**Estudo de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos nas Florestas
Tropicais da Amazônia, da Guiana Francesa e da Mata Atlântica**

Paula Regina Corain Lopes

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Dr. José Oscar. W. V. Bustillos**

**Co-Orientador:
PhD. Alex B. Guenther**

**São Paulo
2014**

Dedico esta tese de doutorado à minha família, em especial ao meu marido, à minha Mãe, ao meu Pai, à minha Tia, aos meus sogros e aos demais familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

À **Comissão Nacional de Energia Nuclear** e ao **Departamento de Pós-Graduação do IPEN** pela concessão da bolsa regular de doutorado e da bolsa sanduíche no período em que estudei nos Estados Unidos da América.

À **Universidade de São Paulo** em conjunto com **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares** e com o **Centro de Química e Meio Ambiente** pela infra-estrutura e pelo auxílio financeiro nos trabalhos de campo e eventos científicos para o desenvolvimento e divulgação desta pesquisa.

Ao **National Center for Atmospheric Research** por ter permitido que uma parte muito importante desta pesquisa pudesse ser desenvolvida nos Estados Unidos da América, pela infra-estrutura laboratorial e por disponibilizar todo o aparato experimental necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia** e ao **LBA** pelo apoio e por disponibilizar alojamento durante o período de campanhas de campo.

Ao **Dr. José Oscar William Vega Bustillos**, pelo incentivo, compreensão, amizade, paciência, orientação e transmissão de conhecimentos.

Ao **Dr. Alex Brian Guenther**, por ter me acolhido no National Center for Atmospheric Research, pelo apoio incondicional, pela compreensão, amizade, transmissão de conhecimentos e pelos inúmeros treinamentos.

Aos pesquisadores **Jim Greenberg, Andrew Turnipseed, Peter Harley, Louisa Emmons, Delphine Farmer** e **Stephen Shertz** pela ajuda constante no laboratório e trabalhos de campo.

Aos demais **Pesquisadores, Funcionários e Colegas de Trabalho** do National Center for Atmospheric Research e do Centro de Química e Meio Ambiente que contribuíram

direta ou indiretamente para a consolidação deste projeto.

Ao **Dr. Júlio Tota** e a doutoranda **Eliane Gomes Lima** pela amizade, parceria e auxílio constante em campo.

“Não existe nenhum caminho lógico para o descobrimento das leis elementares - o único caminho é o da intuição.”

“O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem - mas o homem bom é um criador de valores que não existiam, e que ele faz existir.”

Albert Einstein

Estudo de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos nas Florestas Tropicais da Amazônia, da Guiana Francesa e da Mata Atlântica

Paula Regina Corain Lopes

RESUMO

A atmosfera terrestre contém nitrogênio e oxigênio, sendo este último, um composto altamente reativo e fundamental ao desenvolvimento e manutenção da vida. Além desses gases, diversos outros compostos em pequenas concentrações, os quais podem atuar como reagentes e/ou catalisadores também a compõe. Os compostos gasosos variados e material particulado (orgânico e inorgânico) de diferentes dimensões lançados constantemente à atmosfera são provenientes de fontes diversas. Tais fontes podem ser de origem natural ou antrópica e ainda, podem ser pontuais, difusas, primárias, secundárias, móveis e/ou estacionárias. Os processos envolvendo transformações químicas na atmosfera são extremamente importantes porque tendem a manter a sua composição em estado estacionário. A vegetação, que constitui uma fonte natural, é responsável pela emissão de grandes quantidades de compostos carbonados para a atmosfera. Dentre os vários compostos orgânicos emitidos da superfície do planeta, destacam-se em particular, alguns gases traços, denominados compostos orgânicos voláteis (COVs). A emissão dos compostos orgânicos voláteis pela vegetação ocorre, em escala global, predominantemente nos trópicos ou nos meses de verão em outras regiões. As reações fotoquímicas dos compostos orgânicos voláteis desempenham um papel diferenciado e importante na química da troposfera, podendo alterar de forma significativa a concentração de ozônio em áreas tanto urbanas quanto rurais. O presente projeto contempla o estudo de alguns dos inúmeros compostos orgânicos voláteis de origem biogênica (COVBs) emitidos pela vegetação constituinte, das regiões da Floresta Amazônica, da Mata Atlântica e da floresta Tropical da Guiana Francesa, comparando-se os dados de saída gerados pelos Modelos MOZART-4 e CAM-Chem. A escolha dos sítios

experimentais para realização deste estudo se deu em parte em função da importância dos locais em termos de biodiversidade, extensão territorial, influência na climatologia (local e/ou regional), bem como também em função da acessibilidade, proximidade a centros urbanos e alterações devido à influência humana. O procedimento metodológico adotado para coleta das amostras de COVBs se deu por meio da técnica conhecida como acumulação de vórtices turbulentos (*Relaxed Eddy Accumulation* - REA), a qual faz uso de um dispositivo coletor denominado acumulador compacto de vórtices turbulentos (*Compact Relaxed Eddy Accumulator* - CREA). As amostras gasosas de COVBs foram coletadas por meio de cartuchos comerciais apropriados, compostos por diferentes materiais adsorvedores que apresentavam afinidade química também diferenciada para os variados compostos aos quais foram expostos. Estudos primários para determinação da natureza dos cartuchos que foram utilizados neste projeto foram realizados, a fim de se obter dispositivos adequados a este propósito. Os resultados evidenciam, como esperado, que a presença de isopreno é predominante em todos os sítios experimentais, sendo sua concentração média diária máxima de $5,0 \pm 0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ registrada na Amazônia e de $8,0 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ (concentração diária) na floresta da Guiana Francesa, seguido pelo alfa-pineno cuja concentração máxima obtida foi de aproximadamente $1,60 \pm 0,08 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ no último sítio experimental, ambos detectados na estação seca. A emissão de isopreno e dos monoterpenos ocorreu de forma mais acentuada na época seca em comparação ao período úmido. Contudo, observou-se em algumas situações uma pequena discrepância. De maneira geral os resultados gerados pelos modelos estão subestimados, como exceção do parâmetro de radiação fotossinteticamente ativa (PAR), o que indica que a defasagem entre os resultados observados e os simulados pode estar relacionada parâmetros de $\text{OH}^\cdot$, NO_x e em algumas reações químicas fotoquímicas envolvendo o ozônio.

Study of Biogenic Volatile Organic Compounds in the Amazon, French Guiana and Mata Atlântica Tropical Forests

Paula Regina Corain Lopes

ABSTRACT

The Earth's atmosphere contains nitrogen and oxygen, the latter being a highly reactive compound and fundamental to the development and maintenance of life. Besides these gases, many other compounds in small concentrations, which can act as reactants and /or catalysts can be found in the atmosphere. Various gaseous compounds and particulate matter (organic and inorganic) of different dimensions constantly released into the atmosphere come from various sources. Such sources can be natural or anthropogenic and still be punctual, diffuse, primary, secondary, mobile and or stationary. Processes involving chemical transformations in the atmosphere are extremely important because they tend to maintain their steady-state composition. The vegetation, which is a natural source, is responsible for producing large amounts of carbon compounds in the atmosphere. Among the various organic compounds emitted from the planet's surface, stand out in particular, some trace gases, called volatile organic compounds (VOCs). The emission of volatile organic compounds by vegetation occurs on a global scale, predominantly in the tropics or in the summer months in other regions. The photochemical reactions of volatile organic compounds play an important and unique role in the chemistry of the troposphere, which can significantly change the concentration of ozone in both urban and rural areas. This project involves the study of some of the numerous biogenic volatile organic compounds (BVOC) emitted by vegetation from the Amazon Forest, the Mata Atlântica forest and the Tropical forest of French Guiana, comparing the output data generated by MOZART -4 and CAM-Chem models. The choice of experimental sites for this study was

in part due to the importance of local biodiversity, territorial extension, influence of weather (local and/or regional), and also because of accessibility, proximity to urban centers and changes due to human influence. The methodological procedures for collecting samples of VOCs was through the technique known as eddy accumulation (Relaxed Eddy Accumulation - REA), which uses an equipment known as compact relaxed eddy accumulator (CREA). The gas samples were collected from BVOCs through appropriate commercial cartridges, composed of different materials showed that chemical affinity adsorbents also differentiated for the various compounds which were exposed. Primary studies to determine the nature of cartridges that were used in the field campaigns were conducted in order to obtain devices suitable for this purpose. The results show, as expected, that the presence of isoprene is prevalent in all experimental sites, with maximum daily average concentration of $5.0 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ registered on the Amazon basin and $8.0 \pm 0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ (daily concentration) in the forest of French Guiana, followed by alpha-pinene, whose maximum concentration obtained was approximately $1.60 \pm 0.08 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ in the last experimental site, both detected in the dry season. The emission of isoprene and monoterpenes occurred sharply in the dry season compared to the wet season. However, it was observed in some situations a small discrepancy. In general, the results generated by the models are underestimated, as an exception of photosynthetically active radiation parameter (PAR), indicating that the gap between the observed and simulated results can be related to OH⁻ and NO_x parameters and some chemical reactions involving photochemical ozone.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE FIGURAS.....	13
<i>CAPÍTULO I</i>	18
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	18
1.1. ORIGINALIDADE DO TEMA.....	19
<i>CAPÍTULO II</i>	20
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	20
2.1. ESTRATIFICAÇÃO DA ATMOSFERA.....	20
2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA TROPOSFERA.....	22
2.1.2. DISPERSÃO ATMOSFÉRICA.....	23
2.1.3. COMPOSIÇÃO E FATORES QUE INFLUENCIAM AS TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS NA ATMOSFERA.....	24
2.1.4. PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS DA ATMOSFERA.....	26
2.1.4.1. PROCESSOS FOTOQUÍMICOS.....	26
2.2. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs).....	29
2.2.1. FONTES PRODUTORAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	29
2.2.1.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS (COVBs).....	31
2.2.1.1.1. IMPORTÂNCIA DO ISOPRENO NA QUÍMICA ATMOSFÉRICA.....	32
2.2.1.2. PRODUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS EM NÍVEL CELULAR.....	33
2.2.1.2.1. BIOSÍNTESE DO ISOPRENO E MONOTERPENOS.....	34
2.2.1.2.2. COMPARTIMENTAÇÃO CELULAR DA BIOSÍNTESE DOS TERPENOS..	36
2.2.1.3. EMISSÃO DE ISOPRENO E MONOTERPENOS.....	37
2.2.2. FATORES ABIÓTICOS QUE INFLUENCIAM A EMISSÃO DE COVs.....	38
2.2.3. FATORES BIÓTICOS QUE INFLUENCIAM A EMISSÃO DE COVs.....	39
2.2.4. COVs COMO PRECURSORES DE AEROSSÓIS ORGÂNICOS SECUNDÁRIOS.....	40
2.3. COLETA DE AMOSTRAS DE GASES E MATERIAIS PARTICULADOS.....	43
2.4. CROMATOGRAFIA.....	45
2.4.1. CROMATOGRAFIA À GÁS.....	48
2.5. ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	49

2.5.1. FONTE DE ÍONS.....	50
2.5.2. ANALISADOR DE MASSA.....	51
2.5.3. DETECTOR.....	52
2.6. DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA (FID).....	53
2.7. MODELOS MATEMÁTICOS ASSOCIADOS AO ESTUDO DA ATMOSFERA.....	54
2.7.1. MEGAN.....	53
2.7.2. MOZART E CAM-CHEM.....	56
CAPÍTULO III.....	67
3. OBJETIVO.....	67
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	67
CAPÍTULO IV.....	68
4. METODOLOGIA E ARRANJO EXPERIMENTAL.....	68
4.1. SÍTIOS EXPERIMENTAIS.....	68
4.2. PESQUISAS DE CAMPO E ATIVIDADES EXPERIMENTAIS.....	70
4.3. COLETA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS.....	74
4.3.1. TÉCNICA DE ACUMULAÇÃO DE VÓRTICES TURBULENTOS.....	74
4.3.2. PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA CREA.....	75
4.3.3. CARTUCHOS COLETORES.....	78
4.3.4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E FLUXO DE COVBS.....	81
4.4. ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS.....	82
4.5. SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS.....	84
4.5.1. HARDWARE E COMPILADORES.....	85
4.5.2. APLICAÇÕES DOS MODELOS DE SIMULAÇÃO ATMOSFÉRICA.....	86
CAPÍTULO V.....	88
5.1 COMPARAÇÃO ENTRE CARTUCHOS COLETORES.....	88
5.2 MATA ATLÂNTICA.....	91
5.3 FLORESTA AMAZÔNICA.....	94
5.4 FLORESTA TROPICAL DA GUIANA FRANCESA.....	104
CAPÍTULO VI.....	115
CAPÍTULO VII.....	117

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1- Gases constituintes da atmosfera terrestre.	24
Tabela 2- Compostos gasosos tipicamente emitidos por fontes naturais.	25
Tabela 3- Fontes produtoras e taxa de emissão anual global de COVS categorizados em grupos.	30
Tabela 4- Características do radiômetro AVHRR utilizado para obtenção de dados de índice de área foliar.	57
Tabela 5- Parâmetros de entrada requeridos para iniciar o processo de simulação do MOZART.	59
Tabela 6- Espécies químicas do MOZART-4.	60
Tabela 7- Reações na fase de gás (a representação {CO ₂ } indica que o CO ₂ não está incluído na simulação).	61
Tabela 8- Fotoreações.	65
Tabela 9- Reações heterogêneas incluídas no MOZART-4, juntamente com a probabilidade de ocorrência da reação (γ) e o tipo de aerossol com o qual as reações ocorrem.	66
Tabela 10- Parâmetros referentes aos aerossóis utilizados para determinação da área de superfície: distribuição numérica de raio médio (r_m), desvio padrão geométrico (σ_g) e densidade.	66
Tabela 11- Vantagens e desvantagens da técnica de acumulação por vórtices turbulentos	75
Tabela 12- Principais Características dos materiais adsorvedores dos cartuchos comerciais	80
Tabela 13- Programação de temperatura da unidade dessorvedora e do GC/MS	83
Tabela 14- Características do hardware dos supercomputadores.	85
Tabela 15- Códigos para compilar o programa.	86
Tabela 16- Principais compostos analisados.	107

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Diagrama esquemático representando as camadas da atmosfera em função da altitude relativa ao nível do mar.	21
Figura 2: Tempo de residência de alguns poluentes na atmosfera.	25
Figura 3: Diagrama esquemático ressaltando a importância dos COVs na química atmosférica e os principais processos físico-químicos que ocorrem na mesma.	26
Figura 4: Interação Biosfera-Atmosfera por meio dos ciclos do carbono, nitrogênio, água e balanço energético.	30
Figura 5: Fórmula estrutural do isopreno.	31
Figura 6: Esquema representativo da estrutura química de derivados terpênicos naturais como limoneno, pineno e canfeno.	32
Figura 7: Diagrama esquemático da biossíntese de compostos terpênicos a partir do acetil coenzima A (Ac-CoA, HMG-CoA-3-hidroxi-3-metilglutaril-CoA, MVAP-ácido fosfomevalônico, MVAPP-ácido pirofosfomevalônico, IPP-pirofosfato de isopentenilo, DMAPP-pirofosfato de dimetilalilo, GPP-pirofosfato de geranilo, FPP-pirofosfato de farnesilo, GGPP-pirofosfato de geranilgeranilo).	34
Figura 8: Sintetização do isopreno diretamente pelo DMAPP.	35
Figura 9: Principais estruturas emissoras de isopreno e monoterpenos.	36
Figura 10: Interferência de variáveis climáticas e ambientais na emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos.	38
Figura 11: Representação esquemática das relações entre os fatores determinantes da taxa de emissão de isopreno e monoterpenos.	39
Figura 12: Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico.	40
Figura 13: Interação entre atmosfera e clima na produção de aerossóis orgânicos.	42

Figura 14: Equipamentos empregados para coleta de pequenos volumes de amostra de material atmosférico na fase gasosa. (a) seringa hipodérmica ou bomba de aspiração manual, (b) frasco de coleta de vidro com válvulas reguladoras nas extremidades e (c) tubo colorimétrico. 44

Figura 15: Esquemas de equipamentos utilizados na pré-concentração de gases atmosféricos. (a) borbulhador de vidro contendo líquido; (b) tubo contendo um sólido adsorvedor; (c) filtro impregnado de um reagente específico sustentado por um suporte e (d) unidade básica de análise. 45

Figura 16: Classificação cromatográfica pelas formas físicas. 47

Figura 17: Esquema de um cromatógrafo a gás: 1) fonte do gás de arraste; 2) controlador de vazão e regulador de pressão; 3) sistema de injeção da amostra; 4) coluna cromatográfica; 5) sistema de detecção; 6) sistema de registro e tratamento dos dados. 48

Figura 18: Esquema de um espectrômetro de massas. 50

Figura 19: Esquema de uma fonte por impacto de elétrons (IE). 51

Figura 20: Esquema de um analisador quadrupólo. (a) Uma seção hiperbólica transversal; (b) seção transversal de uma haste cilíndrica; (c) o princípio de operação de um filtro de massa quadrupólo. 52

Figura 21. Detector de Ionização de Chama. 54

Figura 22: Diagrama esquemático dos componentes do modelo MEGAN 2.1 e variáveis de condução. 56

Figura 23: Localização geográfica da torre de fluxo do sítio experimental de São Paulo (23° 19' 42.5" S; 45° 05' 35.2" O). 69

Figura 24: Localização geográfica da torre de fluxo do sítio experimental da Guiana Francesa (5° 16' 54" N; 52° 54' 44" O). 69

Figura 25: Localização geográfica da torre de fluxo do sítio experimental do Amazonas (2° 36' 32.67" S; 60° 12' 33.48" O). 70

Figura 26- Representação de emissão de COVBs abaixo do dossel. 71

Figura 27- Diagrama ilustrativo da movimentação da massa de ar gerada por vórtices turbulentos. 71

Figura 28- Diagrama de blocos da metodologia aplicada nos ensaios experimentais. 73

Figura 29- (a) Sistema coletor compacto por acumulação de vórtices turbulentos (CREA) para coleta de COVBs, (b) caixa de controle (bateria, teclado, armazenador e registrador de dados), (c) Visão do sistema disposto externamente a torre. 74

Figura 30- Esquema de montagem e constituição interna do aparato experimental utilizado para coleta de COVBs. 76

Figura 31- Filtros comerciais que devem ser dispostos nas entradas dos cartuchos coletores. 77

Figura 32- Posição de encaixe dos cartuchos no segregador de amostras. 77

Figura 33- Cartucho coletor comercial de COVBs, revestimento interno de tela de arame feita de material inerte e estrutura de fixação das extremidades. 78

Figura 34- Esquema interno do cartucho coletor empregado para coleta de COVBs. 79

Figura 35- Visão interna de um cartucho coletor comercial de COVBs utilizado nas campanhas experimentais. 79

Figura 36- Capas (ou tampas) de difusão adicionadas às extremidades dos cartuchos comerciais para a dessorção do material contido no interior dos mesmos. 80

Figura 37- Foto TD-GC/MS-FID (MS: 5975 C com triplo eixo e GC: 8790 A, ambos da Agilent Technologies) empregado nas análises dos COVBs amostrados nas florestas tropicais da Guiana Francesa e da Mata Atlântica. 83

Figura 38- (a) Foto dos supercomputadores utilizados nas simulações computacionais para o estudo de modelagem de sistemas climáticos complexos, (b) dispositivo portátil de reconhecimento que permite o usuário compilar dados e rodar os modelos remotamente (Yubikey). 85

Figura 39- Comparação entre os cartuchos comerciais utilizando-se como padrão (a) o limoneno, (b) alfa e (c) beta-pinenos, respectivamente. 89

Figura 40- Comparação entre os cartuchos comerciais utilizando-se como padrão (a) o ocimeno, (b) humuleno e (c) 3-careno, respectivamente. 90

Figura 41- Rosa dos ventos (médias de 30 minutos). No topo: (a) período seco diurno, (b) período seco diurno; na base: (c) período chuvoso diurno e (d) período chuvoso e noturno. 92

Figura 42- Emissões de isopreno, α -pineno e β -pineno característicos da mata atlântica. 93

Figura 43- Fluxos de isopreno, α -pineno e β -pineno característicos da mata atlântica. 93

Figura 44- Comparação de concentração de aerossol (a) SO_4 , (b) NH_4 e (c) OA da atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.	95
Figura 45- Comparação de concentração de C_5H_8 presente na atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.	96
Figura 46- Comparação de concentração de metacroleína e metil vinil cetona presentes na atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.	97
Figura 47- Comparação de concentração de ozônio, NO e NO_x presentes na atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.	98
Figura 48- Comparação entre PAR simulada pelo MOZART-4 e medida experimentalmente.	99
Figura 49- PAR simulada pelo MOZART-4 e medida experimentalmente para um único dia.	99
Figura 50- Fluxo de C_5H_8 simulado pelo MOZART-4.	100
Figura 51- Curva de calibração do isopreno para o TD-GC-FID.	101
Figura 52- Comparação de PAR e concentração de isopreno obtidas experimentalmente com as simuladas pelo MOZART-4 e CAM-Chem.	102
53- Média diária para o coeficiente “b” referente ao período compreendido de Junho a Dezembro de 2013.	103
Figura 54- Média do desvio padrão associado aos ventos verticais (σ_w) para o período compreendido de Junho a Dezembro de 2013.	104
Figura 55- Curva de calibração do FID.	104
Figura 56- Curva de resposta entre o MS e FID para (a) o isopreno (b) α -pineno.	105
Figura 57- Alguns dos compostos amostrados na Amazônia.	106
Figura 58- COVBs identificados na atmosfera da floresta da Guiana Francesa nos anos de 2009, 2010 e 2011, respectivamente.	108
Figura 59- Coeficiente “b” determinado para os anos de 2009, 2010 e 2011, respectivamente.	109
Figura 60- Média de desvio padrão associado aos ventos verticais (σ_w) para o período	

compreendido de 2009 a 2011, respectivamente. 110

Figura 61- Média mensal de controle de temperatura e precipitação para os anos de 2010 e 2011, respectivamente. 111

Figura 62- Comportamento sazonal dos principais COVBs para os períodos chuvoso e seco. 112

Figura 63- Fluxo dos principais COVBs amostrados para os períodos chuvoso e seco. 112

Figura 64- Comparação entre a concentração de isopreno simulada pelos modelos MOZART-4 e CAM-Chem e dados experimentais. 113

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) das florestas tropicais exercem papel fundamental para a química da atmosfera e para os ciclos biogeoquímicos tanto em escala local como em escalas regional e global. Frente a este cenário, a Floresta Amazônica merece destaque por representar a maior floresta tropical do globo.

No entanto, pouco se conhece a respeito das emissões de COVBs destes biomas e, por conseguinte, sobre como estas emissões podem influenciar na composição química da atmosfera. Nas últimas décadas a floresta Amazônica tem sido desmatada e sua área antes de vegetação natural tem sido convertida em áreas de pastagem e culturas agrícolas. Esta mudança no uso da terra tem mudado a fitofisionomia da região, o que influencia diretamente na identidade e quantidade dos compostos emitidos, fazendo com que a composição química da atmosfera e os ciclos biogeoquímicos sejam alterados.

Com a finalidade de compreender o comportamento e a intensidade das emissões de COVBs de duas importantes florestas tropicais, o presente estudo objetivou investigar a sazonalidade de emissão (em termos de concentração) e os padrões dos fluxos de COVBs entre a biosfera e a atmosfera, particularmente dos isoprenóides (isopreno, monoterpenos).

A obtenção dos fluxos se deu por meio do sistema de coleta denominado acumulação por vórtices turbulentos, cujo nome em inglês é “*Relaxed Eddy Accumulation*” (REA) para os diferentes sítios experimentais. Esta técnica baseia-se na segregação do escoamento amostrado de acordo com a velocidade vertical do vento (w) medida por um anemômetro sônico durante um período médio de amostragem. As medidas foram realizadas em campanhas intensivas de uma semana por mês, distribuídas entre as estações seca, chuvosa e de transição, ao longo de três anos para área da Floresta da Guiana Francesa, por 6 meses na região da Floresta Amazônica, conhecida por ZF2 e ao longo de uma estação seca na Mata

Atlântica.

As amostras provenientes da Guiana Francesa e da Mata Atlântica foram analisadas no Laboratório de Química Atmosférica do Centro Nacional para Pesquisas Atmosféricas (“*National Center for Atmospheric Research*” - NCAR) em Boulder, Colorado, Estados Unidos da América, ao passo que as amostras oriundas da Floresta Amazônica foram analisadas no Laboratório de Química Atmosférica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) em Manaus, Brasil. Ao final das coletas, os fluxos foram relacionados a algumas variáveis meteorológicas (como precipitação, temperatura do ar e radiação solar disponível a superfície) a fim de compreender como a sazonalidade influencia os padrões de emissões de COVBs para diferentes os sítios. Esperava-se que os fluxos fossem maiores durante a estação seca em todos os sítios devido as maiores temperaturas e isso foi observado de fato. Além disso, era esperado que as emissões do sítio da floresta Amazônica fossem superiores em termos de concentração do que as emissões da Floresta Tropical da Guiana Francesa e da Mata Atlântica em função da sua ampla biodiversidade e da diferença de vegetação, demonstrando que a mudança na composição de espécimes pode fortemente influenciar a química atmosférica, os ciclos biogeoquímicos e, por conseguinte, o clima.

1.1 Originalidade do Tema

A originalidade do presente trabalho reside no fato de não haver medidas contínuas de fluxo de compostos orgânicos voláteis biogênicos nas regiões de florestas tropicais. Deve-se ressaltar que embora pesquisas venham sendo conduzidas e realizadas com relação aos COVs na Europa e Estados Unidos, ainda não se detém conhecimento completo no que tange o comportamento sazonal destes compostos. É importante salientar também, que o entendimento correto das emissões de COVBs pelas florestas tropicais auxiliará no aprimoramento dos modelos de simulação climáticos existentes, que na conjectura atual não funcionam apropriadamente para os trópicos. Outro ponto importante que merece consideração é o fato de que as medidas de fluxo de COVBs são geralmente realizadas por outras técnicas de medição que não a técnica de acumulação por vórtices turbulentos. Na maioria dos casos, utilizam-se balões meteorológicos ou realizam-se voos com aeronaves em diferentes perfis verticais ou ainda empregam-se técnicas de medição e aquisição de dados em tempo real, o que eleva significativamente os custos envolvidos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Estratificação da Atmosfera

A atmosfera pode ser dividida em camadas, que estão relacionadas com propriedades químicas e físicas, mas que influem diretamente na tendência de mudança de temperatura da mesma em função da altura, como indica a Figura 1. A primeira camada que se estende do nível do mar até cerca de 6 a 20 km de altitude é denominada troposfera. Nesta camada, a temperatura diminui com o aumento da altitude, variando de 17° C a -51° C, como resultado do calor emanado da superfície solar dissipando-se na atmosfera. Todos os gases presentes nesta região (em termos de concentração) também decrescem com a altura e o ar de modo geral é mesmo denso e, portanto mais rarefeito. Pode-se afirmar que praticamente todos os fenômenos climatológicos são desencadeados nesta camada. A altura da camada da troposfera varia do Equador até os polos (Norte e Sul). Na linha do Equador a espessura da troposfera é de 18 a 20 km a 50° N e 50° S, enquanto que nos polos é de 6 km aproximadamente.

A camada de transição entre a troposfera e a camada imediatamente acima é conhecida como tropopausa e cuja temperatura é praticamente constante. Ambas, troposfera e tropopausa também são conhecidas como baixa atmosfera. A partir da tropopausa, inicia-se a estratosfera, camada na qual a temperatura se eleva com o aumento de altitude devido à absorção da radiação ultravioleta pelas moléculas de oxigênio induzindo a formação de ozônio, estendendo-se até cerca de 50 km acima da superfície terrestre. Esta camada armazena

19% dos gases atmosféricos mas pouco vapor de água. A temperatura oscila de -60°C na tropopausa até -15°C na estratopausa como consequência da absorção da radiação ultravioleta. O aumento da temperatura torna a camada menos turbulenta, ou seja, calma. As regiões da estratosfera e mesosfera, juntamente com o estratopausa e a mesopausa, são chamadas de média atmosfera pelos cientistas. O limite de transição que separa a estratosfera da mesosfera é chamado estratopausa [1].

Figura 1: Diagrama esquemático representando as camadas da atmosfera em função da altitude relativa ao nível do mar [2].

Na mesosfera, cuja extensão varia desde a estratosfera até cerca de 85 km acima da superfície terrestre, a temperatura volta a decrescer com o aumento da altitude devido à

diminuição da concentração de espécies químicas que absorvem energia (moléculas de oxigênio), especialmente o ozônio. No entanto, os gases presentes na mesosfera são suficientes para abrandar meteoritos arremessados na atmosfera, queimando-os e deixando rastros ardentes no céu à noite. Em média, a temperatura diminui de -15°C a -120°C na mesopausa. Após a mesopausa, região de temperatura relativamente constante, há a termosfera. Nesta e em camadas mais altas existem espécies iônicas e atômicas. A penúltima camada da atmosfera, denominada termosfera ou também alta atmosfera, estende-se desde a mesopausa até 690 km acima da superfície terrestre. Os gases presentes nesta região são mais escassos do que na mesosfera, de tal modo que apenas radiação de alta energia no comprimento de onda do ultravioleta e da radiação X, provenientes do Sol, são absorvidas, aumentando assim a temperatura desta camada conforme a altitude aumenta [1, 2].

2.1.1 Caracterização da Troposfera

A troposfera caracteriza-se também por ser a única camada constituinte da atmosfera que mantém contato direto com a crosta terrestre e com os seres vivos e por esse motivo proporciona o ambiente básico para sobrevivência dos organismos aeróbicos, os quais utilizam oxigênio livre (O_2) em sua respiração. A maioria dos estudos sobre qualidade do ar e interação biosfera-atmosfera se refere à região da troposfera, uma vez que é nesta região que ocorre intensa movimentação e transformação dos componentes gasosos e das partículas oriundas dos oceanos (hidrosfera) e continentes (litosfera).

A troposfera não é composta apenas por gases, existem materiais sólidos nelas dispersos, como poeira em suspensão, pólen, micro-organismos e etc. Há ainda, uma porção líquida dispersa, composta por gotículas resultantes da condensação principalmente do vapor de água na forma de nuvens, neblinas e chuvas. Contudo, em termos de massa relativa, sem dúvida a principal parcela é a gasosa.

A porção gasosa do ar é composta por aproximadamente 78% de nitrogênio (N_2) e 21% de oxigênio (O_2). O 1% restante é formado por uma infinidade de gases minoritários, como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), hidrogênio (H_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), ozônio (O_3) e os gases nobres.

Embora a composição média da atmosfera permaneça constante, as moléculas dos gases são constantemente trocadas. Essa troca de moléculas dentro da atmosfera não depende tão somente de fenômenos físicos mas também de fenômenos químicos e biológicos. As alterações observadas ao longo das últimas décadas, desde o período da Revolução Industrial até o presente, estão se dando fundamentalmente nos componentes minoritários, como CO_2 .

Todavia, mesmo na qualidade de componentes minoritários, a função deles na atmosfera é tão relevante quanto a dos macroconstituintes, pois a poluição atmosférica é uma consequência direta da mudança dos componentes minoritários. A variação de espécies químicas minoritárias na atmosfera é capaz de alterar suas propriedades físicas e químicas. Os processos envolvendo transformações químicas na atmosfera como um todo, são extremamente importantes, pois tendem a manter a sua composição em estado estacionário, ou seja, constante em função da reposição contínua [1,3].

2.1.2 Dispersão Atmosférica

O termo dispersão atmosférica é usado para referir-se ao espalhamento de compostos naturais ou contaminantes gasosos devido aos efeitos convectivos e turbulentos do escoamento atmosférico. A dispersão é resultado de mecanismos de transporte rápidos e irregulares, com proporções macroscópicas de um escoamento em regime turbulento, preferencialmente às proporções microscópicas da difusão molecular.

Os contaminantes quando introduzidos no ar, são transportados pelo vento e simultaneamente se misturam na atmosfera turbulenta. Durante a dispersão, os contaminantes podem sofrer reações químicas que os transformam de contaminantes primários (procedentes diretamente das fontes de emissão) em contaminantes secundários (originados por reações químicas entre os contaminantes primários e os componentes normais presentes na atmosfera) ou podem ser depositados no solo por via seca ou úmida. Os contaminantes do ar podem ser removidos da atmosfera via deposição úmida, deposição seca e reações químicas, como descritas a seguir:

- ✓ Deposição úmida: para as partículas o processo de deposição úmida se resume na colisão e posterior adesão das partículas com as gotas da precipitação pluviométrica. No caso dos gases, a taxa de transferência de moléculas do gás à superfície de uma gota deve ser estimada conhecendo-se a pressão de vapor do gás e a composição química do gás e da gota.
- ✓ Deposição seca: para partículas a deposição do contaminante ocorre devido à aceleração da gravidade, assim como para os gases com massa específica superior a do ar.
- ✓ Reação química de partículas ou gases: constitui o mecanismo por meio do qual ocorre a transformação das substâncias inicialmente presentes (reagentes da reação), em novas substâncias (produtos da reação) [3,4].

2.1.3 Composição e Fatores que Influenciam as Transformações Físicas e Químicas na Atmosfera

Além dos principais constituintes do ar, mencionados anteriormente, como N_2 , O_2 e gases nobres, as principais espécies químicas presentes e dispersas no mesmo (quando não poluído) são: compostos óxidos inorgânicos (CO , CO_2 , NO_2 , SO_2), oxidantes e radicais livres (O_3 , H_2O_2 , OH^- , O_2H^- , NO_3), redutores (CO , SO_2 , H_2S), orgânicos (alcanos, sendo o metano o mais abundante entre as espécies orgânicas; alcenos, arilas, carbonilas, nitratos orgânicos, etc.), espécies fotoquimicamente ativas (NO_2 , formaldeído), ácidos (H_2SO_4), bases (NH_3) e sais (NH_4HSO_4),

Materiais particulados (sólidos e líquidos) também estão presentes e funcionam geralmente como suporte (meio) para reação entre as espécies químicas. Além disso, dois constituintes de máxima importância em se tratando de química atmosférica são a radiação solar (predominantemente na região do ultravioleta do espectro) e o radical hidroxila (OH^*). A tabela 1 apresenta um compêndio dos principais gases constituintes da atmosfera, ao passo que a tabela 2 descreve as fontes naturais (não antropogênicas) mais importantes, em termos de contribuição de gases para a atmosfera.

A velocidade das inúmeras, variadas e consecutivas transformações pode ser muito rápida (minutos ou horas) ou lenta (meses ou anos) e depende de fatores como concentração dos reagentes, temperatura, presença ou não de catalisador, reatividade da molécula e tempo de residência, este último definido como tempo médio de permanência do composto na atmosfera. É importante salientar que o tempo de residência constitui um valor médio de referência que pode variar dependendo das condições ambientais [1]. A Figura 2 apresenta o tempo de residência de alguns gases poluentes presentes na atmosfera, juntamente com a sua escala espacial de alcance, destacando o tempo de permanência no ar do isopreno, do radical hidroxila e do NO_x [4].

Tabela 1- Gases constituintes da atmosfera terrestre.

Composto Químico	% (em volume)	Composto Químico	% (em volume)
Nitrogênio	78,08	Metano	$1,6 \times 10^{-4}$
Oxigênio	20,95	Criptônio	$1,14 \times 10^{-4}$
Argônio	0,934	Óxido Nitroso	$3,05 \times 10^{-5}$
Dióxido de Carbono	0,036	Monóxido de Carbono	$1,2 \times 10^{-5}$
Neônio	$1,818 \times 10^{-3}$	Xenônio	$8,7 \times 10^{-6}$
Hélio	$5,24 \times 10^{-4}$	Amônia	$10^{-8} - 10^{-7}$

Outras espécies também estão presentes em concentrações inferiores a 10^{-7} % em volume.

Tabela 2- Compostos gasosos tipicamente emitidos por fontes naturais.

Composto Químico	Natureza da Fonte Emissora
Metano	Decomposição Biológica Anaeróbia
Amônia	Decomposição Biológica Anaeróbia
Gás Sulfúrico	Decomposição Biológica Anaeróbia
Ácido Clorídrico	Decomposição Biológica Anaeróbia e Vulcões
Ácidos Carboxílicos (Graxos, fórmico, acético, pirúvico, etc.)	Metabolismo de Microorganismos, Solo, Vegetação (Biosíntese)
Cloreto de Metila	Oceanos
Compostos Orgânicos Voláteis	Florestas
Brometo de Metila	Oceanos
Iodeto de Metila	Oceanos
Monóxido de Carbono	Metano Atmosférico, Incêndios e Queimadas
Dióxido de Enxofre	Vulcões
Dióxido de Carbono	Vulcões
Ozônio	Relâmpagos
Óxido Nítrico	Relâmpagos

Figura 2: Tempo de residência de alguns poluentes na atmosfera [5].

2.1.4 Principais Reações Químicas da Atmosfera

O estudo das reações químicas da atmosfera constitui uma tarefa relativamente difícil e desafiadora, haja vista as baixas concentrações de muitos dos compostos dispersos no ar, o que inviabiliza muitas vezes sua medição e monitoramento. Todavia, tais compostos mesmo apresentando baixos valores de concentração (ppb ou ppt) reagem entre si e com o próprio meio, de modo a alterar localmente a composição química natural do ar, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Diagrama esquemático ressaltando a importância dos COVs na química atmosférica e os principais processos físico-químicos que ocorrem na mesma [cortesia Dra. Pérola Vasconcelos].

Estudos desta natureza se fazem, portanto necessários para promover não tão somente o desenvolvimento de métodos analíticos mais sensíveis e eficazes, mas como também para entender a natureza complexa da dinâmica atmosférica a fim de prever mudanças climáticas em escalas regional e global por meio dos quais, pode-se também sugerir mecanismos de mitigação de seus principais agentes poluidores.

2.1.4.1 Processos Fotoquímicos

A maioria das reações conhecidas inicia-se a partir do choque entre moléculas dos reagentes e como consequência, ocorrem rearranjos, formando-se um novo produto. O movimento mais intenso que favorece o choque das moléculas é resultado de energia térmica.

Na atmosfera, outro tipo de reação que ocorre com frequência é a reação fotoquímica, provocada pela absorção da radiação solar (fóton de luz) por uma determinada espécie química. A energia de um fóton é calculada pela equação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-27}$ erg.s) e ν a frequência da radiação absorvida (s^{-1}). A frequência ν está relacionada com o comprimento de onda (λ) da luz por meio da equação $\nu = 1/\lambda$. Portanto, quanto menor o comprimento de onda, maior a energia associada ao fóton.

Os processos fotoquímicos, de modo geral, desempenham um importante papel nas reações químicas da atmosfera. O dióxido de nitrogênio (NO_2), por exemplo, é uma das espécies químicas mais ativas fotoquimicamente na atmosfera poluída, sendo ainda um dos precursores do “smog” fotoquímico. Nesse caso, o NO_2 absorve energia do sol ($h\nu$), produzindo uma molécula eletronicamente excitada:

As moléculas eletronicamente excitadas constituem espécies químicas extremamente reativas e estão relacionadas com a química da atmosfera, sendo em geral, produzidas como consequência da absorção de radiação eletromagnética na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético por moléculas estáveis. Outras espécies de elevada reatividade são fragmentos de átomos e moléculas com elétrons desemparelhados, denominados radicais livres, e íons (átomos carregados eletronicamente ou mesmo fragmentos de moléculas) [6].

Entretanto, a radiação eletromagnética na região do infravermelho não possui energia suficiente para quebrar ligações químicas, sendo dissipada na forma de calor. Contudo, colabora com o aumento de temperatura da atmosfera e auxilia na retenção de calor na superfície da Terra [1, 7]. Em camadas ou regiões muito elevadas da atmosfera, ocorre a predominância de íons, os quais são produzidos pela ação direta da radiação eletromagnética, radiação esta, que também é responsável pela produção dos radicais livres. Os radicais livres estão envolvidos com os mais importantes processos químicos na atmosfera dada a sua elevada reatividade em função da presença de elétrons desemparelhados em sua constituição, e, portanto, apresentam forte tendência à formação de pares. A maioria dos gases presentes na troposfera é gradualmente oxidada em reações envolvendo radicais livres [8, 9] e a maioria destes radicais presentes na troposfera reage majoritariamente com o oxigênio molecular (O_2) originando moléculas estáveis ou outros radicais.

O radical hidroxila, OH^* , constitui uma das espécies reagentes mais importantes encontradas na atmosfera. Na alta atmosfera, por exemplo, a hidroxila é produzida pela fotólise da água:

Na presença de matéria orgânica, o OH^* caracteriza-se como produto intermediário na formação do *smog* fotoquímico, como apresentado na reação a seguir, na qual o radical hidroxila é formado pela fotólise do ácido nitroso:

Em atmosferas “livres de poluição”, o radical hidroxila é produzido a partir da fotólise do ozônio, seguida pela reação do oxigênio excitado com a água como evidenciam as equações (5) e (6) a seguir. Entretanto, os radicais hidroxila também podem reagir com espécies químicas presentes na atmosfera em baixas concentrações (nível de traço) como o CO , SO_2 , H_2S e CH_4 . [7-9].

O processo mais comum de remoção do radical OH^* da atmosfera ocorre por meio de sua reação com o metano e com o monóxido de carbono. O radical metila, por sua vez, reage com o oxigênio molecular O_2 originando o radical metilperoxila.

O átomo de hidrogênio produzido pela equação (8) também reage com o O_2 , produzindo o radical hidroperoxila que pode atuar regenerando o radical OH .

As espécies HOO^* e HO^* são fundamentais na remoção (oxidação) de poluentes da atmosfera, como é o caso dos hidrocarbonetos originados pela combustão incompleta. A concentração média de HO^* na atmosfera é de 2×10^5 a 10^6 radicais por cm^3 de ar (na região da troposfera), sendo geralmente mais elevada nas regiões tropicais, dada a elevada umidade e incidência solar, que conseqüentemente resultam em níveis mais altos de O^* [7-9].

2.2 Compostos Orgânicos Voláteis (COV)

Um COV é por definição, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), qualquer composto que participe de reações fotoquímicas na atmosfera, que apresente pressão de vapor superior a 10 Pa à 25 °C e cuja cadeia carbônica seja composta por 15 carbonos ou menos.

2.2.1 Fontes Produtoras de Compostos Orgânicos Voláteis

A composição padrão do ar é o resultado de uma complexa interação entre as fontes de emissões naturais e antrópicas. Dentre as fontes naturais, destaca-se a vegetação que emite diretamente à atmosfera compostos reativos, tais como isopreno, terpenos, compostos oxigenados e ainda precursores para a formação dos COVs. Dentre as fontes antrópicas, pode-se salientar a combustão interna de motores de veículos e processos industriais, que liberam diversos compostos como alcanos, alcebos, alcinos, hidrocarbonetos aromáticos, além dos processos de queima da biomassa que podem liberar vários compostos orgânicos oxigenados como os carbonílicos [10-14].

As emissões de COVs, que acontecem na baixa troposfera, podem influenciar os ciclos de carbono, água e nitrogênio, bem como a formação de aerossóis (partículas suspensas de sulfato, sal marinho, poeira mineral, matéria orgânica e carbono negro) entre outros fenômenos, como ilustra o diagrama esquemático da Figura 4 a seguir.

O papel dominante dos compostos orgânicos voláteis de origem biogênica (COVBs) na química da baixa troposfera é devido à abundância destes gases em áreas mais remotas, especialmente nos trópicos, bem como devido à alta taxa de reatividade dos mesmos quando comparada à maioria dos compostos orgânicos voláteis antrópicos.

A tabela 3 apresenta as taxas de emissão de COVs categorizados em grupos, gerados por diferentes fontes e as respectivas incertezas associadas.

Figura 4: Interação Biosfera-Atmosfera por meio dos ciclos do carbono, nitrogênio, água e balanço energético. [Cortesia PhD. Alex B. Guenther].

Tabela 3- Fontes produtoras e taxa de emissão anual global de COVS categorizados em grupos.

	Taxa de Emissão	Intervalo de Incerteza
<i>Combustível Fóssil</i>		
Alcanos	28	15 - 60
Alcenos	12	5 - 25
Compostos Aromáticos	20	10 - 30
<i>Queima de Biomassa</i>		
Alcanos	15	7 - 30
Alcenos	10	10 - 30
Compostos Aromáticos	25	2 - 10
<i>Plantas Terrestres</i>		
Isopreno	460	200 - 1800
Soma Monoterpenos	140	50 - 400
Soma Outros VOCs	580	150 - 2400
<i>Oceanos</i>		
Alcanos	1	0 - 2
Alcenos	6	3 - 12
<i>Soma Emissão Antrópica e Oceânica</i>		
Alcanos	44	
Alcenos	38	
Compostos Aromáticos	25	
<i>Plantas Terrestres</i>	1180	
<i>Total</i>	1287	

2.2.1.1 Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVBs)

Muitas plantas, de forma mais ou menos sensível, emitem para a atmosfera compostos orgânicos de natureza simples (como eteno, por exemplo) e muitos de estruturas mais complexas como os terpenos. Em laboratórios esses compostos podem ser obtidos na forma de líquidos voláteis denominados óleos essenciais quando partes da planta como folhas, caules, flores e etc., são submetidas a uma extração por corrente (ou fluxo) de vapor e muitas vezes sobre pressão reduzida. São líquidos oleosos, voláteis, pouco solúveis em água, solúveis no álcool, de coloração amarelada ou incolor, inflamáveis e oxidáveis espontaneamente no ar. Muitas vezes são formados por uma única substância, porém, mais frequente, são misturas de compostos de diferentes funções orgânicas.

Dentre os inúmeros hidrocarbonetos voláteis de origem biogênica, os mais conhecidos, estudados e caracterizados são o metano, o eteno, o isopreno e os monoterpenos. O metano, CH₄, constitui o hidrocarboneto mais simples, sendo um composto orgânico integrante da atmosfera natural e um gás de efeito estufa. O eteno (C₂H₄), por sua vez, é liberado biogenicamente para a atmosfera por certas plantas apenas. O isopreno ou 2 metil-1,3-butadieno (C₅H₈), é o produto obtido da destilação da borracha natural, sendo esta obtida a partir da borracha bruta, a qual resulta da coagulação do látex, que por sua vez, é um líquido leitoso, viscoso que escorre de incisões feitas na casca de certas plantas como: as *Héveas brasiliensis* (Brasil), a *Siphonia chuchu* e *siphonia elástica* (Guianas, Índias, Brasil, América Central etc), *Euphorbia Intisi* (Madagascar) entre outras (Figura 5).

Figura 5: Fórmula estrutural do isopreno.

O isopreno também é emitido naturalmente à atmosfera por algumas espécies de plantas, sendo a *Eschweilera coriacea* (Matamatá verdadeira) a espécie que apresenta maior distribuição na Amazônia. Quando puro, o isopreno é um líquido volátil com ponto de ebulição (PE) de 34,1 °C, ponto de fusão (PF) de -146 °C, densidade 0,68 g.cm⁻³ e pressão de vapor equivalente a 604 hPa (a 20 °C). Em escala global, as emissões de isopreno oriundas da vegetação representam cerca de 500 TgC ano⁻¹, o que representa, aproximadamente, 45 % do fluxo total de COVs biogênicos [15].

Ainda dentro dos hidrocarbonetos (HC), encontra-se o grupo dos terpanos, quando saturados, e dos terpenos, quando insaturados. Os terpenos mais importantes são o limoneno, com um ciclo apenas e duas ligações duplas (terpeno monocíclico ou monoterpreno), o terebenteno ou pineno e o canfeno. Estes dois últimos apresentam além do anel hexagonal, outro anel interior ao primeiro, de forma tetragonal (pineno) ou pentagonal (canfeno), como revela a Figura 6. Estes compostos são encontrados nas coníferas tais como *pinus*, pinheiros e ciprestes.

Figura 6: Esquema representativo da estrutura química de derivados terpênicos naturais como limoneno, pineno e canfeno [16].

2.2.1.1.1 Importância do Isopreno na Química Atmosférica

A oxidação do isopreno desempenha papel importante e fundamental na modulação da concentração troposférica de O_3 e CH_4 , entretanto as sequências de degradação química ainda não estão esclarecidas por completo. Embora muitas das reações sejam pouco compreendidas, sabe-se que o isopreno reage diretamente com o ozônio em baixas concentrações de NO reduzindo deste modo, os níveis de O_3 troposférico e que a oxidação deste composto em altas concentrações de NO produz NO_2 por meio de fotólises, elevando os níveis de O_3 que caracteriza-se por ser um gás de efeito estufa e poluente. A oxidação de isopreno por radicais hidroxila pode resultar na formação de hidroperóxidos (RO_2) que podem converter NO à NO_2 , possibilitando maior produção de ozônio. Reações adicionais podem ainda contribuir para a produção do radical hidroperóxido (HO_2), que por sua vez também pode converter NO à NO_2 e também gerar OH [17-20]. As equações (13) a (18) evidenciam as principais reações envolvendo o isopreno por meio da perda um hidrogênio.

É importante destacar, que as reações que envolvem radicais podem seguir diferentes caminhos e as concentrações dos compostos também podem influir de forma não linear sobre as reações químicas. Deste modo, torna-se extremamente complicado modelar como a emissão de isopreno liberado pela vegetação afeta a atmosfera.

O isopreno se mostra, portanto, um composto extremamente reativo e os subprodutos gerados podem ser múltiplos dependendo do substrato. Em ambientes muito oxidantes o isopreno pode eliminar espécies de superóxidos, uma vez que possui a capacidade de reagir com o oxigênio singlete (1O_2), O_3 e OH [21]. Outro efeito decorrente da emissão preponderante de isopreno frente aos demais COVs sobre a química da atmosfera é a formação de aerossóis orgânicos secundários, sendo estes últimos compostos fundamentais no sistema climático, atuando diretamente na absorção e espalhamento da radiação solar e indiretamente na formação de núcleos de condensação de nuvens influenciado desta forma o ciclo de precipitação [22].

2.2.1.2 Produção de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos em Nível Celular

Os compostos orgânicos voláteis estão presentes em todos os organismos vivos. As concentrações dos mais de 40.000 COVs presentes no interior de células vegetais variam largamente entre as centenas de milhares de espécies de plantas.

No entanto, ao nível de emissões de COVs apenas um pequeno número de compostos se sobressaem, assumindo particular destaque, o hemiterpeno isopreno e vários monoterpenos ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), quer seja pela elevada reatividade química, quer seja pela quantidade com que são emitidos principalmente pelas espécies florestais [23-26]. Não é ainda de todo conhecido o papel desempenhado por estes compostos nas plantas que os produzem e emitem, mas em alguns casos sabe-se que a sua produção está associada a mecanismos de defesa contra situações ambientais adversas e contra predadores, competitividade entre espécies e etc.

2.2.1.2.1 Biossíntese do Isopreno e Monoterpenos

A síntese dos compostos orgânicos voláteis terpênicos apresenta como fator comum o seu precursor geral, o acetil coenzima A (Ac-CoA). As primeiras etapas deste processo envolvem a fusão catalítica de três moléculas de Ac-CoA que levam à formação de pirofosfato de isopentenilo (IPP) via ácido mevalônico, por intermédio de várias enzimas como exemplifica a Figura 7 a seguir [27].

Figura 7: Diagrama esquemático da biossíntese de compostos terpênicos a partir do acetil coenzima A (Ac-CoA, HMG-CoA-3-hidroxi-3-metilglutaril-CoA, MVAP-ácido fosfomevalônico, MVAPP-ácido pirofosfomevalônico, IPP-pirofosfato de isopentenilo, DMAPP-pirofosfato de dimetilalilo, GPP-pirofosfato de geranilo, FPP-pirofosfato de farnesilo, GGPP-pirofosfato de geranilgeranilo) [27].

O IPP constitui, portanto, o principal agente de toda a síntese de compostos terpênicos a partir do qual e por ação de várias preniltransferases formam-se os diferentes blocos terpênicos de ordem superior, como o pirofosfato de geranilo (C_{10}), pirofosfato de farnesilo (C_{15}) e o pirofosfato de geranilgeranilo (C_{20}).

Entretanto, o IPP por si só, não é reativo o suficiente para iniciar a condensação de compostos terpênicos de nível superior, sendo isomerizado por ação do IPP isomerase a pirofosfato de dimetilalilo (DMAPP).

O isopreno, por sua vez, é sintetizado diretamente do DMAPP por eliminação do difosfato (Figura 8). A reação é catalisada pela enzima isopreno sintase, descoberta por Silver e Fall e localizada nos cloroplastos das plantas. Para manter-se ativa esta enzima requer íons de Mg^{+2} ou Mn^{+2} [28].

Figura 8: Sintetização do isopreno diretamente pelo DMAPP [29].

Os terpenóides de nível superior são formados por ação de preniltransferases, as quais participam de uma série de etapas iniciadas pelo DMAPP e IPP. A série que conduz à formação de monoterpenos resulta da condensação do DMAPP com o IPP que por sua vez leva à formação de pirofosfato de geranilo (GPP). Este, então, segue por reações de isomerização e ciclização catalítica originando os diferentes compostos em C_{10} . Por outro

lado, os sesquiterpenos são formados por condensação do IPP com o GPP. Assim como a enzima isopreno sintase, as preniltransferases também requerem a presença dos cátions metálicos bivalentes Mg^{+2} ou Mn^{+2} para se manterem ativas.

2.2.1.2.2 Compartimentação Celular da Biossíntese dos Terpenos

A compartimentação da síntese dos terpenos e precursores, assim como o seu transporte na planta ainda não são de todo conhecidos. A multiplicidade de funções desta família de metabólitos e os diferentes controles que atuam na síntese destes compostos quer seja no espaço ou no tempo, ao longo do desenvolvimento das plantas dificultam o seu estudo.

De modo geral, as plantas que produzem e acumulam grandes quantidades de compostos terpênicos apresentam estruturas secretoras especializadas nos tecidos ou na superfície, como indica a Figura 9. Entre as coníferas é muito comum o aparecimento de canais resínicos e vesículas associadas à produção potencial de monoterpênicos [30].

Figura 9: Principais estruturas emissoras de isopreno e monoterpênicos.

No caso de plantas que não apresentam estruturas secretoras, a síntese dos monoterpenos emitidos está associada aos cloroplastos das células. A síntese dos sesquiterpenos por sua vez ocorre no citosol e no retículo endoplasmático.

Nas angiospermas que produzem elevadas quantidades de mono, sesqui ou diterpenos, a biossíntese ocorre em estruturas glandulares especializadas, como por exemplo, nos tricomas glandulares das folhas. Os vasos de látex, elementos tubulares, representam um outro tipo de estrutura secretora altamente especializada na produção de terpenóides, como no caso da borracha.

2.2.1.3 Emissão de Isopreno e Monoterpenos

Diferentemente do que ocorre com o isopreno, que é emitido imediatamente após sua produção, os monoterpenos em geral são armazenados em tecidos especializados e catabolizados ao longo de caminhos específicos. Os processos catabólicos fazem dos monoterpenos um grupo de compostos de defesa móvel, no sentido de que a planta pode recuperar o carbono e a energia neles investidas.

O controle sobre a volatilização é um processo complexo que depende de fatores internos, fisiológicos e metabólicos, assim como de fatores externos tais como temperatura, luz, humidade, vento, disponibilidade de água e etc.

A variação na taxa de biossíntese de compostos como resultado de estados fenológicos e de crescimentos sazonais (i. e. como resposta a ataque de insetos), assim como em função de recursos de nitrogênio e água no solo, bem como em resposta à queda/corte de folhas e ramos, e as solicitações internas de carbono fotoassimilado, variações genéticas entre outros fatores, compõe todo o conjunto de ajustes biológicos que podem influenciar a emissão de COVBs para a atmosfera pelas plantas. A Figura 10 elucida as principais variáveis climáticas e ambientais que afetam a emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos.

Figura 10: Interferência de variáveis climáticas e ambientais na emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos.

2.2.2 Fatores Abióticos que Influenciam a Emissão de COVs

As mudanças nas condições ambientais podem ser a única resposta para a emissão de certos COVs específicos. Controles ambientais sobre a emissão de espécies de COVs são devido às mudanças nas variações de temperatura e luz que influem diretamente nas taxas de síntese dos compostos. A temperatura regula a atividade de síntese de isopreno, controlando, assim, a síntese dos demais isoprenóides. Também afeta a respiração e pode indiretamente regular a quantidade de piruvato viável para formar isoprenóides nos cloroplastos.

A disponibilidade de luz determina a quantidade do precursor de isoprenóides, o 3-gliceraldeído-3-fosfato produzido pela fotossíntese, que também controla a disponibilidade de ATP e NADPH, na qual, com a redução dos componentes voláteis são necessários em maior quantidade do que para síntese de açúcar e podem limitar a formação de muitos compostos voláteis. Para emissão de isoprenóides, tais efeitos ambientais têm sido simulados com sucesso ao combinar as taxas de produtos intermediários com a cinética de várias enzimas chaves, disponibilizadas pelos avanços em bioquímica e biologia molecular [31].

Estudos apontam que as influências ambientais controlam a emissão de COVs em dois níveis: um que influencia a capacidade inerente à planta de emitir um conjunto de compostos e que se reflete na taxa de emissão basal (medida em condições padrão de temperatura foliar, 30° C, 1000 μmol fótons $\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ de intensidade luminosa) e o outro que influencia a taxa de emissão instantânea, determinada pela interação das condições ambientais prevaletentes com

a taxa de emissão basal [24, 32]. A Figura 11 apresenta as relações entre os fatores determinantes da taxa de emissão de isopreno e monoterpênos nas plantas.

Figura 11: Representação esquemática das relações entre os fatores determinantes da taxa de emissão de isopreno e monoterpênos [24, 32].

De acordo com a Figura 11 é possível observar que a taxa de emissão basal de monoterpênos é função principalmente das reservas de compostos nos tecidos vegetais enquanto a do isopreno é função da concentração da enzima que o sintetiza, assim como da capacidade das células de sintetizarem DMAPP. Os principais fatores que, portanto influenciam a taxa de emissão instantânea são a temperatura e a radiação, e ainda a resistência à difusão no interior dos mesófilos para os monoterpênos. Para o isopreno, devido à sua elevada volatilidade, a resistência de difusão é praticamente desprezível.

2.2.3 Fatores Bióticos que Influenciam a Emissão de COVs

Os processos fisiológicos das plantas respondem às variáveis ambientais e apresentam adaptações funcionais com os recursos necessários ao crescimento variando ao longo do gradiente espacial e temporal, exibindo assim uma aclimação sazonal à mudança de regimes de luz e temperatura. Tais variáveis influenciam a taxa de emissões biogênicas de COVs,

provocando: (1) aumento indutivo na síntese em resposta à ataques de inseto ou sazonalidade; (2) mudanças na síntese em resposta à taxa variável de disponibilidade de nutrientes e água; (3) mudanças na síntese em resposta à mecanismos de retroalimentação e demandas internas de carbono assimilado na fotossíntese; (4) possíveis mudanças nas emissões estimadas em longo prazo devido às alterações na vegetação; (5) a variabilidade genética dentro da espécie [32-35]. Porém as emissões de COVs são também determinadas pelo estado fenológico das plantas (por exemplo, idade da folha, época de florescimento).

2.2.4 COVs como Precursores de Aerossóis Orgânicos Secundários

O estado físico no qual um composto está na atmosfera pode influenciar significativamente seu processo de remoção e seu tempo de residência. Alguns COVs são capazes de formar partículas de aerossóis por uma série de reações de oxidação (Figura 12). Os produtos da oxidação de COVs se acumulam na fase gasosa até atingir uma concentração crítica, condensando-se na fase de aerossol. O equilíbrio entre a fase de gás ou de partícula depende da pressão de vapor do composto em particular, da temperatura, da área superficial da partícula por unidade de volume de ar, e de outros parâmetros [36-38].

Figura 12: Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico [39].

O termo aerossol designa as suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás com dimensões inferiores a 100 μm , mas de tamanhos superiores aos das moléculas individualizadas. Tais suspensões são freqüentemente designadas como aerocolóides, matéria particulada ou simplesmente partículas e incluem poeiras, fumos, cinzas, nevoeiros e “*sprays*” [37].

Incluídos entre os principais vetores da poluição e da radioatividade atmosféricas, os aerossóis participam em diversos fenômenos naturais que abrangem a formação de nuvens e de precipitação, o balanço radiativo da atmosfera, a visibilidade, as permutas entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozônio. Os aerossóis intervêm igualmente em numerosos domínios industriais e os seus efeitos são considerados nas diretrizes dos programas de higiene e segurança laborais. Pelas características qualitativas e importância quantitativa da sua presença na atmosfera, as partículas constituem ainda um dos principais poluentes monitorados nas redes de medida da qualidade do ar [38-39].

A classificação mais simplista aplicada, na atualidade, aos aerossóis atmosféricos categoriza-os como primários ou secundários, atendendo à sua origem e processos de formação. As partículas primárias são emitidas por múltiplas fontes naturais ou antropogênicas, abrangendo os processos de combustão, erupções vulcânicas, queimadas florestais, emissões derivadas de certas atividades industriais e viárias, “*spray*” marinho e alguns materiais biológicos. Já as partículas secundárias, resultam de mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos, podendo ser constituído por três categorias principais: aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários (AOS) (Figura 13) [40].

Experimentos realizados em condições controladas em câmaras de reação mostraram que uma fração das partículas biogênicas na moda fina ($D_p < 2 \mu\text{m}$) pode resultar da conversão gás-partícula de COVs emitidos naturalmente pela vegetação [40]. A produção de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos depende da capacidade oxidativa da atmosfera.

A nucleação de partículas ocorre pela transferência de massa de compostos gasosos de baixa pressão de vapor para a fase de partícula. À medida que os COVs são oxidados pelo ozônio (O_3) e pelos radicais hidroxila (OH) e nitrato (NO_3), os produtos dessas reações acumulam-se na fase gasosa. Cada uma das espécies resultantes possui uma concentração de saturação dependente da temperatura. Se a concentração de uma determinada espécie é menor do que a respectiva saturação, a substância permanece na fase gasosa. Porém, se a concentração de saturação for superada, a espécie é condensada na superfície do material particulado disponível, até que o equilíbrio entre as fases de gás e aerossol seja restaurado.

Figura 13: Interação entre atmosfera e clima na produção de aerossóis orgânicos [Cortesia Dr. Paulo Artaxo - ECSW - iLEAPS 2014].

Nem todas as espécies de COVs são eficientes na produção de AOS. Algumas características precisam ser consideradas, tais como: serem abundantes suficientemente na atmosfera para que os produtos da oxidação atinjam concentrações significativas; serem bastante reativos para que os produtos da oxidação se acumulem na atmosfera; os produtos da oxidação devem possuir uma baixa pressão de vapor para que a condensação seja possível. Também influem a massa molecular dos COVs; o nível primário de aerossóis; temperatura do ponto de mudança gás-partícula dos COVs e seus produtos de oxidação. Três classes primárias de COVs biogênicos formam os AOS, são elas: isopreno, monoterpenos (MTs) e sesquiterpenos (SQTs). O isopreno, que tem a maior taxa de emissão global, apresenta rendimento inferior a dos monoterpenos e sesquiterpenos. Embora apresentem uma menor taxa emissão quando comparados ao isopreno, os monoterpenos e sesquiterpenos podem contribuir significativamente na formação dos AOS, por apresentarem alta reatividade [41,42].

2.3 Coleta de Amostras de Gases e Materiais Particulados

A coleta de amostras de compostos gasosos no ambiente frequentemente tem como matriz a atmosfera, e esta, por sua vez, possui a propriedade de dispersar além de homogeneizar a mistura que a compõe. Como resultado, na maioria das vezes, a amostra é homogênea, ainda que muito diluída. Além disso, fatores como pressão atmosférica, temperatura, vento e chuva influem nas propriedades e na composição da atmosfera. Logo, conhecer as condições ambientais durante o processo de coleta das amostras (ou amostragem) se faz necessário.

Como mencionado anteriormente, muitas espécies de COVs biogênicos são liberadas para a atmosfera, e medir todas as espécies que são relevantes para a química atmosférica ou balanço de carbono é desafiador. As técnicas de medição usadas são sempre limitadas a grupos especiais de compostos. A espectrometria de massas com fonte de íons via reação de transferência de prótons (PTR-MS), que passou a ser utilizada amplamente pela comunidade científica, consegue detectar simultaneamente um grande número de espécies de COVs, entretanto é uma técnica que requer muito treinamento e possui um custo associado muito elevado [34, 42].

A coleta de amostras de pequenos volumes de ar atmosférico, por sua vez, pode ser realizada de diversas maneiras, dentre as quais, pode-se destacar o uso de seringas, como uma seringa hipodérmica; a utilização de balão plástico ou de sacola plástica apropriados; ou ainda por meio do emprego de fracos de vidro ou metálicos que possam ser fechados hermeticamente após a coleta. Nestas situações, o método químico posterior de análise, deve ser sensível o suficiente para determinar o analito no volume de ar coletado.

Em ambientes industriais, nos quais a concentração de poluente costuma ser alta, podem ainda ser utilizados pequenos tubos contendo reagentes, cuja coloração é alterada na presença de um poluente específico, sendo a intensidade da cor proporcional à concentração deste determinado composto no ambiente. Tais dispositivos coletores são conhecidos tubos colorimétricos. A Figura 14 ilustra de modo didático alguns possíveis arranjos para a coleta de materiais atmosféricos em pequenos volumes (ppb) [1].

Devido ao grande volume natural da atmosfera, a diluição dos compostos que a compõe é bastante favorecida e na maioria das vezes, tais compostos se encontram em baixas concentrações (ppb ou ppt), não existindo portanto técnicas analíticas sensíveis o suficiente para proceder à determinação direta do analito. Assim sendo, a pré-concentração constitui um método muito comum em coleta de materiais presentes na atmosfera, e os arranjos para realizá-la são diversos.

A figura 15 apresenta uma unidade básica empregada na coleta de amostras gasosas com pré-concentração. Os diferentes dispositivos coletores (Figura 14) podem ser facilmente acoplados à uma unidade básica para análises posteriores (Figura 15). O princípio fundamental de operação consiste em forçar uma grande massa (ou volume) de ar através ou sobre um meio material sólido ou líquido com capacidade de retenção da espécie de interesse.

Figura 14: Equipamentos empregados para coleta de pequenos volumes de amostra de material atmosférico na fase gasosa. (a) seringa hipodérmica ou bomba de aspiração manual, (b) frasco de coleta de vidro com válvulas reguladoras nas extremidades e (c) tubo colorimétrico [1, 43].

Para se coletar um analito gasoso, é importante conhecer suas propriedades químicas e/ou físicas. Em alguns estudos que envolvam a determinação de compostos gasosos na

atmosfera, muitas vezes, é suficiente o conhecimento da concentração média do composto ao longo de um determinado período de tempo.

Figura 15: Esquemas de equipamentos utilizados na pré-concentração de gases atmosféricos. (a) borbulhador de vidro contendo líquido; (b) tubo contendo um sólido adsorvedor; (c) filtro impregnado de um reagente específico sustentado por um suporte e (d) unidade básica de análise [1].

2.4 Cromatografia

Entre os diversos métodos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação de espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como por exemplo, a espectrofotometria ou a espectrometria de massas.

A cromatografia constitui um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada por meio da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra move-se através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da

mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes.

O desenvolvimento, quase simultâneo, do detector por ionização de chama por Pretorius, McWilliams e Dewar, ampliou a sensibilidade do método cromatográfico, enquanto que a introdução de colunas capilares por Golay ampliou os seus poderes analíticos, ao ponto de tornar a cromatografia gasosa um dos métodos analíticos de separação e determinação mais empregados no mundo.

Os critérios usados para a classificação das diferentes modalidades de cromatografia são vários, sendo os mais comuns relacionados a técnica empregada, ao mecanismo de separação envolvido e aos diferentes tipos de fases utilizadas.

A forma física do sistema de cromatografia define a técnica geral: a fase estacionária pode ser introduzida em um tubo cilíndrico ou disposta sobre uma superfície planar. Baseando-se nesta, a cromatografia pode ser então subdividida em cromatografia em coluna e cromatografia planar. Na primeira, de acordo com o tamanho do diâmetro interno do tubo, tem-se as colunas preparativas (5-30 mm), analíticas (2-5 mm) e com microdiâmetro (< 2mm). As colunas preparativas e analíticas sempre apresentam a fase estacionária na forma de partículas e a fase ativa na forma de um sólido ou de um líquido que tanto pode recobrir a superfície do sólido como estar quimicamente ligado a este. As colunas com microdiâmetro também podem ser recheadas com a fase estacionária ou podem ainda possuir a fase estacionária sob a forma de um filme ou partículas aderidas nas paredes do tubo.

Considerando-se o estado físico da fase móvel, distingue-se a cromatografia gasosa, na qual a fase móvel é um gás, a cromatografia líquida cuja fase móvel é um líquido, e a cromatografia supercrítica, na qual se emprega na fase móvel vapor pressurizado em temperatura acima de sua temperatura crítica, com as vantagens de ter viscosidade menor que o líquido, mas mantendo as propriedades de interação com os solutos. A figura 16 mostra as classificações da cromatografia, segundo as formas físicas mais encontradas [43, 46].

CP = cromatografia em papel CCD = cromatografia em camada delgada CGL = cromatografia gás-líquido CGS = cromatografia gás-sólido
 CS = cromatografia supercrítica CLL = cromatografia líquido-líquido = cromatografia líquida em coluna CLS = cromatografia líquido-sólido
 CTI = cromatografia por troca iônica CE = cromatografia por exclusão CB = cromatografia por bioafinidade

Figura 16: Classificação cromatográfica pelas formas físicas.

2.4.1 Cromatografia à Gás

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica conhecida como cromatografia à gás. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias, que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, serão retidas por tempos determinados e chegarão à saída da coluna também em tempos diferentes. O emprego de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias. O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 17 [44, 46, 47].

Figura 17: Esquema de cromatógrafo a gás: 1) fonte do gás de arraste; 2) controlador de vazão e regulador de pressão; 3) sistema de injeção da amostra; 4) coluna cromatográfica; 5) sistema de detecção; 6) sistema de registro e tratamento dos dados.

A técnica de desenvolvimento mais empregada em cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente neste fluxo de gás, ela é arrastada através desta coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que por sua vez gera um sinal que será interpretado computacionalmente. Em um cromatograma ideal, os picos apresentam-se separados e simétricos, entretanto na prática ocorre muitas vezes sobreposição parcial, devido a uma separação deficiente na coluna, ou picos com assimetria

frontal ou caudal. A assimetria frontal está diretamente relacionada com um excesso de amostra injetada ou com o uso de colunas em temperatura abaixo do ideal para uma determinada análise. As caudas aparecem devido às falhas na técnica de injeção da amostra, ou devido a adsorção excessiva na fase estacionária.

Durante a análise a temperatura da coluna pode permanecer constante (cromatografia gasosa isotérmica) ou sofrer uma variação linear ou não (cromatografia gasosa com temperatura programada). A programação de temperatura é empregada para melhorar a separação e para diminuir o tempo de análise.

2.5 Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas ou mass spectrometry (MS) é uma técnica analítica utilizada para identificar substâncias químicas, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre a composição atômica e molecular de materiais inorgânicos e orgânicos [48].

Para análise por MS, as amostras podem ser inseridas diretamente no espectrômetro de massas, ou o equipamento pode ser acoplado a uma técnica de separação, como a cromatografia gasosa (GC), a cromatografia líquida (LC) ou a eletroforese capilar.

A possibilidade de automação aliada à rapidez das análises permite que grande número de amostras sejam analisadas em curto período de tempo (segundos ou minutos para cada amostra). Resumidamente, a análise por MS consiste na geração de íons com base em compostos (orgânicos ou inorgânicos) por meio de um método de ionização apropriado. Em seguida, os íons são separados por meio de sua relação massa-carga (m/z) em um analisador de massas e detectados qualitativamente e ou quantitativamente por meio de um detector, o qual "conta" os íons. A magnitude do sinal elétrico em função da razão m/z é convertida por um processador de dados, o qual gera o espectro de massas correspondente.

Basicamente, os espectrômetros de massas possuem uma fonte e acelerador de íons, um analisador de massas e um detector de íons como exemplifica a Figura 18. Neles, uma amostra de pressão de vapor moderada é introduzida num sistema de injeção operado sob vácuo (10^{-4} a 10^{-6} torr) e temperatura superior a 300°C .

Figura 18: Esquema de um espectrômetro de massas [47].

2.5.1 Fonte de Íons

Em um espectrômetro de massa a regra da fonte de íons é criar íons na fase gasosa. Átomos do analito, moléculas, ou agregados são transferidos na fase gasosa e ionizados simultaneamente (como na ionização *electrospray*) ou separados. A fonte de íons depende muito da aplicação [49]. As técnicas de ionização existentes são:

- Fotoionização a pressão atmosférica (APPI);
- Eletrospray (ESI);
- Ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI);
- Ionização química a pressão atmosférica (APCI);
- Ionização por impacto de elétrons (IE).

A ionização por impacto de elétrons foi introduzida em 1921 por Dempster, que a usou para medir isótopos de lítio e magnésio. A fonte de íons (IE) consiste de uma câmara com algumas aberturas como mostra a Figura 19.

As moléculas dos analitos são introduzidas diretamente na fonte. O feixe de elétrons é criado pelo aquecimento de um filamento, o qual passa diretamente através da fonte e é recolhido pela armadilha. O ímã produz um campo em espiral com os elétrons, aumentando com isso as chances das reações entre molécula-elétron. Sendo a massa do elétron significativamente menor que a massa de um íon qualquer, a intensidade do campo magnético não os afetam. Após as interações, um ou mais elétrons são removidos do analito criando íons moleculares com radicais positivos. Se o analito tiver elétrons com alta afinidade a íons negativos estes podem ser formados

através da fixação de elétrons, embora o modo negativo seja limitado. Para íons positivos a energia do elétron é na maioria dos casos definida em 70 eV. Normalmente a entrada da amostra é regulada tal que as reações íons-moléculas sejam mínimas. Ionização por impacto de elétrons é uma fonte contínua, adequada para uso com analisadores do tipo quadrupólo e setor magnético [49].

Figura 19: Esquema de uma fonte por impacto de elétrons (IE) [47].

2.5.2 Analisador de Massa

Um analisador de massa é um equipamento que pode separar as espécies, isto é, átomos, moléculas de acordo com a sua massa. Todos os analisadores de massa utilizados na atualidade são baseados em eletromagnetismo e também são acoplados a uma fonte de íons. O analisador separa os íons advindos da fonte de íons de acordo com sua m/z . Há vários tipos de analisadores de massas usados em espectrometria de massas, dentre os quais podem ser citados o “*time-of-flight*” (TOF); setor magnético/elétrico; filtro de massa quadrupólo (Q); ion trap quadrupólo (QIT); orbitrap.

O filtro de massa quadrupólo é um equipamento relativamente pequeno se comparado com o magnético, que pode ser ajustado de forma que íons em uma faixa limitada de razão m/z sejam detectados. A trajetória dos íons com menor razão m/z é curvilínea. O princípio básico do filtro de massa quadrupólo foi publicado em 1953. O

analisador emprega uma combinação de potencial de corrente direta (CD) e potencial de rádio frequência (RF). Quatro hastes paralelas são arranjadas simetricamente como mostra a Figura 20.

Figura 20: Esquema de um analisador quadrupólo. (a) Uma seção hiperbólica transversal; (b) seção transversal de uma haste cilíndrica; (c) o princípio de operação de um filtro de massa quadrupólo [49].

Hastes opostas são conectadas eletricamente em pares. Os dois pares tem potenciais da mesma magnitude, mas de sinais opostos. Íons emergentes da fonte, tipicamente acelerados sobre um potencial de 5 a 20 V, entram na região do analisador entre as hastes e passam paralelamente por elas. Dependendo de certos valores de potenciais CD e RF e a frequência de RF, somente íons em uma estreita faixa de m/z irão ter uma trajetória estável através do quadrupólo. Íons que não tenham uma trajetória estável irão colidir com as hastes, não chegando ao detector, isto pode ser visto na Figura 20 item (c), onde o íon C tem m/z baixa e o íon A tem m/z alta, assim nenhum dos dois íons conseguem passar pelo filtro. No caso do íon B, ele possui m/z na faixa estável permitindo a passagem pelo filtro.

2.5.3 Detector

Dois tipos de detectores são utilizados na espectrometria de massas. O Copo de Faraday (CF) e o Multiplicador de Elétrons (ME). A função do detector consiste em converter a energia das partículas que chegam do analisador em um sinal de corrente que é registrado por um equipamento eletrônico e transferido para o computador do sistema de aquisição do espectrômetro de massas. Quando uma partícula vinda do analisador colide com o detector, a energia do impacto causa a emissão de partículas secundárias, por exemplo, elétrons e prótons. O número de partículas secundárias criadas pelo impacto depende muitas vezes da energia e/ou da velocidade do íon de

entrada. Um detector deve preferencialmente ter alta eficiência em converter a energia do íon de entrada em elétrons e prótons, ter uma resposta linear, baixo nível de ruído, tempo de recuperação curto, e variações mínimas no tempo em trânsito.

Um detector multiplicador de elétrons (ME) amplifica uma corrente fraca das partículas de entrada usando uma série de eletrodos de emissão secundária ou dínodos para produzir uma corrente consideravelmente alta no ânodo. Quando a partícula colide no dínodo, a energia é transferida diretamente para os elétrons no material dínodo e um número de elétrons secundários são emitidos. O dínodo muitas vezes consiste de uma liga alcalina ou um metal alcalino terroso com mais um metal nobre. Deste modo um fino filme isolante de metal alcalino oxidado é formado no suporte de condução. Um bom material dínodo deve emitir muitos elétrons secundários por partícula de entrada primária, ter ganho linear em correntes altas, e ter emissão termiônica baixa, isto é, baixo ruído.

A obtenção dos cromatogramas em espectrometria de massas pode ser de dois tipos, um no qual o detector registra todos os íons obtidos, chamado de modo "SCAN", e outro em que apenas um pequeno número de íons (tipicamente 2 a 4) são selecionados para serem registrados, conhecido como modo monitoramento de íon selecionado ou *Selected Ion Monitoring* (SIM). A diferença entre esses dois modos de operação é fundamental na análise de matrizes com vários compostos em níveis traços. Em geral, utiliza-se o modo SCAN para obtenção de um espectro de massas individual de cada substância que se espera encontrar em uma determinada matriz. A partir da avaliação desse espectro de massas, determinam-se os íons mais abundantes e característicos de cada substância para analisá-las no modo SIM na matriz real [50].

2.6 Detector de Ionização de Chama (FID)

A Cromatografia a gás, como mencionado anteriormente, tem como objetivo a separação e análise dos componentes voláteis de uma amostra em geral, visando a posterior identificação. A análise qualitativa tem por finalidade identificar os componentes da amostra e o parâmetro utilizado é o tempo de retenção, que é o tempo transcorrido desde a injeção do analito até o máximo do pico gerado. A análise quantitativa está relacionada à área de cada pico no cromatograma, que é proporcional à concentração do componente na amostra e usada na determinação de um ou mais componentes de uma mistura.

A Cromatografia a gás com Detector de Ionização de Chama (GC/FID) constitui uma técnica através da qual o gás de arraste que sai da coluna com a amostra passa por uma

pequena chama alimentada por hidrogênio e ar. A chama serve de fonte de ionização existindo um eletrodo por cima ou ao lado da chama, estabelecendo-se desta maneira uma diferença de potencial. Quando apenas o gás de arraste passa pela chama, estabelece-se pequena corrente entre os eletrodos. Ao passarem as moléculas da amostra, elas sofrem ionização na chama, aumentando consideravelmente a corrente que é amplificada e registrada.

O detector FID (Fig. 21) é sensível a compostos orgânicos e principalmente a hidrocarbonetos (terpenos), entretanto não é sensível a gases não-combustíveis como H_2O , CO_2 , SO_2 e NO_x e estas propriedades fizeram-no ser amplamente utilizado na análise da maioria das amostras orgânicas. Devido a seu pequeno volume, o FID pode ser utilizado com baixa vazão quando usadas colunas capilares, fornecendo assim resposta proporcional à massa da substância por unidade de tempo [51].

Figura 21. Detector de Ionização de Chama.

2.7 Modelos Matemáticos Associados ao Estudo da Atmosfera

A caracterização dos processos climáticos e a dos fluxos de energia nos sistemas climáticos são temas constantemente focalizados. Envolvem desde os modelos para a circulação geral da atmosfera até os modelos para o balanço hídrico e energético locais, passando pelos modelos para a dinâmica regional das massas de ar e para a caracterização e previsão do tempo.

Desde a década de sessenta ocorreu grande avanço no desenvolvimento dos modelos de circulação geral (*Global Chemistry Models* - GCM) da atmosfera, possibilitando sua aplicação a inúmeras questões, tais como na simulação da circulação e dos padrões climáticos na época contemporânea. Por outro lado, também se tornam úteis para simular as

características climáticas das fases glaciárias do Quaternário, ou de paleoclimas mais antigos, e para a predição dos climas futuros considerando o aumento do dióxido de carbono na atmosfera.

Os GCM são também instrumentos importantes para os estudos diagnósticos e para identificar importantes fatores físicos controlando as mudanças climáticas. Como os resultados são para a escala de grandeza global, servem de entrada (*inputs*) para a elaboração de modelos aplicados às escalas regional e local.

Os modelos climáticos de circulação geral da atmosfera são baseados no uso de equações sobre a massa, momento, energia e relações diagnósticas, considerando as propriedades dos componentes do sistema climático. As variáveis analisadas pelas equações governam os valores médios sinópticos, com resolução espacial comparável com a rede sinóptica global [52].

2.7.1 MEGAN

O modelo de emissão de gases e aerossóis da Natureza, (do inglês *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*), também conhecido por MEGAN constitui um sistema de modelagem para estimar a emissão de gases e aerossóis oriundos de ecossistemas terrestres para a atmosfera. Variáveis de condução incluem cobertura vegetal, clima e composição química atmosférica. O MEGAN que se encontra atualmente na versão 2.1 é, portanto, um modelo de emissão global com resolução de base de aproximadamente 1 km, sendo também apropriado para modelos regionais.

Os algoritmos do MEGAN foram incorporados como um componente *on-line* em vários modelos da química e de transportes regionais e globais. Distribuições globais das variáveis de cobertura do solo (fatores de emissão, índice de área foliar e fenótipos de plantas) encontram-se disponíveis para resoluções espaciais que variam de aproximadamente 1 a 100 km e em diversos formatos (ARCGIS e netcdf) ao passo que as distribuições regionais estão disponíveis em resoluções de 30 m a 1000 m.

É importante salientar que a execução do MEGAN requer tanto o acesso e conhecimento de um sistema operacional Unix, quanto conhecimento prático da linguagem Fortran. O acesso aos arquivos de entrada do MEGAN requer também conhecimento da linguagem de computador Python, software ESRI ArcMAP (ou algum software alternativo que desempenhe a mesma função). Alterações de parâmetros de entrada de cobertura vegetal podem ser realizados por meio do programa ArcMAP ou programa similar. A construção básica deste modelo pode ser visualizada por meio do diagrama esquemático da Figura 22.

Figura 22: Diagrama esquemático dos componentes do modelo MEGAN 2.1 e variáveis de condução.

O MEGAN é amplamente utilizado para derivar as emissões de isopreno para cada grade quadrada do (GEOS-Chem). O MEGAN calcula as emissões de tipos funcionais de planta (TFP) como uma função da temperatura, radiação solar, índice de área foliar (LAI) e idade da folha. Parâmetros como cobertura fracionária para cada TFP e os fatores específicos da vegetação (EFS) baseiam-se nos dados de cobertura do solo do MEGAN versão 2 (V2.0 PFT, EFsv2.0). O efeito da temperatura sobre as emissões de folha é tido como uma função tanto da temperatura atual quanto da temperatura média ao longo dos últimos 15 dias [53].

A aplicação inclui também um modelo de dossel de 5 camadas para explicar os efeitos da radiação fotossinteticamente ativa difusa e direta nas folhas ensolaradas e sombreadas. O efeito da idade da folha sobre as emissões é sempre considerado, com frações de idade folha de folhas novas, jovens, adultos, e idosos estimados para cada grade de um dado local com LAI e temperatura local. Dados de índice de área foliar são obtidos por meio de observações via satélite denominado radiômetro avançado de altíssima resolução (*Advanced Very High Resolution Radiometer* - AVHRR). O AVHRR é um gerador de imagens com base em detecção de radiação que pode ser utilizada para determinar remotamente a cobertura de nuvens e a temperatura da superfície (o termo de superfície pode significar superfície da terra, superfícies superiores das nuvens, ou ainda superfície de um corpo de água). Este radiômetro de varredura utiliza seis detectores que coletam diferentes bandas de comprimento de onda de radiação, como mostrado na Tabela 4 [54].

Tabela 4- Características do radiômetro AVHRR utilizado para obtenção de dados de índice de área foliar.

AVHRR/3 - Características de Canais			
nº Canal	Resolução	Comprimento de onda (µm)	Aplicação
1	1,09 km	0,58 - 0,68	Mapeamento de superfície e nuvens (período diurno)
2	1,09 km	0,725 - 1,00	Fronteiras terra-água
3A	1,09 km	1,58 - 1,64	Deteção de neve e gelo
3B	1,09 km	3,55 - 3,93	Mapeamento de nuvens (período noturno) e temperatura de superfície dos mares
4	1,09 km	10,30 - 11,30	Mapeamento de nuvens (período noturno) e temperatura de superfície dos mares
5	1,09 km	11,50 – 12,50	Temperatura de superfície dos mares

O primeiro AVHRR foi um radiômetro de 4 canais lançado em 1978, sendo posteriormente melhorado para um instrumento de 5 canais (AVHRR/2) cujas pesquisas foram inicialmente conduzidas pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica nos EUA (NOAA) e lançado em 1981. A versão mais recente é o instrumento AVHRR/3, com 6 canais, lançado em 1998 pesando cerca de 32 Kg, medindo (11,5 x 14,4 x 31,4) polegadas e consumindo 28,5 watts de potência.

A matriz gerada a partir de diversos comprimentos de onda, após o processamento, permite uma análise multi-espectral para definir de forma mais precisa parâmetros hidrológicos, oceanográficos e meteorológicos. A comparação de dados entre dois canais é muitas vezes utilizada para observar características ou medir vários parâmetros ambientais. Os três canais que operam inteiramente dentro da banda de infravermelhos são utilizados para detectar calor sensível, temperatura da terra, água das superfícies dos mares, as nuvens acima deles [55].

2.7.2 MOZART e CAM-chem

O modelo para ozônio e gases traço relacionados, (sigla em inglês MOZART), é um modelo matemático global 3-D de transporte químico, desenvolvido em conjunto pelo NCAR, o Laboratório de Geofísica e Fluidos Dinâmicos (*Geophysical Fluid Dynamics Laboratory* - GFDL) e o Instituto Max Planck de Meteorologia (MPI-Met) para simular mudanças de concentração de ozônio na atmosfera terrestre, bem como para estudos da química troposférica com base em dados meteorológicos.

Todavia, o MOZART-4 encontra-se em processo de substituição pelo Modelo Comunitário Atmosférico com Química Associada (*Community Atmosphere Model with Chemistry*, *CAM-chem*) [56-58].

O MOZART foi projetado inicialmente para simular processos químicos troposféricos e de transporte, mas sua atuação foi estendida para a estratosfera e mesosfera. O MOZART pode ser compilado para uma variedade de plataformas de computação distintas, atualmente três versões do MOZART encontram-se disponíveis (MOZART 2, 3 e 4), sendo que todas as versões possuem incorporadas em si mecanismos químicos atmosféricos, esquemas de fotólise, manipulação de aerossóis troposféricos e mecanismos de deposição seca e úmida. O modelo é conduzido pela meteorologia do Centro Nacional de Previsão Ambiental do NCAR com resolução horizontal de aproximadamente 2,8° x 2,8°, com 28 níveis verticais da superfície até aproximadamente 2 hPa. Esta resolução é normalmente utilizada para a simulação de vários anos, entretanto o modelo pode ser rodado para qualquer

resolução de interesse dependendo apenas de limitações de memória, e geralmente combinando com os dados de entrada meteorológicos. A resolução máxima na qual o MOZART foi rodado com o mecanismo de química completa foi de $0.7^\circ \times 0.7^\circ$. A Tabela 5 a seguir apresenta as variáveis de entrada principais requeridas para rodar o MOZART [59-62].

Tabela 5- Parâmetros de entrada requeridos para iniciar o processo de simulação do MOZART.

Variáveis	Nome MOZART-4	Dimensão	Unidades
Ventos Zonais	U	3-D	m.s^{-1}
Ventos Meridionais	V	3-D	m.s^{-1}
Temperatura	T	3-D	K
Umidade Específica	Q	3-D	Kg.kg^{-1}
Temperatura de Superfície	TS	2-D	K
Pressão de Superfície	OS	2-D	Pa
Cobertura Terra/Oceano/Mar/Gelo	ORO	2-D	Sem unidade
Superfície de Altura Geopotencial	PHIS	2-D	$\text{m}^2.\text{s}^{-2}$
Superfície de stress zonal	TAUX	2-D	N.m^{-2}
Superfície de stress meridional	TAUY	2-D	N.m^{-2}
Fluxo de Calor de Superfície	SHFLX	2-D	W.m^{-2}
Fluxo de umidade de Superfície	QFLX	2-D	$\text{Kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
Fluxo Solar de Superfície	FSDS	2-D	W.m^{-2}
Altura de Neve	SNOWH	2-D	m
Fração de umidade do solo	SOILW	2-D	Sem unidade
Médias Mensais TS	TS_avg	2-D	K
Médias Mensais FSDS	FSDS_avg	2-D	W.m^{-2}

O mecanismo padrão do MOZART-4 inclui 85 espécies no estado gasoso, 12 compostos (componentes) de aerossol, 39 reações fotolíticas e 157 reações diversas entre compostos na fase gasosa. O mecanismo químico ainda inclui um sistema atualizado de reações de oxidação do isopreno e tratamento de compostos orgânicos voláteis, com três espécies aglomeradas para representar os alcanos e alcenos com quatro ou mais átomos de carbonos e compostos aromáticos (denominados BIGALK, referentes ao bigeno e ao tolueno). Os produtos de oxidação dessas espécies aglomeradas também foram adicionadas ao modelo. O MOZART-2, versão anterior ao MOZART-4, tinha um único aglomerado de espécies C_4H_{10} , que representam todos os hidrocarbonetos com quatro ou mais carbonos. A lista completa de espécies em fase gasosa, aerossol e reações fotolíticas podem ser observadas nas tabelas 6-10 [55].

Tabela 6- Espécies químicas do MOZART-4.

	Nome Simbólico	Composição Atômica	Comentários
O, H, N species	O	O(³ P)	ground state atomic oxygen
	O1D	O(¹ D)	excited state atomic oxygen
	O3	O ₃	ozone
	N2O	N ₂ O	nitrous oxide
	NO	NO	nitric oxide
	NO2	NO ₂	nitrogen dioxide
	NO3	NO ₃	nitrate radical
	HNO3	HNO ₃	nitric acid
	HO2NO2	HNO ₄	pernitric acid
	N2O5	N ₂ O ₅	dinitrogen pentoxide
	H2	H ₂	molecular hydrogen
	OH	OH	hydroxyl radical
	HO2	HO ₂	hydroperoxyl radical
	H2O2	H ₂ O ₂	hydrogen peroxide
C ₁ species	CH4	CH ₄	methane
	CO	CO	carbon monoxide
	CH3O2	CH ₃ O ₂	methylperoxy radical
	CH3OOH	CH ₃ OOH	methyl hydroperoxide
	CH2O	CH ₂ O	formaldehyde
	CH3OH	CH ₃ OH	methanol
C ₂ species	C2H4	C ₂ H ₄	ethene
	C2H6	C ₂ H ₆	ethane
	CH3CHO	CH ₃ CHO	acetaldehyde
	C2H5OH	C ₂ H ₅ OH	ethanol
	EO	HOCH ₂ CH ₂ O	
	EO2	HOCH ₂ CH ₂ O ₂	
	CH3COOH	CH ₃ COOH	acetic acid
	GLYOXAL	HCOCHO	glyoxal
	GLYALD	HOCH ₂ CHO	glycolaldehyde
	C2H5O2	C ₂ H ₅ O ₂	ethylperoxy radical
	C2H5OOH	C ₂ H ₅ OOH	ethyl hydroperoxide
	CH3CO3	CH ₃ CO ₃	acetylperoxy radical
	CH3COOOH	CH ₃ C(O)OOH	peracetic acid
	PAN	CH ₃ CO ₃ NO ₂	peroxy acetyl nitrate
C ₃ species	C3H6	C ₃ H ₆	propene
	C3H8	C ₃ H ₈	propane
	C3H7O2	C ₃ H ₇ O ₂	
	C3H7OOH	C ₃ H ₇ OOH	
	PO2	e.g., CH ₃ CH(OO)CH ₂ OH	
	POOH	e.g., CH ₃ CH(OOH)CH ₂ OH	
	CH3COCH3	CH ₃ COCH ₃	acetone
	HYAC	CH ₃ COCH ₂ OH	hydroxyacetone
	CH3COCHO	CH ₃ COCHO	methylglyoxal
	RO2	CH ₃ COCH ₂ O ₂	
	ROOH	CH ₃ COCH ₂ OOH	
	ONIT	CH ₃ COCH ₂ ONO ₂	organic nitrate
C ₄ species	BIGENE	C ₄ H ₈	lumped alkenes C> 3
	ENEO2	e.g., CH ₃ CH(OH)CH(OO)CH ₃	
	MEK	CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₃	methyl ethyl ketone
	MEKO2	CH ₃ COCH(OO)CH ₃	
	MEKOOH	CH ₃ COCH(OOH)CH ₃	
	MVK	CH ₂ CHCOCH ₃	methyl vinyl ketone
	MACR	CH ₂ CCH ₃ CHO	methacrolein
	MPAN	CH ₂ CCH ₃ CO ₃ NO ₂	methacryloyl peroxy nitrate
	MACRO2	e.g., CH ₃ COCH(OO)CH ₂ OH	peroxy radical from OH addition to MVK, MACR
	MACROOH	e.g., CH ₃ COCH(OOH)CH ₂ OH	
	MCO3	CH ₂ CCH ₃ CO ₃	peroxy radical derived from abstraction reaction of OH with MACR

Tabela 6- Espécies químicas do MOZART-4 (continuação).

	Nome Simbólico	Composição Atômica	Comentários
C ₅ species	BIGALK	C ₅ H ₁₂	lumped alkanes C> 3
	ALKO2	C ₅ H ₁₁ O ₂	
	ALKOOH	C ₅ H ₁₁ OOH	
	ISOP	C ₅ H ₈	isoprene
	ISOPO2	e.g., HOCH ₂ C(OO)CH ₃ CHCH ₂	peroxy radical derived from OH+ISOP
	ISOPOOH	e.g., HOCH ₂ C(OOH)CH ₃ CHCH ₂	unsaturated hydroxyhydroperoxide
	HYDRALD	e.g., HOCH ₂ CCH ₃ CHCHO	lumped unsaturated hydroxycarbonyl
	XO2	e.g., HOCH ₂ C(OO)CH ₃ CH(OH)CHO	peroxy radical from OH+HYDRALD
	XOOH	e.g., HOCH ₂ C(OOH)CH ₃ CH(OH)CHO	
	BIGALD	C ₅ H ₆ O ₂	
C ₇ species	ISOPNO3	CH ₂ CHCCH ₃ OOCH ₂ ONO ₂	peroxy radical from NO ₃ +ISOP
	ONITR	CH ₂ CCH ₃ CHONO ₂ CH ₂ OH	lumped isoprene nitrate
	TOLUENE	C ₆ H ₅ (CH ₃)	lumped aromatics
	CRESOL	C ₆ H ₄ (CH ₃)(OH)	
	TOLO2	C ₇ H ₉ O ₅	
	TOLOOH	C ₇ H ₁₀ O ₅	
	XOH	C ₇ H ₁₀ O ₆	
C ₁₀ species	C10H16	C ₁₀ H ₁₆	lumped monoterpenes, as α -pinene
	TERPO2	C ₁₀ H ₁₆ (OH)(OO)	
	TERPOOH	C ₁₀ H ₁₆ (OH)(OOH)	
Aerosol precursors	SO2	SO ₂	sulfur dioxide
	DMS	CH ₃ SCH ₃	dimethyl sulfide
	NH3	NH ₃	ammonia
Bulk aerosols	SO4	SO ₄ ²⁻	sulfate
	NH4	NH ₄ ⁺	ammonium
	NH4NO3	NH ₄ NO ₃	ammonium nitrate
	SOA	C ₁₂	secondary organic aerosol
	CB1	C	black carbon, hydrophobic
	CB2	C	black carbon, hydrophilic
	OC1	C	organic carbon, hydrophobic
	OC2	C	organic carbon, hydrophilic
	SA1	NaCl	sea salt, 0.1–0.5 μ m
	SA2	NaCl	sea salt, 0.5–1.5 μ m
	SA3	NaCl	sea salt, 1.5–5 μ m
	SA4	NaCl	sea salt, 5–10 μ m

Tabela 7- Reações na fase de gás (a representação {CO₂} indica que o CO₂ não está incluído na simulação).

Reagentes		Produtos	Taxa
O + O ₂ + M	→	O ₃ + M	6E-34·(300/T) ^{2.4}
O + O ₃	→	2·O ₂	8.00E-12·exp(−2060/T)
O1D + N ₂	→	O + N ₂	2.10E-11·exp(115/T)
O1D + O ₂	→	O + O ₂	3.20E-11·exp(70/T)
O1D + H ₂ O	→	2·OH	2.20E-10
H ₂ + O1D	→	HO ₂ + OH	1.10E-10
H ₂ + OH	→	H ₂ O + HO ₂	5.50E-12·exp(−2000/T)
O + OH	→	HO ₂ + O ₂	2.20E-11·exp(120/T)
HO ₂ + O	→	OH + O ₂	3.00E-11·exp(200/T)
OH + O ₃	→	HO ₂ + O ₂	1.70E-12·exp(−940/T)

Tabela 7- Reações na fase de gás (continuação).

Reagentes	Produtos	Taxa
HO ₂ + O ₃	→ OH + 2·O ₂	1.00E-14·exp(-190/T)
HO ₂ + HO ₂	→ H ₂ O ₂ + O ₂	(2.3E-13·exp(600/T)+1.7E-33·[M]·exp(1000/T))· (1 + 1.4E-21·[H ₂ O]·exp(2200/T))
H ₂ O ₂ + OH	→ H ₂ O + HO ₂	2.90E-12·exp(-160/T)
OH + HO ₂	→ H ₂ O + O ₂	4.80E-11·exp(250/T)
OH + OH	→ H ₂ O + O	4.20E-12·exp(-240/T)
OH + OH + M	→ H ₂ O ₂ + M	k _∞ =6.90E-31·(300/T) ^{1.00} ; k _i =2.60E-11; f=0.60
N ₂ O + O ₁ D	→ N ₂ + O ₂	4.90E-11
N ₂ O + O ₁ D	→ 2·NO	6.70E-11
NO + HO ₂	→ NO ₂ + OH	3.50E-12·exp(250/T)
NO + O ₃	→ NO ₂ + O ₂	3.00E-12·exp(-1500/T)
NO ₂ + O	→ NO + O ₂	5.60E-12·exp(180/T)
NO ₂ + O ₃	→ NO ₃ + O ₂	1.20E-13·exp(-2450/T)
NO ₃ + HO ₂	→ OH + NO ₂	2.30E-12·exp(170/T)
NO ₂ + NO ₃ + M	→ N ₂ O ₅ + M	k _∞ =2.00E-30·(300/T) ^{4.40} ; k _i =1.40E-12·(300/T) ^{0.70} ; f=0.60
N ₂ O ₅ + M	→ NO ₂ + NO ₃ + M	k(NO ₂ +NO ₃ +M)>3.333E26·exp(-10990/T)
NO ₂ + OH + M	→ HNO ₃ + M	k _∞ =2.00E-30·(300/T) ^{3.00} ; k _i =2.50E-1; f=0.60
HNO ₃ + OH	→ NO ₃ + H ₂ O	k ₀ + k ₃ [M]/(1 + k ₃ [M]/k ₂): k ₀ =2.4E-14·exp(460/T); k ₂ =2.7E-17·exp(2199/T); k ₃ =6.5E-34·exp(1335/T)
NO ₃ + NO	→ 2·NO ₂	1.50E-11·exp(170/T)
NO ₂ + HO ₂ + M	→ HO ₂ NO ₂ + M	k _∞ =1.80E-31·(300/T) ^{3.20} ; k _i =4.70E-12·(300/T) ^{1.40} ; f=0.60
HO ₂ NO ₂ + OH	→ H ₂ O + NO ₂ + O ₂	1.30E-12·exp(380/T)
HO ₂ NO ₂ + M	→ HO ₂ + NO ₂ + M	k(NO ₂ +HO ₂ +M)·exp(-10900/T)/2.1E-27
CH ₄ + OH	→ CH ₃ O ₂ + H ₂ O	2.45E-12·exp(-1775/T)
CH ₄ + O ₁ D	→ .75·CH ₃ O ₂ + .75·OH + .25·CH ₂ O + .4·HO ₂ + .05·H ₂	1.50E-10
CH ₃ O ₂ + NO	→ CH ₂ O + NO ₂ + HO ₂	2.80E-12·exp(300/T)
CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	→ 2·CH ₂ O + 2·HO ₂	5.00E-13·exp(-424/T)
CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	→ CH ₂ O + CH ₃ OH	1.90E-14·exp(706/T)
CH ₃ O ₂ + HO ₂	→ CH ₃ OOH + O ₂	4.10E-13·exp(750/T)
CH ₃ OOH + OH	→ .7·CH ₃ O ₂ + .3·OH + .3·CH ₂ O + H ₂ O	3.80E-12·exp(200/T)
CH ₂ O + NO ₃	→ CO + HO ₂ + HNO ₃	6.00E-13·exp(-2058/T)
CH ₂ O + OH	→ CO + H ₂ O + HO ₂	9.00E-12
CO + OH	→ [CO ₂] + HO ₂	1.5E-13·(1+6E-7·P)
CH ₃ OH + OH	→ HO ₂ + CH ₂ O	7.30E-12·exp(-620/T)
C ₂ H ₄ + OH + M	→ .75·EO ₂ + .5·CH ₂ O + .25·HO ₂ + M	k _∞ =1.00E-28·(300/T) ^{0.30} ; k _i =8.80E-12; f=0.60
C ₂ H ₄ + O ₃	→ CH ₂ O + .12·HO ₂ + .5·CO + .12·OH + .25·CH ₃ COOH	1.20E-14·exp(-2630/T)
EO ₂ + NO	→ EO + NO ₂	4.20E-12·exp(180/T)
EO + O ₂	→ GLYALD + HO ₂	1.00E-14
EO	→ 2·CH ₂ O + HO ₂	1.60E-11·exp(-4150/T)
C ₂ H ₆ + OH	→ C ₂ H ₅ O ₂ + H ₂ O	8.70E-12·exp(-1070/T)
C ₂ H ₅ O ₂ + NO	→ CH ₃ CHO + HO ₂ + NO ₂	2.60E-12·exp(365/T)
C ₂ H ₅ O ₂ + HO ₂	→ C ₂ H ₅ OOH + O ₂	7.50E-13·exp(700/T)
C ₂ H ₅ O ₂ + CH ₃ O ₂	→ .7·CH ₂ O + .8·CH ₃ CHO + HO ₂ + .3·CH ₃ OH + .2·C ₂ H ₅ OH	2.00E-13
C ₂ H ₅ O ₂ + C ₂ H ₅ O ₂	→ 1.6·CH ₃ CHO + 1.2·HO ₂ + .4·C ₂ H ₅ OH	6.80E-14
C ₂ H ₅ OOH + OH	→ .5·C ₂ H ₅ O ₂ + .5·CH ₃ CHO + .5·OH	3.80E-12·exp(200/T)
CH ₃ CHO + OH	→ CH ₃ CO ₃ + H ₂ O	5.60E-12·exp(270/T)
CH ₃ CHO + NO ₃	→ CH ₃ CO ₃ + HNO ₃	1.40E-12·exp(-1900/T)
CH ₃ CO ₃ + NO	→ CH ₃ O ₂ + [CO ₂] + NO ₂	8.10E-12·exp(270/T)
CH ₃ CO ₃ + NO ₂ + M	→ PAN + M	k _∞ =8.50E-29·(300/T) ^{6.50} ; k _i =1.10E-11·(300/T); f=0.60
CH ₃ CO ₃ + HO ₂	→ .75·CH ₃ COOOH + .25·CH ₃ COOH + .25·O ₃	4.30E-13·exp(1040/T)
CH ₃ CO ₃ + CH ₃ O ₂	→ .9·CH ₃ O ₂ + CH ₂ O + .9·HO ₂ + .1·CH ₃ COOH + .9·[CO ₂]	2.00E-12·exp(500/T)
CH ₃ COOOH + OH	→ .5·CH ₃ CO ₃ + .5·CH ₂ O + .5·[CO ₂] + H ₂ O	1.00E-12
PAN + OH	→ CH ₂ O + NO ₃ + [CO ₂]	4.00E-14

Tabela 7- Reações na fase de gás (continuação).

Reagentes	Produtos	Taxa
PAN + M	→ CH ₃ CO ₃ + NO ₂ + M	$k(\text{CH}_3\text{CO}_3+\text{NO}_2+\text{M}) \cdot 1.111\text{E}28 \cdot \exp(-14\,000/\text{T})$
CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CO ₃	→ 2·CH ₃ O ₂ + 2·[CO ₂]	$2.50\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(500/\text{T})$
GLYALD + OH	→ HO ₂ + 2·GLYOXAL + .8·CH ₂ O + .8·[CO ₂]	$1.00\text{E} \cdot 11$
GLYOXAL + OH	→ HO ₂ + CO + [CO ₂]	$1.10\text{E} \cdot 11$
CH ₃ COOH + OH	→ CH ₃ O ₂ + [CO ₂] + H ₂ O	$7.00\text{E} \cdot 13$
C ₂ H ₅ OH + OH	→ HO ₂ + CH ₃ CHO	$6.90\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(-230/\text{T})$
C ₃ H ₆ + OH + M	→ PO ₂ + M	$k_0=8.00\text{E} \cdot 27 \cdot (300/\text{T})^{3.50};$ $k_t=3.00\text{E} \cdot 11; \tau=0.50$
C ₃ H ₆ + O ₃	→ .54·CH ₂ O + .19·HO ₂ + .33·OH + .5·CH ₃ CHO + .56·CO + .31·CH ₃ O ₂ + .25·CH ₃ COOH + .08·CH ₄	$6.50\text{E} \cdot 15 \cdot \exp(-1900/\text{T})$
C ₃ H ₆ + NO ₃	→ ONIT	$4.60\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(-1156/\text{T})$
PO ₂ + NO	→ CH ₃ CHO + CH ₂ O + HO ₂ + NO ₂	$4.20\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(180/\text{T})$
PO ₂ + HO ₂	→ POOH + O ₂	$7.50\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(700/\text{T})$
POOH + OH	→ .5·PO ₂ + .5·OH + .5·HYAC + H ₂ O	$3.80\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(200/\text{T})$
C ₃ H ₈ + OH	→ C ₃ H ₇ O ₂ + H ₂ O	$1.00\text{E} \cdot 11 \cdot \exp(-660/\text{T})$
C ₃ H ₇ O ₂ + NO	→ .82·CH ₃ COCH ₃ + NO ₂ + .27·CH ₃ CHO + HO ₂	$4.20\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(180/\text{T})$
C ₃ H ₇ O ₂ + HO ₂	→ C ₃ H ₇ OOH + O ₂	$7.50\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(700/\text{T})$
C ₃ H ₇ O ₂ + CH ₃ O ₂	→ CH ₂ O + HO ₂ + .82·CH ₃ COCH ₃	$3.75\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(-40/\text{T})$
C ₃ H ₇ OOH + OH	→ H ₂ O + C ₃ H ₇ O ₂	$3.80\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(200/\text{T})$
CH ₃ COCH ₃ + OH	→ RO ₂ + H ₂ O	$3.82\text{E} \cdot 11 \cdot \exp(-2000/\text{T}) + 1.33\text{E} \cdot 13$
RO ₂ + NO	→ CH ₃ CO ₃ + CH ₂ O + NO ₂	$2.90\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(300/\text{T})$
RO ₂ + HO ₂	→ ROOH + O ₂	$8.60\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(700/\text{T})$
RO ₂ + CH ₃ O ₂	→ .3·CH ₃ CO ₃ + .2·HYAC + .8·CH ₂ O + .5·CH ₃ OH + .3·HO ₂ + .5·CH ₃ COCHO	$2.00\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(500/\text{T})$
ROOH + OH	→ RO ₂ + H ₂ O	$3.80\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(200/\text{T})$
ONIT + OH	→ NO ₂ + CH ₃ COCHO	$6.80\text{E} \cdot 13$
CH ₃ COCHO + OH	→ CH ₃ CO ₃ + CO + H ₂ O	$8.40\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(830/\text{T})$
CH ₃ COCHO + NO ₃	→ HNO ₃ + CO + CH ₃ CO ₃	$1.40\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(-1860/\text{T})$
HYAC + OH	→ CH ₃ COCHO + HO ₂	$3.00\text{E} \cdot 12$
BIGENE + OH	→ ENEO ₂	$5.40\text{E} \cdot 11$
ENEO ₂ + NO	→ CH ₃ CHO + .5·CH ₂ O + .5·CH ₃ COCH ₃ + HO ₂ + NO ₂	$4.20\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(180/\text{T})$
MEK + OH	→ MEKO ₂	$2.30\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(-170/\text{T})$
MEKO ₂ + NO	→ CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CHO + NO ₂	$4.20\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(180/\text{T})$
MEKO ₂ + HO ₂	→ MEKOOH	$7.50\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(700/\text{T})$
MEKOOH + OH	→ MEKO ₂	$3.80\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(200/\text{T})$
MPAN + OH	→ .5·HYAC + .5·NO ₃ + .5·CH ₂ O + .5·HO ₂ + .5·[CO ₂]	$k_0=8.00\text{E} \cdot 27 \cdot (300/\text{T})^{3.50};$ $k_i=3.00\text{E} \cdot 11; \tau=0.50$
BIGALK + OH	→ ALKO ₂	$3.50\text{E} \cdot 12$
ALKO ₂ + NO	→ .4·CH ₃ CHO + .1·CH ₂ O + .25·CH ₃ COCH ₃ + .9·HO ₂ + .75·MEK + .9·NO ₂ + .1·ONIT	$4.20\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(180/\text{T})$
ALKO ₂ + HO ₂	→ ALKOOH	$7.50\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(700/\text{T})$
ALKOOH + OH	→ ALKO ₂	$3.80\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(200/\text{T})$
ISOP + OH	→ ISOPO ₂	$2.54\text{E} \cdot 11 \cdot \exp(410/\text{T})$
ISOP + O ₃	→ .4·MACR + 2·MVK + .07·C ₃ H ₆ + .27·OH + .06·HO ₂ + .6·CH ₂ O + .3·CO + .1·O ₃ + 2·MCO ₃ + 2·CH ₃ COOH	$1.05\text{E} \cdot 14 \cdot \exp(-2000/\text{T})$
ISOPO ₂ + NO	→ .08·ONITR + .92·NO ₂ + HO ₂ + .55·CH ₂ O + .23·MACR + .32·MVK + .37·HYDRALD	$4.40\text{E} \cdot 12 \cdot \exp(180/\text{T})$
ISOPO ₂ + NO ₃	→ HO ₂ + NO ₂ + .6·CH ₂ O + .25·MACR + .35·MVK + .4·HYDRALD	$2.40\text{E} \cdot 12$
ISOPO ₂ + HO ₂	→ ISOPOOH	$8.00\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(700/\text{T})$
ISOPOOH + OH	→ .5·XO ₂ + .5·ISOPO ₂	$1.52\text{E} \cdot 11 \cdot \exp(200/\text{T})$
ISOPO ₂ + CH ₃ O ₂	→ 1.2·CH ₂ O + .19·MACR + .26·MVK + .3·HYDRALD + .25·CH ₃ OH + HO ₂	$5.00\text{E} \cdot 13 \cdot \exp(400/\text{T})$

Tabela 7- Reações na fase de gás (continuação).

Reagentes	Produtos	Taxa
ISOP ₂ + CH ₃ CO ₃	→ .6-CH ₂ O + .25-MACR + .35-MVK + .4-HYDRALD + CH ₃ O ₂ + HO ₂ + [CO ₂]	1.40E+11
ISOP + NO ₃	→ ISOPNO ₃	3.03E+12·exp(-446/T)
ISOPNO ₃ + NO	→ 1.206·NO ₂ + .072·CH ₂ O + .167·MACR + .039·MVK + .794·ONITR + .794·HO ₂	2.70E+12·exp(360/T)
ISOPNO ₃ + NO ₃	→ 1.206·NO ₂ + .072·CH ₂ O + .167·MACR + .039·MVK + .794·ONITR + .794·HO ₂	2.40E+12
ISOPNO ₃ + HO ₂	→ .206·NO ₂ + .008·CH ₂ O + .167·MACR + .039·MVK + .794·ONITR + .794·HO ₂	8.00E+13·exp(700/T)
MVK + OH	→ MACRO ₂	4.13E+12·exp(452/T)
MVK + O ₃	→ .8-CH ₂ O + .95-CH ₃ COCHO + .08-OH + .2-O ₃ + .06-HO ₂ + .05-CO + .04-CH ₃ CHO	7.52E+16·exp(-1521/T)
MACR + OH	→ .5-MACRO ₂ + .5-H ₂ O + .5-MCO ₃	1.86E+11·exp(175/T)
MACR + O ₃	→ .8-CH ₃ COCHO + .275-HO ₂ + .2-CO + .2-O ₃ + .7-CH ₂ O + .215-OH	4.40E+15·exp(-2500/T)
MACRO ₂ + NO	→ NO ₂ + .47-HO ₂ + .25-CH ₂ O + .25-CH ₃ COCHO + .53-CH ₃ CO ₃ + .53-GLYALD + .22-HYAC + .22-CO	2.70E+12·exp(360/T)
MACRO ₂ + NO	→ 0.8-ONITR	1.30E+13·exp(360/T)
MACRO ₂ + NO ₃	→ NO ₂ + .53-GLYALD + .22-HYAC + .53-CH ₃ CO ₃ + .25-CH ₂ O + .22-CO + .25-CH ₃ COCHO + .47-HO ₂	2.40E+12
MACRO ₂ + HO ₂	→ MACROOH	8.00E+13·exp(700/T)
MACRO ₂ + CH ₃ O ₂	→ .73-HO ₂ + .88-CH ₂ O + .11-CO + .24-CH ₃ COCHO + .26-GLYALD + .26-CH ₃ CO ₃ + .25-CH ₃ OH + .23-HYAC	5.00E+13·exp(400/T)
MACRO ₂ + CH ₃ CO ₃	→ .25-CH ₃ COCHO + CH ₃ O ₂ + .22-CO + .47-HO ₂ + .53-GLYALD + .22-HYAC + .25-CH ₂ O + .53-CH ₃ CO ₃ + [CO ₂]	1.40E+11
MACROOH + OH	→ .5-MCO ₃ + .2-MACRO ₂ + .1-OH + .2-HO ₂	2.30E+11·exp(200/T)
MCO ₃ + NO	→ NO ₂ + CH ₂ O + CH ₃ CO ₃ + [CO ₂]	5.30E+12·exp(360/T)
MCO ₃ + NO ₃	→ NO ₂ + CH ₂ O + CH ₃ CO ₃ + [CO ₂]	5.00E+12
MCO ₃ + HO ₂	→ .25-O ₃ + .25-CH ₃ COOH + .75-CH ₃ COOOH + .75-O ₂	4.30E+13·exp(1040/T)
MCO ₃ + CH ₃ O ₂	→ 2-CH ₂ O + HO ₂ + [CO ₂] + CH ₃ CO ₃	2.00E+12·exp(500/T)
MCO ₃ + CH ₃ CO ₃	→ 2-[CO ₂] + CH ₃ O ₂ + CH ₂ O + CH ₃ CO ₃	4.60E+12·exp(530/T)
MCO ₃ + MCO ₃	→ 2-[CO ₂] + 2-CH ₂ O + 2-CH ₃ CO ₃	2.30E+12·exp(530/T)
MCO ₃ + NO ₂ + M	→ MPAN + M	1.1E+11·300/T/[M]
MPAN + M	→ MCO ₃ + NO ₂ + M	k(MCO ₃ +NO ₂ +M)·1.111E28 ·exp(-14000/T)
ONITR + OH	→ HYDRALD + .4-NO ₂ + HO ₂	4.50E+11
ONITR + NO ₃	→ HYDRALD + NO ₂ + HO ₂	1.40E+12·exp(-1860/T)
HYDRALD + OH	→ XO ₂	1.86E+11·exp(175/T)
XO ₂ + NO	→ NO ₂ + 1.5-HO ₂ + CO + .25-CH ₃ COCHO + .25-HYAC + .25-GLYALD	2.70E+12·exp(360/T)
XO ₂ + NO ₃	→ NO ₂ + 1.5-HO ₂ + CO + .25-CH ₃ COCHO	2.40E+12
XO ₂ + HO ₂	→ XO ₂ H	8.00E+13·exp(700/T)
XO ₂ + CH ₃ O ₂	→ .3-CH ₃ OH + HO ₂ + .7-CH ₂ O + .4-CO + .1-HYAC + .1-CH ₃ COCHO + .1-GLYALD	5.00E+13·exp(400/T)
XO ₂ + CH ₃ CO ₃	→ CO + CH ₃ O ₂ + 1.5-HO ₂ + [CO ₂] + .25-HYAC + .25-CH ₃ COCHO + .25-GLYALD	1.30E+12·exp(640/T)
XO ₂ H + OH	→ H ₂ O + XO ₂	1.90E+12·exp(190/T)
XO ₂ H + OH	→ H ₂ O + OH	T ² · 7.69E+17 · exp(253/T)
TOLUENE + OH	→ .25-CRESOL + .25-HO ₂ + .7-TOLO ₂	1.70E+12·exp(352/T)
CRESOL + OH	→ XO ₂ H	3.00E+12
XO ₂ H + NO ₂	→ .7-NO ₂ + .7-BIGALD + .7-HO ₂	1.00E+11
TOLO ₂ + NO	→ .45-GLYOXAL + .45-CH ₃ COCHO + .9-BIGALD + .9-NO ₂ + .9-HO ₂	4.20E+12·exp(180/T)

Tabela 7- Reações na fase de gás (continuação).

Reagentes		Produtos	Taxa
TOLO2 + HO2	→	TOLOOH	$7.50E-13 \cdot \exp(700/T)$
TOLOOH + OH	→	TOLO2	$3.80E-12 \cdot \exp(200/T)$
C10H16 + OH	→	TERPO2	$1.20E-11 \cdot \exp(444/T)$
C10H16 + O3	→	.7-OH + MVK + MACR + HO2	$1.00E-15 \cdot \exp(-732/T)$
C10H16 + NO3	→	TERPO2 + NO2	$1.20E-12 \cdot \exp(490/T)$
TERPO2 + NO	→	.1-CH3COCH3 + HO2 + MVK + MACR + NO2	$4.20E-12 \cdot \exp(180/T)$
TERPO2 + HO2	→	TERPOOH	$7.50E-13 \cdot \exp(700/T)$
TERPOOH + OH	→	TERPO2	$3.80E-12 \cdot \exp(200/T)$
SO2 + OH	→	SO4	$k_o = 3.0E-31 \cdot (300/T)^{3.3};$ $k_i = 1.E-12; f = 0.6$
DMS + OH	→	SO2	$9.60E-12 \cdot \exp(-234/T)$
DMS + OH	→	.5-SO2 + .5-HO2	$1.7E-42 \cdot \exp(7810/T) \cdot [M] \cdot 0.21 /$ $(1 + 5.5E-31 \cdot \exp(7460/T) \cdot [M] \cdot 0.21)$
DMS + NO3	→	SO2 + HNO3	$1.90E-13 \cdot \exp(520/T)$
NH3 + OH	→	H2O	$1.70E-12 \cdot \exp(-710/T)$

Tabela 8- Fotoreações.

Produtos		Reagentes
O2 + hν	→	2·O
O3 + hν	→	O1D + O2
O3 + hν	→	O + O2
N2O + hν	→	O1D + N2
NO2 + hν	→	NO + O
N2O5 + hν	→	NO2 + NO3
HNO3 + hν	→	NO2 + OH
NO3 + hν	→	.89·NO2 + .11·NO + .89·O3
HO2NO2 + hν	→	.33·OH + .33·NO3 + .66·NO2 + .66·HO2
CH3OOH + hν	→	CH2O + HO2 + OH
CH2O + hν	→	CO + 2·HO2
CH2O + hν	→	CO + H2
H2O2 + hν	→	2·OH
CH3CHO + hν	→	CH3O2 + CO + HO2
POOH + hν	→	CH3CHO + CH2O + HO2 + OH
CH3COOOH + hν	→	CH3O2 + OH + {CO2}
PAN + hν	→	.6·CH3CO3 + .6·NO2 + .4·CH3O2 + .4·NO3 + .4·{CO2}
MPAN + hν	→	MCO3 + NO2
MACR + hν	→	.67·HO2 + .33·MCO3 + .67·CH2O + .67·CH3CO3 + .33·OH + 0.67·CO
MVK + hν	→	.7·C3H6 + .7·CO + .3·CH3O2 + .3·CH3CO3
C2H5OOH + hν	→	CH3CHO + HO2 + OH
C3H7OOH + hν	→	0.82·CH3COCH3 + OH + HO2
ROOH + hν	→	CH3CO3 + CH2O + OH
CH3COCH3 + hν	→	CH3CO3 + CH3O2
CH3COCHO + hν	→	CH3CO3 + CO + HO2
XOOH + hν	→	OH
ONITR + hν	→	HO2 + CO + NO2 + CH2O
ISOPOOH + hν	→	.402·MVK + .288·MACR + .69·CH2O + HO2
HYAC + hν	→	CH3CO3 + HO2 + CH2O
GLYALD + hν	→	2·HO2 + CO + CH2O
MEK + hν	→	CH3CO3 + C2H5O2
BIGALD + hν	→	.45·CO + .13·GLYOXAL + .56·HO2 + .13·CH3CO3 + 0.18·CH3COCHO
GLYOXAL + hν	→	2·CO + 2·HO2
ALKOOH + hν	→	.4·CH3CHO + .1·CH2O + .25·CH3COCH3 + .9·HO2 + .8·MEK + OH
MEKOOH + hν	→	OH + CH3CO3 + CH3CHO
TOLOOH + hν	→	OH + .45·GLYOXAL + .45·CH3COCHO + .9·BIGALD
TERPOOH + hν	→	OH + .1·CH3COCH3 + HO2 + MVK + MACR

Tabela 9- Reações heterogêneas incluídas no MOZART-4, juntamente com a probabilidade de ocorrência da reação (γ) e o tipo de aerossol com o qual as reações ocorrem.

Reações	γ	Aerossol
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\cdot\text{HNO}_3$	0.1	OC, SO ₄ , NH ₄ NO ₃ , SOA
$\text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$	0.001	OC, SO ₄ , NH ₄ NO ₃ , SOA
$\text{NO}_2 \rightarrow 0.5\cdot\text{NO} + 0.5\cdot\text{HNO}_3 + 0.5\cdot\text{OH}$	0.0001	OC, SO ₄ , NH ₄ NO ₃ , SOA
$\text{HO}_2 \rightarrow 0.5\cdot\text{H}_2\text{O}_2$	0.2	OC, SO ₄ , NH ₄ NO ₃ , SOA

Tabela 10- Parâmetros referentes aos aerossóis utilizados para determinação da área de superfície: distribuição numérica de raio médio (r_m), desvio padrão geométrico (σ_g) e densidade.

Aerossol	r_m (nm)	σ_g (μm)	ρ (g/cm ³)
CB1, CB2	11.8	2.00	1.0
OC1, OC2	21.2	2.20	1.8
SO ₄	69.5	2.03	1.7
NH ₄ NO ₃	69.5	2.03	1.7
SOA	21.2	2.20	1.8

O MOZART faz uso de um pré-processador de química, tornando relativamente fácil o processo para modificar o mecanismo químico em si. Isso facilita a atualização de taxas de reação, acrescentando outras espécies ou rodando mecanismos simplificados ou ainda alguns marcadores artificiais. O modelo também possui a capacidade de leitura de componentes “*off-line*”, tais como OH, e as taxas de produção e perda químicas, permitindo assim, a ocorrência de simulações de espécies com química relativamente simples, sem rodar o mecanismo de química completo.

O Modelo Comunitário Atmosférico com Química Associada (*Community Atmosphere Model with Chemistry, CAM-chem*) constitui um dos componentes do Modelo Comunitário de Sistema Terrestre (*Community Earth System Model, CESM*) desenvolvido pelo NCAR para ser utilizado em simulações globais da composição atmosférica nas regiões da troposfera e estratosfera. O modelo *CAM-chem* se utiliza do mecanismo químico presente no MOZART-4, que por sua vez se utiliza do MEGAN, com diversas e complexas opções de fenômenos, dinâmicas e interações químicas tanto para a troposfera quanto para a estratosfera, caracterizando-se assim como um modelo global extremamente complexo. Existem atualmente duas versões do CAM-Chem, uma com química e clima totalmente acopladas e outra especializada em leitura de parâmetros meteorológicos analisados [58].

3. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho consistiu em estudar a sazonalidade de emissão de alguns dos compostos orgânicos voláteis de origem biogênica provenientes da Mata Atlântica, da Floresta Amazônica (Manaus, Brasil) e da Floresta Tropical da Guiana Francesa (Guiana Francesa), bem como investigar seus padrões de fluxo e concentração por meio do emprego da técnica de acumulação por vórtices turbulentos, visando aprimorar as técnicas de simulação computacional de modelos de previsão globais.

3.1 Objetivos Específicos

- Coleta em campo de amostras de COVBs na região da Mata Atlântica, Floresta Amazônica e Guiana Francesa;
- Interpretação e tratamento dos dados gerados;
- Estudo das características ambientais que contribuem para a variação da taxa de emissão de COVBs;
- Estudo de modelos matemáticos de emissão de COVBs
- Comparação entre dados obtidos experimentalmente e simulação computacional dos modelos

4. METODOLOGIA E ARRANJO EXPERIMENTAL

Neste presente projeto, optou-se por estudar apenas os COVs biogênicos descartando-se, portanto, a possibilidade investigativa de emissões de compostos orgânicos voláteis por outras fontes emissoras, que não as naturais vegetais, como de água doce, solo e sedimentos, decomposição microbiológica de material orgânico, reservas geológicas de hidrocarbonetos e madeira, uma vez que estima-se que estas emissões representem menos de alguns por cento da emissão total global [5].

4.1 Sítios Experimentais

A escolha dos sítios experimentais para realização deste estudo se deu em parte em função da importância dos locais em termos de biodiversidade, extensão territorial, influência na climatologia (local e/ou regional), bem como também em função da acessibilidade, proximidade a centros urbanos e alterações devido à influência humana.

O primeiro sítio experimental escolhido foi o Núcleo de Santa Virginia no Parque Estadual da Serra do Mar por ser uma região próxima à cidade de São Paulo, por apresentar uma área vegetal preservada e remanescente de Mata Atlântica e por já possuir uma torre de fluxo de 60 m de altura, instalada e ativa desde 2007 [6]. Os outros dois locais também definidos como sítios de coleta na região da Floresta Tropical da Guiana Francesa e da Floresta Amazônica foram selecionados em função da vegetação nativa, bem como pelo fato de possuírem torres de medidas de fluxo operacionais. No caso particular da Floresta Amazônica, levou-se em consideração também, o fato de se tratar da maior floresta tropical do mundo e por esse motivo influenciar na composição atmosférica em escala regional. As

figuras 23, 24 e 25 a seguir mostram a localização geográfica e o posicionamento das torres de coleta dos sítios experimentais mencionados.

Figura 23: Localização geográfica da torre de fluxo do sítio experimental de São Paulo ($23^{\circ} 19' 42.5''$ S; $45^{\circ} 05' 35.2''$ O).

Figura 24: Localização geográfica da torre de fluxo do sítio experimental da Guiana Francesa ($5^{\circ} 16' 54''$ N; $52^{\circ} 54' 44''$ O).

Figura 25: Localização geográfica da torre de fluxo do sítio experimental do Amazonas ($2^{\circ} 36' 32.67''$ S; $60^{\circ} 12' 33.48''$ O).

Os três sítios experimentais escolhidos dispunham de torres de medidas de fluxo de geometria triangular ou retangular cujas alturas variaram de 30 a 60 metros com vegetações distintas. No Núcleo de Santa Virgínia a vegetação do bioma era secundária e caracterizava-se por ser de Mata Atlântica, enquanto que nas demais áreas de coleta a vegetação era característica da Floresta Amazônica.

4.2 Pesquisas de Campo e Atividades Experimentais

Os ensaios e análises experimentais (a exceção das coletas de campo), assim como as simulações matemáticas referentes a este projeto foram realizados majoritariamente nas dependências laboratoriais do National Center for Atmospheric Research (NCAR), nos Estados Unidos da América e no Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

As medidas de COVBs foram realizadas basicamente utilizando-se um único tipo de dispositivo coletor, cuja descrição detalhada será fornecida posteriormente, instalado em

diferentes níveis (alturas) nas torres de fluxo dos sítios experimentais escolhidos. A altura exata do posicionamento do equipamento dependeu exclusivamente da altura do dossel característico de cada local, de modo que o dispositivo não ficasse abaixo ou na mesma altura do dossel (cobertura vegetal), de modo a garantir a homogeneidade das amostras coletadas.

Pelo fato das emissões de COVBs acontecerem abaixo e no limite do dossel (Figura 26), as medidas de fluxo devem ser realizadas acima desta altura para que os compostos de interesse possam ser detectados pelo equipamento que é sensível a variação de movimentação vertical de ar produzida pelos vórtices turbulentos, o que ocorre geralmente a certa distância da cobertura vegetal, como exemplifica a Figura 27.

Figura 26- Representação de emissão de COVBs abaixo do dossel (Adaptado de [7]).

Figura 27- Diagrama ilustrativo da movimentação da massa de ar gerada por vórtices turbulentos [8].

A metodologia de coleta dos compostos orgânicos voláteis biogênicos nos diferentes sítios experimentais e a aquisição dos dados se deu por meio da instalação de um dispositivo coletor portátil (*Compact Relaxed Eddy Accumulator* - CREA) no alto das torres de fluxo logo acima do dossel. Para ser fixado no alto das torres, o coletor era sustentado por um apoio horizontal de aproximadamente 1,0 m de comprimento disposto na parte externa das torres, sobre o qual deslizava o coletor para frente e para trás. Anexado ao mesmo apoio de sustentação encontrava-se um anemômetro sônico, cuja função era mensurar parâmetros de deslocamento de massa de ar (vento) nas três direções. A escolha do lado de instalação do apoio de sustentação do sistema CREA nas torres foi feita com base na orientação dos ventos. Fixava-se o sistema sempre favoravelmente ao vento, isto é, na direção em que este se deslocava preferencialmente.

A movimentação do coletor ao longo do comprimento do apoio articulado se fazia necessária para que se pudesse ter acesso ao CREA facilmente e desse modo acoplar os cartuchos. Uma vez que o sistema estivesse montado corretamente nas torres, o mesmo era acionado e permanecia acionado sem amostrar por cerca de 15 minutos a fim de se verificar o correto funcionamento das válvulas de sucção. Transcorridos o período de teste inicial, o sistema iniciava o processo de coleta de COVBs em 3 ciclos de 30 minutos cada um, depois do qual os cartuchos usados eram substituídos por novos e armazenados em pequenos contêineres.

Ao final de cada ciclo de medidas, os dados obtidos eram descarregados em um computador para posterior análise. Encerrado o processo de amostragem, os cartuchos mantidos refrigerados eram enviados ao laboratório de análises físico-química aonde eram submetidos a um processo de dessorção térmica a fim de extrair os COVBs armadilhados no interior dos cartuchos e direcioná-los para um cromatógrafo à gás e na sequência para um espectrômetro de massas e um detector de ionização de chama. Por meio dos cromatogramas e dos espectros de massas gerados em decorrência da análise dos diversos COVBs amostrados, foi possível identificar e quantificar mais de uma dezena de compostos emitidos pela vegetação.

Os espectros de massas possibilitaram verificar a razão carga-massa de cada molécula estudada e, por conseguinte sua identificação, ao passo que os cromatogramas, por meio dos diferentes tempos de retenção permitiram a confirmação da natureza destes compostos.

O diagrama de blocos apresentado pela Figura 28 elucida de modo sucinto e objetivo a metodologia adotada no processo experimental de coleta de COVBs e análise de dados.

Figura 28- Diagrama de blocos da metodologia aplicada nos ensaios experimentais.

4.3 Coleta de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos

4.3.1 Técnica de Acumulação de Vórtices Turbulentos

O procedimento metodológico adotado para coleta das amostras de COVBs se deu por meio da técnica conhecida como acumulação de vórtices turbulentos (*Relaxed Eddy Accumulation* - REA), a qual constitui uma variação do método tradicional de covariância de vórtices turbulentos (*Eddy Covariance* - EC), fazendo uso de um sistema coletor acoplado a um anemômetro sônico, como mostrado na Figura 29 [9].

Figura 29- (a) Sistema coletor compacto por acumulação de vórtices turbulentos (CREA) para coleta de COVBs, (b) caixa de controle (bateria, teclado, armazenador e registrador de dados), (c) Visão do sistema disposto externamente a torre.

O sistema compacto de acumulação por vórtices turbulentos (CREA), confeccionado pelo grupo de Interação da Biosfera-Atmosfera da Divisão de Química da Atmosfera do NCAR, constitui um dispositivo de captação de compostos químicos gasosos atmosféricos a partir do movimento de ascendência e descendência dos mesmos (fluxo de origem vertical) sendo controlado por um sistema de válvulas, um armazenador e registrador de dados. O sistema é de fácil operação, baixo custo e boa confiabilidade. O sistema CREA pode ser acoplado a qualquer torre de fluxo por meio de um braço articulado extensível e é robusto o suficiente para ficar exposto à natureza realizando medidas consecutivas de concentração. Em ambientes hostis ou privados de energia elétrica, o sistema CREA ainda pode ser operado por bateria (de 12 V).

Contudo, apesar das inúmeras vantagens da técnica de acumulação de vórtices turbulentos empregando o sistema CREA como coletor, a mesma também apresenta algumas desvantagens quando comparadas a outras técnicas de detecção, haja vista que não existe técnica de medição e análise perfeitas. A tabela 11 a seguir resume as principais vantagens e desvantagens apresentadas pela técnica de acumulação de vórtices turbulentos.

Tabela 11- Vantagens e desvantagens da técnica de acumulação por vórtices turbulentos.

Vantagens	Desvantagens
Baixo custo	Não é um sistema de coleta online
Fácil confecção e operação	Difícil medir continuamente
Não necessita de energia elétrica	Não pode ser utilizado em medidas noturnas
Equipamento versátil e leve	Aproximações precisam ser feitas para determinação dos fluxos
Fácil instalação no alto das torres	Necessário sistema adicional para análise das amostras
Eletrônica simples	
Permite especificação de COVBs	

4.3.2 Princípio de Operação do Sistema CREA

O sistema CREA é essencialmente um sistema de coleta para amostras gasosas cujo princípio de operação consiste em amostrar fluxos de ar de modo separado com base na direção e velocidade instantânea vertical dos ventos.

As amostras de ar são acumuladas em dois reservatórios de armazenagem sendo, um reservatório designado para amostras de ar provenientes de movimentos ascendentes ao passo que o outro armazena o ar de movimentos descendentes.

A seleção dos reservatórios para acumulação das diversas amostras gasosas de COVBs

que é baseada na velocidade instantânea dos ventos de perfis verticais, resultantes dos movimentos de convergência e divergência do ar, é realizada continuamente durante o período de amostragem. O sistema foi projetado propositalmente para ser um equipamento de baixo custo, que utiliza pouca energia e robusto em função do ambiente no qual é exposto.

O sistema CREA é, portanto um amostrador multi-cíclico, cuja coleta de amostras ocorre através de cartuchos adsorvedores comerciais e que opera por três períodos consecutivos de 30 minutos automaticamente, antes que seja necessária a substituição manual de cartuchos. Os componentes básicos do sistema coletor são: dispositivo segregador responsável por segregar as amostras como o próprio nome sugere sendo composto por válvulas, um medidor de fluxo e um anemômetro sônico (RM Young, Model 81000) dedicado às medidas de velocidade dos ventos e uma caixa de controle principal contendo bateria e um registrador digital de dados (Campbell, CR1000), como evidenciam as Figuras 29 e 30.

Figura 30- Esquema de montagem e constituição interna do aparato experimental utilizado para coleta de COVBs (Cortesia Dr. Alex. B. Guenther - NCAR).

A cada novo ciclo de medidas, cujo tempo total de amostragem corresponde a 1h30min (3 ciclos individuais e consecutivos de 30 min), é necessária a troca de cartuchos e o armazenamento adequado dos dispositivos recém utilizados.

Cada cartucho acoplado individualmente ao segregador deve estar livre de impurezas (limpo) e conter na outra extremidade um filtro apropriado contendo lã de vidro e fibras (Fig. 31), de maneira a minimizar a entrada de moléculas de água, o que pode danificar o

equipamento, assim como evitar a interação das moléculas de ozônio com os COVBs aprisionados nos adsorvedores.

Figura 31- Filtros comerciais que devem ser dispostos nas entradas dos cartuchos coletores.

A solução de iodeto de potássio perpassada pelos filtros em decorrência da lavagem reage com o ozônio presente no ar e impede que esse composto seja armazenado nos cartuchos. Para tanto, antes de serem acoplados às extremidades dos cartuchos coletores, os filtros comerciais foram lavados por três vezes cada um com uma solução de iodeto de potássio. Após a utilização em campo, os filtros necessitam ser lavados novamente e colocados em uma estufa a 50-60 °C por cerca de 40 minutos para que a água por ventura acumulada no interior dos mesmos evapore. Testes realizados em laboratório indicaram que os filtros podem ser utilizados por até 10 vezes antes de serem substituídos sem comprometimento das amostras.

Durante o ciclo de medidas, um volume de ar correspondente a aproximadamente 2 litros perpassa cada um dos cartuchos coletores. O sistema possui entrada para 8 cartuchos, porém apenas 6 são entradas funcionais de coleta. As outras duas posições sobressalentes são para circulação contínua de ar (*by-pass*) e para estimar a média de fluxo (neutra).

É importante esclarecer que cada conjunto de cartuchos opera de modo independente e seguindo a sequência das posições discriminada no painel indicado na Figura 32, o que significa afirmar que na primeira meia hora de funcionamento apenas os cartuchos acoplados na posição de número 1 (para cima e para baixo) são acionados para a coleta de COVBs.

Figura 32- Posição de encaixe dos cartuchos no segregador de amostras.

Transcorridos os primeiros 30 minutos, o conjunto de válvulas da posição 1 retorna a posição padrão de desligamento (ou fechamento) e as válvulas reguladoras da posição 2 (tanto para cima quanto para baixo) alternam sua abertura e fechamento para coletar as amostras de ar ascendentes ou descendentes. Subsequentemente, o mesmo processo se repete no último intervalo para a posição de coleta 3.

4.3.3 Cartuchos Coletores

A escolha dos cartuchos a serem utilizados no processo de coleta *in loco* dos COVBs se deu em função da capacidade de adsorção dos mesmos. Inicialmente considerou-se a possibilidade de se utilizar cartuchos coletores caseiros, confeccionados, montados e empacotados no próprio laboratório, entretanto, resultados mostraram que a capacidade de retenção dos cartuchos comerciais frente aos cartuchos produzidos no laboratório era superior para todos os compostos orgânicos voláteis analisados.

Além disso, observou-se também que durante o processo de dessorção térmica dos cartuchos caseiros, a volatilização e a posterior liberação dos compostos armadilhados no interior dos dispositivos coletores portáteis não ocorria do mesmo modo para ambos os tipos de cartuchos. Ou seja, constatou-se que após o aquecimento das amostras uma fração significativa dos compostos coletados permanecia retida nos cartuchos, reagia quimicamente com eventual material depositado nas paredes internas dos mesmos ou se transformava em outros compostos. Deste modo, como consequência desta pré-análise conduzida em laboratório decidiu-se por amostrar COVBs utilizando-se cartuchos comerciais, como ilustra a Figura 33 a seguir.

Figura 33- Cartucho coletor comercial de COVBs, revestimento interno de tela de arame feita de material inerte e estrutura de fixação das extremidades.

Dentre as várias opções de cartuchos atualmente disponíveis comercialmente optou-se por adquirir os dispositivos da Markes International, por se tratar de uma empresa confiável, assim como pelo fato de o equipamento de dessorção térmica, análise e quantificação dos compostos orgânicos voláteis biogênicos pertencer à mesma empresa. Aliado a este fato, análises iniciais realizadas em laboratório com cartuchos comerciais de outras empresas comprovaram a eficiência de retenção e liberação dos COVBs pós-aquecimento.

Todos os cartuchos empregados neste estudo eram compostos internamente por materiais adsorvedores distintos, separados por uma camada fina de lã de vidro e uma tela de aço inoxidável, como mostram as Figuras 34 e 35 a seguir. As extremidades do tubo coletor também apresentavam lã de vidro e a mesma tela de aço inoxidável a fim de estruturar o tubo coletor, impedindo tanto o deslocamento interno do material quanto externo.

Figura 34- Esquema interno do cartucho coletor empregado para coleta de COVBs [10].

Figura 35- Visão interna de um cartucho coletor comercial de COVBs utilizado nas campanhas experimentais [10].

A secção inicial dos cartuchos empregados para coleta de COVBs era revestida internamente com material carbonado conhecido como *carbograph* 5TD, ao passo que a porção seguinte continha Tenax TA.

A escolha dos cartuchos quanto aos diferentes materiais adsorvedores, se deu essencialmente levando-se em conta custo-benefício e qualidade do adsorvedor para o fim ao qual se destinou. A configuração interna dos tubos coletores, bem como a natureza do material de revestimento foram definidas, portanto, de modo a favorecer a captura (aprisionamento) dos compostos orgânicos atmosféricos estudados, cujas cadeias carbônicas variaram desde C_5 até C_{15} .

Compostos orgânicos voláteis biogênicos leves, como por exemplo, o isopreno (C_5H_8) eram retidos na porção frontal dos cartuchos que continha *carbograph* enquanto que os compostos moleculares maiores e mais pesados a exemplo dos monoterpenos ($C_{10}H_{16}$) eram armadilhados na porção seguinte. A Tabela 12 a seguir apresenta as principais características

dos materiais adsorvedores empregados neste estudo, fornecidas pelo próprio fabricante.

Tabela 12- Principais Características dos materiais adsorvedores dos cartuchos comerciais.

Material	Força Adsorvedor	Faixa Volatilidade Analito	Exemplos Analitos	Temp. Dessorção (°C)
<i>Carbograph</i> 5TD	Média	n-C ₅ a n-C ₈	Hidrocarbonetos leves	300 a 350
Tenax TA	Fraco	n-C ₇ a n-C ₃₀	Compostos aromáticos (exceto benzeno), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), Bifenilos policlorados (PCBs), entre outros.	> 300

Posteriormente ao processo de coleta, os cartuchos amostrados eram fechados em suas extremidades e dispostos em pequenos contêineres a uma temperatura inferior a temperatura ambiente (~ 15 °C) de modo a não favorecer a difusão dos COVBs para o ambiente externo.

Uma vez transportados para o laboratório de análises, os cartuchos eram um a um catalogados, suas tampas removidas e substituídas por tampas especiais denominadas tampas de difusão (Fig. 36) e dispostos lado a lado seguindo uma determinada orientação em uma bandeja própria para serem submetidos ao processo de dessorção térmica.

Figura 36- Capas (ou tampas) de difusão adicionadas às extremidades dos cartuchos comerciais para a dessorção do material contido no interior dos mesmos.

Encerrado o processo de dessorção térmica, os cartuchos foram novamente aquecidos a uma temperatura equivalente a 80 °C e na sequência armazenados adequadamente para a próxima campanha de campo.

4.3.4 Determinação da Concentração e Fluxo de COVBs

O sistema CREA coleta separadamente as amostras de ar de acordo com a velocidade dos ventos verticais medida pelo anemômetro sônico durante um período médio de fluxo. A quantificação dos fluxos de uma dada espécie (F_i) pelo sistema CREA ao longo de um determinado período é calculada por meio das equações (1) e (2) a seguir:

$$F_i = \overline{w'c'} \quad (1)$$

$$F_i = \sigma_w b (C_{up} - C_{down}) \quad (2)$$

onde σ_w é o desvio padrão associado à velocidade do vento vertical ($\sim 0,45$ a $0,70$), b é um coeficiente empírico ($\sim 0,3$ a $0,4$) e C_{up} e C_{down} são as concentrações (ou densidades) das espécies de interesse armazenadas nos reservatórios destinados as coletas verticais ascendentes e descendentes, respectivamente. O coeficiente b , por sua vez, pode ser calculado com base nos valores de temperatura fornecidos pelo sônico e de fluxo de calor, rearranjando-se e mesma equação:

$$b = \frac{w'T'}{\sigma_w (T_{up} - T_{down})}, \text{ sendo } w' = w(t) - \bar{w} \quad (3)$$

onde, $w(t)$ = velocidade instantânea vertical de vento e $\bar{w}$ é a média velocidade vertical do vento. O registrador de dados armazena todos os valores necessários para o cálculo do fluxo apresentado pela equação (1). A massa acumulada nos reservatórios superiores e inferiores (*up* e *down* dos cartuchos) foi determinada a partir de uma análise laboratorial por meio da técnica de cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas e um detector de ionização de chama.

As concentrações foram então determinadas com base na quantidade de volume que foi perpassada através de cada respectivo reservatório, como mostram as equações (4) e (5). Este volume, por sua vez, foi obtido por integração manual dos picos dos cromatogramas.

$$C_i = ((PAU_{UP} - Branco) / Vol_{UP}) . RF \left(\frac{Carb}{MW} \right) / PAU_{DHN_{UP}} \quad (4)$$

$$C_i = ((PAU_{DOWN} - Branco / Vol_{DOWN}).RF \left(\frac{Carb}{MW} \right) / PAU_{DHN_{DOWN}} \quad (5)$$

onde RF é o fator de resposta do sistema, MW é o peso molecular do composto, PAU constitui a unidade de área de pico, $Carb$ é designado como quantidade de unidades carbônicas da molécula, $Vol_{(up\ ou\ down)}$ o volume amostrado e $Branco$ o background subtraído da mostra.

4.4 Análise de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos

As amostras coletadas em campo foram mantidas refrigeradas a 15 °C até que pudessem ser transportadas para o laboratório de análise gases aonde foram posteriormente analisadas. As análises dos diversos compostos orgânicos voláteis biogênicos amostrados em campo foram realizadas por meio das técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-MS) como mencionado anteriormente.

Nenhuma das amostras permaneceu armazenada em dispositivos refrigeradores portáteis por tempo superior a uma semana. As amostras de COVBs foram submetidas inicialmente a um processo de dessorção térmica, por meio do qual os gases armadilhados no interior dos cartuchos eram aquecidos gradativamente a fim de serem volatilizados e transferidos para o cromatógrafo à gás, o qual por sua vez era responsável por separar os componentes presentes na amostra e redirecioná-los para o espectrômetro de massas que permitia a caracterização individual dos mesmos. A combinação destas duas técnicas possibilitou a obtenção de uma análise qualitativa das amostras.

A combinação da cromatografia gasosa com a espectrometria de massas é relativamente simples, uma vez que as características de funcionamento de um cromatógrafo à gás são suficientemente compatíveis com a necessidade de alto vácuo do espectrômetro de massas. Quando utilizadas colunas capilares, como neste estudo, em CG é possível conectar a saída da coluna diretamente à fonte do espectrômetro, uma vez que, em condições normais de operação, o sistema de bombeamento do espectrômetro de massas é capaz de captar todo o eluente da coluna. As técnicas de GC e MS foram utilizadas para separação e análise dos COVBs, pois a combinação destes métodos analíticos é aplicável a compostos voláteis e termicamente estáveis nas temperaturas relativamente elevadas empregadas durante o processo de separação cromatográfica.

A quantificação dos compostos coletados em campo foi conduzida por meio de um detector de ionização de chama (FID) acoplado ao espectrômetro de massas devido a sua maior sensibilidade. Em outras palavras, após o processo de liberação dos COVBs pela unidade dessorvedora, as amostras eram direcionadas ao cromatógrafo para separação e na

sequência encaminhadas tanto para o espectrômetro de massas quanto para o FID através de um sistema *split*. A partir dos espectrogramas e cromatogramas gerados para cada uma das amostras foi possível identificar a natureza dos compostos e quantificá-los em termos de concentração. A Figura 37 apresenta uma foto do sistema real utilizado para tal fim e a tabela 13 apresenta a programação de temperatura do sistema.

Figura 37- Foto TD-GC/MS-FID (MS: 5975 C com triplo eixo e GC: 8790 A, ambos da Agilent Technologies) empregado nas análises dos COVBs amostrados nas florestas tropicais da Guiana Francesa e da Mata Atlântica.

Tabela 13- Programação de temperatura da unidade dessorvedora e do GC/MS.

Método Criogênico
Programa de Temperatura:
TD: 320 °C
-2 °C por 10 min
Injetor: 250 °C por 40 min, 2°C/min
Forno: 50 °C por 5 min
50 - 150 °C, 10°C/min
150 - 280 °C, 5°C/min
280 - 300 °C, 5°C/min

A identificação dos compostos orgânicos voláteis biogênicos coletados se deu, portanto por meio da comparação entre os espectrogramas (razão carga-massa dos compostos fragmentados) e os cromatogramas, utilizando-se os modos TIC (total de íons), SCAN (modo de varredura) e SIM (modo de seleção dos íons) para análise dos picos. A integração da área sob as curvas obtidas foi realizada de forma manual, ou seja, sem a utilização do programa automático de integração disponível no software de análises *Chem-Station*, para cada um dos

picos de interesse registrados. Foram considerados passíveis de serem identificados apenas compostos cujos espectrogramas eram compatíveis em 90 % com os espectrogramas da biblioteca do software que utiliza informações do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST)

Ao final do processo de dessorção térmica e início da injeção no cromatógrafo à gás, adicionou-se uma mistura de gases padrão composta por isopreno (173,5 ppb), canfeno (71,7 ppb) e decahidronaftaleno, designado por DHN (200 ppb), a fim de verificar a estabilidade e a reprodutibilidade do sistema, bem como mantê-lo calibrado. Cartuchos contendo apenas esta composição de gases padrão também eram submetidos ao mesmo processo de análise que as amostras de COVBs. A cada conjunto de 10 cartuchos contendo amostras de COVBs adicionava-se 3 cartuchos contendo a mistura padrão dos três gases, desse modo, o sistema era constantemente monitorado.

4.5 Simulações Computacionais

Os resultados obtidos a partir das análises utilizando o sistema TD-GC/MS-FID foram comparados aos dados de saída dos modelos matemáticos MOZART e CAM-Chem, a fim de verificar a coerência de simulação destes modelos. Ambos os modelos foram rodados remotamente para obtenção dos resultados utilizando-se os supercomputadores denominados *BlueFire* que depois foram substituídos por *Yellowstone*.

Yellowstone constitui um conjunto de computadores de alto desempenho interligados, capaz de realizar $1,5 \times 10^{15}$ operações aritméticas por segundo (IBM iDataPlex do NCAR), que conta com 72.576 processadores Intel Sandy Bridge e 144,6 TB de memória. Por meio de senhas e identificações (*logins*) específicas e protegidas, assim como por dispositivos portáteis de reconhecimento ativados pelo calor do toque (*token*), usuários em qualquer lugar do mundo podem ter acesso a todo o ambiente de Yellowstone (Fig. 38a e 38b), que inclui os *clusters* Geyser e Caldeira (utilizados para análise e visualização de dados), recursos de disco central de 16-PB e alto desempenho do sistema de armazenamento.

O estudo do desempenho de modelos de química de transporte e modelos globais auxilia a melhor compreensão da física da nuvem, transferência radiativa, química atmosférica, incluindo a química do aerossol, os processos da camada limite, os processos polares e processos biogeoquímicos; e as interações de ondas de gravidade com a circulação em grande escala da atmosfera, bem como permitem um melhor entendimento de como esses processos interagem e aperfeiçoam os métodos numéricos para a simulação de dinâmica de fluidos geofísicos.

Figura 38- (a) Foto dos supercomputadores utilizados nas simulações computacionais para o estudo de modelagem de sistemas climáticos complexos, (b) dispositivo portátil de reconhecimento que permite o usuário compilar dados e rodar os modelos remotamente (“Yubikey”).

4.5.1 Hardware e Compiladores

Os dispositivos portáteis de reconhecimento e acesso, denominados “Yubikey”, permitem aos usuários realizar alterações no código fonte, compilar os dados iniciais, submeter no sistema e rodar remotamente os modelos, produzindo simulações por longos períodos e gerando arquivos do tipo netcdf que podem ser convertidos para outras extensões. Por se tratar de supercomputadores, o hardware destes dispositivos possui características singulares, como evidencia a tabela 14.

O módulo compilador da Intel é carregado por padrão quando o usuário é identificado e comandos específicos devem ser utilizados (digitados) para que o programa seja compilado corretamente, como mostra a tabela 15, entretanto outros compiladores como PGI, PPathScales, GNU, CUDA e OpenCL podem ser usados [63-65].

Tabela 14- Características do hardware dos supercomputadores.

72.576 Núcleos de processadores	Processadores de 2.6-GHz Intel Xeon E5-2670 (Sandy Bridge) com extensões de vetor avançadas (AVX) (<i>8 flops per clock</i>)
4.536 Computation nodes	IBM dx360 M4, soquete dual, 8 núcleos por soquete
6 Login nodes	IBM dx3650 M4, soquete dual, 8 núcleos por soquete
144,58 TB (Memória Total do Sistema)	2GB/núcleo, 32 GB/nó (25 GB utilizável), DDR3-1600
FDR Mellanox InfiniBand interconexão	Largura de banda de 13,6 GBps bidirecional por nó; latência 2,5 mS Pico de banda bidirecional bisecção: 31,7 TBps
1.054 Picos <i>petaflops</i>	1,26 petaflops HPL 28,9 equivalentes- <i>bluefire</i>

(Flops = operações aritméticas por segundo).

Tabela 15- Códigos para compilar o programa.

Compilador Padrão (Intel)	Programas de Série	Programas usando MPI
Fortran	ifort foo.f90	mpif90 foo.90
C	icc foo.c	mpicc foo.c
C++	icpc foo.C	mpiCC foo.C

Desse modo, uma vez definidos os parâmetros de entrada com base tanto em resultados experimentais obtidos anteriormente quanto por meio de inventários (de cobertura vegetal, de emissões, cobertura de gelo, distribuição da vegetação, fenótipos das plantas, relevos e topografia e etc), interpolaram-se os dados gerando-se uma condição inicial, compilou-se os mesmos e estes então foram enviados à central dos supercomputadores e os dados de saída foram gerados. Em média o tempo das simulações, utilizando-se o MOZART e o CAM-chem, para todo o globo, em todos os níveis (camadas) e nas resoluções de 3,0° x 5,0° e 1,9° x 2,5° para o MOZART-4 e de 1,0° x 1,5° para o CAM-Chem foi de 6 a 10 horas.

Tendo como objetivo primário, a verificação do estado inicial de simulação para a região da América do Sul, haja vista que estes modelos apresentam como senários padrão características compatíveis com a climatologia da América do Norte, os modelos foram rodados no estado em que se encontravam, isto é, não foi realizado nenhum tipo de alteração no mecanismo químico do MOZART-4, nem nos modelos de atmosfera, superfície terrestre, oceanos e gelo marinho do CAM-Chem.

Após a comparação dos dados, tentou-se identificar possíveis razões para os resultados encontrados e a partir dessa situação realizar modificações nos dados de entrada (algoritmos) visando aprimorar os resultados gerados, de tal modo que se aproximassem mais dos valores experimentais medidos. Para tanto o auxílio da equipe de modelagem da Divisão de Química Atmosférica do NCAR foi necessária, pois se tratava de um sistema altamente complexo.

4.5.2 Aplicações dos Modelos de Simulação Atmosférica

O estudo cada vez mais aprofundado de modelos computacionais se faz necessário, no entanto é preciso aumentar a capacidade dos computadores em termos de velocidade e armazenamento de dados, tanto nos EUA quanto na Europa, Ásia e América do Sul, visando oferecer suportar adequado aos modelos mais elaborados e mais sofisticados, utilizando maior resolução espacial e cobrindo intervalos de tempo simulados mais longos.

As mudanças no clima, seja devido à ação antrópica ou natural, envolvem uma complexa interação de física, química e processos biológicos da atmosfera, oceano, e da

superfície da terra. Como o estudo e investigação do sistema climático procura explicar o comportamento das escalas de tempo-clima de anos a milênios, o foco se volta necessariamente para as interações entre os processos físicos, químicos e subsistemas biogeoquímicos.

Os desafios da modelagem quanto aos papéis de emissões antropogênicas de dióxido de carbono, gases-traço reativos, emissões naturais e mudança de uso do solo, exigem uma abordagem de acoplamento do sistema climático. Enquanto que o conhecimento de que as interações terra-oceano-atmosfera podem influenciar o clima não é nova, o surgimento de questões de acoplamento de sistema climático como preocupações científicas centrais de geofísica, constitui uma mudança significativa nos programas de investigação das ciências atmosféricas, oceanografia, ecologia e hidrologia [66-70].

Portanto, a utilização de modelos climáticos globais como ferramenta de projeção e previsão das mudanças climáticas em escalas global e regional decorrentes de ações antrópicas e naturais é de extrema importância, tendo aplicação direta na agricultura, silvicultura, recursos hídricos, biodiversidade e ecossistemas, zonas costeiras, cidades, economia, energias renováveis e saúde.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Comparação entre Cartuchos Coletores

Cartuchos comerciais convencionais da Markes International (designado por M) e da Perkin Elmer (PE) e cartuchos produzidos de forma caseira em laboratório foram testados e comparados com o intuito de se verificar a melhor eficiência de retenção e, por conseguinte definir qual seria o dispositivo mais adequado para ser utilizado em campo no processo de amostragem de COVBs. Quanto a comparação entre os cartuchos comerciais e os confeccionados e empacotados em laboratório, observou-se que os cartuchos comerciais apresentaram melhor desempenho e reprodutibilidade.

Dos cartuchos comerciais estudados, as melhores performances foram obtidas para os coletores comerciais da Markes International. Os testes conduzidos em laboratório foram realizados preenchendo-se 10 cartuchos (comerciais e caseiros) com amostras de gases padrão de limoneno, α -pineno, β -pineno, ocimeno, humuleno e 3-careno, totalizando 60 dispositivos analisados. Os cartuchos continham 200 scc de cada composto em concentrações diferentes. Os cartuchos foram armazenados por um período de 10 dias antes de serem analisados. A escolha quanto à natureza dos compostos analisados se deu essencialmente pelo fato do limoneno, α -pineno, β -pineno e 3-careno apresentarem frequências de emissão constantes e características da vegetação investigada. Os demais compostos por serem detectados em concentrações mais baixas na natureza sendo, portanto mais difícil quantificá-los, foram definidos como padrão para testar a sensibilidade do sistema. Durante o preenchimento dos cartuchos, injetou-se também DHN apenas para controle, haja vista que este gás foi adicionado regularmente a todas as amostras de COVBs estudadas. As figuras a seguir apresentam a média em termos percentuais de retenção para os cartuchos estudados.

Os resultados mostram (Figuras 39 e 40) que o melhor desempenho foi obtido para o limoneno, ao passo que no caso do α e β -pinenos, verificou-se que ocorreu a conversão

destes compostos em canfeno. Verificou-se também que no caso do beta-pineno houve conversão direta para α -pineno. Os cartuchos comerciais da Markes apresentaram fator de perda inferior (5-10%) aos cartuchos da Perkin Elmer (15-20 %).

Figura 39- Comparação entre os cartuchos comerciais utilizando-se como padrão (a) o limoneno, (b) alfa e (c) beta-pinenos, respectivamente.

Para os demais padrões utilizados na comparação entre os cartuchos, como mostra a Figura 40, observou-se instabilidade por parte do ocimeno que se converteu em limoneno, α -tujeno, α e β -pinenos. Além disso, verificou-se uma perda significativa das amostras pelos cartuchos PE, de tal modo que apenas 38% da amostra inicial puderam ser detectadas.

Figura 40- Comparação entre os cartuchos comerciais utilizando-se como padrão (a) o ocimeno, (b) humuleno e (c) 3-careno, respectivamente.

5.2 Mata Atlântica

O estudo de COVBs oriundos da vegetação da Mata Atlântica localizada no sítio experimental Núcleo Santa Virgínia no Parque Estadual da Serra do Mar foi realizado com o intuito de verificar as diferenças e semelhanças existentes entre estas emissões e as emissões das florestas tropicais.

Entretanto, análises iniciais revelaram que as medidas de fluxo nesse local, utilizando-se a técnica de acumulação de vórtices turbulentos por meio do sistema coletor CREA, não eram confiáveis e fidedignas em função da topografia e geografia da região.

A área de estudo se mostrou um local de características singulares, de intensos gradientes topográficos, com vegetação do dossel muito irregular e circundada por encostas íngremes de até 30° (em distâncias de 50 metros).

Pelo fato da torre de fluxo estar estruturada em uma bacia hidrográfica, os ventos que sopram na região não apresentam o mesmo comportamento de ventos de planície. Em dias quentes e ensolarados, o ar aquecido em um vale é lateralmente contraído e não se move tão livremente como em uma planície. Esse vento de vale é geralmente suave e exige um gradiente de pressão fraco para se formar. Desta forma, as medidas de fluxo ficam comprometidas, pois não ocorre uma mistura homogênea de ar e a velocidade dos ventos é reduzida.

Estudos preliminares mostraram que não há boa relação entre os fluxos de energia em Santa Virgínia, entretanto a verdadeira razão ainda não é totalmente conhecida. Verificou-se bastante variação em função do período do dia e direção do vento, pois trata-se de um local onde ocorre entrada de brisa todos os dias. Os ventos se movimentam predominantemente de quadrante norte durante a noite, predominantemente de quadrante sul ao longo do dia e a transição ocorre passando pelo leste em condições de predominância do efeito de brisa marítima-terrestre, de tal modo que os fenômenos que compõem o vento nesta região são: brisa, frentes frias e centro de alta pressão do Atlântico sul, o que resulta na figura 41 [71].

Os resultados apresentados na referida figura foram obtidos a partir de observações realizadas em 2008, 2009 e 2010 a 63 m acima do solo com maior frequência de velocidades entre 2 e 4 m/s. Comportamento semelhante foi verificado até o topo do dossel e não houve diferenças significativas entre os períodos seco (junho a agosto) e chuvoso (demais meses).

Devido ao deslocamento assimétrico e preferencial dos ventos ao longo do vale, a massa de ar amostrada não foi suficiente para permitir uma especiação destes compostos. Além disto, acredita-se que pelas mesmas razões os resultados encontrados possam estar subestimados.

Figura 41- Rosa dos ventos (médias de 30 minutos). No topo: (a) período seco diurno, (b) período seco diurno; na base: (c) período chuvoso diurno e (d) período chuvoso e noturno.

Os resultados obtidos nas condições experimentais acima descritas permitiram identificar e quantificar apenas três tipos de COVBs oriundos dessa vegetação, sendo eles: o isopreno, o α -pineno e o β -pineno. Entretanto, observou-se pelos cromatogramas analisados que houve a emissão de outras substâncias, uma vez que foram identificadas regiões adicionais de pico mesmo que não muito acentuadas, porém não foi possível determinar corretamente as concentrações.

A Figura 42 a seguir apresenta as concentrações médias, referentes ao mês de Maio de 2012, para os COVBs amostrados no período matutino. Observa-se ainda pelo gráfico que a emissão de isopreno é significativamente maior que a dos demais compostos e ocorre no meio do dia iniciando-se às 12h30, atingindo seu pico máximo de $2,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por volta das 13h, evidenciando sua dependência por luminosidade.

Verificou-se também que os demais compostos apresentaram comportamento semelhante, tendo sua emissão máxima ($0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$) entre às 13h e 16 horas. Ao final do dia, não se observa mais emissão de isopreno e a concentração registrada é apenas residual.

A Figura 43 mostra os resultados de taxa de fluxo para os mesmos compostos. Por meio deste gráfico é possível observar que por volta das 13h iniciou-se o processo de

deposição seca de isopreno decorrente de rajadas de ventos descendentes que foram registradas no local e que após este fenômeno a liberação para atmosfera foi contínua.

Figura 42- Emissões de isopreno, α -pineno e β -pineno característicos da mata atlântica.

Figura 43- Fluxos de isopreno, α -pineno e β -pineno característicos da mata atlântica.

Outros compostos também foram observados na Mata Atlântica nesse período, entretanto as concentrações eram muito baixas, de tal modo que não foi possível quantificá-los e tão pouco identificá-los respeitando a metodologia estabelecida inicialmente de coerência de 90% com os dados do NIST. Aliado a este fato, problemas relativos ao relevo e movimentação inconstante e assimétrica da massa de ar sobre a região, também contribuíram para que não se desse continuidade ao estudo de COVBs na Mata Atlântica.

5.3 Floresta Amazônica

O estudo quanto ao comportamento dos compostos orgânicos voláteis emitidos pela vegetação da Floresta Amazônica foi conduzido na torre K34 a 60 m de altura [11-15]. Neste estudo, diversos compostos entre COVBs (como isopreno, metil vinil cetona (MVK) e metacroleína (MACR)) e aerossóis, tais como SO_4 , NH_4 e aerossol orgânico (OA), além de O_3 e parâmetros de radiação fotossinteticamente ativa (PAR) puderam ser medidos ao longo das campanhas experimentais realizadas.

Estudos preliminares conduzidos durante a campanha AMAZE em 2008 possibilitaram a primeira comparação entre os dados obtidos experimentalmente e dados simulados computacionalmente pelo MOZART-4 (*gridbox* de $3,0^\circ \times 5,0^\circ$ de resolução) para os compostos mencionados anteriormente.

As amostras de COVBs foram coletadas ao longo de todo o dia durante todo o mês de Fevereiro nos horários de 09:00, 11:00 13:00, 15:00 e 17:00. O MOZART-4 foi rodado sem que nenhuma modificação nos algoritmos de entrada fosse realizada inicialmente. Os resultados obtidos podem ser visualizados por meio das Figuras 44 a 52 que mostram os valores de concentração médios para cada dia de medição.

Os resultados obtidos evidenciam que os dados simulados pelo modelo MOZART-4 apresentam a mesma tendência de comportamento praticamente para todos os compostos analisados, contudo, de maneira geral as concentrações estão superestimadas.

A Figura 44 mostra que a simulação de aerossóis não está de acordo com os dados experimentais, de forma mais evidente para o NH_4 . A mesma situação foi observada para o ozônio, cuja diferença na concentração foi por um fator 4, sendo superior no modelo. Acredita-se que o pico observado no dia 10 de Fevereiro para SO_4 e OA seja devido ao aumento da PAR registrado no referido dia em comparação aos demais.

Pelo fato dos COVBs serem precursores dos aerossóis e também terem sido superestimados pelo MOZART-4, é razoável de se esperar que os aerossóis apresentem uma taxa de emissão maior no modelo do que o observado na natureza.

Figura 44- Comparação de concentração de aerossol (a) SO_4 , (b) NH_4 e (c) OA da atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.

A oxidação do isopreno por radicais OH, é a principal via de reação desse composto, levando à formação de metil vinil cetona (MVK), metacroleína (MTA), e formaldeído (HCHO). Subseqüentemente, a oxidação de MVK gera sub-produtos como metilglioal, glicolaldeído e H₂CO. Por meio da Figura 45 verifica-se que a emissão de isopreno pelo modelo está elevada, de modo que a concentração média do C₅H₈ ficou em torno de 7 µg/cm³, o que não condiz com os valores relatados na literatura, que geralmente são em torno de 1 a 5 µg/cm³ na região da Floresta Amazônica.

Como consequência da elevada taxa de emissão de isopreno pelo MOZART-4, o MACR e o MVK também foram superestimados pelo modelo, uma vez que são produtos diretos do isopreno (Fig 46). Por meio das mesmas figuras também é possível observar que uma pequena fração de isopreno é convertida em MACR e MVK e que outras reações ocorrem preferencialmente.

Figura 45- Comparação de concentração de C₅H₈ presente na atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.

Os picos acentuados observados entre os dias 9 e 10 do mês de Fevereiro para todos os compostos investigados, cuja concentração de isopreno atingiu 5 µg/cm³ provavelmente são devidos à presença de um gerador próximo ao local de amostragem.

A discordância em termos de concentração tanto para os aerossóis quanto para o isopreno e seus subprodutos indica de forma muito clara que o mecanismo químico presente no MOZART-4 não está coerente com a realidade observada na região dos trópicos. Isso se deve, pelo fato do MOZART-4 assim como outros modelos globais, incluir em sua química e

nos seus mecanismos de interação e transporte, taxas de emissão e reatividade condizentes com as das florestas da Europa e América do Norte, cuja biodiversidade não se compara a realidade brasileira. Aliado a isto, os índices de cobertura de nuvem, albedo, calor latente (evapotranspiração) e distribuição da vegetação também foram parametrizados para a realidade do hemisfério norte.

Figura 46- Comparação de concentração de metacroleína e metil vinil cetona presentes na atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.

O isopreno pode ainda reagir tanto com o ozônio troposférico quanto com o NO presente no ar. A atmosfera da Amazônia é singular e difere das demais florestas, pois é caracterizada entre outras coisas, pela baixa concentração destes dois compostos, o que também pode ter levado o modelo a superestimar o isopreno, a metacroleína, a metil vinil cetona e principalmente o ozônio (Fig. 47). Em particular, a simulação de ozônio troposférico constitui uma tarefa complexa pela falta de dados de emissão (inventários), porém os resultados encontrados são compatíveis com outros modelos validados.

A Figura 48 apresenta ainda os dados referentes às concentrações de NO e NOx, sendo $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$. Os resultados observados por meio destas figuras revelam que o MOZART-4 novamente não simulou adequadamente a concentração de NO e de NOx presentes na atmosfera da região, subestimando a produção destes compostos. Verifica-se também que a contribuição de NO está muito baixa ($0,16 \pm 0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) e que o modelo está considerando essencialmente que o NOx é composto por NO₂. Contudo, em função da condição peculiar destes compostos na atmosfera local da Amazônia como mencionado anteriormente, era de se esperar que o modelo, cujos parâmetros iniciais foram ajustados para condições do hemisfério Norte não fosse eficaz neste tipo de simulação.

Figura 47- Comparação de concentração de ozônio, NO e NO_x presentes na atmosfera Amazônica obtida experimentalmente e por simulação computacional.

A Figura 48 por sua vez, mostra que existe coerência entre os dados experimentais referente à radiação fotossinteticamente ativa (PAR), cujo comprimento de onda varia de 400 a 700 nm, e os dados simulados, demonstrando assim que as variáveis de entrada do modelo para radiação solar foram parametrizadas corretamente.

A média de PAR experimental foi de $73,4 \pm 5,0 \text{ W/m}^2$ e a do modelo foi de $80,2 \pm 2,6 \text{ W/m}^2$. As medidas obtidas individualmente para cada dia, a exemplo da Figura 49 que apresenta a PAR referente ao dia 08 de Fevereiro, corroboram a idéia de que o perfil diurno também está em concordância com os dados experimentais, apresentando um pico característico entre meio-dia e 15h00, tanto em termos de comportamento quanto em termos de concentração, sendo as concentrações obtidas em campo e pelo MOZART-4 iguais a $110 \pm 5,0 \text{ W/m}^2$ e $101 \pm 2,6 \text{ W/m}^2$, respectivamente.

Figura 48- Comparação das médias de PAR simulada pelo MOZART-4 e medida experimentalmente.

Figura 49- PAR simulada pelo MOZART-4 e medida experimentalmente para um único dia.

A única discrepância observada ocorreu no dia 6 do mês de Fevereiro devido a intensas chuvas e céu encoberto por nuvens durante todo o dia, o que fez com que a radiação solar que atingia o dossel fosse consideravelmente reduzida.

Fluxos de isopreno foram determinados para as estações seca e chuvosa com o intuito de se verificar o comportamento do modelo para estas estações, bem como ter uma base de dados mais homogênea para cada estação, excluindo os meses de transição (Fig. 50).

Figura 50- Fluxo de C_5H_8 e monoterpenos simulado pelo MOZART-4.

Os resultados mostram coerência entre os dados experimentais ($26,3 \pm 2,8 \text{ mg/m}^2/\text{dia}$) e o MOZART-4 ($24,0 \pm 2,0 \text{ mg/m}^2/\text{dia}$) para a estação chuvosa. De acordo com a simulação do MOZART-4, observa-se que na estação chuvosa, período compreendido pelos meses de Janeiro, Fevereiro e Março, o fluxo calculado foi inferior ao fluxo correspondente a estação seca (meses de Agosto, Setembro e Outubro), sendo este último igual a $20,2 \pm 2,0 \text{ mg/m}^2/\text{dia}$, demonstrando que a maior intensidade de fluxo de isopreno e monoterpenos corresponde a estação seca, o que condiz com a literatura [53].

Diante dos resultados apresentados anteriormente, parâmetros meteorológicos de entrada como radiação incidente, refletida, difusa, além de OH, NO, NO_2 e ozônio foram ajustados na tentativa de minimizar a diferença existente entre os dados observados e os dados simulados.

A parametrização dos algoritmos associados a cada uma das condições descritas foi

realizada pela especialista em modelagem do NCAR, Louisa Emmons e sua divulgação restrita. Algumas tentativas foram realizadas até que se pudessem observar alterações no MOZART-4, isto é, mesmo alterando-se alguns parâmetros de entrada, os dados gerados continuavam similares aos anteriores. Simulações utilizando-se o CAM-Chem também foram produzidas a fim de comparar ambos os modelos.

Os dados de saída produzidos para o MOZART-4 para um *gridbox* de 1,9 por 2,5 graus de resolução e para o CAM-Chem nas condições de: *gridbox* de 1,0 por 1,5 graus de resolução foram então comparados a dados experimentais obtidos em 2013 durante os meses de Junho a Dezembro.

As amostras obtidas na Amazônia utilizando-se o coletor CREA no ano de 2013 foram analisadas no laboratório de química atmosférica do INPA o qual era equipado apenas com um TD-GC-FID. Outro problema enfrentado foi fato de não haver padrões de controle além do isopreno, o que impossibilitou calibrar o sistema para todos os compostos de interesse.

A curva de calibração para o isopreno foi obtida para as concentrações iguais a 0,7, 1,0, 1,3, e 1,6 ppbv, utilizando-se o TD-GC-FID com 10 µg/L de C₅H₈ por injeção de solução com ar zero ($R^2 = 0,98$). O laboratório de análises de química atmosférica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) não possuía um espectrômetro de massas acoplado ao sistema.

A Figura 51 mostra a curva de calibração do isopreno enquanto que a Figura 52 apresenta a melhor condição encontrada em termos de concentração de isopreno e de PAR, correspondente ao mês de agosto de 2013.

Figura 51- Curva de calibração do isopreno para o TD-GC-FID.

Os dados de PAR foram medidos e monitorados no topo da torre pela equipe de meteorologia do INPA. Observa-se que os dados simulados pelo MOZART referente a PAR se aproximaram mais dos resultados experimentais, entretanto, o mesmo não foi verificado para o CAM-chem.

Figura 52- Comparação de PAR e concentração de isopreno obtida experimentalmente com a concentração simulada pelo MOZART-4 e CAM-Chem.

Em termos de comportamento e tendência, ambos os modelos estão de acordo com os dados experimentais de PAR ($101,4 \pm 3,7 \text{ W/m}^2$), porém o CAM-Chem a está superestimando ($133,8 \pm 3,7 \text{ W/m}^2$). Em termos de concentração do isopreno, verifica-se que o CAM-Chem simula o perfil diurno corretamente, demonstrando a dependência com a radiação solar de

forma mais apropriada que o MOZART-4. Essa diferença do CAM-Chem em simular a PAR e o isopreno pode ser justificada também em termos de albedo o que afeta direta e acentuadamente a PAR, mas não e emissão de isopreno.

Os demais compostos analisados como MACR, MVK, NO, NOx, ozônio e aerossóis não apresentaram alterações relevantes quando comparados com os dados obtidos na campanha AMAZE, ou seja, as diferenças entre resultados ainda estão em torno de 20 a 25% em alguns casos.

Avaliações do coeficiente empírico “b” e do desvio padrão associado à velocidade do vento vertical, σ_w , parâmetros importantes do coletor de amostra CREA para determinação do fluxo de isopreno e monoterpênos, também foram conduzidas de modo a verificar se o dispositivo operou corretamente durante o processo de amostragem, bem como afastar qualquer possibilidade das incoerências encontradas entre as medidas experimentais e os dados simulados, serem devidas ao processo incorreto de amostragem. A preocupação quanto à entrada de umidade no amostrador foi um fator adicional que contribuiu para este estudo, haja vista que a atmosfera amazônica é extremamente úmida e pode com facilidade danificar o equipamento ou comprometer seu desempenho.

Os resultados obtidos para esta investigação podem ser visualizados por meio das Figuras 53 e 54 que apresentam as médias do referido coeficiente e do desvio padrão de velocidade de ventos ascendentes e descendentes durante todo o período amostrado. De acordo com a literatura os valores de b e σ_w deveriam ser em torno de 0,3 a 0,5 e de 0,45 a 0,9, respectivamente [72-77]. Observa-se pelas figuras 53 e 54 que “b” ficou em torno de 0,38 e que σ_w foi igual a 0,55, condizendo com a literatura e atestando dessa forma o funcionamento adequado do equipamento.

53- Média diária para o coeficiente “b” referente ao período compreendido de Junho a Dezembro de 2013.

Figura 54- Média do desvio padrão associado aos ventos verticais (σ_w) para o período compreendido de Junho a Dezembro de 2013.

5.4 Floresta Tropical da Guiana Francesa

As amostras de COVBs oriundas da floresta tropical da Guiana Francesa foram analisadas pelo sistema TD-GC/MS-FID no NCAR, cujo detector foi calibrado previamente para as concentrações padrão de isopreno iguais a 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 ppbv (10 $\mu\text{g/L}$ de C_5H_8 por injeção de solução com ar zero) como mostra a Figura 55. Tanto o FID quanto o espectrômetro de massas foram comparados entre si quanto a sua capacidade de resposta como mostram as Figuras 56a e 56b utilizando-se soluções padrão de isopreno e α -pineno nas mesmas concentrações.

Figura 55- Curva de calibração do FID.

A curva de calibração obtida para o FID apresentou comportamento linear obtendo-se $R^2 = 0,99$, indicando dessa forma a existência de proporcionalidade direta entre as áreas sob as curvas dos picos e as concentrações adicionadas no sistema de análise confirmando assim a eficiência do detector.

A comparação entre o espectrômetro de massas e o FID, por meio dos valores de $R^2 = 0,88$ e $R^2 = 0,83$ obtidos para as diferentes concentrações, confirmou que o MS apesar de poder ser utilizado como instrumento quantificador é inferior ao FID em termos de detecção, ou seja, é menos sensível.

Figura 56- Curva de resposta entre o MS e FID para (a) o isopreno (b) α -pineno.

O estudo referente à composição atmosférica da floresta tropical da Guiana Francesa foi realizado acoplando-se o sistema CREA à torre de fluxo a aproximadamente 50 m do solo, visto que o dossel variava em média de 18 a 33 m.

As amostras foram coletadas por um período equivalente a aproximadamente 2 anos e 3

meses, compreendendo o final do ano de 2009 e os anos seguintes de 2010 e 2011. Pelo fato das medidas terem sido realizadas por um período prolongado e contínuo, uma gama enorme de COVBs (Fig. 57), tais como isopreno, limoneno, canfeno, e- β -ocimeno, e- β -ocimeno, Sabineno, α -pineno, α -filandreno, α -tujeno, β -pineno entre outros (totalizando 18 compostos), pôde ser identificada e quantificada, como mostram a tabela 16 e a Figura 58.

A mesma Figura ainda revela que o composto de maior frequência de emissão foi o isopreno, seguido pelo α -pineno, β -pineno e limoneno, não necessariamente nesta ordem. Para que as análises de todos os compostos pudessem ser feitas, construíram-se curvas de calibração para cada um deles, utilizando-se padrões.

Figura 57- Alguns dos compostos amostrados na Amazônia.

O isopreno e alguns monoterpenos analisados foram emitidos com maior intensidade no meio do dia (entre 12:00 e 15:00) evidenciando a dependência com a radiação solar. O monoterpeno e- β ocimeno conhecido como composto de resposta a *stress* foi observado no ano de 2011, entretanto naquele ano nenhuma condição anômala a qual a vegetação tenha sido submetida, como seca severa ou alagamento, foi detectada.

Tabela 16- Principais compostos analisados.

Compostos	Fórm. Molecular	PM^(*)	Íon Interesse (m/z)	Tempo Retenção (min)
Isopreno	C ₅ H ₈	68	67, 68	4,06
α-Pineno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	17,41
β-Pineno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	19,05
D- Limoneno	C ₁₀ H ₁₆	136	68, 93	21,04
e-β-Ocimeno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	21,63
Longifoleno	C ₁₅ H ₂₄	204	93, 161	37,80
Triciclono	C ₁₀ H ₁₆	136	93	17,00
α-Tujeno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	17,13
Canfeno	C ₁₀ H ₁₆	136	93, 107, 121	17,98
Sabineno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	18,86
β-Mirceno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	19,26
α-Felandreno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	19,40
3-Careno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	20,24
α-Terpineno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	20,50
e-β-Ocimeno	C ₁₀ H ₁₆	136	93	21,19
p-cimeneno	C ₁₀ H ₁₂	132	117	22,70
p-Cimeno	C ₁₀ H ₁₄	134	119	20,60
Cineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	154	21,14
DHN	C ₁₀ H ₁₈	138	68, 95	22,26

^(*)PM = peso molecular.

Figura 58- COVBs identificados na atmosfera da floresta da Guiana Francesa nos anos de 2009, 2010 e 2011, respectivamente.

Estudos quanto ao coeficiente empírico “b” e ao desvio padrão σ_w foram novamente realizados objetivando-se verificar o desempenho do CREA na floresta tropical da Guiana Francesa. Os resultados obtidos para esta investigação podem ser visualizados por meio das

Figuras 59 e 60, as quais mostram a variação dos dois parâmetros de 2009 a 2011.

Figura 59- Coeficiente “b” determinado para os anos de 2009, 2010 e 2011, respectivamente.

Figura 60- Média de desvio padrão associado aos ventos verticais (σ_w) para o período compreendido de 2009 a 2011, respectivamente.

As curvas das figuras 59 e 60 mostram que tanto o coeficiente “b” quanto σ_w se mantiveram dentro dos intervalos de restrição mencionados na literatura, indicando o correto funcionamento do sistema CREA na coleta de COVBs.

A figura 61, por sua vez apresenta os dados de temperatura e precipitação médios medidos de forma contínua durante os 12 meses dos anos de 2010 (23,3 °C e 23,2 mm) e 2011 (23,6 °C e 24,2 mm). Os dados registrados em 2009 não puderam ser aproveitados por conta de imprevistos com o aparato experimental.

Figura 61- Média mensal de controle de temperatura e precipitação para os anos de 2010 e 2011, respectivamente.

O comportamento sazonal para os principais COVBs identificados em ambas as estações (chuvosa e seca) no mesmo período, foi semelhante, dessa forma apenas os dados referentes a 2011 estão mostrados na Figura 62, pois corresponde ao ano que apresenta a

maior quantidade de medições realizadas. De forma análoga, verificaram-se também comportamentos parecidos dos fluxos de isopreno e monoterpenos para os dois anos, sendo mostrados apenas os dados de 2011 na Figura 63.

Figura 62- Comportamento sazonal dos principais COVBs para os períodos chuvoso e seco.

Figura 63- Fluxo dos principais COVBs amostrados para os períodos chuvoso e seco.

O isopreno foi sem dúvida nenhuma, o composto orgânico volátil de maior concentração e taxa de fluxo seguido pelo alfa pineno. Os resultados mostram uma baixa concentração de isopreno para os meses de Fevereiro e Março, correspondentes a estação chuvosa, cujas médias foram $0,545 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0,341 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente, seguidas por uma ligeira alta no mês de Abril ainda (estação de transição). A máxima concentração média diária de $2,2 \pm 0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foi obtida em Setembro para a estação seca.

As menores concentrações e taxa de fluxos para todos os compostos estudados

foram observadas para os meses de Março, final de Julho e começo de Agosto, indicando uma produção reduzida destes COVBs pela vegetação nestes períodos que correspondem aos períodos de transição entre estações.

Estudos anteriores revelaram que concentrações elevadas (~ 4 a $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) de isopreno e alfa pineno são esperadas nos meses correspondentes ao período seco, ao passo que concentrações inferiores são esperadas para os períodos chuvosos [15, 53].

Exceções foram observadas para os meses de Abril e Junho que correspondem aos períodos de transição da estação chuvosa para seca, respectivamente, com concentrações de isopreno e alfa-pineno maiores para estas épocas do ano, sendo iguais a $2,1 \pm 0,6 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ e $0,8 \pm 0,4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$, nesta ordem.

Comparações realizadas entre o MOZART-4 e CAM-Chem em termos de concentração para os principais COVBs estudados como alfa e beta-pinenos, limoneno, isopreno, careno, canfeno e PAR mostraram que as melhores simulações foram obtidas para o mês de Setembro de 2011 para ambos os modelos e que as simulações do CAM-Chem estão acordando de forma mais adequada com as médias experimentais ao passo que o MOZART superestima alguns desses parâmetros. A figura 64 mostra a comparação obtida para o isopreno no referido período.

Figura 64- Comparação entre a concentração de isopreno simulada pelos modelos MOZART-4 e CAM-Chem e dados experimentais.

Ambos os modelos ainda estão longe de simular de forma coerente e precisa o comportamento da atmosfera em termos de emissão de COVBs e compostos primários como OH, O₃ e NO_x. A complexidade destes modelos é tamanha, que conforme se altera um determinado parâmetro de entrada, toda a química associada a ele também é modificada e, por

consequente todo o mecanismo de interação, transporte e deposição é afetado (ciclo biogeoquímico).

Entretanto, é de extrema importância que modelos de climáticos globais continuem a ser aprimorados para que se consiga, entre outras coisas, compreender por completo o fenômeno das mudanças climáticas e seus impactos futuros tanto na natureza quanto nas áreas de agricultura, pastagem e economia.

6. CONCLUSÕES

Com relação ao sítio experimental da Mata Atlântica, não foi possível o avanço da pesquisa quanto ao estudo de COVBs e parâmetros relacionados em virtude do relevo topográfico da região ser desfavorável às medidas de fluxo.

No que concerne, a região da floresta Amazônica, de modo geral, pode-se observar por meio dos parâmetros “b” e σ_w , que o sistema coletor CREA funcionou adequadamente para coletas de COVBs. Houve relativa concordância entre os dados experimentais médios encontrados e os dados provenientes da simulação do MOZART-4 e do CAM-Chem referente à PAR em termos de tendência comportamento.

Entretanto, as simulações dos diversos compostos investigados não apresentaram boa concordância com os dados experimentais de modo geral, indicando assim que, provavelmente os mecanismos químicos de ambos os modelos não estão adaptados a realidade do hemisfério Sul e que ajustes nas concentrações de OH, NOx e ozônio que constituem parâmetros de entrada derivativos essenciais ainda precisam ser realizadas.

O modelo MOZART-4 está superestimando as concentrações de ozônio, isopreno, produtos de oxidação (MACR e MVK) e aerossóis.

O perfil diurno de isopreno simulado pelo MOZART-4 não condiz tanto com o perfil experimental observado quanto com dados apresentados na literatura ao passo que o modelo matemático CAM-Chem apresentou melhor desempenho.

A modelagem obtida do MOZART-4 quanto a concentração de NO e NOx está excessivamente superestimada. Acredita-se que o modelo não esteja considerando de forma correta a química envolvendo o NOx, haja vista de acordo com os resultados obtidos que nas simulações a conversão está ocorrendo para NO₂ apenas, ou seja, o modelo não está considerando a contribuição correta de NO na parcela de NOx.

Dessa forma, a melhor concordância foi obtida para a radiação sinteticamente ativa, o

que indica que os dados de radiação solar total e incidente estão incorporados corretamente ao modelo, entretanto nem todos os parâmetros de entrada das variáveis meteorológicas estão ajustados adequadamente.

No que tange os resultados encontrados para a floresta da Guiana Francesa, pode-se afirmar que as medidas contínuas de COVBs permitiram a especiação de vários compostos, bem como sua quantificação por meio de um sistema de TD-GC/MS-FID, entretanto as simulações ainda não foram satisfatórias, uma vez que existe discrepância entre os dados experimentais e os simulados em termos de valores quanto com relação a tendência de comportamento em algumas situações.

Assim, estudos ainda se fazem necessários objetivando entender melhor quais parâmetros derivativos dos modelos precisam ser ajustados e de que forma, de modo a não comprometer os sistemas de reação, emissão, transporte e deposição.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A., *Introdução à Química Ambiental*, 2ª ed., Porto, Alegre, Bookman,. 2010.
2. Disponível em:
<http://oceanservice.noaa.gov/education/yos/resource/JetStream/atmos/layers.htm#ion>. Acesso em 09/03/14.
3. BARRY, R. G. e CHORLEY, R. J., *Atmosfera, Tempo e Clima*, Bookman, 9ª ed., Porto Alegre, 2013.
4. LORA, E. E, *Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte*, 2ª ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2002.
5. SCHIMER, W. N. e LISBOA, H. M., *Química da Atmosfera: Constituintes Naturais, Poluentes e Suas Reações*, *Tecno-Lógica*, Santa Cruz do Sul, 12, n. 2, p. 37-46, jul./dez. 2008.
6. ALTWICKER, E. R. et al., *Environmental Engineer's Handbook*, Boca Raton, CRC Press LLC, Cap.05 (Air Pollution), 1999.
7. BOUBEL, R. W. et al., *Fundamentals of Air Pollution*. 3a ed. Orlando, Academic Press, 574, 1994.
8. MANAHAN, S. E., *Fundamentals of Environmental chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry*, Boca Raton, CRC Press LLC. 2001a.
9. MANAHAN, S. E., *Environmental Chemistry: Photochemical Smog*, Boca Raton: CRC Press LLC. 2000a.

10. BAIRD, C., *Química Ambiental*, 2ª ed., Porto Alegre, Bookman, 2002.
11. LENZI, E., FAVERO, L. O. B., *Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência*, 1ª Edição, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2012.
12. KUHN, U. et al, Isoprene and Monoterpene Fluxes from Central Amazonian Rainforest Inferred from Tower-Based and Airborne Measurements and Implications on the Atmospheric Chemistry and the Local Carbon Budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, pp. 2855-2879, 2007.
13. KOPPMANN, R., *Volatile Organic Compounds*, Blackwell Publising, 2007.
14. NUNES, T. F. V., *Emissões Biogênicas de Hidrocarbonetos: Compostos Não Metano - Contribuição para Determinação das Taxas de Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) pelos Ecossistemas Florestais*. Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, 1996.
15. GUENTHER et al, A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions, *J. of Geoph. Research*, 100, D5, 8873-8392, 1995.
16. LOPES, M. L. A., *Avaliação Ambiental de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) provenientes da Queima da Cana-de-Açúcar*, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2010.
17. PACÍFICO et al, Evaluation of a photosynthesis-based biogenic isoprene emission scheme in JULES and simulation of isoprene emissions under present-day climate conditions *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4371–4389, 2011.
18. SANDERSON, M. G., Effect of Climate Change on Isoprene Emissions and Surface Ozone Levels, *Geoph. Research Letters*, 30, 2003.
19. MONSON, R. K., et al., Isoprene emission from terrestrial ecosystems in response to global change: minding the gap between models and observations, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 365, 1677–1695, 2007.
20. SHARKEY, T. D., et al., Fitting photosynthetic carbon dioxide response curves for C₃ leaves, *Plant Cell & Env.*, 2007.

21. FUENTES et al., Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2000.
22. LENZI, E.; FAVERO, L. O. B., *Introdução à Química da Atmosfera: Ciência, Vida e Sobrevivência*, LTC, Rio de Janeiro, 2012.
23. MCGARVEY, D. J. e CROTEAU R., Terpenoid Metabolism, *The Plant Cell*, 7, 1015-1026, 1995.
24. SILVER, G. M., e FALL, R., Enzymatic Synthesis of Isoprene from Dimethylallyl Diphosphate in Aspen Extracts, *Plant Physiol.*, 97, 1588-1591, 1991.
25. KESSELMEIER, J.; STAUDT, M., Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, p. 23-88, 1999.
26. SILVA, C. P., Estudos Observacionais das Principais Fontes de Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) em Floresta Intacta de Terra Firme na Amazônia Central, Dissertação de Mestrado na área de Clima e Ambiente, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 2010.
27. NIINEMETS, ULO et al., Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions, *Trends in Plant Science*, 9(4), 180–186, 2004.
28. HARLEY, P. et al, Environmental Controls over Isoprene Emission in Deciduous Oak Canopies, *Tree Physiology* 17, 705-714, 1997.
29. BIDDLEMAN, T. F., Atmospheric Processes: Wet and Dry Deposition of Organic Compounds are Controlled by their Vapor-Particle Partitioning' *Environmental Science and Technology*, 22, 361-367, 1988.
30. CHENG, F. e OLDFIELD, E., Inhibition of Isoprene Biosynthesis Pathway Enzymes by Phosphonates, Bisphosphonates, and Diphosphates, *Med. Chem.*, 47 (21), pp 5149–5158, 2004.
31. SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2ª ed, 1997.

32. FORSTNER, H. J. L., FLAGAN, R. C. e SEINFELD, J. H., Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (5), 1345–1358, 1997.
33. HENNINGAN, C. J., Properties of Secondary Organic Aerosol in the Ambient Atmosphere: Sources, Formation and Partitioning, Dissertação de Mestrado, 1997.
34. ALVES, C., Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica, *Quím. Nova*, 28(5), São Paulo, 2005.
35. AQUINO, C. A. B., *Identificação de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) Emitidos por Florestas na Região Amazônica*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Mato Grosso, Programa de Pós Graduação em Física e Meio Ambiente, 2006.
36. ROSASCO, F. V., *Estudo Sazonal e Caracterização do Aerossol Black Carbon Medido no INPE de São José dos Campos*, 57 p., Dissertação de Mestrado em Meteorologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE-16570-TDI/1565) 2009.
37. STEEGHS, M., et al., Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry as a New Tool for Real Time Analysis of Root-Secreted Volatile Organic Compounds in Arabidopsis, *Plant Physiol.* 135(1): 47–58, 2004.
38. LINDINGER, W. et al, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): medical applications, food control, and environmental research, *Int J Mass Spectrom Ion Process*, 173:191–241, 1998.
39. Alves, C., Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica, *Química Nova*, 28, n.5, 859-870, 2005.
40. CARMO, C. N. et al, Associação entre material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira, *Rev Panam Salud Publica*, 27(1), 2010.
41. Disponível em:
http://daac.ornl.gov/LBA/lbaconferencia/amazonia_global_change/12_Emissoes_Naturais_Kesselmeier.pdf. Acesso em 12/05/14.

42. KARL, T. et al, Atmospheric variability of biogenic VOCs in the surface layer measured by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 77–86, 2004.
43. CHIARADIA, M. C., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos, *Quím. Nova*, 31(3), São Paulo, 2008.
44. Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-0422005000400018&script=sci_arttext#fig1
Acesso em 16/04/14.
45. PARREIRA, F. V., CARDEAL, Z. L., Amostragem de Compostos Orgânicos Voláteis no ar Utilizando a Técnica de Microextração em Fase Sólida, *Quím. Nova*, 28(4), São Paulo, 2005.
46. COLLINS, C. H. e BRAGA, G. L., *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 1ª ed. Unicamp, 1987.
47. COLLINS, C. H. et al, *Fundamentos de Cromatografia*, Ed. Unicamp, 203-270, 2009.
48. BUSTILLOS, J. O. W. V., SASSINE, A., MARCH, R., *A Espectrometria de Massas Quadrupolar*, São Paulo, 2001.
49. EKMAMN, R., SILBERRING, J., WESTMAN-BRINKMALM, A. M., KRAJ, A., *Mass Spectrometry, Instrumentation, Interpretation and Applications*, Wiley, USA, 2008.
50. LOPES, E. L., *Estudo e Determinação das Condições Experimentais da Reação de Sililação Utilizada na Análise Multirresíduo de Anti-Inflamatórios Não-Esteróides em Matrizes Aquosas Ambientais por Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas*, Dissertação de Mestrado, UFRG, 2011.
51. SKOOG, HOLLER, NIEMAN, *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª edição, Editora Bookman, 2008.
52. CHRISTOFOLETTI, A., *Modelagem de Sistemas Ambientais*, 1ª ed, Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

53. GUENTHER, A. B. et al, Estimates of Global Terrestrial Isoprene Emissions Using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210, 2006.
54. Disponível em: <http://noaasis.noaa.gov/NOAASIS/ml/avhrr.html>. Acesso em 17/04/14.
55. EMMONS, L. K., Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geosci. Model Dev.*, 3, 43–67, 2010.
56. HOROWITZ, L. W. et al, A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2, *J. of Geoph. Research*, 108 (D24), 4784-4802, 2003.
57. BRASSEUR, G. P. et al, MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 1. Model description, *J. of Geoph. Research*, 103(D21), 28265-28289, 1998.
58. HAUGLUSTAINE, D. A. et al, MOZART: A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation, *J. of Geoph. Research*, 103 (D21), 28291-28335, 1998.
59. EMMONS, L. K. et al, Impact of Mexico City Emissions on Regional Air Quality from MOZART-4 simulations, *Atmos. Chem. Phys. Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6195-6212, 2010.
60. KINNISON, D. et al, Sensitivity of Chemical Tracers to Meteorological Parameters in the MOZART-3 Chemical Transport Model, *J. Geophys. Research*, 112(D20302), 2007.
61. PFISTER, G. G. et al, Contribution of Isoprene to Chemical Budgets: A Model Tracer Study with the NCAR CTM MOZART-4, *J. Geophys. Research*, 113(D05308), 2008a.
62. THOMPSON, A. M. et al, Analysis of the Summer 2004 Ozone Budget Over the United States Using Intercontinental Transport Experiment Ozone Sonde Network Study (IONS) Observations and Model of Ozone and Related Tracers (MOZART-4) Simulations, *J. Geophys. Research*, 113(D23306), 2008b.
63. FREITAS, S. R., LONGO, K. M., RODRIGUES, L. F., Modelagem Numérica da Composição Química da Atmosfera e seus Impactos no Tempo, Clima e Qualidade do Ar, *Rev. bras. Meteorol.*, 24(2), São Paulo, 2009.

64. LISBOA, L. S. S., *Cenários de Mudanças Climáticas com Modelagem Dinâmica na Bacia do Alto Taquari*. Dissertação de Mestrado na área de Engenharia da Computação, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia, 2008.
65. CRAMER, W. et al, Comparing global models of terrestrial net primary productivity (NPP): overview and key results, *Global Change Biology*, 5 (S1), 1-15, 1999.
66. STEPHENS, G. L., The Parameterization of Radiation for Numerical Weather Prediction and Climate Models, *Mon. Wea. Rev.*, 112, 826–867, 1984.
67. JACOB, D., An-inter Comparison of Regional Climate Models for Europe: model performance in present-day climate, *Climate Change* 81, 31-52, 2007.
68. LAMARQUE, J. F., CAM-Chem: description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model, *Geosc. Model Develop.*, 5(2), 369-411, 2012.
69. EMMONS, L. K., HESS, P. G., LAMARQUE, J. F. e PFISTER, G. G., Tagged ozone mechanism for MOZART-4, CAM-Chem and other chemical transport models, *Geosci. Model Dev.*, 5, 1531-1542, 2012.
70. HERTEL, T. W. et al, *Global Trade Analysis: Modeling and Applications*, 1999.
71. FREITAS, H. C. de, *A Influência dos transportes Advectivos na Estimativa do Balanço de CO₂ do Ecossistema: Um Estudo de Caso para a Mata Atlântica com Uso de Técnicas Micrometeorológicas*, Tese de Doutorado na Área de Ecologia Aplicada, 2012.
72. REN, X. et al, A Relaxed Eddy Accumulation System for Measuring Vertical Fluxes of Nitrous Acid, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 2093-2103, 2011.
73. HORNSBY, K. E. et al, A Relaxed Eddy Accumulation (REA)-GC/MS) System for the Determination of Halocarbon Fluxes, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 437-448, 2009.
74. HENSEN, A. et al, Inter-Comparison of Ammonia Fluxes Obtained Using the Relaxed Eddy Accumulation Technique, *Biogeosci.*, 6, 2575-2588, 2009.

75. BOWLING, D. R., The Use Relaxed Eddy Accumulation to Measure Biosphere-Atmosphere Exchange of Isoprene and Other Biological Trace Gases, *Oecologia*, 116, 306-315, 1998.
76. Application of Relaxed Eddy Accumulation (REA) Method to Estimate CO₂ and CH₄ Surface Fluxes in the City of Krakow, Southern Poland, *Geophys. Research Abstracts*, 15, EGU2013, 7939, 2013.
77. BAKER, B., GUENTHER, A., GREENBERG, J., Canopy Levels Fluxes of 2-metil-3Buten-2-ol, Acetone, and Methanol by a Portable Relaxed Eddy Accumulation System, 35(9), *Environ., Science Tech.*, 2001.