UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

***MEDIDAS DA EMISSÃO DE COMPOSTOS
CARBONÍLICOS POR PLANTAS***

Silvana Odete Pisani

Dissertação de Mestrado

Prof^a Dr^a Lilian R. Franco de Carvalho

Orientadora

2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005505

Ficha Catalográfica

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

Pisani, Silvana Odete

P674m Medidas da emissão de compostos carbonílicos por plantas /
Silvana Odete Pisani. -- São Paulo, 2003.
105p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Carvalho, Lilian Rothschild Franco de

1. Química analítica ambiental 2. Cromatografia em
líquido : Química analítica 3. Composto carbonílico 4.
Poluição atmosférica : Saúde pública 5. Ecologia vegetal
I. T. II. Carvalho, Lilian Rothschild Franco de, orientador.

540amb CDD

“Medidas da emissão de compostos carbonílicos por plantas”

SILVANA ODETE PISANI

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 ROTHSCCHILD FRANCO DE CARVALHO
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ – USP

Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO
IQ – UNESP – ARARAQUARA

SÃO PAULO
04 DE JULHO DE 2003.

**Ao meu pai, com muitas saudades,
à minha mãe e à minha irmã Ana Maria,
pelo apoio incondicional nos momentos difíceis
e incentivo irrestrito para a conclusão desse trabalho,
ao meu tio Padre Carlos pelo interesse na evolução de meus
estudos e pelas orações, e aos meus irmãos Maria Ângela e Gilberto com
sua família pelas palavras de incentivo, o meu infinito agradecimento.**

**À Profª Drª Lilian,
por sua generosidade e confiança
ao ter-me aceito em seu grupo de pesquisas,
pela dedicação na orientação do meu trabalho e
por seu exemplo de coragem ao enfrentar a vida,
expresso minha sincera gratidão e admiração.**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns, pelo interesse e confiança em meu trabalho e por sua dedicação irrestrita à avaliação estatística dos meus resultados.

À Prof^a Dr^a Pérola C. Vasconcellos, pelas informações transmitidas, sugestões valiosas e acompanhamento criterioso dos resultados.

Ao Prof. Dr. Waldir Mantovani, pela seleção das espécies arbóreas de interesse ao nosso projeto de pesquisa e por sua pronta disponibilidade em nos acompanhar nas visitas de reconhecimento dos sítios de amostragem.

Ao Prof. Dr. Claudimir Lúcio do Lago, pela orientação na aquisição dos sensores de luz e temperatura, à Prof^a Dr^a Maria Encarnación V. S. Iha, pela orientação quanto à expressão dos resultados numéricos e ao Prof. Dr. Jorge M. Vaz pelas sugestões interessantes no início do meu trabalho.

Aos queridos colegas de trabalho, Andrea, José Carlos, Alexandre, Heliara, Vanessa, Emy, Célia, Dulce, Lidia, Gilberto, Cristiane, Paulo César, Luciana, Roberto e Francisco, por todos momentos felizes e por me proporcionarem reviver o espírito da juventude! Em especial aos “colegas de campanha”, Cristina, por sua valiosa participação na coleta de dados e assistência com as plantinhas, Regiane, por toda ajuda oferecida em todos os momentos e pelos desenhos apresentados neste trabalho e ao Renato, pela “força” prestada nas coletas de amostras em campo.

Ao Paulinho, do Bloco 4 I, pela confecção do *cuvette* e ao Carlinhos, da oficina mecânica, pela confecção do suporte para o emprego do *cuvette* em campo.

À Cibele, Milton, Inês e Emiliano, da secretaria de pós-graduação, pela paciência em sempre esclarecer minhas dúvidas burocráticas, e a todos demais funcionários do Instituto de Química, que sempre me atenderam com atenção e simpatia.

Aos funcionários da Biblioteca do Conjunto das Químicas, em especial à Adriana e ao Ângelo, que muito me ajudaram nas pesquisas bibliográficas.

Ao CNPq pela bolsa de estudos e à FAPESP pelo financiamento ao projeto de pesquisa.

Ao Valter Pereira, Luiz Bravo e Melissa Silva, da empresa Nova Analítica, que, de maneira compreensiva, aguardaram que eu concluísse este trabalho para então poder assumir novos compromissos profissionais.

O meu muito obrigada!!

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
1. Introdução.....	1
1.1. Síntese e emissão dos principais COVs biogênicos: mecanismos, fatores de controle e finalidades.....	3
1.1.1. Isopreno.....	3
1.1.2. Monoterpenos.....	4
1.1.3. Aldeídos e álcoois com seis átomos de carbono.....	5
1.1.4. Compostos oxigenados com um a três átomos de carbono.....	6
1.2. Rotas de emissão de COVs nas plantas.....	8
1.3. Participação dos COVs biogênicos na química atmosférica.....	9
1.4. Estimativa das taxas de emissão de COVs por plantas.....	14
1.5. Coleta e análise de COVs presentes na atmosfera.....	16
1.5.1. Coleta integral do ar.....	16
1.5.2. Pré-concentração dos COVs sobre material adsorvente.....	17
1.6. Medidas de taxas de emissão de compostos carbonílicos por plantas.....	20
2. Objetivos.....	22
3. Parte Experimental.....	23
3.1. Reagentes e solventes.....	23
3.2. Sistema coletor de amostra.....	23
3.3. Coleta seletiva de compostos carbonílicos	26
3.4. Análise química.....	27
3.4.1. Instrumentação analítica.....	27
3.4.2. Condições de análise.....	28
3.5. Avaliação dos níveis de fundo (<i>background</i>) do sistema coletor de amostra.....	29
3.5.1. Avaliação dos anéis de vedação do <i>cuvette</i> como possíveis fontes de carbonílicos.....	29
3.5.2. Limpeza do sistema coletor de amostra.....	31

3.5.3. Brancos do sistema coletor de amostra.....	31
3.6. Coleta de compostos carbonílicos emitidos por plantas.....	32
3.6.1. Procedimento de coleta.....	32
3.6.2. Plantas avaliadas e sítios de amostragem.....	34
3.6.2.1. <i>Ficus benjamina</i>	34
3.6.2.2. Plantas ocorrentes na vegetação nativa da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).....	35
4. Resultados e Discussão.....	39
4.1. Avaliação dos níveis de fundo de compostos carbonílicos no sistema coletor de amostras.....	39
4.1.1. Experimentos realizados no laboratório.....	45
4.1.2. Experimentos realizados em campo.....	49
4.1.3. Análise estatística dos resultados da avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor de amostra.....	57
4.1.4. Análise multivariada dos resultados da avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor de amostra.....	66
4.2. Medidas de emissão de compostos carbonílicos por plantas.....	75
4.2.1. Medidas de emissão de compostos carbonílicos pela espécie <i>Ficus benjamina</i>	75
4.2.2. Medidas da emissão de compostos carbonílicos por plantas ocorrentes na vegetação nativa da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).....	82
5. Conclusões.....	91
Referências Bibliográficas.....	94

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Estimativas globais das taxas de emissão de COVs exceto o metano por fontes antropogênicas e naturais ($Tg\text{ ano}^{-1}$).....	2
Tabela 2 - Tempos de vida estimados para compostos orgânicos na troposfera.....	11
Tabela 3 - Reagentes, solventes e padrão empregados.....	23
Tabela 4 - Parâmetros de duas curvas analíticas e limites de detecção da medida.....	29
Tabela 5 - Espécies arbóreas avaliadas, família a que pertencem e nome popular.....	35
Tabela 6 - Razões de mistura (ppbv) determinadas no primeiro experimento (F_1) de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor de amostra.....	40
Tabela 7 - Razões de mistura (ppbv) determinadas no segundo experimento (F_2) de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor de amostra.....	42
Tabela 8 - Razões de mistura (ppbv) determinadas nos experimentos de avaliação dos anéis de vedação do <i>cuvette</i>	44
Tabela 9 - Razões de mistura (ppbv) determinadas nos experimentos de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor realizados no laboratório.....	46
Tabela 10 - Condições experimentais das coletas de amostras realizadas no laboratório (L) e em campo (F).....	51
Tabela 11 - Razões de mistura (ppbv) determinadas nos experimentos de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor realizados em campo, sob luz solar.....	52
Tabela 12 - Razões de mistura (ppbv) determinadas na avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor em campo, na sombra.....	54

Tabela 13 - Razões de mistura (ppbv) determinadas na avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor em campo, sob luz solar, com ar sintético.....	55
Tabela 14 - Diferenças entre os resultados [(I - E) ppbv] da avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor no laboratório, médias das diferenças, desvios padrão, limites de confiança das médias e valores de <i>t</i> calculado e tabelado.....	60
Tabela 15 - Médias (ppbv) e variâncias dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor no laboratório e valores da distribuição F calculados e tabelados.....	61
Tabela 16 - Médias das diferenças [(I - E) ppbv], desvios padrão e limites de confiança das médias das diferenças dos resultados da avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor em campo.....	63
Tabela 17 - Médias das diferenças [(I - E) ppbv] dos resultados de laboratório, desvios padrão das diferenças (s) e desvios padrão combinados das medidas em (I) e (E) em paralelo (<i>s_p</i>).....	65
Tabela 18 - Variância explicada por quatro componentes principais.....	66
Tabela 19 - <i>Factor loadings</i> mais importantes para cada componente principal.....	67
Tabela 20 - Matriz de correlação com coeficientes de correlação (r) significativos ao nível de confiança $p < 0,050$	73
Tabela 21 - Condições experimentais das coletas de emissão de compostos carbonílicos por dois exemplares da espécie <i>Ficus benjamina</i>	75
Tabela 22 - Diferenças entre as razões de mistura (ppbv) no ar em contato com folhas de <i>Ficus benjamina</i> e o ar ambiente. Entre parênteses estão essas diferenças corrigidas por brancos do <i>cuvette</i>	79
Tabela 23 - Taxas de emissão de carbonílicos medidas para dois exemplares da espécie <i>Ficus benjamina</i>	81
Tabela 24 - Condições experimentais das coletas de emissão de compostos carbonílicos por plantas ocorrentes na vegetação nativa da RMSP.....	84

Tabela 25 - Diferenças entre razões de mistura (ppbv) no ar que atravessou o <i>cuvette</i> contendo folhas de plantas e no ar ambiente, e massas das folhas secas.....	85
Tabela 26 - Taxas de Emissão de compostos carbonílicos determinadas em $\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ($\mu\text{gC g}^{-1}\text{h}^{-1}$) para sete espécies arbóreas ocorrentes na vegetação nativa da RMSP.....	88
Tabela 27 - Razões de mistura em ppbv determinadas nas amostras coletadas na Cidade Universitária.....	89

Índice de Figuras

Figura 1 -	Sistema coletor de compostos carbonílicos emitidos por plantas..	24
Figura 2 -	Visão explodida do <i>cuvette</i>	30
Figura 3 -	Aparelhagem utilizada para a avaliação da emissão de compostos carbonílicos pelos anéis de vedação do <i>cuvette</i>	31
Figura 4 -	Resultados do primeiro experimento (F_1) de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor de amostra.....	40
Figura 5 -	Resultados do segundo experimento (F_2) de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor de amostra.....	42
Figura 6 -	Resultados dos experimentos de avaliação dos anéis de vedação do <i>cuvette</i>	44
Figura 7 -	Resultados da avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor no laboratório.	47
Figura 8 -	Resultados da avaliação do <i>background</i> do sistema coletor no laboratório, normalizados para 100%.....	47
Figura 9 -	Cromatogramas de duas amostras de compostos carbonílicos coletadas em paralelo do ar que atravessou o <i>cuvette</i> vazio (I) e do ar ambiente (E).....	48
Figura 10 -	Resultados dos experimentos de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor realizados em campo e normalizados para 100%.....	56
Figura 11 -	Cromatogramas de duas amostras de compostos carbonílicos coletadas em paralelo do ar que atravessou o <i>cuvette</i> vazio exposto ao sol (I) e do ar ambiente (E).....	57
Figura 12 -	<i>Scores</i> dos experimentos de avaliação dos níveis de <i>background</i> do sistema coletor no laboratório (L_i) e em campo (F_i), no primeiro (PC_1) e segundo (PC_2) componentes principais.....	69

Figura 13 - <i>Scores</i> dos experimentos de avaliação dos níveis de <i>background</i> no primeiro componente principal versus luminosidade expressa em PAR ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).....	72
Figura 14 - Diferenças entre razões de mistura de acetaldeído (ppbv) medidas no ar que atravessou o <i>cuvette</i> vazio e no ar ambiente versus luminosidade expressa em PAR ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).....	72
Figura 15 - Cromatogramas de duas amostras de ar da coleta Fb ₅ : ar em contato com folhas de <i>Ficus benjamina</i> (I _f) e ar ambiente (E _f)....	80
Figura 16 - Correlação entre razão de mistura de acetaldeído (ppbv) calculada como (I _f - E _f) e a temperatura na superfície das folhas.....	86
Figura 17 - Correlação entre razões de mistura (ppbv) de acetaldeído e hexaldeído calculadas como (I _f - E _f).....	86

Lista de Abreviaturas

ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials</i>
COVs	- Compostos orgânicos voláteis
DNPH	- 2,4-dinitrofenilhidrazina
EPA	- <i>U. S. Environmental Protection Agency</i>
EUA	- Estados Unidos da América
HPLC	- Cromatografia a líquido de alto desempenho
HPLC-UV	- Cromatografia a líquido de alto desempenho com detecção por ultravioleta
PAR	- Radiação fotossinteticamente ativa, $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
PCA	- Análise de componentes principais
RMSP	- Região Metropolitana de São Paulo
SPME	- Microextração em fase sólida
USP	- Universidade de São Paulo

RESUMO

A técnica de confinamento de folhas de plantas em câmara de Teflon rígido (*cuvette*), com visor em vidro, submetida a um fluxo contínuo de ar foi adotada na avaliação da emissão de compostos carbonílicos voláteis por plantas. Os carbonílicos foram coletados sobre sílica impregnada com o reagente derivatizante 2,4-dinitrofenilhidrazina e analisados por cromatografia a líquido de alto desempenho e detecção por ultravioleta. Foram identificados e quantificados aldeídos alifáticos saturados (C₁ a C₆) e insaturados (acroleína, metacroleína, crotonaldeído), benzaldeído, acetona e 2-butanona. A temperatura ambiente e na superfície das folhas, a umidade relativa do ar, a intensidade da luz solar e os níveis de ozônio e de óxidos de nitrogênio no ar foram monitorados durante as coletas de amostras.

Com o objetivo de avaliar os níveis de fundo de carbonílicos no sistema coletor empregado, 29 amostras de ar foram coletadas sem a introdução de folhas de planta no *cuvette*, em condições ambientais de laboratório e campo. Uma avaliação estatística dos resultados indicou que os níveis de fundo do *cuvette* vazio foram próximos a zero nas coletas feitas no laboratório e aumentaram de acordo com o aumento da intensidade da luz solar nas coletas em campo. Esses resultados mostraram que a exposição do *cuvette* à radiação solar conduz à formação de artefato positivo de amostragem.

Foram feitas medidas da emissão de carbonílicos pela espécie *Ficus benjamina*, para a qual foram observadas taxas de emissão de acetaldeído altas em condições de temperatura na superfície das folhas superior a 40°C. Na ausência de luz solar incidente, não foi observada emissão de carbonílicos pelo exemplar avaliado dessa espécie. Foram feitas também medidas da emissão de carbonílicos pelas seguintes espécies de plantas ocorrentes na vegetação nativa da Região Metropolitana de São Paulo: *Cecropia pachystachya*, *Casearia sylvestris*, *Croton floribundus*, *Solanum erianthum*, *Alchornea sidifolia*, *Syagrus rommanzoffiana* e *Ficus insipida*, para as quais foram observadas taxas de emissão de carbonílicos que variaram entre $1,5 \cdot 10^{-2}$ e $2,3 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

ABSTRACT

The leaf enclosure technique in air flow-through rigid Teflon chamber (cuvette) was employed to evaluate volatile carbonyl compound emission from plants. The gaseous carbonyl compounds were collected on silica gel coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine and analyzed by high performance liquid chromatography with ultra-violet detection. The identified and quantified carbonyls were saturated (C_1 - C_6) and unsaturated (acrolein, methacrolein, crotonaldehyde) aliphatic aldehydes, benzaldehyde, acetone and 2-butanone. Ambient and leaf surface temperatures, relative humidity, light intensity, ozone and nitrogen oxides air levels were monitored during carbonyl emission sampling.

With the aim of evaluate the collection system carbonyl background levels, 29 air samples were collected from the empty cuvette under laboratory and field conditions. Statistical analysis of the data indicated that the cuvette background levels were close to zero under laboratory conditions and increased with the increasing of the sunlight intensity under field conditions. These results showed that the cuvette exposition to the sunlight leaded to positive sampling artifact.

Carbonyl compound emission from *Ficus benjamina* species was measured and high acetaldehyde emission rates were observed under leaf surface temperature higher than 40°C. In the absence of direct sunlight no carbonyl emission was measured from the evaluated individual of *Ficus benjamina*. Also carbonyl emissions from the following native species in the metropolitan region of São Paulo City were measured: *Cecropia pachystachya*, *Casearia sylvestris*, *Croton floribundus*, *Solanum erianthum*, *Alchornea sidifolia*, *Syagrus rommanzoffiana* e *Ficus insipida*. The observed rate emissions from these plants ranged between $1,5 \cdot 10^{-2}$ and $2,3 \mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

1 - INTRODUÇÃO

Grandes quantidades de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são introduzidas anualmente na atmosfera a partir de fontes naturais como a vegetação, os vulcões e oceanos e de fontes antropogênicas como a queima de combustível fóssil pelos motores veiculares e processos industriais. O termo COVs inclui diversas famílias de compostos orgânicos saturados, insaturados e contendo heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e outros, com diferentes propriedades químicas e físicas [1, 2].

O interesse na investigação das conseqüências do crescente fornecimento de COVs para a atmosfera surgiu na metade do século passado, quando A. J. Haagen-Smit [3, 4] relacionou o *smog* fotoquímico na cidade de Los Angeles (EUA) à emissão de grandes quantidades de hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio para a atmosfera. Cerca de duas décadas depois, foi constatado que esse fenômeno atmosférico ocorria em todas grandes metrópoles do mundo, como episódios graves de poluição, passando a ser considerado um dos problemas mais importantes na troposfera [5]. Ainda no ano de 1960, F.W. Went, Diretor do *Missouri Botanical Garden*, St. Louis (EUA), publicou na revista *Nature* [6] o primeiro artigo sugerindo que um outro fenômeno atmosférico, típico das regiões florestais no verão e conhecido por provocar uma névoa azulada (*blue haze*) nas Blue Mountains (Austrália) ou Smoky Mountains (EUA), por exemplo, poderia ser resultante de reações fotoquímicas sofridas por terpenos emitidos pela vegetação. Depois dessa publicação, numerosos pesquisadores têm investigado a especiação de COVs oriundos de fontes naturais, suas taxas de emissão e o destino desses compostos e seus produtos de oxidação na atmosfera [7, 8].

Estimativas globais de taxas de emissão de COVs por fontes naturais e antropogênicas indicam serem surpreendentemente maiores os valores devidos às fontes naturais [1]. Embora existam incertezas consideráveis nessas estimativas, dados como os apresentados na Tabela 1 mostram que, além das preocupações com relação às emissões antropogênicas de COVs, é evidente que as emissões naturais, sendo tão grandes, também contribuem à química atmosférica [7-9].

Tabela 1: Estimativas globais das taxas de emissão de COVs exceto o metano por fontes antropogênicas e naturais (Tg ano^{-1}) [7].

Antropogênicas		Naturais	
Combustível fóssil	60	Florestas	821
Queima de madeira	25	Savanas	194
Uso de solventes	20	Atividades agrícolas	120
Agro-pecuária	18	Oceanos	5
Outras	19	Outras	9
Total	142		1150

Entre as fontes naturais de COVs, a vegetação na porção continental da superfície terrestre é responsável pelas maiores taxas de emissão (Tabela 1), a tal ponto que, para simplificação da terminologia empregada na literatura, os COVs emitidos pela vegetação são chamados de COVs naturais ou biogênicos.

Um dos primeiros COVs biogênicos identificados foi o etileno, há cerca de 100 anos atrás. Após muitos estudos, sabe-se hoje que as plantas sintetizam etileno que é incluído na categoria dos hormônios vegetais por desempenhar papel chave no controle do crescimento e desenvolvimento das plantas, inclusive na germinação de sementes, floração e murcha das flores, amadurecimento dos frutos e queda das folhas. O etileno também participa da resposta defensiva das plantas a situações de estresse, tais como, enchente, estiagem, alta e baixa temperaturas, ferimento mecânico, infecção patogênica, ataque por insetos e exposição química a substâncias fitotóxicas, ozônio e dióxido de enxofre, quando a produção de etileno é grandemente aumentada [8].

Os primeiros levantamentos sobre os tipos de COVs emitidos pela vegetação resultaram em cerca de 300 compostos diferentes, incluindo hidrocarbonetos, terpenos, isopreno e alguns álcoois e ésteres presentes em fragrâncias florais, porém, estimativas mais recentes indicaram que um número superior a 1000 substâncias podem ser emitidas para a atmosfera, pela vegetação. Tendo em vista essa grande diversidade de substâncias, foi imperativo estabelecer critérios de

prioridade segundo a abundância e reatividade desses compostos na atmosfera. Os inventários sobre as emissões biogênicas apresentam o isopreno e os monoterpenos como os compostos mais abundantes e mais reativos, seguidos pelos álcoois e compostos carbonílicos. Portanto, durante muito tempo o estudo das emissões biogênicas teve ênfase na detecção dos isoprenóides ou terpenóides (isopreno e monoterpenos) e os outros grupos de compostos orgânicos foram pouco investigados [1,2,8].

1.1. Síntese e emissão dos principais COVs biogênicos: mecanismos, fatores de controle e finalidades

1.1.1. Isopreno

Um dos COVs biogênicos mais estudados é o isopreno (2-metil-1,3-butadieno) devido às estimativas de que sua taxa de emissão global é alta (175 a 503 TgC ano⁻¹) e à sua grande reatividade na troposfera, com possível participação na geração de ozônio e outros oxidantes [8].

Em geral, as plantas que mais emitem isopreno são árvores que fornecem madeira, como o eucalipto, carvalho, álamo, pau-ferro, embora algumas samambaias, trepadeiras e outras espécies herbáceas também sejam emissoras. Poucas espécies agrícolas emitem quantidades significativas de isopreno [8].

Existem diversas evidências de que o isopreno é sintetizado nos cloroplastos, por via enzimática e não é armazenado nas folhas, sendo emitido logo após o início de sua síntese [10]. A emissão de isopreno apresenta forte correlação com a luz, possivelmente devido a um efeito de ativação sobre sua síntese enzimática. A taxa de emissão de isopreno aumenta com valores crescentes de intensidade luminosa, até um valor próximo a 1.000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (medida da radiação fotossinteticamente ativa - PAR) acima do qual torna-se constante. Na ausência de luz não ocorre emissão significativa de isopreno. A temperatura na superfície das folhas também apresenta efeito controlador sobre a emissão de isopreno que passa por um pico máximo entre 40 e 45°C, seguido por um rápido declínio em temperaturas mais altas. Esse comportamento sugere a ocorrência de desativação enzimática em altas

temperaturas [11,12]. A emissão de isopreno também é dependente de fatores com efeitos em médio e longo prazos, como temperatura e intensidade de luz no local de crescimento da planta, estação climática do ano e estágio de desenvolvimento e maturação das folhas [2,13].

A função exata da síntese e emissão de isopreno pelas plantas ainda é um enigma. Foram relatados experimentos que sugerem para o isopreno a função de proteger o sistema fotossintético dos danos provocados pelo aumento da temperatura na superfície das folhas expostas ao sol [8].

1.1.2. Monoterpenos

Os monoterpenos são compostos orgânicos constituídos pela repetição de duas unidades de “isopreno”, sendo conhecidas mais de 1000 estruturas diferentes para esses compostos [2,8,14]. As plantas que mais emitem monoterpenos são as coníferas, ervas aromáticas e plantas floríferas. As emissões de monoterpenos pelas folhas das coníferas geralmente aumentam exponencialmente com a temperatura e não apresentam dependência com a luz. O mecanismo mais provável da síntese de monoterpenos nas plantas é o enzimático e plantas que sintetizam monoterpenos normalmente armazenam esses compostos [1,2,10,15-17].

A síntese e a emissão de monoterpenos podem ter diversas finalidades para as plantas, tais como: atração de polinizadores, defesa direta contra animais herbívoros e microrganismos patogênicos e defesa indireta pela atração de predadores de animais herbívoros e microrganismos. Os monoterpenos também estão envolvidos na reação de defesa desencadeada na planta após sofrer dano mecânico. As coníferas, por exemplo, liberam no local de um “ferimento” uma resina viscosa e odorífera, composta por quantidades aproximadamente iguais de monoterpenos e ácidos diterpênicos resinosos, ambos tóxicos para insetos e fungos. Esses monoterpenos, chamados de terebintina, atuam como solvente dos ácidos diterpênicos e durante a “cicatrização do ferimento” evaporam deixando uma barreira resinosa e dura. A evaporação desses monoterpenos contribui para a taxa de emissão de COVs pela superfície da planta para a atmosfera [8].

1.1.3. Aldeídos e álcoois com seis átomos de carbono

É conhecido que as folhas da maioria das plantas têm o potencial de sintetizar e emitir uma mistura complexa de aldeídos e álcoois com seis átomos de carbono (C6), conhecida como “família do hexenal”. A síntese destes compostos é desencadeada por ferimentos físicos provocados nas folhas ou pelo ataque de animais herbívoros e microrganismos patogênicos. O cheiro característico da grama recém-cortada, por exemplo, é devido à emissão destes compostos voláteis. Em poucas palavras, o mecanismo de síntese da família do hexenal segue a “rota octadecanóica”, que tem início com a liberação de ácidos graxos pelos lipídios celulares. Quando as folhas são feridas fisicamente ou invadidas por microrganismos patogênicos, sinais ativam lipases que agem sobre os lipídios e fosfolipídios das membranas celulares liberando ácidos graxos. A peroxidação dos ácidos graxos poli-insaturados com dezoito átomos de carbono (ácidos α -linolênico e linoleico), também por via enzimática, dá origem à mistura de álcoois e aldeídos C6, saturados e insaturados [18].

Já há vários anos são conhecidas as propriedades antibióticas dos álcoois e aldeídos C6, portanto, uma das prováveis razões da síntese dessa família de compostos nas folhas é inibir a invasão e a infecção por bactérias oportunistas presentes na superfície das folhas. Essa função deve explicar o grande aumento na produção desses compostos pelas folhas, depois de ferimentos físicos ou maceração.

Os efeitos da temperatura e da luz sobre a emissão da “família do hexenal” ainda não estão bem definidos, assim como não está claro se as plantas armazenam esses compostos [8].

Embora não se tenha ainda uma estimativa da taxa de emissão da “família do hexenal” pelas plantas, apenas levando em conta a ação dos animais herbívoros nas áreas selvagens, de plantação e de pastagem, a emissão desses compostos deve ser bastante significativa. O tempo de vida na troposfera do 3-hexenol foi estimado entre 1 a 3 horas, levando em consideração sua possível reação com os radicais $\text{OH}^\bullet$ e $\text{NO}_3^\bullet$ e com o ozônio. Portanto, os compostos dessa família podem contribuir de maneira significativa à fotoquímica troposférica nas áreas florestais e de pastagem [8,19].

1.1.4. Compostos oxigenados com um a três átomos de carbono

Durante muito tempo, a emissão pelas plantas de COVs oxigenados com massa molecular baixa foi considerada desprezível. Somente a partir da década passada, com a descoberta de que metanol e acetona são componentes importantes em atmosferas florestais, as medidas das emissões de COVs oxigenados, principalmente daqueles com um a três átomos de carbono, foram intensificadas [19,20].

Existem ainda relativamente poucas informações sobre a emissão desses compostos por plantas, entretanto, experimentos realizados em laboratório com folhas confinadas sob condições controladas e ar purificado, já comprovaram a emissão direta de metanol, acetona, ácidos fórmico e acético [8].

Com exceção da síntese de acetaldeído e etanol, pouco ainda é conhecido sobre os mecanismos de geração dos COVs oxigenados nas plantas. Portanto, pode-se mencionar apenas as prováveis rotas bioquímicas. A síntese dos COVs oxigenados com um átomo de carbono (C1) pode estar relacionada à rota oxidativa do metanol, que ocorre em diversos tecidos das plantas. Essa rota oxidativa ocorre em etapas, com o metanol sendo oxidado a formaldeído, ácido fórmico e finalmente a gás carbônico e água. Duas funções fisiológicas podem disparar essa rota oxidativa: o desenvolvimento e multiplicação das paredes celulares na fase de crescimento das plantas, processo que produz quantidade significativa de metanol, e o metabolismo fotorespiratório que gera ácido fórmico como produto de uma reação secundária. Se uma enzima desta rota bioquímica tornar-se limitante, será possível ocorrer a difusão de metanol ou dos intermediários formaldeído e ácido fórmico para fora das células e conseqüente emissão desses compostos no fluxo da transpiração. Portanto, plantas em fase de crescimento ou em condições de alta luminosidade, com conseqüentes taxas elevadas de fotorespiração, podem emitir COVs oxigenados C1 [21,22].

Os COVs oxigenados com dois átomos de carbono (C2) também incluem substâncias em três estados diferentes de oxidação: etanol, acetaldeído e ácido acético. Porém, de maneira diferente dos compostos C1, elas não estão metabolicamente relacionadas por uma série de etapas de oxidação. O acetaldeído e

o etanol estão relacionados por reações de redução controladas por condições de anaerobiose celular no citosol. A glicólise produz ácido pirúvico que, em condições aeróbias é transportado ao mitocôndrio, para posterior oxidação. Quando os níveis de oxigênio celular caem, o ácido pirúvico é irreversivelmente convertido a acetaldeído e esse reduzido a etanol. Esse processo nas plantas é idêntico à fermentação alcoólica anaeróbia que ocorre nos processos industriais de produção de cerveja. Nas plantas, a fermentação alcoólica ocorre principalmente nas raízes em contato com solo encharcado de água, ou seja, com níveis de oxigênio diminuídos. Nessas condições, ocorre produção e emissão de etanol e pequena quantidade de acetaldeído pelas raízes. Uma fração desses COVs oxigenados C2 também entra no fluxo da transpiração e é liberada na abertura dos estômatos [8]. Entretanto, foram relatados estudos [23] que comprovaram a capacidade das folhas de diversas espécies de plantas para produzir etanol e acetaldeído quando mantidas em condições anaeróbias. As folhas de plantas terrestres são tecidos aeróbios normalmente considerados desprovidos das enzimas necessárias para a biossíntese do etanol por fermentação anaeróbia. Também foram apresentadas na literatura [24] evidências de que o estresse causado sobre árvores, por níveis elevados de dióxido de nitrogênio em atmosferas de áreas urbanas e industrializadas, resultou na síntese aeróbia de etanol e acetaldeído pelas folhas.

O ácido acético é um produto secundário do metabolismo mitocondrial, porém, a bioquímica da síntese do ácido acético nas plantas não foi ainda totalmente esclarecida [8]. Também com relação aos COVs oxigenados contendo três átomos de carbono (C3), muitas dúvidas ainda persistem. Foi observado que a taxa de emissão de acetona por sementes em germinação é maior quando as sementes apresentam maior conteúdo de lipídios (triglicerídios). Uma explicação para essa observação seria a possibilidade de ocorrer a formação de reservatórios de ácido acetoacético resultantes de altas taxas de oxidação de ácidos graxos durante a germinação de sementes ricas em óleo. O ácido acetoacético poderia então espontaneamente sofrer descarboxilação, produzindo acetona [8,14]. Uma seqüência metabólica similar poderia explicar a observação feita sobre a emissão de acetona por coníferas em brotação correlacionada com níveis de ácido acetoacético.

Algumas plantas são conhecidas por armazenar triglicerídio em seu tronco e metabolizar essa fonte de energia antes da brotação [8,25].

Existem ainda lacunas no conhecimento sobre a síntese de COVs oxigenados em plantas, porém, se as rotas bioquímicas descritas anteriormente estiverem corretas, pode-se esperar que as etapas do desenvolvimento das plantas e condições sazonais sejam fatores reguladores importantes de algumas emissões de COVs oxigenados em áreas florestais. As emissões de metanol, por exemplo, estando correlacionadas com o desenvolvimento das folhas, seriam previstas como mais altas no início da estação de crescimento das plantas. Da mesma maneira, a emissão de acetona por coníferas poderia apresentar um pico logo após a brotação. Quanto ao ácido fórmico, poderia ser esperado um pico de emissão no meio do verão, quando ocorrem os níveis mais altos da fotorespiração e fotossíntese. As plantas devem emitir mais acetaldeído e etanol depois de períodos extensos de chuva com alagamentos. As medidas sobre as emissões biogênicas de COVs oxigenados C1 a C3 ainda são escassas, mas sugerem que a biosfera seja uma fonte significativa de COVs oxigenados de baixa massa molecular. São necessárias ainda muito mais medidas de taxas de emissão para que os fluxos desses compostos para a atmosfera sejam estabelecidos com mais exatidão.

1.2. Rotas de emissão de COVs nas plantas

Estudos realizados sobre a emissão de isopreno e monoterpenos elucidaram os principais caminhos que esses COVs atravessam, desde as células das plantas até a atmosfera. Para os outros COVs, como os oxigenados, detalhes sobre esses caminhos devem ainda ser esclarecidos [8,13,26].

As principais rotas conhecidas para a emissão de isopreno e monoterpenos das plantas para a atmosfera são quatro:

- (1) Difusão através da cutícula que recobre a epiderme das folhas, em função de um gradiente de pressão de vapor estabelecido entre sítios celulares com concentração relativamente alta de COVs e correspondente pressão de vapor alta e o ar ao redor da folha, onde as

concentrações de COVs e as pressões de vapor são relativamente baixas.

- (2) Liberação para a atmosfera através dos estômatos, que são pequenos poros na epiderme das folhas e caules que se abrem internamente em um sistema de canais aeríferos, permitindo as trocas gasosas necessárias à vida das plantas. O isopreno, por exemplo, é emitido a partir da superfície da folha que apresenta estômato. As folhas de algumas árvores, como carvalho, eucalipto, álamo, apresentam estômatos apenas na sua superfície inferior e outras, como o algodão, apresentam estômatos nas superfícies inferior e superior, emitindo isopreno pelas duas superfícies.
- (3) Liberação a partir de espaços aéreos abertos nas folhas por cortes.
- (4) Emissão ou evaporação de COVs a partir de material secretado pela planta em sua superfície, como resposta fisiológica a algum dano físico provocado por agente externo.

1.3. Participação dos COVs biogênicos na química atmosférica

Pode-se considerar que a química na troposfera tem início com a fotólise do NO_2 [7]:

onde:

$\text{M} = \text{N}_2$ e O_2 no ar

$\text{O}(^3\text{P}) =$ átomo de oxigênio no estado fundamental

As reações 1 e 2 resultam em relativamente pouco ozônio, uma vez que ele reage rapidamente com NO regenerando NO₂:

A geração de ozônio na troposfera é alavancada principalmente pela formação de radicais peroxila a partir de diversos ciclos de reações radicalares incluindo a oxidação de COVs pelo radical hidroxila e ozônio. Os radicais peroxila reagem com NO gerando NO₂ e outros radicais livres:

O NO₂ gerado na reação 4 é em seguida fotolizado dando sequência às reações 1 e 2 [27].

O efeito da presença de COVs na troposfera é o de aumentar consideravelmente a concentração dos radicais peroxila. A conseqüente produção ou destruição de diferentes compostos dependerá da quantidade de NO_x (NO + NO₂) e dos fluxos de COVs a partir de suas fontes, além do tempo de residência desses compostos na troposfera [7,27-30]. Os tempos de vida de alguns compostos orgânicos na troposfera foram estimados levando em conta suas reações com o radical hidroxila, radical nitrato e com o ozônio [7]. Na Tabela 2 estão apresentados esses valores calculados pela combinação das constantes de velocidade das reações com as concentrações atmosféricas estimadas para os radicais hidroxila e nitrato e ozônio. Uma informação importante que pode ser extraída dessa tabela é a constatação de que os tempos de vida do isopreno e monoterpenos, hidrocarbonetos de emissão tipicamente biogênica, são menores do que aqueles das outras espécies orgânicas. Os COVs biogênicos insaturados são altamente reativos, devido à presença das duplas ligações C = C suscetíveis ao ataque dos radicais hidroxila e nitrato e do ozônio. As reações com o radical OH[•] e com ozônio são estimadas como de importância geralmente comparável, durante o dia, enquanto que as reações com o radical NO₃[•] são importantes à noite [7].

A reação entre o isopreno e o radical $\text{OH}^\bullet$ ocorre quase que inteiramente pela adição do radical às duplas ligações, o que dispara uma sequência de reações radicalares que envolvem outras espécies reativas, como o oxigênio, óxido nítrico e radicais peroxila ($\text{HO}_2^\bullet$, $\text{RO}_2^\bullet$). Formaldeído, metacroleína ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$) e metil vinil cetona ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$) foram identificados como sendo os principais produtos dessas reações [7,31,32].

Tabela 2: Tempos de vida estimados para compostos orgânicos na troposfera [7].

	Tempo de vida devido reação com			$h\nu$
	^(a) $\text{OH}^\bullet$	^(b) O_3	^(c) $\text{NO}_3^\bullet$	
n-Butano	5,7 dias	-	2,8 anos	
Propano	6,6 h	1,6 dias	4,9 dias	
Benzeno	12 dias	-	-	
Tolueno	2,4 dias	-	1,9 anos	
m-Xileno	7,4 h	-	200 dias	
Formaldeído	1,5 dias	-	80 dias	4 h
Acetaldeído	11 h	-	17 dias	5 dias
Acetona	66 dias	-	-	38 dias
Isopreno	1,7 h	1,3 dias	0,8 h	
α -Pineno	3,4 h	4,6 h	2,0 h	
β -Pineno	2,3 h	1,1 dias	4,9 h	
Canfeno	3,5 h	18 dias	1,5 dias	
2-Careno	2,3 h	1,7 h	36 min	
3-Careno	2,1 h	10 h	1,1 h	
d-Limoneno	1,1 h	1,9 h	53 min	
Terpinoleno	49 min	17 min	7 min	

^(a) Concentração diurna (12h) de $\text{OH}^\bullet = 1,5 \times 10^6$ moléculas cm^{-3} (0,06 ppt)

^(b) Concentração média (24h) de $\text{O}_3 = 7 \times 10^{11}$ moléculas cm^{-3} (30 ppb)

^(c) Concentração média (12h) de $\text{NO}_3^\bullet = 2,4 \times 10^7$ moléculas cm^{-3} (1 ppt)

A reação entre o isopreno e o ozônio ocorre pela adição do ozônio às duplas ligações, gerando ozonídios que se decompõem em formaldeído, metacroleína (MA) e metil vinil cetona (MVC) e nos birradicais ($\text{H}_2\text{C}^*\text{OO}^*$), $\text{H}_2=\text{CHC}^*(\text{CH}_3)\text{OO}^*$ e $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}^*\text{HOO}^*]$ que por sua vez se decompõem em monóxido de carbono, dióxido de carbono, radical OH^* , formaldeído, MA e MVC. Os carbonílicos insaturados MA e MVC, por sua vez, reagem com ozônio gerando principalmente formaldeído, metilglioal e ácido pirúvico (CH_3COCOOH) [31,33]. O ácido pirúvico, juntamente com os ácidos fórmico e acético são os principais responsáveis pela acidez observada nas precipitações em florestas tropicais [34,35].

Os mecanismos da reação entre o isopreno e o radical nitrato são menos conhecidos. A reação tem início com a adição preferencial do radical NO_3^* à dupla ligação do carbono-1, dando origem a reações radicalares entre radicais orgânicos, dióxido de nitrogênio e óxido nítrico resultando em nitratos de carbonila insaturados. O 3-metilnitroxi-2-butenal $[\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}]$ foi identificado como o principal produto da reação do isopreno com o radical NO_3^* [7,31,36].

Os produtos da oxidação do isopreno, principalmente compostos carbonílicos, são de grande importância para a química da troposfera porque são precursores de ácidos carboxílicos e de substâncias oxidantes como o ozônio e os nitratos de peroxialquila e peroxiarila (PANs), além de representarem fontes de radicais livres e de aerossóis orgânicos. Os compostos carbonílicos na atmosfera podem sofrer diversas reações, sendo as principais a fotólise e a reação com radicais HO^* [37-40].

Tomando como exemplo a fotólise do formaldeído:

Os radicais H^* e HCO^* formados reagem com oxigênio originando o radical hidroperoxila (HO_2^*) e monóxido de carbono:

Outros compostos carbonílicos sofrem fotólise com geração de radicais peroxi-alquila ou peroxi-arila, radicais hidroperoxila, monóxido de carbono e, no caso de cetonas, aldeídos.

A reação do formaldeído com o radical $\text{OH}^\bullet$ gera o radical $\text{HCO}^\bullet$

que reage com oxigênio através da reação 7 gerando o radical $\text{HO}_2^\bullet$ e monóxido de carbono.

Através dos dois processos de remoção mencionados, fotólise e reação com o radical $\text{OH}^\bullet$, os compostos carbonílicos contribuem para o aumento dos níveis atmosféricos de monóxido de carbono e de radicais peroxila que, em níveis de NO suficientemente altos, iniciam a oxidação de NO a NO_2 incrementando a geração de ozônio através das reações 1 e 2. Embora o ozônio na estratosfera desempenha um papel importante na proteção da superfície da Terra contra a exposição à radiação ultravioleta, sua presença na troposfera tem efeitos prejudiciais aos seres humanos, animais e plantas. São também atribuídos aos processos de remoção de compostos carbonílicos da troposfera a geração de outros poluentes secundários como os nitratos de peroxi alquila e arila (PANs), peróxido de hidrogênio, ácidos orgânicos e inorgânicos e aerossóis [37,40-43].

Os monoterpenos também desempenham papel importante na química atmosférica, principalmente pela grande diversidade das propriedades químicas destas substâncias, inclusive sua reatividade [30,44].

1.4. Estimativa das taxas de emissão de COVs por plantas

As taxas de emissão (E) de COVs são consideradas como sendo o produto de três fatores: (1) fator de emissão (ϵ), que representa a taxa de emissão da fonte em um dado nível de atividade; (2) fator atividade (γ), que representa o nível de

atividade da fonte, e (3) fator densidade (D), que representa o número de fontes dentro de uma área.

A mesma abordagem geral,

$$E = \epsilon \gamma D$$

pode ser empregada tanto para fontes antropogênicas quanto naturais [45].

Considerando o caso particular em que a fonte de emissão é a vegetação e o COV emitido o isopreno, o fator densidade (D) refere-se à densidade foliar, ou seja, densidade relativa às folhas. Existem duas abordagens para a determinação da densidade foliar, em estudo: (1) busca determinar a superfície terrestre coberta por vegetação e a composição dessa vegetação - uma limitação para esta abordagem é a pouca disponibilidade de dados; (2) emprega medidas diretas feitas por satélite - uma limitação desta técnica é a saturação em densidade foliar alta e a obstrução da visibilidade por nuvens. As incertezas associadas às estimativas da densidade foliar podem representar uma grande parte da incerteza total nas estimativas de emissão de COVs biogênicos. Novas técnicas que combinam medidas óticas com microondas e outros sensores podem melhorar essas estimativas em escala regional e global [45].

Fatores médios de emissão de isopreno (ϵ) para uma área têm sido estimados através de duas abordagens: (1) “de baixo para cima” - associa fatores de emissão medidos por espécie de planta, com estimativas da composição da vegetação em espécies. O fator médio de emissão para uma área é a média ponderada dos fatores de emissão associados a cada espécie de planta. (2) “de cima para baixo” - estima diretamente taxas de emissão sobre copas de árvores. A partir destas taxas de emissão os fatores médios de emissão podem ser estimados usando a densidade foliar e fatores de atividade de emissão [45].

Os fatores de emissão (ϵ) para espécies individuais de plantas podem ser estimados usando a técnica de medida por confinamento (*enclosure*). Folhas, galhos ou a planta inteira são envolvidos por uma câmara de paredes flexíveis (*bag*) ou rígidas (*cuvette*) e as emissões de COVs pela planta são estimadas a partir de um balanço de massas baseado no aumento da concentração de COVs com o tempo (o ar é circulado dentro da câmara) ou no aumento da concentração de COVs no ar que

sai em relação ao ar que entra (o ar flui através da câmara e não retorna para ela) [46-51]. Um fator de emissão é estimado dividindo a massa de COVs emitidos pela quantidade de folhas na câmara, que pode ser expressa como massa das folhas secas ou área das folhas. A maioria dos estudos tem usado a massa das folhas secas, por ser uma medida relativamente simples. Não está claro, porém, qual das duas unidades (massa ou área de folhas) é a mais adequada para caracterizar fatores de emissão. À medida que forem disponíveis dados de satélite, fornecendo estimativas melhoradas sobre a distribuição das folhagens, será importante determinar se esses dados são mais representativos da massa ou da área das folhas, para escolher qual delas deve ser usada para fatores de emissão de COVs biogênicos [45].

A abordagem “de cima para baixo” é baseada em medidas de gradientes de concentração (dC/dz) de COVs através e acima das copas das árvores, em paralelo a medidas de gradientes de temperatura, velocidade do vento e concentração do vapor d’água. Os dados micrometeorológicos são usados para determinar a difusividade caótica (K_z) e o fator de emissão de um hidrocarboneto é estimado como sendo o produto dos valores medidos para K_z e dC/dz . Essa técnica é empregada para estimar emissões biogênicas de áreas com 3 a 100 Km^2 de extensão ou mais e para isto requer instrumentação sofisticada. As medidas de concentração de COVs devem ser feitas por detectores químicos sensíveis e com resposta rápida. A aparelhagem tanto para as medidas de COVs como micrometeorológicas é montada em torres com patamares em diferentes alturas ou em balões que são estacionados em alturas diferentes ou ainda em pequenos aviões. As duas abordagens “de baixo para cima” e “de cima para baixo” têm sido empregadas para avaliar as emissões de COVs pela vegetação, com resultados similares [1,45,52-56].

É sabido que a radiação fotossinteticamente ativa (PAR) e a temperatura na superfície da folha são fatores importantes de controle das emissões de isopreno. Os inventários de emissão apresentam, portanto, taxas de emissão normalizadas para condições padrão de $1000 \mu mol m^{-2} s^{-1}$ e $30^\circ C$. Quando as emissões não são medidas sob as condições padronizadas de luz e temperatura, são ajustadas através de algoritmos que descrevem as influências da luz e temperatura sobre as emissões. Guenther *et al.* desenvolveram algoritmos numéricos que simulam a dependência da

emissão de isopreno por diversos tipos de vegetação, com a luz e a temperatura [1,2,57]. As emissões de isopreno também são influenciadas por fatores de médio e longo prazos, tais como: ambiente de crescimento, regime de chuvas, fenômenos fenológicos (brotação, floração, frutificação), idade das folhas, situações de estresse, variações sazonais e possivelmente outros. Investigações sobre estes fatores ainda não resultaram em algoritmos confiáveis.

1.5. Coleta e análise de COVs presentes na atmosfera

A coleta e a análise dos COVs podem ser feitas através de diversos métodos, contínuos ou descontínuos. Os métodos contínuos empregam equipamentos instalados em campo que coletam e analisam continuamente o ar, através de detectores instalados em linha. Os métodos descontínuos implicam na coleta de frações do ar que são levadas para análise posterior no laboratório. Embora os métodos contínuos apresentem a vantagem da análise de COVs praticamente em tempo real e eliminem a etapa de pré-concentração necessária nos outros métodos, eles não são amplamente empregados, devido à sofisticação dos equipamentos necessários. Os métodos mais freqüentemente empregados na coleta e análise de COVs biogênicos ainda são a coleta integral de ar ou a pré-concentração sobre adsorventes, seguidas pela separação cromatográfica dos compostos [58,59].

1.5.1. Coleta integral do ar

A coleta integral do ar ou “coleta instantânea” é feita pelo emprego de recipientes evacuados e impermeáveis, normalmente sacos (*bags*) flexíveis de Teflon ou Tedlar ou *canisters* de alumínio ou aço-inoxidável. Os *bags* apresentam desvantagens por serem frágeis, de difícil limpeza e possibilitarem contaminação ou perda de amostra por permeação e degradação foto-induzida. Os *canisters* não apresentam as desvantagens dos *bags*, além de permitirem pressurização para aumentar o volume de ar coletado. As desvantagens dos *canisters* com relação às outras técnicas de coleta de amostra são: volume de amostra limitado, adequação somente para a coleta de COVs na fase gasosa e artefatos de amostragem devido à

reatividade dos COVs insaturados sobre a superfície interna dos recipientes. A principal limitação da coleta integral de ar, porém, é não possibilitar a pré-concentração ou o enriquecimento dos analitos presentes em baixas concentrações. Nesses casos, a coleta de ar no *canister* é seguida por uma pré-concentração pela condensação dos COVs por criogenia ou pela adsorção sobre material adequado. Existem dois métodos padronizados pela EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*) que descrevem esses procedimentos: método TO-14, para COVs não-polares e método TO-15 para COVs polares [60]. Ainda como vantagem sobre outras técnicas, a coleta de COVs através de *canisters* está isenta do *breakthrough*, que é a perda de analito por saturação do sólido adsorvente, além de permitir múltiplas análises de uma mesma amostra [60-62].

1.5.2. Pré-concentração dos COVs sobre material adsorvente

O método de coleta e análise de COVs mais difundido é a pré-concentração sobre material adsorvente, seguida pela extração por dessorção térmica ou por solvente e análise por cromatografia a gás com detector de ionização de chama ou detector seletivo de massas. O uso de adsorventes sólidos para concentrar COVs presentes no ar na ordem de traços é uma técnica bastante simples, adequada para amostragem em campo e foi padronizada pela EPA no método TO-17 e pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) [58]. Na prática, a pré-concentração de COVs consiste em fazer o ar atravessar tubos coletores (*traps*) de vidro Pyrex ou aço-inoxidável contendo o adsorvente sólido. Os materiais adsorventes mais utilizados são polímeros orgânicos (Tenax, Chromosorb e Porapak) e/ou carvão grafitizado. Os polímeros orgânicos são relativamente inertes, hidrofóbicos e apresentam melhores resultados na adsorção de COVs com massa molecular alta. O carvão grafitizado apresenta grande inércia química, estabilidade térmica e é indicado para a adsorção de substâncias de maior volatilidade. Nenhum destes dois tipos de materiais pode individualmente coletar toda uma gama completa de compostos orgânicos com diferentes volatilidades e polaridades, portanto, são frequentemente empregados *traps* com leito misto, isto é, com mais de um material adsorvente. Nos *traps* com leito misto os materiais adsorventes são empacotados na

ordem crescente da força do adsorvente, de maneira que os COVs de massa molecular mais alta são retidos na frente, no adsorvente mais fraco (com menor capacidade de retenção) e os COVs mais voláteis são retidos depois, no adsorvente mais forte. Os compostos de massa molecular mais alta não atingem o adsorvente mais forte, o que favorece a eficiência da etapa de dessorção térmica, que é feita no sentido contrário da coleta de amostra [63-66].

Os COVs oxigenados, como os compostos carbonílicos, podem ser coletados sobre Tenax e carvão grafitizado para subsequente dessorção térmica e análise por cromatografia a gás, porém, na presença de ozônio, o Tenax pode gerar diversos aldeídos (ex.: hexanal, heptanal, octanal e nonanal) como artefatos de amostragem [58]. Por outro lado, carbonílicos com massa molecular baixa não são retidos eficientemente pelo carvão grafitizado. O formaldeído, por exemplo, não é retido sobre esse carvão, quando o volume de ar amostrado é superior a 1L [47]. Diversos métodos para a determinação de compostos carbonílicos no ar foram propostos por Vairavamurthy *et al.* [39] e revistos por Parrish & Fehsenfeld [67], sendo que o método atualmente mais empregado está baseado na reação de derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) adsorvida sobre partículas de sílica gel - método padronizado pela ASTM [68] e EPA [69]. Nas medidas de compostos carbonílicos emitidos por plantas são empregados cartuchos coletores preenchidos com sílica gel [48,70,71] ou sílica gel modificada por grupos alquila (C18) [49,72-74] recobertos pelo reagente DNPH. Com ambos materiais adsorventes podem ocorrer artefatos de amostragem positivos e negativos devido à presença de ozônio no ar. Para evitar a ocorrência de artefatos na amostragem é sugerido o emprego de cartuchos de sílica gel impregnada com DNPH precedidos de coletor de ozônio contendo iodeto de potássio cristalino [75].

O reagente derivatizante DNPH reage seletivamente com aldeídos e cetonas presentes no ar pela reação (9) que ocorre por adição nucleofílica do DNPH ao carbono do grupo carbonílico seguida pela eliminação de água e geração das respectivas 2,4-dinitrofenilhidrazonas. As reações de adição nucleofílica sofridas pelos compostos carbonílicos são catalisadas por ácidos, porque a protonação prévia

do oxigênio carbonílico diminui a energia de ativação para o ataque nucleofílico [14,58].

A reação de derivatização dos compostos carbonílicos ocorre durante a etapa de coleta de amostra, após a qual as hidrazonas são extraídas por eluição com acetonitrila e em seguida analisadas por cromatografia a líquido de alto desempenho (HPLC). O detector cromatográfico mais usual na análise das hidrazonas tem sido o detector de ultravioleta, em 360-365 nm, sendo que a identificação das hidrazonas em misturas complexas pode ser melhorada pelo emprego de detector seletivo de massas [76].

Uma técnica de coleta e pré-concentração de amostra relativamente nova é a micro extração em fase sólida (Solid-Phase Microextraction / SPME). Originalmente desenvolvida para amostragem de soluções aquosas, a SPME tem sido também empregada em fase gasosa, inclusive para a coleta de COVs antropogênicos e biogênicos no ar (77-82). As vantagens principais dessa técnica são: rapidez, simplicidade e ausência de solventes para extração. A SPME requer o emprego de um dispositivo que consiste em uma microseringa modificada, cuja agulha envolve uma fibra de sílica fundida com 1 cm de comprimento, recoberta com uma fase estacionária orgânica. A fase estacionária pode ser não-polar (polidimetilsiloxano) ou polar (poliacrilato ou polietilenoglicol), o que permite a

aplicação da SPME para a coleta de COVs não-polares e polares. Durante a coleta de amostra, a fibra é exposta à atmosfera em análise por períodos curtos de alguns minutos ou mesmo segundos, quando os analitos são adsorvidos de acordo com suas constantes de distribuição ou de adsorção. Em seguida, o dispositivo é levado ao injetor de um cromatógrafo a gás, onde as substâncias retidas na fibra são dessorvidas termicamente e introduzidas na coluna cromatográfica. A quantificação dos analitos no ar é feita por calibração com atmosferas de composição controlada ou matematicamente por equações que compreendem parâmetros cromatográficos e físico-químicos relativos ao processo de adsorção (77-85). A maior limitação para o emprego dessa técnica em campo diz respeito à pouca estabilidade de armazenamento da amostra sobre a fibra.

1.6. Medidas de taxas de emissão de compostos carbonílicos por plantas

Apesar dos compostos carbonílicos serem reconhecidos como uma fonte significativa de radicais livres [2, 7, 31-33, 36-38] e conseqüentemente desempenharem um papel importante na química da atmosfera, relativamente poucos trabalhos têm sido relatados sobre o potencial da vegetação como fonte direta desses COVs para a atmosfera [49]. A indagação principal com relação à atribuição de níveis de carbonílicos no ar à emissão pelas plantas é se os carbonílicos detectados são resultantes da decomposição fotoquímica de outros hidrocarbonetos biogênicos (emissão indireta) ou sintetizados e emitidos pelas próprias plantas (emissão direta) [73]. Com o emprego de câmaras de Teflon® (*cuvettes* ou *bags*) envolvendo folhas de plantas, e ar isento de ozônio para minimizar a possibilidade de oxidação dentro das câmaras, algumas medidas de taxas de emissão direta de compostos carbonílicos têm sido apresentadas na literatura. As espécies arbóreas investigadas têm sido aquelas ocorrentes em áreas florestais da Europa e dos Estados Unidos [46,48,49].

Neste trabalho serão apresentadas medidas de taxas de emissão de compostos carbonílicos por plantas, feitas com o emprego de um *cuvette* de Teflon® para confinamento de folhas. A coleta e a análise dos carbonílicos foram feitas segundo a

metodologia amplamente difundida de pré-concentração e derivatização dos carbonílicos sobre sílica gel impregnada com 2,4-dinitrofenilhidrazina e análise das hidrazonas correspondentes por HPLC-UV [75]. Foram avaliadas espécies de plantas ocorrentes na vegetação nativa da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), cuja emissão de compostos carbonílicos não havia sido investigada anteriormente.

2 - OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a emissão de compostos carbonílicos pela vegetação típica da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), para elucidar a contribuição da vegetação como fonte natural de COVs para a atmosfera desta região.

2.2. Objetivos Específicos

Avaliar a aplicabilidade de um sistema *cuvette* para a coleta de compostos carbonílicos emitidos por folhas de plantas.

Medir a emissão de compostos carbonílicos por plantas da vegetação típica da RMSP e estimar as respectivas taxas de emissão.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

As substâncias químicas e solução padrão empregadas estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes, solventes e padrão empregados.

	Pureza	Fornecedor
Reagentes		
2,4-Dinitrofenilhidrazina	P.A.	Riedel de Hæn
Ácido orto-fosfórico	P.A.	Merck
Solventes		
Acetonitrila	99,98 % min. (grau HPLC)	EM Science
Tetrahidrofurano	99,9 % min. (grau HPLC)	Merck
Padrão		
2,4-Dinitrofenilhidrazonas (<i>aldehyde/ketone-DNPH</i>)	99 %	Cerilliant™

3.2. Sistema coletor de amostra

A técnica adotada para a coleta de compostos carbonílicos emitidos por plantas foi a de confinamento (*enclosure*), com o sistema coletor de amostra apresentado na Figura 1. A aparelhagem é composta por uma câmara cilíndrica (*cuvette*) em Teflon® rígido (a), com dimensões internas iguais a 13 cm de diâmetro e 720 cm³ de volume, adequada ao confinamento de folhas ou pequenos galhos de plantas. O *cuvette* tem na tampa um visor em vidro e na parede dois orifícios nos quais são conectados tubos de Teflon® para entrada e saída de ar.

Figura 1: Sistema coletor de compostos carbonílicos emitidos por plantas: (a) *cuvette*, (b) cartuchos coletores de ozônio, (c) cartuchos coletores específicos de compostos carbonílicos, (d) bombas para sucção de ar, (e) termo-par para medida da temperatura dentro do *cuvette*, (f) termo-higrômetro no fluxo de ar saindo do *cuvette*, (g) termo-higrômetro para medidas do ar ambiente, (h) luxímetro, (I) ar ambiente aspirado para dentro do *cuvette*, (E) ar ambiente coletado em paralelo.

Fazem parte deste sistema coletor, os seguintes equipamentos:

- Duas bombas elétricas de sucção do ar (d), Fanem / Dia Pump / Modelo 089-CAL.
- Termo-higrômetro Minipa, modelo MTH-1380 (f), para medida da temperatura e da umidade relativa do ar na saída do *cuvette*, e temperatura dentro do *cuvette*, através de um termopar tipo K (e).
- Termo-higrômetro Gulton, modelo Higrómetro 95 (g), para medida da temperatura e umidade relativa do ar ambiente.
- Luxímetro Minipa, modelo MLM-1332 (h), equipado com fotodiodo de silício. Os valores medidos na unidade fotométrica Lux são convertidos

para radiação fotossinteticamente ativa (PAR), em $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, pelas seguintes aproximações [86]: $18 \text{ kLux} = 1 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ quando a fonte de luz é o sol; $12 \text{ kLux} = 1 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ quando a fonte de luz é uma lâmpada fluorescente branca.

Os cartuchos coletores de gases empregados foram:

- Sep-Pak[®] ozone scrubber (Waters) - cartucho em polietileno, com 1,4 g de iodeto de potássio sólido, para retenção de ozônio (b). Capacidade teórica informada pelo fabricante igual a 4,2 mmol de O_3 (200 mg).
- Sep-Pak[®]-DNPH (Waters) - cartucho específico para derivatização e pré-concentração de compostos carbonílicos (c). Esse cartucho, também em polietileno, contém 0,35 g de sílica gel impregnada com 1,0 mg do reagente derivatizante 2,4-dinitrofenilhidrazina. Eficiência de coleta informada pelo fabricante maior que 95% para vazão de coleta de até 2 L/min. Também foram empregados cartuchos preparados no laboratório, conforme item 3.3.

A operação do sistema coletor de amostra consistiu em aspirar o ar ambiente filtrado pelo coletor de ozônio (b) e na saída do *cuvette* coletar os compostos carbonílicos no cartucho específico (c). A vazão do ar no sistema coletor foi medida com o emprego de um medidor de vazão (bolhômetro) Ametek, Modelo PrimeAir, em litros por minuto. As medidas de temperatura dentro do *cuvette*, temperatura e umidade relativa do ar que sai do *cuvette*, temperatura e umidade relativa do ar ambiente e luminosidade foram feitas no início, na metade e no final do período de coleta de amostra. Em paralelo às coletas de compostos carbonílicos no ar saindo do *cuvette*, sempre foram feitas coletas dos carbonílicos presentes na atmosfera local, com o emprego da segunda bomba de sucção (d) aspirando o ar ambiente (E) filtrado por um coletor de ozônio (b) conectado a um coletor específico de carbonílicos (c).

3.3. Coleta seletiva de compostos carbonílicos

A coleta seletiva de compostos carbonílicos foi feita com o emprego de cartuchos de polietileno preenchidos com sílica gel impregnada com o reagente derivatizante 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). O emprego desses cartuchos possibilita a pré-concentração de aldeídos e cetonas em fase gasosa, simultaneamente a sua derivatização às hidrazonas correspondentes.

Foram utilizados cartuchos coletores de carbonílicos preparados no laboratório, assim como adquiridos comercialmente da Waters (Sep-Pak®-DNPH). A preparação dos cartuchos no laboratório foi feita segundo Pires, M. [75] que descreveu o procedimento de impregnação de cartuchos de sílica gel com solução de DNPH. Os coletores adquiridos são fornecidos com sílica já impregnada com DNPH. Sua eficiência de coleta é superior a 95% para vazão de coleta de até 2 L/min e sua capacidade é de aproximadamente 75 µg de formaldeído.

Os cartuchos coletores de carbonílicos, antes da coleta de amostra, foram armazenados em freezer (cerca de -14°C); para as campanhas de coleta de amostras, foram transportados e mantidos no campo em embalagem térmica contendo gelo; após a coleta de amostra foram mantidos em freezer até eluição das hidrazonas. A eluição dos cartuchos após a coleta de amostra foi feita no menor espaço de tempo possível, que variou entre poucas horas até cerca de 24h. A eluição das hidrazonas foi feita pela percolação gota-a-gota de cerca de 3 mL de acetonitrila através do cartucho. O eluato foi recolhido diretamente em balão volumétrico de 5 mL e seu volume completado com acetonitrila. Essa solução, doravante chamada de amostra, foi transferida para frasco de vidro âmbar de 10 mL e em seguida armazenada em freezer até análise. O tempo de armazenamento das amostras até sua análise foi o menor possível, variando entre um e sete dias.

Os níveis de *background*, tanto dos cartuchos preparados no laboratório quanto daqueles adquiridos, foram determinados pela "análise de brancos dos cartuchos", isto é, análise da solução eluída de cartuchos levados a campo nas campanhas de coleta de amostras, mas não submetidos à coleta de amostra. As concentrações de carbonílicos determinadas nas análises dos brancos dos cartuchos

foram subtraídas das concentrações de carbonílicos determinadas nas análises dos cartuchos que coletaram amostras de ar, para cada campanha de coleta de amostra realizada. Com este procedimento buscou-se corrigir os níveis de *background* de cada tipo de cartucho (preparado no laboratório ou pelo fabricante) e o aumento desse *background* com o tempo de estocagem e com a exposição às condições ambientais de campo.

3.4. Análise química

3.4.1. Instrumentação analítica

As amostras foram analisadas em cromatógrafo a líquido de alto desempenho, composto por:

- Duas bombas de pistão Shimadzu modelo LC-10AD, para programação de gradientes de concentração da fase móvel;
- Válvula de injeção Rheodyne com seis vias e alça de amostragem (*loop*) de 20 μ L;
- Pré-coluna Shim-pack G-ODS(4), com 1 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno;
- Coluna Shim-pack CLC-ODS(M) - sílica quimicamente modificada com grupos octadecila, para separação em fase reversa, com 15 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno, 5 μ m de diâmetro de partícula e 100 Å de diâmetro de poro;
- Detetor UV-Vis modelo SPD-10AV;
- Sistema de controle modelo SCL-10A;
- Programa Shimadzu Class-VP, para microprocessamento do equipamento e aquisição dos dados.

3.4.2. Condições de análise

A fase móvel empregada foi uma combinação de dois solventes: (A) – mistura de água, acetonitrila e tetrahidrofurano na proporção 60:20:20 em volume e (B) – 100% acetonitrila. A mistura solvente (A) foi filtrada através de membrana Fluoropore™ (Millipore) de politetrafluoroetileno (PTFE) laminado com polietileno, com dimensões de poro e diâmetro iguais a 0,5 µm e 47 mm respectivamente. A combinação dos solventes A e B seguiu um gradiente de concentrações com rampa de 10% a 30% de B em 17 min, patamar em 30% de B por 6 min, rampa de 30% a 90% de B em 7 min, patamar em 90% de B por 5 min e rampa de 90% a 10% de B em 5 min.

Parâmetros de análise:

- Vazão da fase móvel: 1,3 mL/min
- Tempo de análise: 40 min
- Temperatura de análise: ambiente (25°C em média)
- Comprimento de onda fixo: 365 nm (lâmpada de deutério)

A identificação dos compostos carbonílicos nas amostras foi feita por comparação com os tempos de retenção dos componentes da mistura padrão de 2,4-dinitrofenilhidrazonas. A quantificação dos carbonílicos identificados foi feita pelo método de padrão externo. Cinco soluções de concentrações diferentes foram preparadas pela diluição da mistura padrão de 2,4-dinitrofenilhidrazonas em acetonitrila. De cada solução foram obtidos dois cromatogramas consecutivos. Através do programa Shimadzu Class-VP foram obtidas as treze curvas analíticas, correspondentes aos treze componentes da mistura padrão, com as concentrações de cada carbonílico (ng/mL) plotadas versus as áreas dos picos cromatográficos. Para cada campanha de coleta de amostras, novas curvas analíticas foram construídas. As faixas de concentração das soluções da mistura padrão, em ng/mL de cada composto carbonílico, foram duas: (I) 30, 60, 150, 240 e 300 ng/mL, para amostras mais diluídas e (II) 60, 150, 300, 600 e 1500 ng/mL para amostras mais concentradas. Na Tabela 4 estão listados os parâmetros de duas curvas analíticas e

os limites de detecção da medida calculados com base na relação sinal/ruído igual a três e volume médio de ar amostrado igual a 75 L (1,5 L/min durante 50 min).

Tabela 4: Parâmetros de duas curvas analíticas e limites de detecção da medida.

	Faixa de concentração (I) ^(a)			Faixa de concentração (II) ^(b)			LDM ^(d)
	R ²	RSD ^(c)	Inclinação	R ²	RSD ^(c)	Inclinação	
Formaldeído	0,9997	11,9	5,0	0,9999	6,1	4,9	0,07
Acetaldeído	0,9995	7,4	6,4	0,9999	2,8	6,5	0,07
Acetona	0,9995	9,6	8,4	0,9998	4,2	8,6	0,06
Acroleína	0,9995	11,7	7,0	0,9997	3,9	6,9	0,05
Propionaldeído	0,9993	10,2	8,8	0,9999	4,1	8,6	0,06
Crotonaldeído	0,9994	5,7	8,9	0,9998	2,1	9,0	0,06
2-Butanona	0,9979	8,7	10,4	0,9998	1,9	11,0	0,06
Metacroleína	0,9993	6,7	9,9	0,9997	3,0	9,2	0,05
n-Butiraldeído	0,9996	8,8	11,0	0,9999	2,4	11,0	0,06
Benzaldeído	0,9996	9,7	14,5	0,9998	3,3	14,1	0,06
Valeraldeído	0,9997	8,9	13,3	0,9999	2,3	13,1	0,06
Tolualdeído	0,9995	8,9	17,0	0,9998	2,5	16,5	0,06
Hexaldeído	0,9991	9,2	16,5	0,9999	3,3	19,3	0,07

(a) Faixa de concentração (I): 30, 60, 150, 240 e 300 ng/mL

(b) Faixa de concentração (II): 60, 150, 300, 600 e 1500 ng/mL

(c) RSD: desvio padrão relativo (%)

(d) LDM: limites de detecção da medida, calculados com base na relação sinal/ruído igual a três e volume médio de ar amostrado igual a 75 L (1,5 L/min durante 50 min).

3.5. Avaliação dos níveis de fundo (*background*) do sistema coletor de amostra

3.5.1. Avaliação dos anéis de vedação do *cuvette* como possíveis fontes de carbonílicos

O *cuvette* empregado (Figura 2) possui anéis de vedação de materiais poliméricos diferentes do Teflon[®]: um o-ring de borracha nitrílica (b) colocado entre o visor de vidro e a tampa do *cuvette*, e dois discos (d) de material polimérico branco e maleável, cuja composição é desconhecida, usados para vedar o espaço

entre o recipiente do *cuvette* e sua tampa. Quando um pequeno galho de uma planta é introduzido no *cuvette*, um dos discos fica abaixo do galho e o outro acima, de maneira a envolver o galho da planta.

Os anéis de vedação do *cuvette* foram avaliados quanto à emissão de compostos carbonílicos voláteis. Quatro experimentos foram realizados nos quais um anel por vez foi colocado dentro de um frasco borbulhador de vidro limpo e seco (Figura 3) e inicialmente deixado em repouso por períodos que variaram de duas a quatorze horas. Em seguida, o ar ambiente foi aspirado através do frasco borbulhador e no fluxo de ar saindo do frasco foi colocado um coletor específico de carbonílicos. O ar ambiente foi coletado em paralelo. Estes experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($T < 25^{\circ}\text{C}$ / inverno) e com aquecimento ($T > 30^{\circ}\text{C}$), para verificação de uma possível influência do aumento da temperatura sobre a emissão de carbonílicos voláteis por estes anéis.

Figura 2: Visão explodida do *cuvette*: (a) visor de vidro na tampa, (b) o-ring para vedação da junção visor-tampa, (c) tampa em Teflon®, (d) discos de vedação da abertura do *cuvette*, (e) orifícios para entrada e saída de ar. Sobre (a) e (b) existe um anel de alumínio aparafusado em (c); a tampa (c) é fechada por grampos metálicos.

Figura 3: Aparentagem utilizada para a avaliação da emissão de compostos carbonílicos pelos anéis de vedação do *cuvette*: (a) frasco borbulhador contendo o anel de vedação, (b) cartucho coletor de ozônio, (c) cartucho coletor específico de compostos carbonílicos, (d) bombas para sucção de ar, (I) ar ambiente aspirado para dentro da aparelhagem, (E) ar ambiente coletado em paralelo.

3.5.2. Limpeza do sistema coletor de amostra

Previamente aos experimentos de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor e às campanhas de coleta de emissão de plantas, o *cuvette* e os tubos de Teflon[®] foram lavados com água destilada em abundância e aquecidos em estufa a 70°C de um dia para outro.

3.5.3. Brancos do sistema coletor de amostra

Com o objetivo de avaliar os níveis de *background* de compostos carbonílicos na aparelhagem, foram realizados experimentos nos quais o sistema coletor completo foi montado sem a introdução de folhas de planta no *cuvette* e o ar ambiente foi aspirado de maneira a atravessar o *cuvette* vazio e em seguida um cartucho coletor de carbonílicos. Esses experimentos realizados com o *cuvette* vazio

foram chamados de brancos do sistema coletor de amostra ou simplesmente "Brancos do *cuvette*". Em cada branco do *cuvette*, uma amostra do ar ambiente foi coletada em paralelo, para medida dos níveis de carbonílicos presentes na atmosfera local.

Os brancos do *cuvette* foram realizados no laboratório e em campo, para avaliação da influência das condições ambientais, tais como: radiação solar, temperatura e níveis de poluentes no ar, sobre os níveis de *background* do sistema coletor. Para avaliar a influência do aumento da temperatura, um experimento foi realizado no laboratório, no qual o *cuvette* vazio foi colocado sobre uma chapa elétrica e aquecido durante a coleta de amostra de ar. Neste experimento, a temperatura média observada dentro do *cuvette* foi de 47,7°C. Em campo, as coletas de brancos do *cuvette* foram feitas em diferentes horários do dia (manhã, meio-dia e anoitecer), o que implica em diferentes condições ambientais de radiação solar, temperatura e níveis de poluentes como O₃, CO e NO_x na atmosfera. Ainda para avaliar a influência de gases poluentes, foram realizados experimentos em que o ar ambiente não foi filtrado pelo coletor de ozônio na entrada do *cuvette*. Foram realizados também experimentos em que o ar atmosférico foi substituído por ar-sintético com as seguintes especificações: O₂ = 20% ± 0,5%; H₂O = 3 ppm máximo; total de hidrocarbonetos = 0,5 ppm máximo (fornecedor, Air Products). Outro parâmetro experimental que teve sua influência avaliada foi o tempo de coleta. Foram realizados experimentos com duração de coleta variando entre 15 e 60 minutos.

3.6. Coleta de compostos carbonílicos emitidos por plantas

3.6.1. Procedimento de coleta

O procedimento adotado para a coleta de compostos carbonílicos emitidos por plantas foi o de introduzir folhas da planta no *cuvette*, instalar o termo-par em contato com a superfície inferior de uma folha e aspirar o ar ambiente filtrado por um coletor de ozônio, para dentro do sistema coletor. Na saída do *cuvette*, após o

termo-higrômetro, foi instalado um cartucho contendo sílica-DNPH, para coleta dos compostos carbonílicos presentes no ar. Em paralelo à coleta da planta, uma coleta dos carbonílicos presentes no ar ambiente local foi feita. A emissão de compostos carbonílicos pelas folhas da planta foi estimada a partir da diferença entre os níveis de carbonílicos determinados no ar que atravessou o *cuvette* e no ar ambiente. A duração das coletas de emissão de plantas variou entre 30, 50 e 60 minutos. As medidas de temperatura na superfície da folha, temperatura e umidade relativa do ar que sai do *cuvette*, temperatura e umidade relativa do ar ambiente, radiação solar e vazão do ar fluindo no sistema de amostragem foram feitas no início, na metade e no final do período de coleta de amostra. Como o volume de ar amostrado foi expresso a partir de medidas de vazão do ar feitas com um “bolhômetro”, a seguinte equação de correção do volume foi aplicada [87]:

$$V_{\text{corrigido}} = V_{\text{medido}} \times [(P_{\text{amb}} - P_{\text{vap}}) / P_p] \times (T_p / T_{\text{amb}})$$

onde: V_{medido} = média das medidas de volume, P_{amb} = pressão atmosférica ambiente, P_{vap} = pressão de vapor d'água na temperatura ambiente, P_p = pressão atmosférica padrão (760 mmHg), T_p = Temperatura padrão (25°C) e T_{amb} = temperatura ambiente.

3.6.2. Plantas avaliadas e sítios de amostragem

3.6.2.1. *Ficus benjamina*

Coletas preliminares de emissão de compostos carbonílicos por plantas foram feitas com a espécie *Ficus benjamina*, devido à grande disponibilidade de diversos exemplares dessa planta que tem sido amplamente empregada na ornamentação de ambientes e na arborização de cidades brasileiras. Dois exemplares foram estudados: um de porte pequeno, em vaso e outro de porte médio, plantado no solo.

Fotos de exemplares de *Ficus benjamina*.

Foram feitas quatro coletas de compostos carbonílicos emitidos pela planta no vaso e uma coleta da planta no solo. As coletas de amostras foram feitas na área externa do Instituto de Química - USP, campus da capital, pela manhã, ao redor do meio-dia e à noite. Ao longo de um ano, as coletas foram distribuídas entre o verão, a primavera e o inverno. As variações entre estações climáticas e horários diferentes do dia implicaram em variações ambientais durante as coletas, tais como radiação solar, temperatura e níveis de poluentes na atmosfera, além de variações na atividade biológica das plantas.

3.6.2.2. Plantas ocorrentes na vegetação nativa da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

Na Tabela 5 estão listadas as sete espécies arbóreas para as quais foram feitas medidas da emissão de compostos carbonílicos, as famílias a que pertencem e respectivos nomes populares [88].

As espécies avaliadas foram selecionadas entre as espécies representativas da Mata Atlântica e que ocorrem em áreas da RMSP com características diferentes de ocupação urbana.

Tabela 5: Espécies arbóreas avaliadas, família a que pertencem e nome popular.

Espécies	Família	Nome popular
<i>Cecropia pachystachya</i>	Cecropiaceae	Embaúba
<i>Casearia sylvestris</i>	Flacourtiaceae	Guaçatonga
<i>Croton floribundus</i>	Euphorbiaceae	Capixinguí
<i>Solanum erianthum</i>	Solanaceae	Fumo bravo
<i>Alchornea sidifolia</i>	Euphorbiaceae	Tapiá-guaçú
<i>Syagrus rommanzoffiana</i>	Arecaceae	Coqueiro-gerivá
<i>Ficus insipida</i>	Moraceae	Figueira

Fotos de exemplares das sete espécies de plantas das quais foram feitas medidas de emissão de compostos carbonílicos:

Cecropia pachystachya

Casearia sylvestris

Croton floribundus

Solanum erianthum

Alchornea sidifolia

Syagrus rommanzoffiana

Ficus insipida

As coletas de emissão das plantas foram realizadas em três sítios de amostragem diferentes:

1. Bosque do Instituto Astronômico e Geofísico da USP, localizado no bairro da Água Funda, zona sudeste da cidade de São Paulo. Esse sítio de amostragem, que está incluído no Parque do Estado, uma região com densa vegetação, foi considerado como de característica urbana devido à proximidade de áreas habitadas, comerciais e de importantes rotas de trânsito como as rodovias Anchieta e Imigrantes.

2. Reserva do Morro Grande, no município de Cotia. Esse sítio de amostragem foi considerado como de característica semi-rural, devido à grande extensão da área vegetada, ao seu estado de preservação e à distância de cerca de 35 Km do centro da cidade de São Paulo.

3. Bosque do Instituto de Biociências da USP, localizado na Cidade Universitária “Armando de Salles Oliveira”, zona oeste da cidade de São Paulo. Esse sítio de amostragem foi considerado como de característica urbana devido à proximidade de áreas habitadas, comerciais e de importantes vias de trânsito intenso como a Marginal do rio Pinheiros.

As campanhas de coleta de amostras foram realizadas em duas estações climáticas diferentes: final do inverno (Água Funda e Cidade Universitária) e final do verão (Cotia). As coletas de amostras foram realizadas no período ensolarado do dia, ou seja, entre 9:00 e 16:00 horas.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação dos níveis de fundo de compostos carbonílicos no sistema coletor de amostras

O primeiro experimento realizado com o sistema coletor de amostra teve como objetivo avaliar os níveis de fundo (*background*) de carbonílicos no sistema. A aparelhagem completa (Figura 1) foi montada nas mesmas condições experimentais previstas para a coleta de emissão de planta, sem, porém, a introdução de folhas de planta no *cuvette*. O ar foi aspirado para dentro do sistema coletor e uma amostra do ar ambiente foi coletada em paralelo, para medida dos níveis de carbonílicos presentes na atmosfera local. O experimento foi realizado ao ar livre, na área externa do Instituto de Química da USP, campus da capital, com início às 10h:10min e duração de 30 minutos. A temperatura média registrada dentro do *cuvette* foi igual a 33,6°C. O sistema coletor ficou exposto ao sol, a uma intensidade de luz estimada de $1359 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Na Tabela 6 estão listados os resultados expressos como razões de mistura (frações molares em ppbv) de cada carbonílico no ar que atravessou o sistema coletor vazio (I) e no ar ambiente (E). Na coluna (I)/(E) dessa tabela são apresentadas as razões entre os resultados de cada carbonílico em (I) e em (E). Para todos carbonílicos, as razões (I)/(E) foram superiores à unidade, ou seja, $(I) > (E)$. Os resultados desse primeiro experimento (F_1) também estão apresentados na Figura 4.

Segundo Seinfeld & Pandis [7], razões de mistura, que são frações molares, são mais adequadas do que concentrações para expressar quantidades de substâncias no ar. Na química atmosférica as razões de mistura são usualmente expressas em ppm ($\mu\text{mol mol}^{-1}$), ppb (nmol mol^{-1}) ou ppt (pmol mol^{-1}). No presente trabalho, as razões de mistura serão expressas em ppbv, ou seja, partes por bilhão por volume.

Tabela 6: Razões de mistura (ppbv) determinadas no primeiro experimento (F_1) de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor de amostra.

	(I)	(E)	(I)/(E)
Formaldeído	13,4	4,12	3,2
Acetaldeído	15,8	5,20	3,0
Acetona	3,66	0,605	6,0
Acroleína	0,345	0,081	4,3
Propionaldeído	1,03	0,414	2,5
Crotonaldeído	n.d.	n.d.	-
2-Butanona	0,441	0,399	1,1
Metacroleína	0,668	0,275	2,4
n-Butiraldeído	0,660	0,335	2,0
Benzaldeído	0,869	0,622	1,4
Valeraldeído	n.d.	n.d.	-
m-Tolualdeído	n.d.	n.d.	-
Hexaldeído	n.d.	n.d.	-
Somatória	36,9	12,1	3,1

(I) = ar no sistema coletor vazio; (E) = ar ambiente; n.d. = não detectado.

Figura 4: Resultados do primeiro experimento (F_1) de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor de amostra. (I) = ar no sistema coletor vazio; (E) = ar ambiente.

A primeira hipótese levantada como possível causa da detecção de razões de mistura de carbonílicos em (I) maiores do que em (E) foi a de contaminação do ar (I) por resíduos de carbonílicos possivelmente adsorvidos nas superfícies internas do sistema coletor de amostra. Para averiguar a validade dessa hipótese, o sistema coletor foi desmontado e o *cuvette* e os tubos de Teflon[®] foram lavados com água destilada em abundância e aquecidos em estufa a 70°C por 18 horas. Este procedimento de limpeza teve a finalidade de submeter o sistema coletor a condições favoráveis à eliminação de carbonílicos solúveis em água e voláteis.

Em seguida, a avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor foi repetida no mesmo local e em condições experimentais semelhantes às do primeiro experimento: início às 10h:12min, duração de 31 minutos, temperatura média dentro do *cuvette* igual a 30,1°C e intensidade de luz estimada de 1056 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Na Tabela 7 estão listadas as razões de mistura de cada carbonílico no ar que atravessou o sistema coletor vazio (I) e no ar ambiente (E). Na coluna (I)/(E) são apresentadas as razões entre os resultados de cada carbonílico em (I) e em (E). Neste segundo experimento (F_2) a razão (I)/(E) foi próxima a 1 para a acetona e menor do que 1 para o benzaldeído. Para os demais carbonílicos, as razões (I)/(E) foram superiores a 1, porém em proporções diferentes das encontradas no experimento F_1 . Enquanto que para o formaldeído (I)/(E) = 3,2 em F_1 , em F_2 (I)/(E) = 7,2; para a acetona (I)/(E) = 6,0 em F_1 e (I)/(E) $\approx$ 1 em F_2 . Esses resultados também são apresentados na Figura 5.

Tabela 7: Razões de mistura (ppbv) determinadas no segundo experimento (F_2) de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor de amostra.

	(I)	(E)	(I) / (E)
Formaldeído	6,97	0,971	7,2
Acetaldeído	17,9	5,68	3,1
Acetona	17,8	17,3	1,0
Acroleína	0,454	0,160	2,8
Propionaldeído	1,29	0,828	1,6
Crotonaldeído	n.d.	n.d.	-
2-Butanona	0,589	0,473	1,2
Metacroleína	0,794	0,251	3,2
n-Butiraldeído	0,653	0,393	1,7
Benzaldeído	0,338	0,553	0,6
Valeraldeído	0,233	n.d.	-
m-Tolualdeído	n.d.	n.d.	-
Hexaldeído	0,476	0,095	5,0
Somatória	47,5	26,7	1,8

(I) = ar no sistema coletor vazio; (E) = ar ambiente; n.d. = não detectado.

Figura 5: Resultados do segundo experimento (F_2) de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor de amostra. (I) = ar no sistema coletor vazio; (E) = ar ambiente.

Prosseguindo na averiguação da hipótese de contaminação do ar (I) pelo próprio sistema coletor, os anéis de vedação do *cuvette* (Figura 2) foram avaliados quanto à possibilidade de atuarem como fonte de compostos carbonílicos voláteis. O *cuvette* empregado (Figura 2) contém um o-ring de borracha nitrílica (b) e dois discos (d) de material polimérico cuja composição é desconhecida. Conforme procedimento descrito no item 3.5.1., quatro experimentos foram realizados nos quais um anel por vez foi colocado dentro de um frasco borbulhador de vidro limpo e seco (Figura 3), através do qual o ar foi aspirado (I). O ar ambiente foi coletado em paralelo (E). Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($<25^{\circ}\text{C}$ / inverno) e acima de 30°C , para verificação de uma possível influência do aumento da temperatura sobre a emissão de compostos voláteis por esses anéis. Na Tabela 8 os resultados de (I) e de (E) para cada carbonílico, em cada experimento, estão apresentados entre parênteses (I - E). No gráfico da Figura 6 são apresentadas as razões de mistura para formaldeído, acetaldeído e acetona, que são os carbonílicos mais abundantes em atmosferas urbanas, e a somatória das razões de mistura dos demais carbonílicos com três ou mais átomos de carbono na molécula. Nesse gráfico estão informadas também as incertezas nas medidas dos carbonílicos, na forma de barras de erro sobre cada coluna, cujos valores em ppbv são lidos na ordenada. A estimativa dessas incertezas será apresentada no item 4.1.3 a seguir. Comparando os gráficos das Figuras 4, 5 e 6 foi considerado que os anéis de vedação do *cuvette* não poderiam ser responsabilizados pelos valores de (I) maiores do que (E) observados em F_1 e em F_2 .

O *background* do sistema coletor continuou sendo avaliado no laboratório, em experimentos cujo procedimento de coleta de amostras de ar (I) e (E) foi exatamente o mesmo adotado nos experimentos F_1 e F_2 , ao ar livre.

Deste ponto em diante, os experimentos realizados ao ar livre serão chamados de "experimentos em campo". A notação adotada para os experimentos em campo é F_i e para os experimentos no laboratório é L_i .

Tabela 8: Razões de mistura (ppbv) determinadas nos experimentos de avaliação dos anéis de vedação do *cuvette*.

	Discos		o'ring	
	(T < 25°C)	(T > 30°C)	(T > 30°C)	(T > 35°C)
	(I - E)	(I - E)	(I - E)	(I - E)
Formaldeído	(8,81 - 9,49)	(10,7 - 10,8)	(10,8 - 9,90)	(7,49 - 6,30)
Acetaldeído	(3,17 - 2,80)	(3,84 - 3,42)	(6,94 - 6,49)	(4,96 - 4,56)
Acetona	(20,2 - 19,6)	(9,78 - 10,3)	(7,24 - 6,58)	(11,0 - 11,8)
Acroleína	n.d.	n.d.	(0,412 - n.d.)	(0,147 - n.d.)
Propionaldeído	(0,252 - 0,138)	(0,190 - 0,209)	(0,947 - 0,508)	(0,264 - 0,270)
Crotonaldeído	n.d.	(0,156 - 0,150)	(0,187 - 0,113)	(0,970 - 0,154)
2-Butanona	(0,300 - 0,220)	(0,400 - 0,330)	(0,625 - 0,463)	(0,355 - 0,451)
Metacroleína	(0,276 - 0,175)	(0,416 - 0,307)	(0,169 - n.d.)	(0,201 - 0,311)
n-Butiraldeído	(0,225 - 0,137)	(0,276 - n.d.)	(0,207 - 0,176)	(0,154 - 0,243)
Benzaldeído	(0,271 - 0,449)	(0,585 - 1,42)	(0,887 - 3,07)	(0,501 - 0,893)
Valeraldeído	n.d.	(0,118 - n.d.)	(0,127 - 0,136)	n.d.
m-Tolualdeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hexaldeído	(0,258 - 0,103)	(0,733 - 0,339)	(0,758 - 0,562)	(0,672 - 0,686)
Somatória	(33,8 - 33,1)	(27,2 - 27,3)	(29,3 - 28,0)	(25,8 - 25,7)

(I) = ar no frasco que contém o anel; (E) = ar ambiente; n.d. = não detectado.

Figura 6: Resultados dos experimentos de avaliação dos anéis de vedação do *cuvette*. (I) = ar no frasco que contém o anel; (E) = ar ambiente.

4.1.1. Experimentos realizados no laboratório

Foram realizados no laboratório seis experimentos, sendo que em um deles (L_1) o *cuvette* foi colocado sobre uma chapa elétrica e aquecido durante a coleta de amostra de ar (I). O aquecimento do *cuvette* teve a finalidade de avaliar a possibilidade da temperatura acima dos 30°C, registrada nos experimentos F_1 e F_2 , ser a causa da observação de níveis de carbonílicos mais altos em (I) do que em (E). Os resultados das coletas realizadas no laboratório estão apresentados na Tabela 9 e nas Figuras 7 e 8 e as condições experimentais estão listadas na Tabela 10.

A mistura padrão de hidrazonas empregada na identificação dos compostos carbonílicos nas amostras de ar contém treze componentes já listados nas Tabelas 6 a 8, porém, deste ponto em diante o m-tolualdeído será excluído das próximas tabelas e da avaliação dos resultados devido à coeluição deste carbonílico com picos desconhecidos, o que dificultou sua identificação e quantificação nas amostras. A notação (L_i) indica experimento realizado no mesmo dia que (L_j), sendo um experimento realizado na sequência do outro.

No gráfico da Figura 7 são apresentadas as razões de mistura para formaldeído, acetaldeído e acetona, e a somatória das razões de mistura dos demais carbonílicos detectados. No gráfico da Figura 8 os mesmos resultados são apresentados como total de carbonílicos em (I) e em (E), normalizados para 100% e a barra de erro sobre a coluna inferior indica a incerteza total nas medidas de carbonílicos normalizada para 100%. A estimativa dessas incertezas será apresentada no item 4.1.3 a seguir. Na Figura 9 são apresentados, a título de ilustração, dois cromatogramas relativos a amostras de ar (I) e ar (E) coletadas em paralelo, no laboratório, nos quais estão identificados os picos da 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) não reagida e das 2,4-dinitrofenilhidrazonas de formaldeído (1), acetaldeído (2), acetona (3), propionaldeído (4), 2-butanona (5), butiraldeído (6) e benzaldeído (7).

Tabela 9: Razões de mistura (ppbv) determinadas na avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor no laboratório.

	L_1 (I - E)	$L_{1'}$ (I - E)	L_2 (I - E)	$L_{2'}$ (I - E)	L_3 (I - E)	L_4 (I - E)
Formaldeído	(14,1 - 14,3)	(19,3 - 18,1)	(10,4 - 8,61)	(12,5 - 8,92)	(13,6 - 14,2)	(4,92 - 6,32)
Acetaldeído	(6,53 - 6,23)	(11,6 - 11,8)	(4,30 - 3,24)	(3,88 - 3,73)	(12,6 - 13,1)	(1,92 - 1,99)
Acetona	(14,7 - 14,5)	(11,3 - 9,37)	(169 - 175)	(290 - 283)	(12,9 - 12,3)	(28,3 - 33,1)
Acroleína	(0,312 - 0,260)	(0,197 - 0,262)	(0,057 - 0,092)	(0,061 - n.d.)	(0,476 - 0,276)	n.d.
Propionaldeído	(0,712 - 0,682)	(1,58 - 1,49)	(0,220 - 0,074)	(0,166 - 0,171)	(1,23 - 1,33)	(0,114 - 0,145)
Crotonaldeído	(0,116 - 0,113)	(0,166 - 0,285)	(0,124 - 0,100)	(0,166 - 0,157)	n.d.	n.d.
2-Butanona	(0,775 - 0,729)	(1,43 - 1,48)	(0,414 - 0,489)	(0,521 - 0,453)	(1,07 - 1,09)	(0,241 - 0,222)
Metacroleína	(0,305 - 0,195)	(0,194 - 0,226)	(0,438 - 0,275)	(0,394 - 0,292)	(0,279 - 0,215)	n.d.
n-Butiraldeído	(0,342 - 0,192)	(0,451 - 0,377)	(0,333 - 0,161)	(0,295 - 0,194)	(0,493 - 0,467)	(0,148 - 0,130)
Benzaldeído	(1,12 - 1,10)	(1,58 - 3,23)	(0,651 - 1,13)	(0,917 - 0,656)	(0,458 - 0,581)	(0,276 - 0,257)
Valeraldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	(0,155 - n.d.)	n.d.
Hexaldeído	n.d.	n.d.	(0,181 - 0,111)	(0,210 - n.d.)	(0,227 - 0,183)	n.d.
Somatória	(39,0 - 38,2)	(47,8 - 46,6)	(186 - 189)	(310 - 297)	(43,5 - 43,7)	(36,0 - 42,2)

(I) ar no sistema coletor vazio; (E) ar ambiente; n.d. = não detectado; L_i e $L_{i'}$: experimentos realizados no mesmo dia, em sequência.

Figura 7: Resultados da avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor no laboratório. (I) ar no sistema coletor vazio; (E) ar ambiente.

Figura 8: Resultados da avaliação do *background* do sistema coletor no laboratório, normalizados para 100%. (I) ar no sistema coletor vazio; (E) ar ambiente.

Figura 9: Cromatogramas de duas amostras de compostos carbonílicos coletadas em paralelo do ar que atravessou o *cuvette* vazio (I) e do ar ambiente (E). Os picos numerados são correspondentes às 2,4-dinitrofenilhidrazonas de formaldeído (1), acetaldeído (2), acetona (3), propionaldeído (4), 2-butanona (5), butiraldeído (6) e benzaldeído (7).

Nas coletas de amostra com o emprego do sistema coletor instalado no laboratório, os níveis de carbonílicos detectados no ar (I) foram próximos aos níveis de carbonílicos no ar local (E), mesmo no experimento (L_1) no qual a temperatura média dentro do *cuvette* foi igual a $47,7^\circ\text{C}$. Portanto, foi considerado que o sistema coletor e os materiais que o compõem não eram os responsáveis pelos níveis de carbonílicos mais altos em (I) do que em (E), observados em F_1 e F_2 . As condições experimentais das coletas em campo começaram então a serem investigadas quanto à possibilidade de explicar as medidas maiores em (I) do que em (E) observadas.

4.1.2. Experimentos realizados em campo

Foi considerada a hipótese de que condições ambientais, tais como radiação solar e níveis dos poluentes O_3 e NO_x no ar poderiam estar influenciando sobre os níveis de *background* altos no sistema coletor de amostra vazio. Para avaliar essa hipótese, foram feitos experimentos em campo nos quais as condições ambientais foram variadas indiretamente pela variação nas seguintes condições experimentais:

- **Horário de realização dos experimentos:** foram feitas coletas pela manhã, ao redor do meio-dia e à noite, o que resultou em experimentos realizados na presença de níveis diferentes de radiação solar e de gases como O_3 e NO_x , e em condições meteorológicas de temperatura e umidade relativa do ar diferentes.
- **Filtração do ar ambiente por coletor de ozônio:** foram feitos experimentos com e sem a instalação do filtro de ozônio na entrada do *cuvette*.
- **Composição em poluentes do ar:** em três experimentos o ar atmosférico foi substituído por ar sintético.
- **Tempo de coleta de amostra:** a duração dos experimentos variou entre 15 e 60 min.

No total foram realizados 23 experimentos de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor em campo, cujas condições experimentais estão listadas na Tabela 10 e os resultados são apresentados nas Tabelas 11 a 13, e na Figura 10. No gráfico da Figura 10, os resultados estão apresentados como total de carbonílicos em (I) e em (E), normalizados para 100% e as barras de erro sobre as colunas inferiores indicam a incerteza total nas medidas de carbonílicos normalizada para 100%. Como já mencionado anteriormente, a estimativa dessa incerteza será apresentada no item 4.1.3 a seguir. Os resultados nesse gráfico estão classificados em experimentos feitos ao sol e à sombra. Entre os dezessete experimentos feitos ao sol, treze experimentos (F_1 a F_3 , F_5 a F_7 e F_{10} a F_{15}) apresentaram totais de carbonílicos em (I) significativamente superiores aos

observados em (E), enquanto que em todos experimentos feitos à sombra, levando em conta a incerteza experimental, os totais de carbonílicos em (I) podem ser considerados próximos aos de (E).

As demais variações em possíveis fatores de influência sobre os resultados não levaram a interpretações conclusivas. A influência da presença ou ausência de gases poluentes no ar que foi aspirado para dentro do sistema coletor foi avaliada nos experimentos F₉, F₁₁, F₁₂ e F₂₀, nos quais o ar ambiente foi filtrado por um coletor de ozônio na entrada do *cuvette*, e nos experimentos F₁₃, F₁₄ e F₁₅ nos quais o ar atmosférico foi substituído por ar sintético de pureza "grau zero". A influência das condições ambientais caracterizadas pelos diferentes horários do dia foi avaliada nos experimentos F₁, F₂, F₆, F₁₀, F₁₆, e F₁₇, realizados entre 8 e 11 horas, experimento F₁₈ realizado entre 18 e 19 horas e demais coletas realizadas entre 11 e 16 horas. A influência do tempo de coleta foi avaliada nos experimentos F₁₀, F₁₁, F₁₃, F₁₄, F₁₅ e F₂₁ realizados em 15min, experimentos F₅, F₆, F₇, F₈, F₁₇, F₁₈, F₁₉, F₂₀ e F₂₃ realizados em 60min e demais coletas realizadas em 30min. Uma interpretação dos resultados segundo as variações dessas condições experimentais não foi evidente, o que sinalizou para a necessidade de uma análise estatística dos dados.

A título de ilustração, são apresentados na Figura 11 dois cromatogramas relativos a amostras de ar (I) e ar (E) coletadas em paralelo, sob luz solar. Nos cromatogramas estão identificados os picos da 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) não reagida e das 2,4-dinitrofenilhidrazonas de formaldeído (1), acetaldeído (2), acetona (3), propionaldeído (4), butanona (5), metacroleína (6), butiraldeído (7), benzaldeído (8), valeraldeído (9) e hexaldeído (10). Os picos referentes aos compostos carbonílicos são visivelmente maiores no cromatograma da amostra de ar que atravessou o *cuvette* vazio (I). A comparação visual entre esses dois cromatogramas é possível porque os volumes de ar amostrados em (I) e em (E) foram próximos, 89 L e 84 L respectivamente.

Tabela 10: Condições experimentais das coletas realizadas no laboratório (L) e em campo (F).

	Data/ Início [h:min]	¹ t, min	² T, °C	³ PAR	O ₃ , ppbv	NO, ppbv	NO ₂ , ppbv
L ₁	1/8/2001 [17:03]	37	47,7	12,6	16,4	0,66	12,1
L ₁ '	1/8/2001 [14:55]	40	22,4	12,6	26,8	0,57	9,12
L ₂	19/7/2001 [14:23]	35	22,1	12,6	17,6	1,02	10,2
L ₂ '	19/7/2001 [15:00]	30	22,3	12,6	26,8	0,57	9,12
L ₃	5/7/2001 [9:35]	30	20,9	12,6	2,88	12,5	14,5
L ₄	13/7/2001 [15:10]	33	17,5	12,6	26,8	0,57	9,12
F ₁	1/5/2001 [10:10]	30	33,6	1359	27,2	n.d.	n.d.
F ₂	30/5/2001 [10:12]	31	30,1	1056	4,89	106	48,3
F ₃	18/7/2001 [11:50]	30	32,8	1683	14,8	32,4	20,7
F ₃ '	18/7/2001 [12:23]	39	36,2	1746	21,2	23,5	15,6
F ₄	9/8/2001 [13:37]	36	33,2	1049	61,7	13,7	73,4
F ₄ '	9/8/2001 [14:20]	35	36,8	925	76,7	6,89	69,4
F ₅	15/8/2001 [12:55]	63	37,6	1362	35,2	24,0	34,9
F ₆	18/10/2001 [10:47]	61	43,9	2160	39,3	25,6	34,9
F ₇	8/11/2001 [10:45]	63	45,7	2106	60,1	0,90	29,9
F ₈	17/1/2002 [10:40]	60	32,1	655	10,8	3,60	3,40
F ₉	17/1/2002 [12:03]	60	32,8	1007	7,86	6,00	3,50
F ₁₀	17/1/2002 [10:19]	15	37,9	1212	11,4	2,40	1,00
F ₁₁	17/1/2002 [11:44]	15	30,3	729	8,61	7,40	4,60
F ₁₂	4/9/2002 [10:24]	35	27,9	1323	29,9	6,48	61,5
F ₁₃	20/5/2002 [11:53]	20	34,7	900	n.d.	n.d.	n.d.
F ₁₄	20/5/2002 [12:17]	16	36,6	1112	n.d.	n.d.	n.d.
F ₁₅	20/5/2002 [12:35]	15	37,8	1066	n.d.	n.d.	n.d.
F ₁₆	6/7/2001 [9:58]	30	20,8	84,6	12,8	n.d.	n.d.
F ₁₇	8/11/2001 [8:05]	60	24,1	155	4,80	46,5	106
F ₁₈	8/11/2001 [17:58]	63	25,2	5,5	14,8	1,30	47,7
F ₁₉	11/1/2002 [10:48]	60	25,8	0,0	25,9	n.d.	n.d.
F ₂₀	11/1/2002 [12:16]	60	26,6	0,0	34,2	n.d.	n.d.
F ₂₁	11/1/2002 [10:25]	15	25,6	335	22,3	n.d.	n.d.

n.d. = não determinado; (1) Duração da coleta (min); (2) Temperatura dentro do *cuvette* (°C); (3) PAR: radiação fotossinteticamente ativa ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Tabela 11: Razões de mistura (ppbv) determinadas na avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor em campo, sob luz solar.

	F ₁ (I - E)	F ₂ (I - E)	F ₃ (I - E)	F _{3'} (I - E)	F ₄ (I - E)	F _{4'} (I - E)	F ₅ (I - E)
Formaldeído	(13,4 - 4,12)	(6,97 - 0,971)	(6,85 - 3,67)	(9,52 - 3,98)	(17,3 - 16,1)	(16,4 - 16,4)	(9,91 - 6,56)
Acetaldeído	(15,8 - 5,19)	(17,9 - 5,68)	(14,1 - 2,71)	(11,1 - 2,23)	(19,9 - 14,9)	(15,7 - 13,0)	(10,9 - 5,42)
Acetona	(3,66 - 0,605)	(17,8 - 17,3)	(22,3 - 13,8)	(9,30 - 7,84)	(10,9 - 8,36)	(11,7 - 9,42)	(4,98 - 4,01)
Acroleína	(0,345 - 0,081)	(0,454 - 0,160)	n.d.	(0,436 - n.d.)	(0,460 - 0,362)	(0,424 - 0,292)	(0,181 - 0,088)
Propionaldeído	(1,03 - 0,414)	(1,29 - 0,828)	(0,392 - n.d.)	(0,793 - n.d.)	(2,08 - 1,79)	(1,79 - 1,49)	(0,915 - 0,650)
Crotonaldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	(0,126 - 0,166)	(0,135 - n.d.)	n.d.
2-Butanona	(0,441 - 0,399)	(0,589 - 0,473)	(0,429 - 0,314)	(0,358 - 2,04)	(1,56 - 1,55)	(1,54 - 1,32)	(0,580 - 0,457)
Metacroleína	(0,668 - 0,275)	(0,794 - 0,251)	(1,25 - 0,333)	(0,778 - n.d.)	(0,829 - 0,253)	(0,629 - 0,190)	(0,415 - 0,177)
n-Butiraldeído	(0,660 - 0,335)	(0,653 - 0,393)	(0,425 - n.d.)	(0,414 - 0,112)	(0,762 - 0,533)	(0,638 - 0,369)	(0,479 - 0,175)
Benzaldeído	(0,869 - 0,622)	(0,338 - 0,553)	(0,148 - 0,456)	(0,243 - 0,352)	(2,67 - 4,23)	(2,72 - 8,28)	(1,44 - 0,771)
Valeraldeído	n.d.	(0,233 - n.d.)	(0,206 - n.d.)	(0,250 - n.d.)	(0,515 - 0,130)	(0,359 - 0,154)	(0,309 - n.d.)
Hexaldeído	n.d.	(0,476 - 0,095)	(0,507 - n.d.)	(0,468 - n.d.)	(0,182 - n.d.)	(0,139 - n.d.)	(0,158 - n.d.)
Somatória	(36,9 - 12,1)	(47,5 - 26,6)	(46,6 - 21,3)	(33,7 - 16,6)	(57,3 - 48,4)	(52,3 - 50,9)	(30,3 - 18,3)

(I) ar no sistema coletor vazio; (E) ar ambiente; n.d. = não detectado; F_i e F_{i'}: experimentos realizados no mesmo dia, em sequência.

Tabela 11: Razões de mistura (ppbv) determinadas na avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor em campo, sob luz solar (continuação).

	F ₆ (I - E)	F ₇ (I - E)	F ₈ (I - E)	F ₉ (I - E)	F ₁₀ (I - E)	F ₁₁ (I - E)	F ₁₂ (I - E)
Formaldeído	(10,8 - 6,64)	(14,2 - 7,88)	(3,10 - 2,14)	(4,25 - 1,93)	(7,96 - 2,03)	(3,78 - 1,83)	(12,6 - 9,47)
Acetaldeído	(12,4 - 3,98)	(19,4 - 5,39)	(4,06 - 1,86)	(4,45 - 1,29)	(15,4 - 2,87)	(7,42 - 2,67)	(23,6 - 9,90)
Acetona	(3,37 - 2,24)	(5,09 - 3,05)	(1,48 - 1,08)	(1,50 - 0,661)	(4,04 - 1,68)	(2,43 - 0,938)	(6,17 - 2,75)
Acroleína	(0,258 - 0,122)	(0,177 - 0,120)	(0,106 - 0,104)	(0,092 - n.d.)	(0,522 - n.d.)	(0,152 - n.d.)	(0,100 - n.d.)
Propionaldeído	(0,749 - 0,506)	(1,43 - 0,556)	(0,171 - 0,198)	(0,292 - 0,069)	(0,396 - n.d.)	(0,288 - n.d.)	(1,29 - 0,676)
Crotonaldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Butanona	(0,684 - 0,569)	(0,615 - 0,449)	(0,105 - n.d.)	(0,184 - n.d.)	(0,163 - n.d.)	(0,460 - 0,164)	(0,819 - 0,786)
Metacroleína	(0,626 - 0,260)	(1,31 - 0,621)	(0,181 - n.d.)	(0,306 - 0,099)	(0,344 - n.d.)	(0,177 - n.d.)	(0,243 - n.d.)
n-Butiraldeído	(0,447 - 0,163)	(0,749 - 0,153)	(0,165 - n.d.)	(0,278 - 0,106)	(0,505 - n.d.)	(0,396 - 0,125)	(0,624 - 0,257)
Benzaldeído	(1,29 - 1,35)	(0,187 - 0,193)	(0,152 - 0,149)	(0,531 - 0,977)	(0,373 - n.d.)	(0,495 - 0,675)	(0,239 - 0,129)
Valeraldeído	(0,680 - 0,151)	(1,52 - 0,109)	(0,169 - n.d.)	(0,127 - n.d.)	n.d.	(0,243 - n.d.)	(0,416 - n.d.)
Hexaldeído	(0,466 - n.d.)	(0,492 - n.d.)	(0,118 - n.d.)	(0,226 - n.d.)	(0,216 - n.d.)	(0,353 - 0,113)	(0,771 - 0,095)
Somatória	(31,7 - 15,9)	(45,2 - 18,5)	(9,81 - 5,53)	(12,2 - 5,13)	(29,9 - 6,57)	(16,2 - 6,50)	(46,9 - 24,1)

(I) ar no sistema coletor vazio; (E) ar ambiente; n.d. = não detectado.

Tabela 12: Razões de mistura (ppbv) determinadas na avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor em campo, na sombra.

	F ₁₆ (I - E)	F ₁₇ (I - E)	F ₁₈ (I - E)	F ₁₉ (I - E)	F ₂₀ (I - E)	F ₂₁ (I - E)
Formaldeído	(4,33 - 3,41)	(12,6 - 12,5)	(3,13 - 2,76)	(8,44 - 4,62)	(8,06 - 4,54)	(7,25 - 6,84)
Acetaldeído	(5,07 - 3,52)	(15,6 - 12,2)	(3,08 - 2,63)	(4,52 - 3,77)	(3,69 - 3,33)	(7,82 - 6,09)
Acetona	(6,83 - 5,98)	(4,69 - 4,02)	(3,29 - 2,58)	(3,16 - 2,74)	(2,38 - 2,07)	(6,45 - 4,42)
Acroleína	(0,113 - n.d.)	(0,502 - 0,419)	(0,128 - 0,116)	(0,173 - 0,089)	(0,111 - 0,082)	(0,389 - 0,381)
Propionaldeído	(0,635 - 0,311)	(1,65 - 1,55)	(0,479 - 0,327)	(0,789 - 0,516)	(0,643 - 0,496)	(0,455 - 0,422)
Crotonaldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Butanona	(0,965 - 0,832)	(0,869 - 0,811)	(0,289 - 0,303)	(0,553 - 0,465)	(0,428 - 0,364)	(0,439 - 0,496)
Metacroleína	n.d.	(0,782 - 0,535)	(0,214 - 0,165)	(0,263 - 0,198)	(0,341 - 0,256)	n.d.
n-Butiraldeído	(0,254 - 0,177)	(0,672 - 0,472)	(0,094 - 0,087)	(0,266 - 0,150)	(0,181 - 0,156)	(0,205 - 0,200)
Benzaldeído	(1,01 - 0,345)	(0,224 - 0,172)	(n.d. - 0,155)	(0,371 - 0,158)	(0,389 - 0,198)	(0,458 - 0,349)
Valeraldeído	(0,061 - n.d.)	(0,351 - 0,177)	(0,085 - n.d.)	(0,233 - n.d.)	(0,390 - n.d.)	n.d.
Hexaldeído	(0,117 n.d.)	(0,132 - n.d.)	n.d.	(0,219 - n.d.)	(0,323 - n.d.)	n.d.
Somatória	(19,4 - 14,6)	(38,1 - 32,9)	(10,8 - 9,12)	(19,0 - 12,7)	(16,9 - 11,5)	(23,5 - 19,2)

(I) ar no sistema coletor vazio; (E) ar ambiente; n.d. = não detectado.

Tabela 13: Razões de mistura (ppbv) determinadas na avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor em campo, sob luz solar, com ar sintético.

	(I)			(E)
	F ₁₃	F ₁₄	F ₁₅	ar sintético
Formaldeído	9,38	15,3	20,4	1,11
Acetaldeído	5,66	7,68	8,23	0,941
Acetona	6,58	8,01	8,80	5,03
Acroleína	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propionaldeído	0,164	0,174	0,222	n.d.
Crotonaldeído	0,161	0,452	0,944	n.d.
2-Butanona	n.d.	0,510	0,315	n.d.
Metacroleína	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
n-Butiraldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzaldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Valeraldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
m-Tolualdeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hexaldeído	0,450	0,375	0,344	0,122
Somatória	22,4	32,5	39,3	7,20

(I) ar sintético no sistema coletor vazio; (E) ar sintético.

Figura 10: Resultados dos experimentos de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor, realizados em campo e normalizados para 100%. (I) = ar no sistema coletor vazio; (E) = ar atmosférico, com exceção de F₁₃, F₁₄ e F₁₅, em cujos experimentos (E) = ar sintético.

Figura 11: Cromatogramas de duas amostras de compostos carbonílicos coletadas em paralelo do ar que atravessou o *cuvette* vazio exposto ao sol (I) e do ar ambiente (E). Os picos numerados são correspondentes às 2,4-dinitrofenilhidrazonas de formaldeído (1), acetaldeído (2), acetona (3), propionaldeído (4), butanona (5), metacroleína (6), butiraldeído (7), benzaldeído (8), valeraldeído (9) e hexaldeído (10).

4.1.3. Análise estatística dos resultados da avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor de amostra

A comparação qualitativa apresentada até o momento entre os níveis de carbonílicos medidos em (I) e (E) indicou semelhança quando as coletas foram feitas no laboratório (Tabela 9 e Figuras 7 e 8) e disparidade quando as coletas foram feitas em campo, principalmente ao sol (Tabelas 11 e 13 e Figura 10). Para uma avaliação mais precisa dos resultados, testes estatísticos foram aplicados. Como os níveis de carbonílicos no ar, assim como os de outros componentes traço na atmosfera, sofrem variações freqüentes, dificultando a comparação entre medidas feitas em ocasiões diferentes (horário, dia), foi adotado o método de comparações emparelhadas [89]. Foi considerado que as coletas realizadas simultaneamente [(I) e (E)] não estão afetadas por diferenças na composição em carbonílicos da atmosfera, e que portanto seus resultados analíticos devem ser comparáveis. Se os níveis de

carbonílicos dos pares (I) e (E) diferirem de forma sistemática, será devido à diferença no procedimento de coleta, através do sistema *cuvette* (I) ou diretamente no cartucho coletor (E). Caso não exista influência dos dois procedimentos diferentes de coleta, então a média das diferenças (I - E) deve ser um ponto da distribuição t com média (Δ) igual a zero.

Na Tabela 14 são apresentadas as diferenças (I - E) entre os valores de razão de mistura de carbonílicos determinados nos experimentos no laboratório, as médias dessas diferenças e respectivos desvios padrão e os limites de confiança das médias, calculados ao nível de 95% de confiança, segundo a equação:

$$\Delta = \text{Média} \pm t \cdot s / (N)^{1/2}$$

onde: t = ponto da distribuição t com (N-1)
 graus de liberdade
 s = desvio padrão das diferenças (I - E)
 N = número de diferenças (I - E)

Todos os intervalos de confiança das médias, exceto os da metacroleína e do n-butiraldeído, incluem o valor zero, portanto, nesse nível de confiança, não existem evidências de que os níveis de carbonílicos em (I) e em (E) sejam diferentes.

Na Tabela 14 também estão apresentados valores de “ t ” calculados e tabelados, para aplicação do teste t , um modo alternativo de fazer a avaliação dos resultados. A seguinte hipótese nula foi formulada: “Não existe diferença entre os níveis de carbonílicos medidos em (I) e em (E)”. Se t calculado é inferior a t tabelado a hipótese nula é aceita com 95% de confiança [89]. Os valores de “ t ” foram calculados (na hipótese de que $\Delta = 0$) através da equação:

$$t_{\text{calculado}} = | \text{Média} | / (s / N^{1/2})$$

Na Tabela 14 pode-se observar que t calculado é inferior a t tabelado para todos carbonílicos, exceto para n-butiraldeído. Portanto, a hipótese nula é aceita para a maioria dos carbonílicos determinados no laboratório.

Outra avaliação estatística aplicada sobre os mesmos resultados foi a comparação das variâncias dos dados em (I) e em (E) (variâncias s_I^2 e s_E^2

respectivamente). Foi testada a hipótese nula de que as variâncias s_I^2 e s_E^2 são estimativas de variâncias populacionais idênticas, $\sigma_I^2 = \sigma_E^2$. Esta avaliação foi feita através do teste F, no qual a razão entre as duas variâncias é comparada com valores de F tabelados:

$$s_I^2 / s_{II}^2 \approx F_{v_I, v_{II}}$$

sendo $s_I^2 > s_{II}^2$ e $v_I, v_{II} = N - 1$ graus de liberdade

Se essa razão for maior do que o F tabelado, a hipótese nula é rejeitada. Os resultados do teste F, apresentados na Tabela 15, mostram que a hipótese nula pode ser aceita, com 95% de confiança, para todos carbonílicos, exceto para o crotonaldeído cujo valor de $F_{\text{calculado}}$ é superior ao de F_{tabelado} , porém bastante próximo (10,1 e 9,28 respectivamente). Também são próximos os valores de $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} para o benzaldeído (5,03 e 5,05 respectivamente).

Portanto, os testes t e F indicaram, com 95% de confiança, que as hipóteses nulas formuladas podem ser aceitas para os resultados das coletas feitas no laboratório. Isto significa que, o emprego do sistema *cuvette* vazio no laboratório não teve influência sobre os níveis de carbonílicos detectados no ar, e que os resultados em (I) e em (E) pertencem à mesma população.

Tabela 14: Diferenças entre os resultados [(I - E) ppbv] da avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor no laboratório, médias das diferenças, desvios padrão, limites de confiança das médias e valores de *t* calculado e tabelado.

	L ₁	L _{1'}	L ₂	L _{2'}	L ₃	L ₄	Média	s	Limites de confiança		<i>t</i> _{calc.}	<i>t</i> _{tab.}
									Mínimo	Máximo		
Formaldeído	-0,173	1,23	1,79	3,62	-0,611	-1,40	0,744	1,84	-1,19	2,67	0,99	2,57
Acetaldeído	0,299	-0,190	1,06	0,148	-0,485	-0,078	0,126	0,533	-0,434	0,686	0,58	2,57
Acetona	0,244	1,89	-5,51	7,78	0,648	-4,80	0,042	4,86	-5,06	5,14	0,02	2,57
Acroleína	0,052	-0,065	-0,035	0,061	0,200	n.d.	0,043	0,104	-0,075	0,160	0,92	2,77
Propionaldeído	0,030	0,094	0,146	-0,004	-0,094	-0,031	0,024	0,087	-0,067	0,114	0,67	2,57
Crotonaldeído	0,003	-0,119	0,024	0,009	n.d.	n.d.	-0,021	0,066	-0,107	0,066	0,62	3,18
2-Butanona	0,046	-0,048	-0,075	0,069	-0,022	0,019	-0,002	0,056	-0,060	0,057	0,08	2,57
Metacroleína	0,110	-0,032	0,164	0,102	0,064	n.d.	0,082	0,073	0,005	0,158	2,51	2,77
n-Butiraldeído	0,150	0,074	0,172	0,101	0,026	0,017	0,090	0,063	0,024	0,157	3,48	2,57
Benzaldeído	0,012	-1,65	-0,482	0,261	-0,123	0,018	-0,327	0,691	-1,05	0,399	1,15	2,57
Valeraldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,155	n.d.	0,155					
Hexaldeído	n.d.	n.d.	0,070	0,210	0,044	n.d.	0,108	0,089	-0,008	0,224	2,09	4,30

Limites de confiança = Média ± Intervalo de Confiança; *t*_{calc.} = *t* de Student calculado; *t*_{tab.} = *t* de Student tabelado.

Tabela 15: Médias (ppbv) e variâncias dos níveis de *background* do sistema coletor no laboratório e valores da distribuição F calculados e tabelados.

	Média (I)	N (I)	s_I^2	Média (E)	N (E)	s_E^2	F calc.	F tab.
Formaldeído	12,5	6	22,5	11,7	6	20,0	1,12	5,05
Acetaldeído	6,80	6	19,0	6,67	6	21,9	1,15	5,05
Acetona	87,8	6	13598	87,7	6	13141	1,03	5,05
Acroleína	0,221	5	0,0316	0,222	4	0,00765	4,13	9,12
Propionaldeído	0,672	6	0,384	0,648	6	0,396	1,03	5,05
Crotonaldeído	0,143	4	0,000705	0,164	4	0,00712	10,10	9,28
2-Butanona	0,742	6	0,198	0,743	6	0,217	1,09	5,05
Metacroleína	0,322	5	0,00929	0,240	5	0,00170	5,48	6,39
n-Butiraldeído	0,344	6	0,0150	0,254	6	0,0184	1,23	5,05
Benzaldeído	0,833	6	0,226	1,16	6	1,14	5,03	5,05
Valeraldeído	0,155	1			0			
Hexaldeído	0,206	3	0,000547	0,147	2	0,00259	4,73	18,5

Média (I) e Média (E): médias das razões de msitura (ppbv) no ar que atravessou o *cuvette* (I) e no ar ambiente (E); N(I) e N(E): número de determinações em (I) e em (E); s_I^2 e s_E^2 : variâncias dos resultados em (I) e em (E); F calc.: valor de F calculado; F tab.: valor de F tabelado (5%) para N-1 graus de liberdade.

Por outro lado, as medidas feitas em campo apresentam diferenças (I - E) com maior variação sistemática. Na Tabela 16 são apresentadas as médias das diferenças (I - E), os desvios padrão e os intervalos de confiança calculados ao nível de 95% de confiança, para os dados dos experimentos feitos em campo. Para os resultados dos experimentos feitos ao sol, os intervalos de confiança das médias de formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, propionaldeído, metacroleína, n-butiraldeído, valeraldeído e hexaldeído não incluem o zero. Portanto, a hipótese nula de que não existe diferença entre (I) e (E) deve ser rejeitada ao nível de 95% de confiança, para nove entre doze carbonílicos medidos. Como consequência, é aceita a hipótese alternativa de que (I) é diferente de (E). Para os experimentos feitos ao sol com ar sintético, os intervalos de confiança indicam diferença significativa entre (I) e (E) para formaldeído, acetaldeído, propionaldeído, e hexaldeído, quatro entre sete carbonílicos medidos. Para os experimentos feitos à sombra, os intervalos de confiança indicam diferença significativa entre (I) e (E) para acetaldeído, acetona, acroleína, propionaldeído, valeraldeído e hexaldeído, sete entre onze carbonílicos medidos.

Tabela 16: Médias das diferenças [(I - E) ppbv], desvios padrão e limites de confiança das médias das diferenças dos resultados da avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor em campo.

	Sombra				Sol				Ar sintético / Sol			
	Média	N	s	Limites confiança Mínimo Máximo	Média	N	s	Limites confiança Mínimo Máximo	Média	N	s	Limites confiança Mínimo Máximo
Formaldeído	1,54	6	1,67	-0,220 3,30	3,81	14	2,55	2,34 5,28	13,9	3	5,52	0,210 27,7
Acetaldeído	1,36	6	1,11	0,193 2,53	8,23	14	4,26	5,77 10,7	6,25	3	1,35	2,89 9,61
Acetona	0,835	6	0,618	0,187 1,48	2,22	14	2,03	1,05 3,39	2,77	3	1,12	-0,022 5,56
Acroleína	0,055	6	0,044	0,009 0,101	0,183	13	0,154	0,090 0,276	n.d.	-	n.d.	- -
Propionaldeído	0,172	6	0,108	0,059 0,286	0,409	14	0,243	0,269 0,549	0,187	3	0,031	0,111 0,263
Crotonaldeído	n.d.	0	-	-	0,047	2	0,124	-1,07 1,16	0,519	3	0,396	-0,464 1,50
2-Butanona	0,045	6	0,069	-0,027 0,118	-0,006	14	0,489	-0,289 0,276	0,219	2	0,294	-0,511 0,949
Metacroleína	0,081	5	0,105	-0,038 0,200	0,432	14	0,240	0,293 0,571	n.d.	-	n.d.	- -
n-Butiraldeído	0,071	6	0,076	-0,009 0,152	0,320	14	0,121	0,250 0,389	n.d.	-	n.d.	- -
Benzaldeído	0,187	6	0,261	-0,088 0,461	-0,504	14	1,54	-1,39 0,387	n.d.	-	n.d.	- -
Valeraldeído	0,189	5	0,132	0,039 0,338	0,364	12	0,350	0,142 0,586	n.d.	-	n.d.	- -
Hexaldeído	0,196	4	0,095	0,073 0,319	0,320	13	0,177	0,212 0,427	0,267	3	0,055	0,131 0,403

n.d. = não detectado; N = número de diferenças (I - E).

Voltando aos resultados dos experimentos realizados no laboratório, os testes t e F indicaram, com 95% de confiança, não existir evidências de que os valores em (I) e em (E) sejam diferentes. Se isto é verdadeiro, as coletas em (I) e em (E) feitas em paralelo no laboratório estão medindo a mesma amostra de ar e podem ser interpretadas como medidas em duplicata, com as diferenças observadas entre (I) e (E) consideradas erros aleatórios. Cada duplicata fornece uma estimativa do erro individual em cada medida (I) e (E). A combinação dessas estimativas resulta nos valores apresentados na coluna s_p da Tabela 17.

$$\text{Combinação das estimativas do erro } (s_p) \text{ em (I) ou (E)} = (\sum D_i^2 / 2N)^{1/2}$$

onde: D_i = cada diferença (I - E)

N = número de diferenças (I - E)

$\sum D_i^2 / 2N$ = variância combinada (s_p^2)

Se s_p^2 é a variância de cada medida em (I) ou (E), a variância da diferença das medidas (I - E) é igual a ($s_p^2 + s_p^2$), ou seja, a variância da diferença entre as medidas é igual ao dobro da variância de cada medida ($2 s_p^2$).

Por outro lado, a equação de cálculo da variância das diferenças (I - E) é:

$$s^2 = \{[\sum (I_i - E_i)^2] - N(I_m - E_m)^2\} / (N - 1)$$

onde I_m e E_m são as médias dos valores em I e E respectivamente.

No limite, ou seja, quando N tende ao infinito e as médias dos valores em (I) e em (E) tendem à média da população ($I_m = E_m = \mu$),

$$s^2 = \sum (I_i - E_i)^2 / N = 2s_p^2$$

$$s = 2^{1/2} s_p$$

Se estas considerações estiverem corretas, os valores dos quocientes (s/s_p) devem ser iguais à raiz de 2, à medida que o número de observações (N) tende ao infinito. Apesar do pequeno número de observações feitas no laboratório ($N \leq 6$), os quocientes (s/s_p) na Tabela 17 são próximos à raiz de 2 (1,41) para todos os carbonílicos, exceto para metacroleína, n-butilaldeído e hexaldeído.

Cada valor de s_p na Tabela 17 foi então considerado como sendo a incerteza na medida da razão de mistura de cada carbonílico apresentada na Figura 6. A

incerteza no total de carbonílicos apresentada nos gráficos das Figuras 8 e 10 foi considerada como sendo a raiz quadrada da somatória das variâncias combinadas na medida de cada carbonílico. A incerteza nas diferenças (I - E) para cada carbonílico foi considerada igual aos valores de desvio padrão das diferenças, na coluna (s).

Tabela 17: Médias das diferenças [(I - E) ppbv] dos resultados de laboratório, desvios padrão das diferenças (s) e desvios padrão combinados das medidas em (I) e (E) em paralelo (s_p).

	Média	N	s	s_p	s / s_p
Formaldeído	0,744	6	1,84	1,30	1,42
Acetaldeído	0,126	6	0,533	0,356	1,50
Acetona	0,042	6	4,86	3,14	1,55
Acroleína	0,043	5	0,104	0,072	1,44
Propionaldeído	0,024	6	0,087	0,058	1,48
Crotonaldeído	-0,021	4	0,066	0,043	1,54
2-Butanona	-0,002	6	0,056	0,036	1,55
Metacroleína	0,082	5	0,073	0,074	0,99
n-Butiraldeído	0,090	6	0,063	0,076	0,83
Benzaldeído	-0,327	6	0,691	0,503	1,37
Valeraldeído	0,155	1		0,109	
Hexaldeído	0,108	3	0,089	0,092	0,97

N = número de diferenças (I - E).

4.1.4. Análise multivariada dos resultados da avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor de amostra

Para melhor interpretar os resultados em função do conjunto de possíveis fatores de influência, a análise multivariada PCA (análise de componentes principais) foi aplicada sobre as diferenças (I - E) medidas para os doze carbonílicos quantificados nos 29 experimentos de avaliação do *background* do sistema coletor.

A PCA, efetuada através do programa *Statistica* [90], indicou que quatro componentes principais explicam 78,1% da variância total dos dados. Na Tabela 18 são apresentados os autovalores, isto é, a variância explicada por cada componente principal, e essa variância expressa em porcentagem.

Tabela 18: Variância explicada por quatro componentes principais.

Componentes	Autovalores	Variância explicada (%)	
		individual	acumulada
1	4,7	39,4	39,4
2	2,3	18,9	58,2
3	1,3	11,1	69,3
4	1,1	8,8	78,1

A Tabela 19 contém os *Factor loadings* mais importantes ($> 0,700$) para cada componente principal, ou seja, as correlações existentes entre os compostos carbonílicos e os componentes principais ou novos fatores [92,93]. O *factor loading* da 2-butanona com o terceiro componente principal, apesar de ser inferior a 0,700, foi mantido nessa tabela por ser a maior correlação observada entre os compostos carbonílicos e esse componente principal.

Tabela 19: *Factor loadings* mais importantes para cada componente principal.

	Componentes Principais			
	1	2	3	4
Formaldeído	-	0,882	-	-
Acetaldeído	0,907	-	-	-
Acetona	-	-	-	-
Acroleína	-	-	-	-
Propionaldeído	0,904	-	-	-
Crotonaldeído	-	0,906	-	-
2-Butanona	-	-	-0,637	-
Metacroleína	0,845	-	-	-
n-Butiraldeído	0,866	-	-	-
Benzaldeído	-	-	-	-0,746
Valeraldeído	-	-	-	-
Hexaldeído	0,778	-	-	-

O primeiro componente principal explica 39,4% da variância e é caracterizado pelas medidas de acetaldeído, propionaldeído, metacroleína, n-butiraldeído e hexaldeído. Todos esses compostos carbonílicos são correlacionados entre si com coeficientes de correlação (r) que variam entre 0,53 e 0,84 (Tabela 20). O primeiro componente principal pode ser descrito pela equação aproximada:

$$PC_1 \approx 0.907[\text{acetaldeído}] + 0.904[\text{propionaldeído}] + 0.845[\text{metacroleína}] + 0.866[\text{n-butiraldeído}] + 0.778[\text{hexaldeído}]$$

onde [acetaldeído], [propionaldeído], [metacroleína], [n-butiraldeído] e [hexaldeído] são as diferenças (I - E) auto-escaladas pela subtração da média das diferenças e divisão pelo desvio padrão.

O segundo componente principal, que explica 18,9% da variância dos dados, está melhor correlacionado com formaldeído e crotonaldeído, que apresentam coeficiente de correlação entre si igual a 0,82. O segundo componente principal pode ser descrito pela equação aproximada:

$$PC_2 \approx 0.882[\text{formaldeído}] + 0.906[\text{crotonaldeído}]$$

O terceiro componente principal, que explica 11,1% da variância dos dados, está melhor correlacionado com a 2-butanona e o quarto componente principal, que explica 8,8% da variância, está melhor correlacionado com o benzaldeído. As correlações entre esses carbonílicos e os respectivos componentes principais são inversamente proporcionais. Por outro lado, esses carbonílicos não apresentam correlações importantes com os demais carbonílicos nem com os parâmetros experimentais medidos (Tabela 20). Para simplificar a interpretação da análise multivariada, serão considerados apenas os dois primeiros componentes principais.

A partir dos $(\text{factor loadings})_i$ de cada carbonílico em relação a um componente principal, da variância explicada por esse componente principal e dos dados escalonados de cada carbonílico por experimento, foram calculados os *scores* dos experimentos para aquele componente principal [92,93]:

$$\text{Score} = \sum \{[(\text{factor loading})_i / \text{variância explicada}] \times [(I - E)_i - D_m / s]\}$$

onde D_m é a média das diferenças $(I - E)_i$

Um gráfico dos *scores* dos experimentos nos dois primeiros componentes principais está apresentado na Figura 12. Esse gráfico, que explica 58,2% da variância total dos dados, é uma projeção bi-dimensional do espaço de doze dimensões correspondentes às doze variáveis (doze carbonílicos medidos) e mostra como os diferentes experimentos estão correlacionados entre si.

Figura 12: *Scores* dos experimentos de avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor no laboratório (L_i) e em campo (F_i), no primeiro (PC_1) e segundo (PC_2) componentes principais.

Todos os experimentos feitos no laboratório e na sombra têm *scores* negativos para o primeiro componente principal (Figura 12). Isso significa que, nesses experimentos, os carbonílicos com *loadings* importantes no primeiro componente - acetaldeído, propionaldeído, metacroleína, n-butiraldeído e hexaldeído - têm valores auto-escalonados negativos, isto é, têm valores de (I - E) abaixo das médias das diferenças. Nos experimentos feitos ao sol, esses carbonílicos apresentam valores de (I - E) superiores às suas respectivas médias. Os três experimentos feitos com ar sintético têm *scores* altos no segundo componente principal. Isso indica que esses experimentos apresentam valores altos para as diferenças (I - E) de formaldeído e de crotonaldeído, o que pode ser confirmado na Tabela 13. Os outros experimentos, feitos com ar atmosférico, têm *scores* próximos a zero no segundo componente principal. O gráfico na Figura 12, portanto, mostra no primeiro componente principal uma diferenciação entre os experimentos realizados ao sol daqueles realizados no laboratório ou na sombra e no segundo componente principal uma diferenciação entre os experimentos realizados com ar atmosférico daqueles realizados com ar sintético. O espalhamento dos valores de

score de todos experimentos feitos no laboratório, exceto um, é bastante pequeno em relação ao espalhamento dos valores de *score* dos experimentos feitos no campo sob o sol, com ar atmosférico ou ar sintético. Existem, portanto, evidências suficientes de que as medidas dos experimentos feitos em campo, ao sol, são significativamente diferentes daquelas dos experimentos feitos no laboratório. Esse resultado da PCA está de acordo com a análise estatística dos dados feita no item 4.2.

A matriz de correlação na Tabela 20 indicou que, entre os parâmetros experimentais e ambientais medidos - temperatura dentro do *cuvette*, tempo de coleta, intensidade luminosa expressa em PAR e níveis de O₃ e de NO_x na atmosfera - aquele que apresentou maior correlação com o primeiro componente principal foi a luminosidade ($r = 0,83$). Outras correlações menos importantes foram observadas entre o primeiro componente principal e a temperatura dentro do *cuvette* ($r = 0,50$), entre o segundo componente principal e o tempo de coleta de amostra ($r = -0,44$) e entre o terceiro componente principal e os níveis de ozônio no ar ($r = -0,48$). Os níveis de NO_x na atmosfera não apresentaram correlações significativas com os componentes principais.

O gráfico na Figura 13 apresenta a correlação existente entre os *scores* no primeiro componente principal e os valores de luminosidade expressos em PAR. Essa correlação indica que existem correlações significativas entre os valores de PAR e os compostos carbonílicos com *loadings* importantes no primeiro componente principal. Os valores dos coeficientes de correlação entre esses carbonílicos e os valores de PAR variam entre 0,65 e 0,83 e estão apresentados na Tabela 20. O gráfico das diferenças (I - E) para o acetaldeído plotadas versus PAR (Figura 14) mostra que a correlação ($r = 0,83$) entre esses valores é bastante evidente.

Por outro lado, gráficos dos *scores* no segundo componente principal versus o tempo de coleta e dos *scores* no terceiro componente principal versus os níveis de ozônio (gráficos não apresentados) indicam que a maioria dos pontos apresenta dispersão homogênea ao redor do valor de *score* igual a zero. As correlações

inversas observadas nos dois casos (Tabela 20) foram devidas a no máximo três experimentos em cada caso, ou seja, não foram consideradas significativas.

A análise multivariada dos resultados de avaliação do *background* do sistema coletor, assim como a análise estatística, indicou que as medidas feitas no laboratório foram significativamente diferentes das medidas feitas ao sol. O gráfico na Figura 12 também indicou uma diferenciação entre as medidas feitas ao sol e na sombra. Além disso, a PCA proporcionou a observação de uma correlação significativa entre as medidas dos níveis de *background* em carbonílicos no sistema coletor e a luminosidade no local de coleta de amostra. Nenhuma outra correlação importante foi observada entre as medidas de carbonílicos e os fatores experimentais ou ambientais. Essa análise sugere, portanto, que algum fenômeno fotoquímico ocorre dentro do sistema coletor exposto ao sol. Tal possibilidade foi mencionada por Ciccioli *et al.* [30], que faz referência a "*enclosures*" como reatores fotoquímicos nos quais COVs podem ser degradados a produtos oxigenados. Kulmala, M. *et al.* [91] e Kesselmeier J. [73] também consideram a ocorrência de reações fotoquímicas dentro de *cuvettes*. Existem outros relatos na literatura sobre a observação de artefatos de amostragem com o uso de *enclosures*, porém, sem um aprofundamento sobre quais fenômenos poderiam estar ocorrendo [48,94,95].

A avaliação dos níveis de *background* do sistema coletor vazio ou "branco do *cuvette*" feita neste trabalho indicou a ocorrência de artefatos positivos de amostragem quando esse sistema coletor foi empregado em campo, sob radiação solar.

Figura 13: Scores dos experimentos de avaliação dos níveis de *background* no primeiro componente principal versus luminosidade expressa em PAR ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Figura 14: Diferenças entre razões de mistura de acetaldeído (ppbv) medidas no ar que atravessou o *cuvette* vazio e no ar ambiente versus luminosidade expressa em PAR ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Tabela 20: Matriz de correlação com coeficientes de correlação (r) significativos ao nível de confiança $p < 0,050$.

	Formaldeído	Acetaldeído	Acetona	Acroleína	Propionaldeído	Crotonaldeído	2-Butanona	Metacroleína	Butiraldeído
Formaldeído	1	0,48	-	-	-	0,82	-	-	-
Acetaldeído	0,48	1	-	0,48	0,84	-	-	0,64	0,75
Acetona	-	-	1	-	-	-	-	-	-
Acroleína	-	0,48	-	1	0,48	-	-0,41	0,43	0,49
Propionaldeído	-	0,84	-	0,48	1	-	-	0,72	0,75
Crotonaldeído	0,82	-	-	-	-	1	-	-	-
2-Butanona	-	-	-	-0,41	-	-	1	-	-
Metacroleína	-	0,64	-	0,43	0,72	-	-	1	0,77
n-Butiraldeído	-	0,75	-	0,49	0,75	-	-	0,77	1
Benzaldeído	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Valeraldeído	-	0,49	-	-	0,60	-	-	0,52	0,63
Hexaldeído	-	0,76	0,41	-	0,65	-	-	0,56	0,53
Fator 1	-	0,91	0,41	0,54	0,92	-	-	0,84	0,86
Fator 2	0,89	-	-	-	-	0,91	0,41	-	-
Fator 3	-	-	-	0,58	-	-	-0,65	-	-
Fator 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T (°C)	-	0,48	-	-	0,44	-	-	-	0,45
PAR	0,45	0,83	-	-	0,74	-	-	0,67	0,65
Ozônio	-	-	-	-	-	-	-	0,42	-
NO	-	-	-	-	-	-	-	0,44	-
NO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t (min)	-0,44	-	-	-	-	-0,41	-	-	-

Tabela 20: Matriz de correlação com coeficientes de correlação (r) significativos ao nível de confiança $p < 0,050$ (continuação).

	Benzaldeído	Valeraldeído	Hexaldeído	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	T (°C)	PAR	Ozônio
Formaldeído	-	-	-	-	0,89	-	-	-	0,45	-
Acetaldeído	-	0,49	0,76	0,91	-	-	-	0,48	0,83	-
Acetona	-	-	0,41	0,41	-	-	-	-	-	-
Acroleína	-	-	-	0,54	-	0,58	-	-	-	-
Propionaldeído	-	0,60	0,65	0,92	-	-	-	0,44	0,74	-
Crotonaldeído	-	-	-	-	0,91	-	-	-	-	-
2-Butanona	-	-	-	-	0,41	-0,65	-	-	-	-
Metacroleína	-	0,56	0,56	0,84	-	-	-	-	0,67	0,18
n-Butiraldeído	-	0,63	0,53	0,86	-	-	-	0,45	0,65	-
Benzaldeído	1	-	-	-	-	0,49	-0,74	-	-	0,36
Valeraldeído	-	1	0,54	0,65	-	-0,45	-0,42	0,42	0,52	0,23
Hexaldeído	-	0,54	1	0,79	-	-	-	-	0,71	-
Fator 1	-	0,65	0,79	1	-	-	-	0,50	0,83	-
Fator 2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
Fator 3	0,49	-0,45	-	-	-	1	-	-	-	0,23
Fator 4	-0,74	-0,42	-	-	-	-	1	-	-	-
T (°C)	-	0,42	-	0,50	-	-	-	1	0,66	-
PAR	-	0,52	0,71	0,83	-	-	-	0,66	1	-
Ozônio	-0,60	0,48	-	-	-	-0,48	-	-	-	1
NO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
t (min)	-	0,46	-	-	-0,44	-	-	-	-	-

4.2. Medidas de emissão de compostos carbonílicos por plantas

4.2.1 Medidas de emissão de compostos carbonílicos pela espécie *Ficus benjamina*

Na Tabela 21 estão apresentadas as condições experimentais das coletas de emissão de compostos carbonílicos pela espécie *Ficus benjamina*. Os valores de temperatura na superfície da folha, PAR, ozônio e NO_x apresentados nessa tabela são médias das medidas feitas durante os períodos de amostragem. As coletas Fb₁ a Fb₆ foram feitas com um exemplar de porte pequeno, plantado em vaso e a coleta Fb₇ foi feita com um exemplar de porte médio plantado no solo. As coletas Fb₁, Fb₂, Fb₃, Fb₅, e Fb₇ foram feitas ao sol, a Fb₄ à sombra e a Fb₆ à noite.

Tabela 21: Condições experimentais das coletas de emissão de compostos carbonílicos por dois exemplares da espécie *Ficus benjamina*.

	Data/ Início [h:min]	¹ t, min	² T, °C	³ PAR	O ₃ , ppbv	NO, ppbv	NO ₂ , ppbv
Fb ₁	9/8/2001 [15:08]	39	33,4	712	n.d.	n.d.	n.d.
Fb ₂	15/8/2001 [14:12]	62	40,6	1125	n.d.	n.d.	n.d.
Fb ₃	18/10/2001 [12:08]	61	41,5	900	n.d.	n.d.	n.d.
Fb ₄	8/11/2001 [9:20]	60	26,1	⁽⁴⁾ 158	27,5	9,5	112,8
Fb ₅	8/11/2001 [12:07]	61	56,2	1589	72,6	0,0	23,1
Fb ₆	8/11/2001 [19:10]	55	23,2	⁽⁵⁾ /	4,3	5,2	51,1
Fb ₇	17/9/2002 [11:55]	60	46,4	693	47,3	1,1	21,9

n.d. = não determinado; (1) Duração da coleta; (2) Temperatura na superfície da folha; (3) PAR: radiação fotossinteticamente ativa ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$); (4) coleta feita na sombra; (5) coleta feita à noite.

Cada coleta de amostra do ar que atravessou o *cuvette* contendo as folhas de *Ficus benjamina* foi precedida de uma coleta do ar que atravessou o *cuvette* vazio, ou seja, uma coleta do "branco do *cuvette*". Portanto, para cada coleta Fb_i existem quatro amostras de ar coletadas, duas amostras de ar correspondentes ao branco do *cuvette* e duas amostras de ar correspondentes à avaliação da emissão da planta. Na coleta do branco do *cuvette* existem a amostra de ar que atravessou o *cuvette* vazio

(I_C) e a amostra de ar ambiente (E_C). O branco do *cuvette* é considerado como sendo a diferença ($I_C - E_C$). Na coleta da emissão da planta existem a amostra de ar que atravessou o *cuvette* contendo as folhas (I_F) e a amostra de ar ambiente (E_F). Os níveis de carbonílicos considerados de emissão da planta são resultados da diferença ($I_F - E_F$) corrigida pelo branco do *cuvette*, ou seja:

$$\text{Emissão da planta (ppbv)} = [(I_F - E_F) - (I_C - E_C)]$$

Na Tabela 22 são apresentados os resultados das diferenças ($I_F - E_F$) seguidos de parênteses contendo os valores dessas diferenças corrigidas pelos brancos do *cuvette*, ou seja, $[(I_F - E_F) - (I_C - E_C)]$. A apresentação desses dois valores foi feita para mostrar quando a correção das medidas de emissão da planta pelo branco do *cuvette* foi significativa ou não. Nessa tabela podem ser observados:

- Valores idênticos antes e depois da correção. Isto ocorreu quando o branco do *cuvette* foi nulo porque $I_C = E_C$ (levando em conta as incertezas nas medidas apresentadas na Tabela 16) ou porque o carbonílico não foi detectado em I_C nem em E_C .
- A notação n.s. que foi usada quando as duas diferenças ($I_F - E_F$) e ($I_C - E_C$) foram não significativas (levando em conta a incerteza nas medidas). A notação n.s. entre parênteses significa que a diferença $[(I_F - E_F) - (I_C - E_C)]$ foi não significativa, ou seja, o valor observado na coleta da planta não foi significativamente diferente do branco do *cuvette*. Observações importantes desse tipo foram feitas para o formaldeído nas coletas Fb_2 e Fb_5 e para o acetaldeído na coleta Fb_1 , nas quais valores de ($I_F - E_F$) que variaram entre 3 e 6 ppbv foram eliminados devido à semelhança com valores observados nos brancos do *cuvette*. Diversos valores menores também foram eliminados das medidas das outras coletas.
- Valores negativos devidos à observação de ($I_F < E_F$) ou de $[(I_F - E_F) < (I_C - E_C)]$, como é o caso da medida do acetaldeído na coleta Fb_4 . Esses valores negativos podem ser devido simplesmente ao acaso ou ter um significado relativo à presença de folhas de planta dentro do

cuvette. Essa possibilidade será melhor discutida no próximo item (4.2.2).

Os valores que mais se destacam na Tabela 22 são os altos níveis de acetaldeído nas coletas Fb₂, Fb₃ e Fb₅. As coletas Fb₃ e Fb₅ foram feitas em condições experimentais semelhantes às da coleta Fb₂, para verificar se a observação feita nessa coleta se repetia. Na coleta Fb₃ o resultado em acetaldeído foi cerca de três vezes menor do que em Fb₂, mas ainda assim foi bastante alto. A massa das folhas nessas duas coletas não foi medida, porém, o número de folhas da planta dentro do *cuvette* foi visivelmente menor em Fb₃ do que em Fb₂, o que pode justificar o resultado menor em Fb₃. Na coleta Fb₅ o resultado em acetaldeído foi o mais alto, assim como do valeraldeído. Os valores de temperatura e de radiação solar na coleta Fb₅ foram os mais altos entre as sete coletas feitas (Tabela 21). Nessas três coletas, as condições drásticas de confinamento às quais as folhas da planta foram submetidas podem ter sido o fator desencadeante de emissão de acetaldeído, como uma resposta da planta a uma situação de estresse. Existem trabalhos publicados que relatam a síntese de acetaldeído por folhas de plantas submetidas a condições anaeróbias e condições aeróbias em atmosfera anóxica (com deficiência de oxigênio) ou poluída [23, 24]. Essas condições são consideradas de estresse para as folhas de plantas terrestres, que são órgãos aeróbios e a síntese de acetaldeído pelas folhas pode ser resultante de uma perturbação metabólica causada por tais condições. As condições experimentais da coleta Fb₁ foram mais amenas em relação às três coletas mencionadas anteriormente, inclusive quanto ao tempo de confinamento das folhas no *cuvette*, que foi menor. Os valores observados nessa coleta Fb₁ foram os menores entre as cinco coletas feitas ao sol. A coleta Fb₇ foi feita em condições experimentais semelhantes às das coletas Fb₂, Fb₃ e Fb₅, porém com o outro exemplar de *Ficus benjamina*, aquele plantado no solo. O objetivo da coleta Fb₇ foi o de avaliar a resposta desse exemplar às condições drásticas da coleta de amostra. Os resultados na Tabela 22 mostram uma resposta diferente desse exemplar em relação ao indivíduo no vaso. A emissão de acetaldeído, apesar de ainda ser alta, é entre quatro e trinta vezes menor do que as emissões observadas para o indivíduo no vaso. Por outro lado, as razões de mistura

de formaldeído e acetona, que nas coletas Fb₂, Fb₃ e Fb₅ não foram significativas, na coleta Fb₇ foram bastante pronunciadas.

As coletas Fb₄ e Fb₆ foram feitas respectivamente à sombra e à noite, na ausência de luz. O objetivo dessas duas coletas foi o de avaliar a influência da luz sobre a emissão de carbonílicos pela planta. Na coleta feita à noite (Fb₆) não foram observadas diferenças significativas entre os níveis de carbonílicos no ar que atravessou o *cuvette* contendo as folhas da planta e no ar ambiente. Na coleta feita à sombra (Fb₄) os resultados não corrigidos pelo branco do *cuvette* foram os menores em relação às coletas feitas ao sol. Essas observações podem estar indicando uma dependência da emissão de carbonílicos pela *Ficus benjamina* com a luz solar. Para confirmação dessa influência, entretanto, é necessário um número maior de medidas, inclusive com exemplares diferentes da mesma espécie. Medidas apresentadas na literatura mostram pouca correlação entre emissão de carbonílicos e luz ou temperatura [49, 73] porém, ainda não foi esclarecido se existe dependência da emissão de carbonílicos por plantas com esses fatores, a exemplo da emissão do isopreno e monoterpenos [1, 2].

Na Figura 15 estão apresentados os cromatogramas das amostras do ar que atravessou o *cuvette* contendo folhas de *Ficus benjamina* (I_F) e do ar ambiente (E_F) da coleta Fb₅. A coleta Fb₅ foi aquela que apresentou os maiores níveis de acetaldeído e valeraldeído, o que pode ser observado nessa figura pela diferença entre as alturas dos picos correspondentes a esses aldeídos nos cromatogramas de (I_F) e (E_F).

Tabela 22: Diferenças entre as razões de mistura (ppbv) no ar em contato com folhas de *Ficus benjamina* e o ar ambiente. Entre parênteses estão essas diferenças corrigidas por brancos do *cuvette*.

	Fb ₁	Fb ₂	Fb ₃	Fb ₄	Fb ₅	Fb ₆	Fb ₇
Formaldeído	4,95 (4,92)	5,52 (n.s.)	n.s.	n.s.	5,87 (n.s.)	n.s.	25,0 (21,1)
Acetaldeído	3,39 (n.s.)	303 (298)	114 (106)	1,31 (-2,00)	841 (827)	n.s.	34,0 (25,7)
Acetona	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	12,3 (10,1)
Acroleína	0,175 (n.s.)	n.s.	n.s.	n.s.	0,455 (0,397)	n.s.	n.s.
Propionaldeído	0,557 (0,255)	0,560 (0,294)	0,449 (0,205)	0,416 (0,312)	2,24 (1,36)	n.s.	1,40 (0,992)
Crotonaldeído	n.s.	0,200 (0,200)	0,102 (0,102)	n.s.	1,46 (1,41)	n.s.	n.d.
2-Butanona	0,164 (n.s.)	n.s.	-0,133 (-0,248)	n.s.	-0,276 (-0,442)	n.s.	1,67 (1,67)
Metacroleína	0,412 (n.s.)	0,491 (0,252)	0,156 (-0,210)	0,153 (n.s.)	n.s.	n.s.	0,398 (n.s.)
n-Butiraldeído	0,261 (n.s.)	0,436 (n.s.)	n.s.	n.s.	2,09 (1,49)	n.s.	1,12 (0,796)
Benzaldeído	n.s.	1,14 (n.s.)	1,30 (1,30)	n.s.	1,80 (1,80)	n.s.	n.s.
Valeraldeído	0,378 (n.s.)	1,27 (1,02)	0,427 (n.s.)	n.s.	16,7 (15,3)	n.s.	0,778 (0,467)
Hexaldeído	0,202 (n.s.)	0,447 (0,289)	0,262 (n.s.)	n.s.	1,92 (1,43)	n.d.	1,66 (1,37)
Somatória	10,5 (5,18)	313 (300)	117 (107)	1,88 (-1,69)	874 (850)	-	78,3 (62,3)

n.s.: não significativo, diferença $\leq$ incerteza na medida; n.d.: não detectado, abaixo do limite de detecção.

Figura 15: Cromatogramas de duas amostras de ar da coleta Fb₅: ar em contato com folhas de *Ficus benjamina* (If) e ar ambiente (Ef). Os picos numerados são correspondentes às 2,4-dinitrofenilhidrazonas de formaldeído (1), acetaldeído (2), acetona (3), acroleína (4) propionaldeído (5), crotonaldeído (6), metacroleína (7), butiraldeído (8), benzaldeído (9), valeraldeído (10) e hexaldeído (11).

No final das coletas Fb₅ e Fb₇, as folhas da planta que ficaram confinadas no *cuvette* durante a amostragem foram cortadas, secas em estufa a 100°C por oito horas e pesadas. As massas determinadas foram 1,05g e 1,45g respectivamente. Com as massas das folhas secas e as razões de mistura corrigidas pelos brancos do *cuvette* foram calculadas as taxas de emissão de carbonílicos, isto é, a razão entre a massa de carbonílico determinada, a massa das folhas secas e o tempo de amostragem. Na Tabela 23 estão apresentadas as taxas de emissão medidas para os dois exemplares da espécie *Ficus benjamina* avaliados. As taxas de emissão apresentadas estão expressas em micrograma de carbonílico, por grama de folha seca, por hora ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e entre parênteses em micrograma de carbono, por grama de folha seca, por hora ($\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$), que são as unidades mais usuais na literatura.

Tabela 23: Taxas de emissão de carbonílicos medidas para dois exemplares da espécie *Ficus benjamina*. Valores expressos em $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ e ($\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$).

	Fb ₅	Fb ₇
Formaldeído	n.d.	2,25 (0,899)
Acetaldeído	126 (69,0)	4,02 (2,19)
Acetona	n.d.	2,09 (1,30)
Acroleína	0,089 (0,057)	n.d.
Propionaldeído	0,275 (0,170)	0,200 (0,124)
Crotonaldeído	0,355 (0,243)	n.d.
2-Butanona	n.d.	0,425 (0,283)
Metacroleína	n.d.	n.d.
n-Butiraldeído	0,373 (0,249)	0,204 (0,136)
Benzaldeído	0,667 (0,528)	n.d.
Valeraldeído	4,57 (3,18)	0,140 (0,098)
Hexaldeído	0,498 (0,358)	0,490 (0,352)

n.d.: emissão não detectada.

As taxas de emissão observadas para os dois exemplares de *Ficus benjamina* são comparáveis apenas para propionaldeído, n-butiraldeído e hexaldeído. Para acetaldeído e valeraldeído foram observadas diferenças acentuadas entre as taxas de emissão dos dois exemplares, e para os demais carbonílicos apenas um dos dois indivíduos apresentou emissão.

Diferenças intra-espécie nas medidas de emissão de COVs já foram relatadas na literatura [2] e podem ser explicadas por diferenças no estágio de desenvolvimento das plantas, no habitat, nas condições ambientais durante a coleta de amostra, entre outros fatores.

4.2.2. Medidas da emissão de compostos carbonílicos por plantas ocorrentes na vegetação nativa da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

Na Tabela 24 estão apresentadas as condições experimentais das coletas de emissão de compostos carbonílicos realizadas com plantas ocorrentes na vegetação da RMSP. As plantas avaliadas foram: *Cecropia pachystachia* (A), *Casearia sylvestris* (B), *Croton floribundus* (C), *Solanum erianthum* (D), *Alchornea sidifolia* (E), *Syagrus rommanzoffiana* (F) e *Ficus insipida* (G). As notações A, A' e B, B' na tabela significam dois exemplares diferentes da mesma espécie. Os valores de temperatura na superfície da folha, PAR, ozônio, NOx e CO apresentados na tabela são médias das medidas feitas durante os períodos de amostragem. Os horários de coleta variaram entre 9 e 16 horas, para aproveitamento do período ensolarado do dia. No início de cada coleta, a luz solar incidia sobre a planta em investigação, porém, os valores médios de PAR na tabela variaram entre duas a quatro unidades, sendo os valores mais baixos devidos a bloqueios da luz solar pela passagem de nuvens ou pela sombra provocada por árvores vizinhas mais altas.

Na Tabela 25 são apresentadas as diferenças entre os níveis de carbonílicos medidos no ar que atravessou o *cuvette* contendo as folhas das plantas (I_p) e no ar ambiente (E_p), assim como as massas das folhas secas em estufa a 100°C por oito horas. Os valores em ppbv apresentados nessa tabela não foram corrigidos por brancos do *cuvette* porque, devido à ocorrência de circunstâncias inesperadas nos sítios de amostragem Água Funda e Cotia, não foram feitas coletas de brancos do *cuvette* nesses locais. No sítio localizado na Cidade Universitária foi feita uma coleta de branco do *cuvette* cujos resultados estão apresentados na Tabela 27 e serão discutidos logo a seguir. A notação n.s. na Tabela 25 foi usada para diferenças ($I_p - E_p$) não significativas, levando em conta a incerteza nas medidas, e a notação n.d. quando o carbonílico não foi detectado em ambas amostras de ar I_p e E_p . Podem ser observados nessa tabela diversos valores negativos, principalmente para o sítio Água Funda, o que significa $I_p < E_p$, ou seja, níveis menores de carbonílicos no ar que atravessou o *cuvette* contendo folhas de planta do que no ar ambiente. Observações semelhantes já foram apresentadas na literatura e tratadas como

absorção de carbonílicos por plantas [71] ou algum efeito de deposição inversamente correlacionado às razões de mistura dos carbonílicos na atmosfera [73]. A única planta que no sítio Água Funda apresentou emissão de carbonílicos foi a planta D. Observando as condições experimentais das coletas na Água Funda, Tabela 24, pode-se constatar que na coleta da planta D os valores médios de temperatura na superfície da folha e radiação solar foram os mais altos. Como já mencionado anteriormente, ainda não foi esclarecido se existe dependência da emissão de carbonílicos por plantas com fatores como temperatura na folha e luz solar, a exemplo da emissão do isopreno e monoterpenos. Uma análise dos valores para acetaldeído, propionaldeído e hexaldeído, carbonílicos que apresentaram maior número de medidas positivas na Tabela 25, indicou correlações significativas apenas entre acetaldeído e a temperatura na superfície das folhas ($r = 0,67$) e entre acetaldeído e hexaldeído ($r = 0,71$). As Figuras 16 e 17 mostram como esses valores estão correlacionados entre si. Não foram detectadas correlações significativas entre as medidas de carbonílicos e a radiação solar. Na avaliação dos níveis de fundo do sistema coletor, o acetaldeído também estava correlacionado com o hexaldeído e ainda com o propionaldeído, a metacroleína e o n-butiraldeído. Esses cinco carbonílicos foram agrupados no primeiro componente principal, que por sua vez estava correlacionado com a radiação solar e não com a temperatura. Essas observações podem estar indicando que as medidas feitas com as plantas não são resultantes de artefatos de amostragem. Outro fator que pode reforçar essa hipótese é a intensidade da luz solar medida durante as coletas de emissão das plantas e durante as coletas de brancos do *cuvette* nas quais foram observados artefatos de amostragem. Nas coletas de emissão das plantas, com exceção da Planta B', os valores médios de PAR foram inferiores a $1000 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, enquanto que nas coletas de branco do *cuvette* que resultaram em níveis de fundo altos, os valores médios de PAR foram, em sua maioria, superiores a $1000 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Tabela 24: Condições experimentais das coletas de emissão de compostos carbonílicos por plantas ocorrentes na vegetação nativa da RMSP.

Local	Planta	Data / Início [h:min]	¹ t, min	² T, °C	³ PAR	O ₃ , ppb	NO, ppb	NO ₂ , ppb	CO, ppm
Cotia	A	19/3/2002 [14:34]	26	33,8	142	45,8	n.d.	n.d.	0,10
	A'	31/8/2001 [15:22]	50	26,6	39	60,8	0,4	17,8	0,37
	B	31/8/2001 [13:38]	50	29,5	284	68,3	0,4	10,6	0,28
	C	31/8/2001 [9:38]	50	26,5	450	10,6	25,0	75,7	1,93
Água Funda	D	31/8/2001 [11:20]	52	35,4	666	41,5	5,4	36,3	0,75
	E	4/9/2002 [14:19]	30	32,1	945	51,4	2,8	43,5	0,91
	F	4/9/2002 [9:27]	30	35,2	738	11,5	38,5	96,5	2,16
	B'	4/9/2002 [13:29]	30	39,3	1238	55,0	3,1	47,1	1,05
Universitária	G	4/9/2002 [15:07]	29	26,1	263	41,7	4,9	50,7	0,95

n.d. = não determinado; (1) Duração da coleta; (2) Temperatura na superfície da folha; (3) PAR: radiação fotossinteticamente ativa ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Tabela 25: Diferenças entre razões de mistura (ppbv) no ar que atravessou o *cuvette* contendo folhas de plantas e no ar ambiente, e massas das folhas secas.

	Cotia	Água Funda				Cidade Universitária			
	Planta A	Planta A'	Planta B	Planta C	Planta D	Planta E	Planta F	Planta B'	Planta G
Formaldeído	n.s.	-3,58	-2,62	-4,81	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Acetaldeído	14,8	-1,64	n.s.	-2,94	6,42	0,925	5,65	5,58	0,948
Acetona	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Acroleína	0,317	n.d.	n.d.	n.s.	n.d.	0,290	0,174	n.d.	n.d.
Propionaldeído	0,712	n.d.	n.s.	-0,354	0,413	2,92	0,200	0,352	0,323
Crotonaldeído	n.s.	n.d.	n.d.	-0,265	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Butanona	0,231	-0,219	0,542	-0,323	n.d.	-0,395	n.s.	-0,646	0,312
Metacroleína	0,455	n.s.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,401	0,121	n.d.
n-Butiraldeído	0,350	n.s.	n.d.	n.d.	n.d.	n.s.	n.s.	0,209	n.s.
Benzaldeído	n.s.	n.s.	n.d.	n.d.	n.d.	0,222	n.s.	n.s.	n.s.
Valeraldeído	0,159	n.d.	0,116	n.s.	0,254	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hexaldeído	0,673	0,192	0,261	n.s.	1,05	0,353	0,445	0,313	0,231
Massa das folhas secas (g)	0,58	2,00	1,69	1,33	2,44	1,67	2,38	0,65	0,69

n.s.: não significativo, diferença $\leq$ incerteza na medida; n.d.: não detectado, abaixo do Limite de detecção.

Figura 16: Correlação entre razão de mistura de acetaldeído (ppbv) calculada como $(I_F - E_F)$ e a temperatura na superfície das folhas.

Figura 17: Correlação entre razões de mistura (ppbv) de acetaldeído e hexaldeído calculadas como $(I_F - E_F)$.

Apenas duas espécies puderam ser investigadas em sítios de amostragem diferentes: a planta A em Cotia e na Água Funda, e a planta B na Água Funda e na Cidade Universitária. A exemplo do que já havia sido observado para a *Ficus*

benjamina, novamente foram observadas diferenças intra-espécies que podem estar relacionadas com diferenças no estágio de desenvolvimento das plantas, no habitat, nas condições ambientais durante a coleta de amostra, entre outros fatores [2].

Os valores positivos na Tabela 25 foram convertidos em taxas de emissão expressas em micrograma de carbonílico, por grama de folha seca, por hora ($\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e em micrograma de carbono, por grama de folha seca, por hora ($\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e apresentadas na Tabela 26.

Como já mencionado anteriormente, ainda são escassas as medidas de taxas de emissão direta de carbonílicos pela vegetação, apresentadas na literatura. Martin R. *et al.* [49] investigaram oito espécies arbóreas da vegetação típica da região central do Novo México (EUA) e encontraram taxas de emissão variando entre os valores: 0,070 e 1,66 $\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$ para formaldeído; 0,049 e 1,12 $\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$ para acetaldeído; e desde emissão não detectada até 0,57 $\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$ para outros carbonílicos. Janson R. & Serves C. [48] avaliaram a emissão direta de compostos carbonílicos por duas espécies de pinheiro da zona boreal da Escandinávia e observaram como carbonílico predominante a acetona, cujas taxas de emissão médias e padronizadas (30°C) foram iguais a 0,87 e 0,27 $\mu\text{gC g}^{-1}\text{h}^{-1}$. As taxas de emissão medidas para as plantas da vegetação na RMSP e apresentadas na Tabela 26 são da mesma ordem de grandeza desses valores apresentados na literatura, porém, a não observação de formaldeído e acetona nas emissões dessas plantas é digno de nota. A maior taxa de emissão na Tabela 26 é a de acetaldeído, medida para Planta A, em Cotia, no final do verão.

Tabela 26: Taxas de Emissão de compostos carbonílicos determinadas em $\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ($\mu\text{gC g}^{-1}\text{h}^{-1}$) para sete espécies arbóreas ocorrentes na vegetação nativa da RMSP.

	Cotia		Água Funda				Cidade Universitária			
	Planta A	Planta A'	Planta B	Planta C	Planta D	Planta E	Planta F	Planta B'	Planta G	Planta G
Formaldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acetaldeído	4,2 (2,3)	n.d.	n.d.	n.d.	0,36 (0,19)	0,12 (0,067)	0,44 (0,24)	1,8 (0,96)	0,25 (0,14)	
Acetona	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acroleína	0,11 (0,073)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,049 (0,031)	0,017 (0,011)	n.d.	n.d.	n.d.
Propionaldeído	0,27 (0,16)	n.d.	n.d.	n.d.	0,030 (0,018)	0,51 (0,32)	0,021 (0,013)	0,15 (0,091)	0,11 (0,070)	
Crotonaldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Butanona	0,11 (0,071)	n.d.	0,083 (0,056)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,14 (0,090)	
Metacroleína	0,20 (0,14)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,050 (0,034)	0,061 (0,042)	n.d.	
n-Butiraldeído	0,16 (0,11)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,11 (0,072)	n.d.	
Benzaldeído	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,071 (0,056)	n.d.	n.d.	n.d.	
Valeraldeído	0,088 (0,061)	n.d.	0,021 (0,015)	n.d.	0,028 (0,019)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Hexaldeído	0,43 (0,31)	0,035 (0,025)	0,056 (0,040)	n.d.	0,13 (0,095)	0,11 (0,077)	0,079 (0,057)	0,23 (0,16)	0,14 (0,10)	

n.d.: emissão não detectada.

Como já mencionado anteriormente, apenas no sítio de amostragem localizado na Cidade Universitária foi possível fazer uma coleta de branco do *cuvette*. Os valores das razões de mistura (ppbv) de carbonílicos encontrados nesta coleta estão apresentados na Tabela 27, ao lado de medidas transcritas da Tabela 25 referentes às coletas com plantas, feitas na mesma data e local. Na Tabela 27 são apresentados também o horário de início e a duração de cada coleta, e os valores médios de temperatura dentro do *cuvette* e radiação solar.

Tabela 27: Razões de mistura em ppbv determinadas nas amostras coletadas na Cidade Universitária.

	Branco do <i>cuvette</i>	Planta E	Planta F	Planta B'	Planta G
Formaldeído	3,16	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Acetaldeído	13,7	0,925	5,65	5,58	0,948
Acetona	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Acroleína	0,100	0,290	0,174	n.d.	n.d.
Propionaldeído	0,611	2,92	0,200	0,352	0,323
Crotonaldeído	0,075	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Butanona	n.s.	-0,395	n.s.	-0,646	0,312
Metacroleína	0,243	n.d.	0,401	0,121	n.d.
n-Butiraldeído	0,367	n.s.	n.s.	0,209	n.s.
Benzaldeído	n.s.	0,222	n.s.	n.s.	n.s.
Valeraldeído	0,416	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hexaldeído	0,676	0,353	0,445	0,313	0,231
Somatória	19,4	4,32	6,87	5,93	1,81
Início (h:min)	10:24	14:19	09:27	13:29	15:07
Tempo (min)	35	30	30	30	29
T <i>cuvette</i> (°C)	27,9	32,1	35,2	39,3	26,1
PAR ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	1323	945	738	1238	263

A coleta de branco do *cuvette*, feita logo em seguida à coleta da Planta F, foi realizada sob o maior valor de radiação solar e o segundo menor valor de temperatura. Entre os valores de razão de mistura de carbonílicos, temperatura e

PAR, a única correlação significativa encontrada foi entre as razões de mistura de acetaldeído e hexaldeído ($r = 0,91$). Examinando as razões de mistura apresentadas na Tabela 27, fica evidente que no branco do *cuvette* os valores para formaldeído, acetaldeído, hexaldeído, valeraldeído e n-butiraldeído são maiores que os medidos para as coletas das plantas. Se ocorrem artefatos positivos de amostragem correlacionados com PAR, como foi indicado no item 4.1, seria esperado observar medidas aumentadas para os carbonílicos nas coletas com plantas feitas em valores altos de PAR, como foi a coleta da Planta B'. O que se observou na coleta da Planta B', em comparação com o branco do *cuvette*, foram valores em ppbv menores para formaldeído, acetaldeído, propionaldeído, metacroleína, n-butiraldeído e hexaldeído, que, a menos do formaldeído, são os carbonílicos que nas coletas de avaliação dos níveis de *background* do *cuvette* (item 4.1) estavam correlacionados entre si e com o aumento de PAR. As observações feitas no sítio de amostragem Cidade Universitária sugerem que quando existem folhas de plantas no *cuvette* a situação pode ser ainda mais complexa do que no branco do *cuvette*, talvez pela possibilidade de ocorrerem fenômenos envolvendo as folhas, como absorção e/ou deposição ou ainda reações químicas e fotoquímicas envolvendo substâncias presentes na atmosfera e COVs emitidos pelas folhas [71,73,96].

5 - CONCLUSÕES

A avaliação dos níveis de fundo de compostos carbonílicos no sistema coletor de amostras indicou a ocorrência de artefato de amostragem positivo nos experimentos realizados em campo. O único fator que apresentou correlação significativa com os níveis de carbonílicos detectados no sistema coletor vazio foi a intensidade da luz solar. Outros fatores monitorados, como os níveis de ozônio e de óxidos de nitrogênio no ar e a temperatura dentro do *cuvette* não apresentaram correlações significativas com os níveis de fundo observados em campo. Esses resultados sugerem que o aumento dos níveis de carbonílicos no ar que circulou através do sistema coletor vazio pode ser devido à geração fotoquímica de carbonílicos dentro do sistema. Compostos carbonílicos podem ser formados no ar a partir da fotólise e fotoxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos atmosféricos [37]. A elucidação dos fenômenos físico-químicos que podem estar ocorrendo dentro do sistema *cuvette* empregado exposto ao sol requer estudos mais detalhados, possivelmente envolvendo o emprego de atmosferas com composição em compostos orgânicos conhecida e medidas da radiação solar que alcança o interior do sistema coletor. As observações feitas na avaliação dos níveis de fundo do sistema coletor mostraram que o emprego desse sistema *cuvette* nas medidas de emissão de carbonílicos por plantas deve ser feito com cautela e a possibilidade de ocorrência de artefatos de amostragem deve ser considerada. A utilização de um segundo *cuvette* vazio em paralelo ao *cuvette* coletor de emissão de plantas deve ser investigada como uma possibilidade de correção do artefato de amostragem detectado. Supondo que o ar que entra nos dois *cuvettes* tenha a mesma composição em componentes traço (O_3 , NO_x , COVs, etc), os fenômenos físico-químicos dependentes da composição do ar, das condições ambientais e dos materiais do sistema coletor seriam os mesmos dentro dos dois sistemas *cuvette*. Os níveis de compostos carbonílicos determinados na saída do *cuvette* vazio seriam então subtraídos dos níveis de carbonílicos detectados na saída do *cuvette* contendo folhas de planta e os resultados positivos dessa diferença seriam atribuídos à emissão pelas plantas.

As medidas da emissão de compostos carbonílicos por dois exemplares da espécie *Ficus benjamina* revelaram taxas de emissão de acetaldeído altas (4,02 a 126 $\mu\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$) em condições de temperatura na superfície das folhas superior a 40°C. Os níveis de acetaldeído detectados no ar que atravessou o *cuvette* contendo folhas de *Ficus benjamina* foram significativamente superiores aos níveis de fundo de acetaldeído no sistema coletor vazio determinados imediatamente antes das coletas de emissão das plantas, excluindo assim a possibilidade das medidas de acetaldeído serem artefatos de amostragem. As taxas de emissão de acetaldeído observadas podem estar indicando a ocorrência de uma reação da planta às condições experimentais durante as coletas, como os valores de temperatura e luminosidade altos e até possíveis alterações em fatores não monitorados, como a umidade relativa do ar dentro do *cuvette* e seus níveis de oxigênio e de dióxido de carbono disponíveis. A possível reação da planta teria resultado na produção e emissão de acetaldeído pelas folhas confinadas dentro do *cuvette*. Um exemplar de *Ficus benjamina* foi avaliado na ausência de luz e não foi detectada emissão de carbonílicos nessa condição experimental. Uma definição sobre o potencial da espécie *Ficus benjamina* em sintetizar acetaldeído nas folhas submetidas a condições de estresse e a dependência da emissão de carbonílicos pela planta com a luz requer estudos adicionais com diversos exemplares dessa espécie.

As razões de mistura encontradas nas medidas da emissão de compostos carbonílicos por algumas plantas da vegetação nativa da RMSP variaram de valores negativos a positivos. Os valores negativos resultaram de níveis de carbonílicos no ar, que atravessou o *cuvette* com folhas das plantas, menores do que no ar ambiente. Esses resultados podem estar indicando que as folhas confinadas no *cuvette* atuaram como sumidouro de compostos carbonílicos no ar, através dos processos de absorção ou deposição. Os valores positivos encontrados apresentaram correlação significativa com a temperatura na superfície das folhas e não com a luz, como havia sido observado nos experimentos de avaliação dos níveis de fundo do sistema coletor vazio. Essa constatação pode estar sugerindo que os valores positivos podem ser atribuídos à emissão pelas plantas e não a artefatos de amostragem. Outro fator que reforça a atribuição dos valores positivos à emissão pelas plantas é a

intensidade luminosa inferior nas coletas de emissão em relação às coletas de brancos do *cuvette* que apresentaram artefatos de amostragem. Portanto, os valores positivos e negativos encontrados nas coletas de emissão podem estar indicando uma troca bidirecional de carbonílicos voláteis entre o ar e as folhas das plantas. Observações semelhantes já foram relatadas na literatura [71,73] e devem ser melhor investigadas com um número maior de coletas de emissão de diversos exemplares de uma mesma espécie.

As razões de mistura que puderam ser atribuídas à emissão pelas plantas foram convertidas em taxas de emissão de carbonílicos, cujos valores variaram entre 0,015 e 2,3 $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (0,021 e 4,2 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$). O carbonílico que apresentou a maior taxa de emissão foi o acetaldeído (2,3 $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$), enquanto que não foram observadas taxas de emissão para formaldeído, acetona e crotonaldeído. O sítio de amostragem no qual foram observadas as taxas de emissão mais altas foi Cotia, no final do verão. Entre os três sítios nos quais foram feitas coletas de emissão das plantas, Cotia é aquele que apresenta característica semi-rural por ser uma área com vegetação extensa e preservada, distante cerca de 35 Km da cidade de São Paulo. As medidas de taxas de emissão direta de carbonílicos apresentadas na literatura indicam valores de formaldeído, acetaldeído e de outros carbonílicos variando entre 0,049 e 1,6 $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para plantas típicas da vegetação nos EUA, no verão [49], e taxas médias de emissão de acetona iguais a 0,87 e 0,27 $\mu\text{gC g}^{-1} \text{h}^{-1}$ para duas espécies de pinheiro características do norte da Europa, no verão e na primavera [48]. As taxas de emissão apresentadas neste trabalho para espécies de plantas da RMSP são da mesma ordem de grandeza dos dados da literatura e a não observação de emissão principalmente de formaldeído por essas plantas é uma informação importante para a química atmosférica da região.

Referências Bibliográficas

- [1] Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R., Goldan, P., Güenther, A., Hewitt, C., Lamb, B., Liu, S., Trainer, M., Westberg, H., Zimmerman, P., Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochemical Cycles*, **6** (4), 389-430 (1992).
- [2] Kesselmeier, J., Staudt, M., Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology *Journal of Atmospheric Chemistry* **33**, 23-88 (1999).
- [3] Haagen-Smit, A.J., Chemistry and physiology of Los Angeles Smog, *Industrial and Engineering Chemistry*, **44**, (6), 1342-1346 (1952).
- [4] Haagen-Smit, A.J., Fox, M., Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances, *Industrial and Engineering Chemistry*, **48**, 1484-1487 (1956).
- [5] Ciccioli, P., VOCs and Air Pollution – In: *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*, Blackie Academic & Professional, London, p. 92 (1993).
- [6] Went, F.W., Blue hazes in the atmosphere, *Nature*, **187**, 641-643 (1960).
- [7] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics - From air pollution to climate change*, New York: J. Wiley & Sons, Inc., (1998).
- [8] Fall, R., Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants, In: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* Hewitt, C.N. (ed.), Academic, San Diego, p. 41 (1999).

- [9] Winer, A.M., Arey, J., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Long, W.D., Morrison, C.L., Olszyk, M., Emission rates of organics from vegetation in California's Central Valley, *Atmospheric Environment*, **26A**, (14), 2647-2659 (1992).
- [10] McGarvey, D.J., Croteau, R., Terpenoid metabolism, *The Plant Cell*, **7**, 1015-1026 (1995).
- [11] Monson, R.K., Hills, A.J., Zimmerman, P.R., Fall, R.R., Studies of the relationship between isoprene emission rate and CO₂ or photon-flux density using a real-time isoprene analyzer, *Plant, Cell and Environment*, **14**, 517-523 (1991).
- [12] Monson, R.K., Jaeger, C.H., Adams III, W.W., Driggers, E.M., Silver, G.M., Fall, R., Relationships among isoprene emission rate, photosynthesis, and isoprene synthase activity as influenced by temperature, *Plant Physiology*, **98**, 1175-1180 (1992).
- [13] Monson, R.K., Lerdau, M.T., Sharkey, T.D., Schimel, D.S., Fall, R., Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories, *Atmospheric Environment*, **29**, (21), 2989-3002 (1995).
- [14] Morrison, R.T., Boyd, R.N., *Química Orgânica*, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian - Lisboa, 13ª edição, (1996).
- [15] 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., 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**, 1841-1850 (1996).
- [16] Hansen, U., Eijk, J.V., Bertin, N., Staudt, M., Kotzias, D., Seufert, G., Fugit, J.L., Torres, L., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Bomboi, T., Biogenic emissions and CO₂ gas exchange investigated on four mediterranean shrubs *Atmospheric Environment* **31**, 157-166 (1997).

- [17] Schuh, G., Heiden, A.C., Hoffmann, Th., Kahl, J., Rockel, P., Rudolph, J., Wildt, J., Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: dependence on temperature and light intensity, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **27**, 291-318 (1997).
- [18] Hatanaka, A., The biogenesis of green odour by green leaves, *Phytochemistry*, **34**, 1201-1218 (1993).
- [19] Arey, J., Winer, A.M., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Long, W.D., Morrison, C.L. The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species, *Atmospheric Environment*, **25 A** (5/6), 1063-1075 (1991).
- [20] König, G., Brunda, M., Puxbaum, H., Hewitt, C.N., Duckham, S.C., Rudolph, J. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species *Atmospheric Environment* **29**, 861-874 (1995).
- [21] MacDonald, R.C., Fall, R., Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere, *Atmospheric Environment*, **27A**, (11), 1709-1713 (1993).
- [22] Nemecek-Marshall, M., MacDonald, R.C., Franzen, J.J., Wojciechowski, C.L. Faal, R., Enzymatic detection of gas-phase methanol and relation of methanol fluxes to stomatal conductance and leaf development, *Plant Physiology*, **108**, 1359-1368 (1995).
- [23] Kimmerer, T.W., MacDonald, R.C., Acetaldehyde and ethanol biosynthesis in leaves of plants *Plant Physiology*, **84**, 1204-1209 (1987).
- [24] MacDonald, R.C., Kimmerer, T.W., Razzaghi, M., Aerobic ethanol production by leaves: evidence for air pollution stress in trees of the Ohio River Valley, USA *Environmental Pollution*, **62**, 337-351 (1989).

- [25] MacDonald, R.C., Fall, R., Acetone emission from conifer buds, *Phytochemistry*, **34**, 991-994 (1993).
- [26] Gabriel, R., Schäfer, L., Gerlach, C., Rausch, T., Kesselmeier, J., Factors controlling the emissions of volatile organic acids from leaves of *Quercus ilex* L. (Holm oak), *Atmospheric Environment*, **33**, 1347-1355 (1999).
- [27] Enders, G., Dlugi, R., Steinbrecher, R., Clement, B., Daiber, R., Eijk, J.V., Gäb, S., Haziza, M., Helas, G., Herrmann, U., Kessel, M., Kesselmeier, J., Kotzias, D., Kourtidis, K., Kurth, H.H., McMillen, R.T., Roider, G., Schurmann, W., Teichmann, U., Torres, L., Biosphere / atmosphere interactions: integrated research in a European coniferous forest ecosystem, *Atmospheric Environment*, **26 A** (1), 171-189 (1992).
- [28] Seinfeld, J.H., Global atmospheric chemistry of reactive hydrocarbons, In: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* Hewitt, C.N. (ed.), Academic, San Diego, p. 293 (1999).
- [29] Derwent, R.G., Reactive hydrocarbons and photochemical air pollution, In: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* Hewitt, C.N. (ed.), Academic, San Diego, p. 267 (1999).
- [30] Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Reactive hydrocarbons in the atmosphere at urban and regional scales, In: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* Hewitt, C.N. (ed.), Academic, San Diego, p. 159 (1999).
- [31] Grosjean, D., Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: relevance to the Amazon, *Química Nova*, **18** (2), 184-200 (1995).
- [32] Atkinson, R., Arey, J., Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds, *Accounts of Chemical Research*, **31**, 574-583 (1998).

- [33] Grosjean, E., Grosjean, D., Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes, *Atmospheric Environment* **30**, 4107-4113 (1996).
- [34] Talbot, R.W., Andreae, M.O., Berresheim, H., Jacob, D.J., Beecher, K.M., Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over Central Amazonia - 2. Wet season, *Journal of Geophysical Research*, **95**, (D10) 16799-16811 (1990).
- [35] Kesselmeier, J., Bode, K., Gerlach, C., Jork, E.M., Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions, *Atmospheric Environment*, **32**, 1765-1775 (1998).
- [36] Altshuler, A.P., Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours, *Atmospheric Environment*, **27A** (1), 21-32 (1993).
- [37] Andrade, M.V.A.S., Pinheiro, H.L.C., Pereira, P.A.P., Andrade, J.B., Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos, *Química Nova*, **25** (6B), 1117-1131 (2002).
- [38] Muller, K., Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere - A comparative long time study at an urban and rural site in Eastern Germany, *Chemosphere*, **35** (9), 2093-2106 (1997).
- [39] Vairavamurthy, A., Roberts, J.M., Newman, L., Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review, *Atmospheric Environment*, **26A**, 1965-1993 (1992).
- [40] Hallquist, M., Wängberg, I., Ljungström, E., Atmospheric fate of carbonyl oxidation products originating from α -pinene and Δ^3 -carene: determination of rate of reaction with OH and NO₃ radicals, UV absorption cross sections, and vapor pressures, *Environmental Science & Technology*, **31** (11), 3166-3172 (1997).

- [41] Hoffmann, T., Kahl, J., Klockow, D., Emission and degradation of isoprene and terpenes: the contribution of vegetation to atmospheric aerosol production, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **68** (1), 251-258 (1996).
- [42] Yu, J., Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres, *Geophysical Research Letters*, **26** (8), 1145-1148 (1999).
- [43] Mattias, H., Ingvar, W., Evert, L., Ian, B., Karl-Heinz, B., Aerosol and product yields from NO₃ radical-initiated oxidation of selected monoterpenes, *Environmental Science and Technology*, **33** (4), 553-559 (1999).
- [44] Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D., Gas-phase terpene oxidation products: a review, *Atmospheric Environment*, **33** (9), 1423-1439 (1999).
- [45] Guenther, A., Modeling biogenic volatile organic compound emissions to the atmosphere – In: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* Hewitt, C.N. (ed.), Academic, San Diego, p. 97 (1999).
- [46] 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., The BEMA Project - 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 (1997).
- [47] Possanzini, M., Palo, V.D., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Ciccioli, P., A train of carbon and DNPH-coated cartridges for the determination of carbonyls from C1 to C12 in air and emission samples *Atmospheric Environment*, **34**, 5311-5318 (2000).
- [48] Janson, R., Serves, C., Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe *Atmospheric Environment*, **35**, 4629-4637 (2001).

- [49] Martin, R.S., Villanueva, I., Zhang, J., Popp, C.J., Nonmethane hydrocarbon, monocarboxylic acid, and low molecular weight aldehyde and ketone emissions from vegetation in Central New Mexico *Environmental Science Technology*, **33** (13), 2186-2192 (1999).
- [50] Geron, C., Harley, P., Guenther, A., Isoprene emission capacity for US tree species, *Atmospheric Environment*, **35** (19), 3341-3352 (2001).
- [51] Wunsche, J.N., Palmer, J.W., Portable through-flow cuvette system for measuring whole-canopy gas exchange of apple trees in the field, *Hortscience*, **32** (4), 653-658 (1997).
- [52] Karl, T., Guenther, A., Jordan, A., Fall, R., Lindinger, W., Eddy covariance measurements of biogenic oxygenated VOC emissions from hay harvesting, *Atmospheric Environment*, **35**, 491-495 (2001).
- [53] Guenther, A., Greenberg, J., Harley, P., Helmig, D., Klinger, L., Vierling, L., Zimmerman, P., Geron, C., Leaf, branch, stand and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from U.S. woodlands, *Tree Physiology*, **16**, 17-24 (1996).
- [54] Guenther, A., Zimmerman, P., Klinger, L., Greenberg, J., Ennis, C., Davis, K., Pollock, W., Estimates of regional natural volatile organic compound fluxes from enclosure and ambient measurements, *Journal of Geophysical Research*, **101** (D1), 1345-1359 (1996).
- [55] Guenther, A., Baugh, W., Davis, K., Hampton, G., Harley, P., Klinger, L., Vierling, L., Zimmerman, P., Isoprene fluxes measured by enclosure, relaxed eddy accumulation, surface layer gradient, mixed layer gradient, and mixed layer mass balance techniques, *Journal of Geophysical Research*, **101** (D13), 18.555-18.567 (1996).

- [56] Cao, X.L., Boissard C., Juan, A.J., Hewitt, C.N., Biogenic emissions of volatile organic compounds from gorse (*Ulex europaeus*): diurnal emission fluxes at Kelling Heath, England, *Journal of Geophysical Research*, **102** (D15), 18903-18915 (1997).
- [57] Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, **100** (D5), 8873-8892 (1995).
- [58] Cao, X.L., Hewitt, C.N., The sampling and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere, In: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* Hewitt, C.N. (ed.), Academic, San Diego, p. 119 (1999).
- [59] Goldan, P.D., Kuster, W.C., Fehsenfeld, F.C., Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) Program 1990, *Journal of Geophysical Research*, **100** (D12), 25945-25963 (1995).
- [60] Batterman, S.A., Zhang, G.Z., Baumann, M., Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters, *Atmospheric Environment*, **32** (10), 1647-1655 (1998).
- [61] Hsieh, C.C., Chang, K.H., Wang, L.T., Ambient concentrations of biogenic volatile organic compounds in Southern Taiwan, *Chemosphere*, **39** (5), 731-744 (1999).
- [62] Solberg, S., Dye, C., Schmidbauer, N., Herzog, A., Gehrig, R., Carbonyls and nonmethane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Arctic, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **25**, 33-66 (1996).
- [63] Bruner, F., *Gas Chromatographic Environmental Analysis*, VCH Pub. Inc., New York (1993).

- [64] Hoffmann, T., Adsorptive preconcentration technique including oxidant scavenging for the measurements of reactive natural hydrocarbons in ambient air, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **351**, 41-47 (1995).
- [65] Yokouchi, Y., Mukai, H., Nakajima, K., Ambe, Y., Semi-volatile aldehydes as predominant organic gases in remote areas, *Atmospheric Environment*, **24A**, (2), 439-442 (1990).
- [66] Hoffmann, T., Jacob, P., Linscheid, M., Klockow, D., Measurements of biogenic hydrocarbons and their atmospheric degradation in forests, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **52**, 29-37 (1993).
- [67] Parrish, D.D., Fehsenfeld, F.C., Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors, *Atmospheric Environment*, **34**, 1921-1957 (2000).
- [68] Standard test method for the determination of formaldehyde and other carbonyl compounds in air, ASTM D-5197-92, **Vol. 11.03**, 489-499, ASTM, Philadelphia (1992).
- [69] U.S.EPA Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Method TO-11A - Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology] (1999).
- [70] Janson, R., Serves, C., Romero, R., Emission of isoprene and carbonyl compounds from a boreal forest and wetland in Sweden *Agricultural and Forest Meteorology*, **98-99**, 671-681 (1999).
- [71] Kondo, T., Hasegawa, K., Uchida, R., Onishi, M., Absorption of atmospheric C₂-C₅ aldehydes by various tree species and their tolerance to C₂-C₅ aldehydes *The Science of the Total Environment* **224**, 121-132 (1998).

- [72] 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., Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment*, **34**, 4063-4072 (2000).
- [73] Kesselmeier, J., Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOCs) between plants and the atmosphere: a compilation of field and laboratory studies *Journal of Atmospheric Chemistry* **39**, 219-233 (2001).
- [74] Lee, Y., Zhou, X., Hallock, K., Atmospheric carbonyl compounds at a rural southeastern United States site *Journal of Geophysical Research* **100** (D12), 25.933-25.944 (1995).
- [75] Pires, M., Carvalho, L.R.F. An artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH – coated cartridge *Analytical Chimica Acta*, **367**, 223-231 (1998).
- [76] Grosjean, E., Green, P.G., Grosjean, D., Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl)hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **71**, 1851-1861 (1999).
- [77] Zini, C.A., Augusto, F., Christensen, E., Smith, B.P., Caramão, E.B., Pawliszyn, J., Monitoring biogenic volatile compounds emitted by *Eucalyptus citriodora* using SPME, *Analytical Chemistry*, **73**, 4729-4735 (2001).
- [78] Schäfer, B., Hennig, P., Engewald, W., Analysis of monoterpenes from conifer needles using solid phase microextraction, *Journal of High Resolution Chromatography*, **18**, 587-592 (1995).
- [79] Vereen, D.A., McCall, J.P., Butcher, D.J., Solid phase microextraction for the determination of volatile organics in the foliage of Fraser fir (*Abies fraseri*), *Microchemical Journal*, **65**, 269-276 (2000).

- [80] Martos, P.A., Pawliszyn, J., Sampling and determination of formaldehyde using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization, *Analytical Chemistry*, **70**, 2311-2320 (1998).
- [81] Koziel, J., Jia, M., Pawliszyn, J., Air sampling with porous solid-phase microextraction fibers, *Analytical Chemistry*, **72**, 5178-5186 (2000).
- [82] Martos, P.A., Saraullo, A., Pawliszyn, J., Estimation of air/coating distribution coefficients for solid-phase microextraction using retention indexes from linear temperature-programmed capillary gas chromatography. Application to the sampling and analysis of total petroleum hydrocarbons in air, *Analytical Chemistry*, **69**, 402-408 (1997).
- [83] Bartelt, R.J., Calibration of a commercial solid-phase microextraction device for measuring headspace concentrations of organic volatiles, *Analytical Chemistry*, **69**, 364-372 (1997).
- [84] Augusto, F., Koziel, J., Pawliszyn, J., Design and validation of portable SPME devices for rapid field air sampling and diffusion-based calibration, *Analytical Chemistry*, **73**, 481-486 (2001).
- [85] Pawliszyn, J., Quantitative aspects of SPME, In: *Applications of Solid Phase Microextraction*, Royal Society of Chemistry, Hertfordshire (1999).
- [86] Skartveit, A., Olseth, J.A., Luminous efficacy models and their application for calculation of photosynthetically active radiation, *Solar Energy*, **52** (5), 391-399 (1994).
- [87] Wight, G.D., *Fundamentals of Air Sampling*, Lewis, Boca Raton (1994).
- [88] <http://www.bdt.fat.org.br> *Base de dados tropical*

- [89] Barros Neto, B., Scarminio, I.S., Bruns, R.E., *Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, Ed. UNICAMP, Campinas, (2002).
- [90] Statsoft, Inc., Statistica 6.0, 2300 E 14th St. Tulsa, OK, USA.
- [91] Kulmala, M., Hienola, J., Pirjola, L., Vesala T., Shimmo, M., Altimir, N., Hari, P., A model for NO_x-O₃-terpene chemistry in chamber measurements of plant gas exchange *Atmospheric Environment*, **33**, 2145-2156 (1999).
- [92] Gardiner, W.P., *Statistical Analysis Methods for Chemists*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997).
- [93] Pielou, E.C., *The Interpretation of Ecological Data*, Wiley, New York, (1984).
- [94] Pompe, M., Owen, S., Hewitt, C.N., Basa, H., Veber, M., Development of a calibration system to evaluate VOC losses in a branch enclosure, *Journal of Environmental Monitoring*, **2**, 133-138 (2000).
- [95] Komenda, M., Parusel, E., Wedel, A., Koppmann, R., Measurements of biogenic VOC emissions: sampling, analysis and calibration, *Atmospheric Environment*, **35**, 2069-2080 (2001).
- [96] Fruekilde, P., Hjorth, J., Jensen, N.R., Kotzias, D., Larsen, B., Ozonolysis at vegetation surfaces: a source of acetone, 4-oxopentanal, 6-methyl-5-hepten-2-one, and geranyl acetone in the troposphere, , *Atmospheric Environment*, **32**, 1893-1902 (1998).