Miyazaki, T., Kawaraya, T., Tsuruho, K., Mizuno, T. 1998. Characteristics of particulates and gaseous pollutants in a highway tunnel. *Environmental Pollution*. 102:171-176.
- [3] Godish, T. 1997. Air quality. 3^a. ed. Lewis Publishers. New York.
- [4] Hester, R. E., Harrison, R. M. 1995. Volatile organic compounds in the atmosphere. Issues in environmental science and technology. The Royal Society of Chemistry. London.
- [5] Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. 1998. Atmospheric chemistry and physics. John Wiley & Sons. New York.
- [6] Haagen-Smit, A. J. 1956. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Industrial and Engineering Chemistry*. 44(6):1342-1346.
- [7] Haagen-Smit, A. J., Fox, M. M. 1956. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Industrial and Engineering Chemistry*. 48(9):1484-1487
- [8] Baird, C. 2002. Química ambiental. 2^a. ed. Trad. M. A. L. Recio e L. C. M. Carrera. Bookman. São Paulo.
- [9] Went, F. W. 1960. Blue hazes in the atmosphere. *Nature*. 187:641-643.
- [10] Atkinson, R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*. 34:2063-2101.
- [11] Finlayson-Pitts, B. J., Pitts Jr., J. N. 2000. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press. San Diego.

- 12] Seinfeld, J. H. 1986. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John Wiley & Sons. New York.
- 13] Friedrich, R., Obermeier, A. 1999. Anthropogenic emissions of volatile organic compounds. In: Reactive hydrocarbons in the atmosphere. Hewitt, C. N. (ed.). Academic Press. San Diego.
- 14] Hsieh, C.-C., Chang, K.-H., Kao, Y.-S. 1999. Estimating the ozone formation potential of volatile aromatic compounds in vehicle tunnels. *Chemosphere*. 39(9):1433-1444.
- 15] Touaty, M., Bonsang, B. 2000. Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area. *Atmospheric Environment*. 34:985-996.
- 16] Grosjean, D., Miguel, A. H., Tavares, T. 1990. Urban air pollution in Brazil: Acetaldehyde and other carbonyls. *Atmospheric Environment*. 24B:101-106.
- 17] Andrade, J. B., Pinheiro, H. L. C., Andrade, M. V. 1995. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 6(3): 287-290.
- 18] CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). 2000. Aldehydes report in the atmosphere of São Paulo - 1996/1997. São Paulo. Brasil.
- 19] Souza, S. R., Carvalho, L. R. F. 1997. Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo - Uma abordagem analítica e ambiental. *Química Nova*. 20(3):245-251.
- 20] Cólón, M., Pleil, J. D., Hartlage, T. A., Guardani, M. L., Martins, M. H. 2001. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*. 35:4017-4031.
- 21] CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). 2001. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo. São Paulo. Brasil.

- [22] Montero, L., Vasconcellos, P. C., Souza, S. R., Pires, M. A. F., Sanchez-Ccoyollo, O. R., Andrade, M. F., Carvalho, L. R. F. 2001. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. *Environmental Science & Technology*. 35:3071-3081.
- [23] Sharkey, T. D., Holland, E. A., Mooney, H. A. 1991. Trace gas emissions by plants. Academic Press. San Diego.
- [24] Kesselmeier, J., Staudt, M. 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 33:23-88.
- [25] Atkinson, R., Arey, J. 1998. Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds. *Accounts of Chemical Research*. 31:574-583.
- [26] Harley, P., Frid-Stroud, V., Greenberg, J., Guenther, A., Vasconcellos P. 1998. Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: a potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*. 103:25479-25486.
- [27] Winer, A. M., Arey, J., Atkinson, R., Aschmann, S., Long, W. D, Morrison, C. L., Olszyk, D. 1992. Emissions rates of organic compounds from vegetation in California's central valley. *Atmospheric Environment*. 26A: 2647-2659.
- [28] Klinger, L. F., Greenberg, J., Guenther, A., Tyndall, G., Zimmerman, P., Bangui, M. M., Moutsamboté, J. M., Kenfack, D. 1998. Patterns in volatile organic compound emission inventories. *Atmospheric Environment*. 29A:2989-3002.
- [29] Aragaki, S. 1997. Florística e estrutura de trecho remanescente de floresta no Planalto Paulistano (SP). Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo.

- [30] Fall, R. 1999. Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In: *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. Hewitt, C. N. (ed.). Academic Press. San Diego.
- [31] Turlings, T. C. J., Tumlinson, J. H., Lewis, W. J. 1990. Exploitation of herbivore-induced plant odors by host-seeking parasitic wasps. *Science*. 250:1251-1253.
- [32] Atkinson, R. 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*. 24A(1):1-41.
- [33] Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Guenther, A., Hewitt, N., Lamb, B., Lui, S., Trainer, M., Westberg, H., Zimmermann, P. 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles*. 6:389-430.
- [34] Andreae, M. O., Talbot, R. W., Andreae, T. W., Harriss, R. C. 1988. Formic and acetic acid over the central Amazon region. I. Dry season. *Journal of Geophysical Research*. 93:1616-1624.
- [35] Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., Kiang, C. S. 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science*. 241:1473-1475.
- [36] Hoffmann, T., Kahl, J., Klockow, D. 1996. Emission and degradation of isoprene and terpenes: the contribution of vegetation to atmospheric aerosol production. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 68(Supl.1):251-259.
- [37] Ciccioli, P. 1993. VOCs and air pollution. In: *Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment*. Blackie Academic & Professional. London.
- [38] Guenther, A. 1999. Modeling biogenic volatile organic compound emissions to the atmosphere. In: *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. Hewitt, C. N. (ed.). Academic Press. San Diego.

- [39] Cao, X-L., Hewitt, C. N. 1999. The sampling and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere. In: Reactive hydrocarbons in the atmosphere. Hewitt, C. N. (ed.). Academic Press. San Diego.
- [40] Kesselmeier, J., Schäfer, L., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., Foster, P., Jacob, V., Denis, J., Fugit, J. L., Dutaur, L., Torres, L. 1996. Emission of monoterpenes and isoprene from a mediterranean oak species *Quercus ilex* L. measured within the BEMA (Biogenic Emissions in the Mediterranean Area) Project. *Atmospheric Environment*. 30(10/11):1841-1850.
- [41] Street, R. A., Owen, S., Duckham, S. C., Boissard, C., Hewitt, C. N. 1997. Effect of habitat and age on variations in volatile organic compound (VOC) emissions from *Quercus ilex* and *Pinus pinea*. *Atmospheric Environment*. 31:89-100.
- [42] Xiaoshan, Z., Yujing, M., Wenzhi, S., Yahui, Z. 2000. Seasonal variations of isoprene from deciduous trees. *Atmospheric Environment*. 34:3027-3032.
- [43] Boissard, C., Cao, X.-L., Juan, C.-Y., Hewitt, C. N., Gallagher, M. 2001. Seasonal variations in VOC emission rates from gorse (*Ulex europaeus*). *Atmospheric Environment*. 35:917-927.
- [44] Peñuelas, J., Llusà, J. 2001. Seasonal patterns of non-terpenoid C₆-C₁₀ VOC emission from seven Mediterranean woody species. *Chemosphere*. 45:237-244.
- [45] Kim, J.-C. 2001. Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest. *Atmospheric Environment*. 35:3279-3292.
- [46] Souza, S. R., Vasconcellos, P. C., Mantovani, W., Carvalho, L. R. F. 2002. Emissão por folhas de *Ficus benjamina* L. (Moraceae) de compostos orgânicos voláteis oxigenados. *Revista Brasileira de Botânica*. 25(4):413-418.
- [47] Kesselmeier, J., Bode, K., Hofmann, U., Müller, H., Schäfer, L., Wolf, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., Foster, P., Ferrari, C., Jacob, V., Fugit, J. L., Dutaur, L., Simon, V., Torres, L. 1997. Emission of short

- chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. *Atmospheric Environment*. 31:119-133.
- [48] Kesselmeier, J., Bode, K., Gerlach, C., Jork, E.-M. 1998. Exchange of atmospheric formic and acetic acid with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions. *Atmospheric Environment*. 32(10):1765-1775.
- [49] Bruner, F. 1993. Gas chromatographic environmental analysis. VCH. New York.
- [50] Harper, M. 2000. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A*. 885:129-151.
- [51] <http://www.bdt.fat.org.br> - Base de dados tropical – Acesso em Novembro/2003.
- [52] Greenberg, J. P., Helmig, D., Zimmerman, P. R. 1996. Seasonal measurements of nonmethane hydrocarbons and carbon monoxide at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2. *Journal of Geophysical Research*. 101(D9):14581-14598.
- [53] Hsu, Y.-C., Tsai, J.-H., Chen, H.-W., Lin, W.-Y. 2001. Tunnel study of on-road vehicle emissions and the photochemical potential in Taiwan. *Chemosphere*. 42:227-234
- [54] Na, K., Kim, Y. P., Moon, K. C. 2002. Seasonal variations of the C₂-C₉ hydrocarbons concentrations and compositions emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel. *Atmospheric Environment*. 36:1969-1978.
- [55] Duffy, B. L., Nelson, P. F. 1996. Non-methane exhaust composition in the Sydney Harbour Tunnel: A focus on benzene and 1,3-butadiene. *Atmospheric Environment*. 30(15):2759-2768.

- [56] Gee, I. L., Sollars, C. J. 1998. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities. *Chemosphere*. 36(11):2497-2506
- [57] Pires, M., Carvalho, L. R. F. 1998. An artifact in air carbonyls sampling using C₁₈ DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta*. 367:223-231.
- [58] Williams, I.D., Revitt, D. M., Hamilton, R. S. 1996. A comparison of carbonyl compound concentrations at urban roadside and indoor sites. *Science of the Total Environment*. 189-190:475-483.
- [59] Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I. R. 2000. Homologous series of C₁-C₁₀ monocarboxylic acids and C₁-C₆ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmospheric Environment*. 34:4175-4191.
- [60] Souza, S.R., Vasconcellos, P.C., Carvalho, L.R.F., 1999. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*. 33(16):2563-2574.
- [61] Lopes, W. A., Andrade, J. B. 1996. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*. 19(5):497-516.
- [62] Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Zacchei, P., Miguel, A. H., Vasconcellos, P. C. 1996. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*. 101(D14):19567-19581.
- [63] Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Hering, S. V. 1998. On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science & Technology*. 32(4):450-455.

- [64] El-Fadel, M., Hashisho, Z. 2000. Vehicular emissions and air quality assessment in roadway tunnels: the Salim Slam tunnel. *Transportation Research*. 5(D):355-372.
- [65] Greenberg, J. P., Guenther, A., Zimmerman, P., Baugh, W., Geron, C., Davis, K., Helmig, D., Klinger, L. F. 1999. Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment*. 33:855-867.
- [66] Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M. O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., Vasconcellos, P. C., Oliva, T., Tavares, T., Artaxo, P. 2000. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment*. 34:4063-4072.
- [67] Wiedinmyer, C., Friedfeld, S., Baugh, W., Greenberg, J., Guenther, A., Fraser, M., Allen, D. 2001. Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas. *Atmospheric Environment*. 35:1001-1013.
- [68] Koziel, J. A., Pawliszyn, J. 2001. Air sampling and analysis of volatile organic compounds with solid phase microextraction. *Journal of Air and Waste Management Association*. 51:173-184.
- [69] Vereen, D. A., McCall, J. P., Butcher, D. J. 2000. Solid phase microextraction for the determination of volatile organics in the foliage of Fraser fir (*Abies fraseri*). *Microchemical Journal*. 65:269-276.