INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Avaliação de fluxos dos COVBs quirais das Florestas Amazônica e Mata Atlântica pelo método de Acumuladores de Vortices Estacionários (REA)

CAROLINE KAKO OSTERMANN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Prof. Dr. José Oscar Vega Bustillos

Coorientador:

Prof. Dr. Jonathan Williams

São Paulo
2021

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Avaliação de fluxos dos COVBs quirais das Florestas Amazônica e Mata Atlântica pelo método de Acumuladores de Vortices Estacionários (REA)

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

CAROLINE KAKO OSTERMANN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:

Prof. Dr. José Oscar Vega Bustillos

Coorientador:

Prof. Dr. Jonathan Williams

São Paulo
2021

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

OSTERMANN, C. *Avaliação de fluxos dos COVBs quirais das Florestas Amazônica e Mata Atlântica pelo método de Acumuladores de Vórtices Estacionários (REA)*. 2021. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato:09/08/2021)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ostermann, Caroline
Comparação de fluxos de quirais dos COVBs das florestas Amazônica e Atlântica pelo método REA / Caroline Ostermann; orientador José Oscar Bustillos. -- São Paulo, 2021.
98 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos. 2. Quiral. 3. Método REA. 4. TD-GCxGC/TOF. I. Bustillos, José Oscar, orient. II. Williams, Jonathan, co-orient.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me honrar com esta conquista tão importante em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Oscar Vega Bustillos, que ao longo desta jornada foi mais que um professor orientador, um grande motivador/amigo na construção desta pesquisa.

Ao Prof. PhD. Jonathan Williams, renomado pesquisador do Instituto Max Planck, Mainz (AL), pessoa a qual me abriu portas num programa de exploradores no maior observatório natural, em altura, do mundo.

À PhD. (a) Nora Zannoni do Instituto Max Planck, Mainz (AL), que com muito conhecimento, me ensinou a ver com outros olhos toda natureza ao nosso redor e principalmente tornou mais fácil a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nelson dias da Universidade Federal do Paraná por todas as correções de ‘Eddys’.

Ao Doutorando Elias Felipe de Carvalho do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por ter me ajudado em toda eletrônica envolvida.

Ao meu motivador inicial de pesquisas na área ambiental, Prof. Dr. Gilberto Fisch, sem seu impulso e conselhos eu jamais teria conhecido essa vocação iniciada como iniciação científica no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

À Fundação CAPES por sua atuação efetiva na manutenção de minha bolsa no programa de pós-graduação.

À minha mãe, Maria Margaret Kako, que sempre me apoiou em tudo na vida! Por ter sacrificado toda sua paz, tempo e muitas vezes saúde para me proporcionar a condição de estudo e assim eu ia atrás do meu sonho... Mãe, não tenho palavras para agradecer tudo o que a senhora fez por mim... dedicação incondicional!

A todo grupo de pesquisas da Torre Alta da Amazônia – ATTO, do Instituto de Pesquisas Amazônicas - INPA, a Universidade Estadual do Amazonas – UEA, ao Instituto Max Planck de química.

Aos meus amigos e colegas queridos, que tornaram este período mais leve com alegria e entusiasmo me auxiliando com toda paciência em momentos difíceis nesta jornada, como Me. Leonardo H. Comini Francisco, ao mestrando Renan P. Moreira; ao Dr. Marcelo M. Redigolo e ao Doutorando Leonardo de A. Diniz.

À família IPEN, por ter me acolhido de portas abertas e ter me ajudado em todos os desafios encontrados durante a jornada de desenvolvimento deste trabalho, com ênfase em todos do Centro de Química do Meio Ambiente, tornando meu dia mais alegre. Também como meu marido Arthur S. Ostermann de Oliveira por todo seu tempo, carinho e paciência durante o período de escrita deste trabalho.

RESUMO

OSTERMANN, C. *Avaliação de fluxos dos COVBs quirais das Florestas Amazônica e Mata Atlântica pelo método de Acumuladores de Vórtices Estacionários (REA)*. 2021. 98 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo – IPEN/USP - SP. São Paulo.

O estudo da interação Biosfera-Atmosfera em florestas tropicais é de extrema importância para a compreensão das mudanças climáticas globais. O objetivo deste trabalho é correlacionar os fluxos ascendentes e descendentes de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVB) e seus quirais em dois locais: na Floresta Amazônica, a maior floresta intacta do mundo, e na Mata Atlântica, com a maior influência antropogênica, restando somente 7% de mata. As duas florestas estão conectadas pela célula *Hadley-Walker*, ou "rios voadores". Muitos dos COVB presentes nestas florestas são quirais, o que significa que ocorrem naturalmente como duas imagens espelhadas da mesma molécula. Neste contexto, os dados atmosféricos foram medidos por um amostrador de "Fluxo de Ar na Direção Vertical" denominado em inglês como *Acumulador de Vórtices Estacionários* (REA), o qual processa dados pelo método de acumulação de vórtices turbulentos, instalado no Observatório da Torre Alta da Amazônia (ATTO) e no corredor ecológico suspenso na Mata Atlântica, situado no Parque Ecológico dos Imigrantes (PEI), São Bernardo do Campo, SP. O REA diferencia o fluxo de ar ascendente e descendente por um anemômetro sônico conectado a um painel eletrônico acoplado a cartuchos revestidos de Carbotrap/ TENAX. As análises foram realizadas por dessorção térmica acoplada a um cromatógrafo a gás de duas colunas com detecção por espectrômetro de massa por Tempo de Voo (TD-GCxGC/TOF), fornecido em parceria com o Instituto Max Planck, Mainz, Alemanha. Os resultados mostraram que a especiação de COVBs e seus quirais em ambas as florestas se correlacionam com o aumento do fluxo de ar entre as árvores, diferindo diretamente na proporção e identidade da floresta sendo maior fluxo de (-) α - Pineno (2,98404333 mgC/m²h) na Amazônia e (+) Limoneno (0,53536872 mgC/m²h) na mata Atlântica, como também revelaram uma distinção de comportamento do gradiente de fluxo de calor pelo método REA, entre sazonalidade e perfil diurno, resultando na possível construção de um mecanismo químico entre biosfera – atmosfera.

Palavras-chave: COVB; Quiral; Método REA; TD-GCxGC/TOF.

ABSTRACT

OSTERMANN, C. *Fluxes assessments of chiral BVOCs from the Amazonian and Atlantic Forest using the Stationary Vortices Accumulators (REA) method*. 2021. 98 p. Dissertation (Master in Nuclear Technology) - Institute of Energy and Nuclear Research/ University of São Paulo - IPEN / USP - SP. São Paulo.

The study of Biosphere-Atmosphere interaction in tropics is extremely important to understanding the climate global changes. The objective of this work is to correlate the Biogenic Volatile Organic Compounds upward and downward fluxes (BVOC) and their chirals in two sites: the Amazonian Forest, which one is the largest pristine forest in the world, and in the Atlantic Forest, with the biggest anthropogenic influence, and exist just 7% of original forest. The two forests are connected by the Hadley-Walker cell, or "flying rivers". Many of the BVOCs present are chiral, which means that they occur naturally as two mirror images of the same molecule. In this context, the atmospheric data was measured by a "Vertical Air Fluxes" sampler called *Stationary Vortices Accumulators* (REA), which processes the turbulent vortex accumulation data method, installed at the Amazon Tall Tower Observatory (ATTO) and in the suspended walkway in the Atlantic Forest, located in the Ecological Park (PEI), São Bernardo do Campo/ SP. The REA differentiates the upward and downward air fluxes by a sonic anemometer connected to an electronic panel coupled to Carbotrap/ TENAX cartridges. The analyzes were performed by thermal desorption coupled to a two-column gas chromatograph with detection by Flight Time mass spectrometer (TD-GCxGC / TOF), provided in partnership with the Max Planck Institute, Mainz / DE. The results shown that the speciation of BVOCs and their chirals in both forests correlate with the air fluxes increasing between the trees, differing directly in the proportion and identity of the forest with a bigger magnitude of fluxes of (-) α - Pinene (2,98404333 mgC/m²h) in the Amazon and (+) Limonene (0,53536872 mgC/m²h) in the Atlantic forest, as well as revealed a distinction behavior in the heat fluxes gradient by the REA method, between seasonality and day-time profile, result in a kind of construction of a chemical pathway between biosphere - atmosphere.

Keyword: BVOC; Chiral; REA Method; TD-GCxGC/TOF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Compostos Orgânicos Voláteis participam de reações químicas na atmosfera para a formação de nuvens. _____	11
Figura 2 – Comunicação entre árvores. _____	12
Figura 3 – A maior torre de pesquisas meteorológicas do mundo Amazon Tall Tower Observatory (ATTO), com 325m de altura localizada próximo as margens do rio UATUMÃ. _____	16
Figura 4 – Passarela suspensa no Parque Ecológico dos Imigrantes (PEI), situado na Mata Atlântica, localizada a 50Km da grande São Paulo. _____	16
Figura 5 – Ecossistemas Amazônicos e Mata Atlântica em seus pontos de inflexão, exemplo de antes e depois do ano de 2008. _____	19
Figura 6 – Rios Voadores formados por meio da circulação Hadley-Walker. _____	22
Figura 7– Circulação Walker-Hadley. _____	23
Figura 8 – Reações de foto-oxidação dos COVBs para formação de nuvens. _____	24
Figura 9 – LBA Project _____	25
Figura 10 – GoAmazon. _____	26
Figura 11 - ATTO Project _____	27
Figura 12 – Eddy covariance (Vórtices) estudados nas florestas tropicais: Amazônia e Mata Atlântica. _____	28
Figura 13 – Corredor suspenso pelas árvores (acima do dossel) no Parque Ecológico dos Imigrantes. _____	29
Figura 14- Localização dos sítios de coleta ATTO e PEI. _____	29
Figura 16 – REA Cartridge Sampler instalado na torre INSTANT no sitio do ATTO. _____	31
Figura 17 - Cartuchos de fabricação caseira feitos com sorvente Carbograph e Tenax/TA. _____	32
Figura 18 - Anemômetro sônico que diferencia as correntes de ar ascendente (UP) e descendente (DOWN) e horizontal (NEUTRAL) (RM Young, 81000 Model). _____	32
Figura 19 – Influência dos COVBs -CLIMA, os COVBs quando emitidos pelas plantas são transformados em moléculas maiores e.g. Aerossóis por meio de uma reação de foto catálise, esses aerossóis formados são partículas higroscópicas que juntas formam as nuvens e. g. Núcleo de Condensação de Nuvens (NCN). _____	33
Figura 20 – Torre Alta da Amazônia. _____	34

Figura 21 – Estrutura de critérios de teste para controle de qualidade de dados de séries temporais de turbulência de resposta rápida. _____	37
Figura 22 – Um exemplo de 3 series temporais testadas, sendo elas: Exp 1,2, e 3 referentes às amostragens de campo em intervalos de 30 minutos cada totalizando 1:30 hora de “corrida”; em cada Exp há 4 quadrantes, os quais exemplificam uma análise do comportamento da velocidade vertical do vento (W) em relação ao tempo (time) e como a sua frequência é distribuída, também á uma análise da temperatura (T) medida em Kelvin (K) em relação ao tempo e o comportamento da sua frequência, todos calculados em MatLab R2015a (APÊNDICE B). _____	45
Figura 23 – Unidade de dessorção térmica. _____	48
Figura 24 – Concentração dos analitos estudados. _____	49
Figura 25 - Diagrama do TD-GCxGC-TOF/MS. _____	50
Figura 26 – Biblioteca NIST, do software TOF-DS. _____	51
Figura 27 – Integração da área do pico. _____	52
Figura 28 – Picos integrados de (-) a - Pineno e (+) a - Pineno, conseqüentemente. ____	53
Figura 29 – TD-GCxGC-TOF/MS, Markes International, localizado no MPIC, Mainz/AL. _____	54
Figura 30 – Mass Flux Control – Cilindros de Gás. _____	55
Figura 31 - Mass Flux Control – Dispositivos TC 20 da Markes International. _____	55
Figura 32 – Demonstração de seleção do TIC pelo software TOF-DS. _____	56
Figura 33 – Remoção dos sinais. _____	57
Figura 34- Aplicação da DBC. _____	58
Figura 35- Software TOF-DS. _____	59
Figura 36 – Concentração de COVBs na Mata Atlântica. _____	60
Figura 37 - Concentração de COVBs na Amazônia. _____	61
Figura 38 – A soma dos três dias amostrados durante o período diurno em cada sitio. _	62
Figura 39 – Gráfico geral de concentração de COVBs do PEI (Mata Atlântica) e ATTO (Amazônia). _____	63
Figura 40 – Fluxos de COVBs na estação chuvosa da Amazônia 2019. _____	64
Figura 41 – Fluxos de COVBs da Mata Atlântica (PEI) na estação chuvosa. _____	65
Figura 42 – Gráfico global de fluxos entre os dois sítios amostrados na estação chuvosa de 2019. _____	66
Figura 43 – Avaliação do coeficiente β estação chuvosa, não associa a instabilidade atmosférica. _____	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores típicos para as correlações de momentos dos coeficientes e fluxos de calor sensíveis. _____	42
Tabela 2 – Tabela geral de bandeiras. _____	44
Tabela 3- Sistema geral de bandeira de qualidade. _____	46

LISTA DE ABREVIATURAS

AOS	<i>Aerossol Orgânico Secundário</i>
ATTO	<i>Amazon Tall Tower Observatory</i>
Carbotrap	<i>Resina de carvão (sorvente)</i>
CH₄	<i>Metano</i>
CO₂	<i>Gás Carbônico</i>
COV	<i>Composto Orgânico Volátil</i>
COVB	<i>Composto Orgânico Volátil Biogênico</i>
CQMA	<i>Centro de Química do Meio Ambiente</i>
DBC	<i>Dynamic Background Compensation</i>
EEA	<i>Air Quality in Europe</i>
ENSO	<i>El Niño-Southern Oscillation</i>
GPP	<i>Gases de Produção Primária</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LBA	<i>Large Biosphere Atmosphere</i>
LOD	<i>Limit of Detection</i>
MEGAN	<i>Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature</i>
NO₃	<i>Nitrato</i>
NO_x	<i>Óxido de Nitrogênio</i>
O₃	<i>Ozônio</i>
OH	<i>Radical Hidroxila</i>
PEI	<i>Parque Ecológico dos Imigrantes</i>
REA	<i>Acumulador de Vórtices Estacionários</i>
SQT	<i>Soma dos Quadrados Totais</i>
TD-GCXGC-TOF	<i>Thermo Desorption-Two Columns Gas Chromatography-Time Of Flight</i>
TENAX	<i>Resina de carvão (sorvente)</i>

SUMÁRIO

Capítulo 1	11
INTRODUÇÃO.....	11
Capítulo 2	18
OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
Capítulo 3	19
REVISÃO DA LITERATURA	19
Capítulo 4	28
METODOLOGIA PARA ESCOLHA DO LOCAL	28
4.1 Sitios de coleta.....	28
4.2 Período Pré- Amostral	30
4.2.1 Período amostral	30
4.3 Material de coleta	30
4.3.1 Acumulador de Vortices Estacionários – REA	30
4.4 Amostragem no campo	33
4.5 Escolha da altura de coleta	34
Capítulo 5	36
METODOLOGIA PARA ACURÁCIA DO MÉTODO REA	36
5.1 Controle de qualidade para dados do método Eddy Covariance	36
5.1.2 Testes básicos de dados brutos	36
5.1.3 Testes estatísticos	38
5.1.4 Ensaios de cumprimento de requisitos teóricos.....	39
5.1.5 Teste de estado estacionário	40
5.1.6 Teste em condições turbulentas desenvolvidas	41
5.1.7 Aplicação da garantia de qualidade a este trabalho:.....	42
5.1.8 Sistema geral de bandeira de qualidade.....	43
5.2 Cálculo aplicado para determinação de fluxo pelo método REA.....	47
Capítulo 6	48
METODOLOGIA ANALÍTICA	48
6.1 Análise química	48

Capítulo 7	60
RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
Capítulo 8	69
CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A	80
Dados de amostragem:.....	80
APÊNDICE B	81
Sítio ATTO	81
Sítio PEI.....	88
APÊNDICE C	95
Código de Concentrações	95
Cálculo de fluxos de diferenciação de quirais	96
Cálculo do β e o fluxo de calor.....	96

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A determinação de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) (Figura 1) no ar ambiente é relevante porque esses compostos participam de reações químicas atmosféricas, juntamente com óxidos de nitrogênio e radiação solar, a fim de produzir ozônio troposférico, outros oxidantes fotoquímicos e Aerossóis Orgânicos Secundários (AOS) (MONKS et al., 2015). Há um grande número de COVs na atmosfera, com durações atmosféricas variando de alguns minutos a horas. Sua distribuição é o resultado de emissões de fontes antropogênicas e biogênicas, processos de mistura e transformações físico-químicas (ATKINSON & AREY, 2003 ; KOPPMANN, 2020).

Figura 1 – Compostos Orgânicos Voláteis participam de reações químicas na atmosfera para a formação de nuvens.

Fonte: Autor adaptada do EEA Report No 9/2013: *Air quality in Europe* (2013).

Os COVBs afetam profundamente a biosfera - interações da atmosfera – clima, por reatividade atmosférica, crescimento de aerossóis e consequentemente nos processos e formação de nuvens e, portanto o equilíbrio radiativo (MARTIN, 2016). Já que estes compostos orgânicos são os precursores de aerossóis, eles podem impactar a força radiativa regional diretamente através da dispersão de aerossóis e indiretamente influenciando os processos na nuvem.

Observamos também que maior cobertura de nuvens leva aumento da radiação difusa, aumentando a produtividade primária líquida e assim as emissões de COVB (RAP et al., 2018). No entanto, podem ter impactos adicionais sobre a força radiativa por sua influência na formação de ozônio troposférico ou aumentando a vida útil de metano pela supressão de seu maior coletor, o radical OH (PEÑUELAS & ILUSIÀ, 2003).

Os COVBs mais comumente emitidos pela vegetação são isopreno, terpenos (monoterpenos e sesquiterpenos) e COVs oxigenados (álcoois, aldeídos e cetonas) (KESSELMEIER & STAUDT, 1999). Destes, as emissões de isopreno e monoterpenos respondem por aproximadamente 65% do total, o suficiente para impactar a composição da atmosfera (GUENTHER et al., 2012). Os demais COVBs têm menor impacto devido à reatividade dos sesquiterpenos (DUHL et al., 2008), e ao fato de COVs oxigenados serem emitidos apenas pelas plantas principalmente durante seu desenvolvimento ou em situações de estresse (SECO et al., 2007).

Os COVs oxigenados incluem formaldeído (HCHO), que, embora seja emitido em baixas quantidades pela vegetação (KESSELMEIER et al., 1997), também deve ser considerada como emissão secundária (DE BLAS et al., 2019).

Os COVBs emitidos pela vegetação são os produtos resultantes da fotossíntese, um processo no qual a luz e a temperatura são os fatores limitantes (LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009). Alguns compostos muito voláteis, como o isopreno, emitido principalmente por árvores decíduas, não são armazenados pelas plantas e suas emissões aumentam com o aumento da temperatura e da radiação. Monoterpenos, no entanto, emitidos principalmente por coníferas, são armazenados e suas emissões dependem mais da temperatura do que da radiação (LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009; NIINEMETS et al., 2004).

Muitos dos COVBs emitidos são quirais, o que significa que existem em duas formas de imagem de espelho não sobreponíveis (WILLIAMS & KOPPMANN, 2007). Embora isopreno, o COVB mais fortemente emitido não é quiral (ZANNONI, 2020), a maioria dos monoterpenos e sesquiterpenos que são conhecidos por serem emitidos de florestas tropicais (YÁÑEZ-SERRANO, 2018) existem como pares enantioméricos. Os enantiômeros podem ser

diferenciados pela forma como eles interagem com a luz polarizada plana, (-) desviando para a esquerda e (+) desviando para a direita.

No entanto, todas as propriedades físicas, como ponto de ebulição, massa exata e taxa de reação com oxidantes atmosféricos (OH, O₃ e NO₃) são idênticas. Em quase todos os estudos de química do ar, os enantiômeros não são quantificados separadamente e, portanto, inerentemente assumidos como tendo características de origem semelhantes. Apesar da similaridade na estrutura, insetos e plantas podem distinguir formas enantioméricas, e cada uma pode eliciar diferentes respostas biológicas (por exemplo, atração feromonal ou repelente de defesa química) (MORI, 1998).

As poucas medições de ambiente especiadas quirais disponíveis mostraram um comportamento regioespecífico notável e ainda inexplicado nos enantiômeros de α -pineno. Enquanto as medições feitas em uma estação terrestre na floresta boreal foram todas dominadas por (+) α -Pineno, as medições feitas por aeronaves na camada limite da floresta tropical biodiversa foram consistentemente mais ricas no enantiômero (-) α -Pineno (WILLIAMS, J. et al., 2007).

Igualmente intrigante é que vários estudos ambientais relataram um aumento diurno no enantiômero (-) α -pineno, indicando que as emissões dos enantiômeros variam independentemente (YASSAA, 2012). No entanto, em aparente contradição, estudos de laboratório em plantas mediterrâneas usando cubetas de ramificação mostraram que, embora o aumento da luz e da temperatura aumentem as emissões de monoterpenos das plantas, a taxa de emissão enantiomérica de alguns pares de monoterpenos quirais de espécies vegetais não foi alterada (SONG, W. et al., 2014).

Estudos recentes em uma floresta de pinheiros bravos de monocultura mostraram que as assinaturas quirais podem variar entre dossel, caule e serapilheira (STAUDT et al., 2019). Isso sugere que a modelagem precisa das emissões de COVB exigirá medições quirais e específicas do compartimento no futuro.

A vegetação é a maior fonte de emissões de COVB, com árvores tropicais responsáveis por 80% das emissões globais de terpenóides e 50% de outras emissões de COVB (GUENTHER et al., 2012). Considerada metade das florestas tropicais globais, a Amazônia é a maior restante área continental intocada (PÖHLKER et al., 2019). A floresta amazônica armazena 50% de carbono das florestas tropicais, desempenha um papel vital nos ciclos globais de energia, água e carbono além de, possuir a maior biodiversidade do mundo (LEVINE et al., 2016; MALHI et al., 2008).

Devido à sua grande biodiversidade, capacidade de armazenamento de carbono e função primordial no ciclo hidrológico, podemos considerar a Amazônia um extraordinário laboratório natural interdisciplinar de importância global. No bioma Amazônico, é possível estudar a composição e os processos atmosféricos, o ciclo biogeoquímico e os fluxos de energia na interface geo-, bio- e atmosférica em condições quase intactas durante uma parte do ano. Entender seu funcionamento atual no processo até o nível do bioma é fundamental para prever sua resposta às mudanças climáticas, e o impacto que isso terá em nível global.

Como complemento para uma melhor compreensão dos efeitos dos COVBs na atmosfera, este estudo abrange um comparativo qualitativo e quantitativo de fluxos de COVBs e os quirais em outra floresta tropical, a Mata Atlântica, situada dentro do Parque Ecológico dos Imigrantes (PEI) em São Bernardo do Campo, SP. Sendo assim, permite uma conclusão adequada sobre a diferença de fluxos de compostos emitidos e/ou depositados entre uma floresta no estado *'pristine'* a uma completamente antropogênica em sazonalidades distintas.

Neste contexto, em ambas as florestas os dados atmosféricos foram medidos por um amostrador de “Fluxo de Ar na Direção Vertical” denominado em inglês como *Acumulador de Vórtices Estacionários* (REA), o qual processa dados pelo método de acumulação de vórtices turbulentos, o local de instalação foi baseado no teorema de comprimento de *Monin-Obukhov* acima do dossel.

Em ambos os sítios existe uma estrutura adequada para esse tipo de experimento, na Amazônia existe uma estrutura denominada Observatório da Torre Alta da Amazônia (ATTO), (Figura 3) e na Mata Atlântica usufruímos do corredor ecológico suspenso no PEI (Figura 4).

Figura 3 – A maior torre de pesquisas meteorológicas do mundo *Amazon Tall Tower Observatory* (ATTO), com 325m de altura localizada próximo as margens do rio UATUMÃ.

Fonte: O autor.

Figura 4 – Passarela suspensa no Parque Ecológico dos Imigrantes (PEI), situado na Mata Atlântica, localizada a 50Km da grande São Paulo.

Fonte: O autor.

O REA diferencia o fluxo de ar ascendente, descendente e neutro por um anemômetro sônico conectado a um painel eletrônico acoplado com cartuchos revestidos de Carbotrap/

TENAX. As análises foram realizadas por dessorção térmica acoplada a um cromatógrafo a gás de duas colunas com detecção por espectrômetro de massa por Tempo de Voo (TD-GCxGC-MS/TOF), em parceria com o Instituto Max Planck, Mainz, Alemanha no grupo de pesquisa do Prof. Dr. Jonathan Williams.

Por meio de um estudo de similaridade escalar e o estudo de qualidade do método REA baseado por Foken, 1996, foi desenvolvido um programa que comprova a eficiência do método REA em amostragens de fluxos de COVBs em florestas tropicais.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo correlacionar os fluxos ascendentes e descendentes dos Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVB) e seus quirais, em florestas tropicais: na Floresta Amazônica, a maior floresta intacta do mundo, e na Mata Atlântica, com a maior influência antropogênica, com apenas 7% de floresta restante.

2.2 Objetivos específicos

- 1) Coleta dos COVBs e seus quirais na Amazônia e Mata Atlântica via REA em duas diferentes estações climáticas, período chuvoso e seco.
- 2) Correlacionar os fluxos e concentrações de COVBs e seus quirais em função da sazonalidade, perfil diurno e do fluxo de calor
- 3) Desenvolver algoritmos de validação para o método REA e para o coeficiente β (onde β é um parâmetro empírico adimensional, que pode ser assumido como constante ou aproximada durante campanhas de campo a partir de medições de fluxos de outras entidades) (MILNE,1999).
- 4) Correlacionar os COVBs de ambas as florestas e demonstrar a diferença entre fluxos e concentrações dos compostos, comprovando a influência deles nas mudanças climáticas existentes na região Sul do continente da América do Sul.

Capítulo 3

REVISÃO DA LITERATURA

Os ecossistemas amazônicos podem estar caminhando para pontos de inflexão, situação semelhante encontrada na mata atlântica, que atualmente nos resta somente 7% da floresta, como em todas as áreas continentais do mundo que aqueceu cerca de 1°C durante o século passado, segundo a (Figura 5).

Figura 5 – Ecossistemas Amazônicos e Mata Atlântica em seus pontos de inflexão, exemplo de antes e depois do ano de 2008.

Fonte: autor da dissertação adaptada do MMA, 2019.

O aumento de temperatura foi mais pronunciado desde os anos 1970 e foi atribuído ao aumento da temperatura global causado principalmente pelas emissões de gases de efeito estufa. Os aumentos de temperatura são mais pronunciados em áreas desmatadas durante a estação seca e pode atingir entre 1°C e 1,5°C. (NOBRE et al., 2016)

Essa mudança climática ocorre devido ao manejo indevido da floresta, resultando futuramente numa savanização (MARENGO, et al., 2011). Como também limitam as interações sinérgicas de chuvas agravando impactos globais de mudanças climáticas.

Portanto as alterações na biosfera têm como consequência uma brusca variação climática, uma vez que o aumento do aquecimento será combinado com a diminuição da

precipitação, segundo o IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*- de 2013 (STOCKER, 2014). Podemos entender de forma prática estes efeitos vivenciando as secas associada a anomalias, como *El Niño* – Oscilação do Sul (ENSO), alterações na temperatura da superfície do Oceano Atlântico (LEITOLD et al., 2018), o aumento da frequência e intensidade das ondas de calor (PERKINS-KIRKPATRICK & GIBSON, 2017) ou mesmo, intensidade de umidade (LEITE-FILHO et al., 2019) e temporais.

Essas condições de estresse térmico e de seca têm múltiplos efeitos nas florestas. Uma estação seca intensificada pode aumentar particularmente a frequência de incêndios pois ocorre uma diminuição geral na produção de COVBs (JARDINE et al., 2015), logo reduz a produtividade primária líquida (LEITOLD et al., 2018).

Outros efeitos são maiores irradiância devido à menor cobertura de nuvens (SENA et al., 2018) e temperaturas mais altas, o que leva a um aumento líquido na produção de COVB (PFANNERSTILL et al., 2018) de ambos os COVBs associados ao estresse (JARDINE, et al., 2015) e outros compostos altamente reativos desconhecidos (PFANNERSTILL et al., 2018). Se os limites de calor e radiação forem excedidos, o aumento da mortalidade das árvores reduzirá naturalmente as emissões de COVB.

Interações ecológicas alteradas, por exemplo, surtos de insetos ou alterações florais modificando a composição biológica do ecossistema além do aumento da poluição pode modificar as emissões de COVB, com consequências imprevistas. No entanto, uma estação chuvosa intensificada poderia levar a tempestades mais fortes (DIAS, 1998.) e inundações (BARICHIVICH et al., 2018), aumentando o COVB produção associada à anoxia radicular. Mortalidade arbórea associada com tempestades (ALEIXO et al., 2019) têm implicações potenciais para a química atmosférica devido ao aumento da emissão de COVB associado com anoxia de inundações.

Esses efeitos levam ao aumento da mortalidade das árvores (ALEIXO et al., 2019) agravados pelo desmatamento e, portanto, para diminuir a produção de COVB devido à redução de biomassa, o que retribui ainda mais as mudanças climáticas, alterando as interações ecológicas e a dinâmica dos aerossóis. Além disso, a perda de biodiversidade (NOBRE et al., 2016) causada pelas mudanças climáticas e o desmatamento (BARLOW et al., 2007) podem alterar a interações e emissões associadas ao COVB.

Práticas agrícolas, incluindo, entre outras, biomassa queima e urbanização são os dois principais impactos antrópicos que afetam a Amazônia. Vinte por cento da floresta original na Amazônia brasileira foi limpa nas últimas três décadas (BULLOCK et al., 2020), particularmente do chamado arco de desmatamento no sul do país e sudoeste da Amazônia

(PÖHLKER et al., 2019), com uma tendência acentuadamente crescente nos últimos anos. O desmatamento implicou mudanças ambientais substanciais e distúrbios florestais (BULLOCK et al., 2020), estresse hídrico devido a raízes mais rasas que causa desequilíbrio energético, perda de biodiversidade, alterações no carbono, armazenamento (HUETE et al., 2006) e uma diminuição geral das emissões de COVB devido à perda de biomassa.

Embora as emissões antropogênicas sejam mais baixas do que em outras regiões do mundo, a química do ar na Amazônia é altamente sensível, amplificada pela alta irradiância solar e concentrações de vapor de água em um ambiente com abundantes emissões de COVB. Produção de NO_x e ozônio são muito mais altas em plumas urbanas (KUHN et al., 2010) e têm impactos profundos na química e na física atmosféricas, aumentando a produção de AOS biogênica em 60% - 200% (SHRIVASTAVA et al., 2019) e alteração gasosa (LIU et al., 2016) e caminhos químicos das partículas.

Em escala global, o aumento das emissões de COVB podem tornar um clima mais quente (PEÑUELAS & STAUDT, 2010) devido ao maior metabolismo das plantas e difusão, mas na Amazônia, os efeitos do clima podem aumentar as emissões de COVBs relacionados ao estresse e os efeitos das mudanças no uso da terra pode levar a uma diminuição dos COVBs devido à perda de biomassa.

Um aumento de COVBs devido a temperaturas mais altas elevaria a concentração de AOS, cuja concentração aumentaria o impacto de resfriamento por meio da dispersão direta da luz ou indiretamente pelo aumento da cobertura de nuvens, isso levaria a um forçamento radiativo negativo.

Sendo assim, mais AOS levaria a mais difusas radiações, aumentando os Gases de Produção Primária (GPP) (RAP et al., 2018) e, portanto, a captação de CO_2 atmosférico. Por outro lado, um aumento de COVBs levaria a um aumento da vida útil do CH_4 . Na presença de NO_x suficiente, um aumento no ozônio troposférico poderia ser uma consequência resultante em um efeito de aquecimento. Uma redução nas emissões de COVB, no entanto, têm efeitos opostos no equilíbrio radiativo.

Infelizmente, quase não há informações sobre o impacto dos COVBs no ciclo hidrológico da Amazônia, com efeitos para o resto do continente sul-americano (BOERS et al., 2017). Com tudo, existe um estudo sobre “*rios voadores*” que estão na zona de convergência (Figura 6) sendo feito para obter um comparativo da macro e micro escala: com fluxo de ar vertical uniforme a qual conecta a zona equatorial do nosso globo terrestre com a zona sul continental por meio da circulação de ar *Walker-Hadley*, (Figura 7), que pode ser aplicada ao norte do país e a região sudeste e sul, devido aos fatos ocorridos em 2019 durante as queimadas

na Amazônia, cujo dia escureceu São Paulo-capital em outubro do ano de 2020. Assim, uma mudança substancial na emissão de COVB na Amazônia pode ter fortes impactos climáticos a regional e até global.

Figura 6 – Rios Voadores formados por meio da circulação *Hadley-Walker*.

Fonte: O autor.

Figura 7– Circulação Walker-Hadley.

Fonte: O autor adaptado (OLIVEIRA, 2019).

Além disso, a emissão e a consequente abundância atmosférica são dadas como a soma dos enantiômeros devido a restrições analíticas, mas os COVBs são gerados por enzimas e são, portanto, quirais. Embora quimicamente idênticos, eles podem induzir respostas biológicas diferentes. Assim, examinar os diferentes enantiômeros levaria a uma duplicação de informações (WILLIAMS et al., 2007).

A vegetação emite COVBs, como compostos de novo a partir de carbono fotossintetizado recentemente ou como compostos volatilizados de piscinas de armazenamento ou resinas e ceras (KESSELMEIER & STAUDT, 1999). Essas emissões podem representar uma perda substancial de carbono previamente assimilada pela fotossíntese (até 2% de carbono fixado para as florestas tropicais) (KESSELMEIER et al., 2002).

Os monoterpenos, também são liberados de novo a partir das folhas, glândulas e dutos de resina (KESSELMEIER & STAUDT, 1999) na Amazônia (YÁÑEZ-SERRANO et al., 2018).

A temperatura é um fator essencial das emissões de COVB, tanto para plantas quanto para solos, pois promove reações enzimáticas nas vias de biossíntese do COVB e sua difusão em tecidos biológicos e substratos do solo (PEÑUELAS & LLUSIÀ, 2001), por exemplo, foram descritos como 'termômetros' de folhas, aumentam a emissão de modo diretamente proporcional a temperatura (JARDINE et al., 2017).

A radiação fotossinteticamente ativa e sua relação com a fotossíntese são fatores essenciais para os compostos emitidos de novo, incluindo isopreno e monoterpenos como cis- β -ocimeno (ALVES et al., 2014), (Figura 8).

Figura 8 – Reações de foto-oxidação dos COVBs para formação de nuvens.

Fonte: O autor.

Para que fosse possível um estudo sobre as interferências climáticas no ecossistema terrestre foi desenvolvido a partir das décadas de 1970 e 1980 na Amazônia, pesquisas observacionais de balões cativos feitas pelo Prof. Dr. José Oscar Vega Bustillos, os quais demonstraram que a Amazônia é uma das principais fontes de COVB para a atmosfera

(CRUTZEN et al., 1985) fornecendo entendimento sobre química atmosférica (GROSJEAN, 1995).

O experimento na Amazônia denominado *Large escale Biosphere-Atmosphere* (LBA) (Figura 9) forneceu as primeiras estimativas em larga escala das emissões de isopreno e produtos de oxidação a partir de dados coletados por aeronaves e estações de torre (KESSELMEIER et al., 2009).

Figura 9 – LBA Project

Fonte: Página do Projeto LBA/INPA¹.

1

A técnica de destaque mais usada nos primeiros estudos foi a coleta de COVB em cartuchos, seguida pelo transporte de amostras de campo para laboratórios fora da Amazônia para análise por cromatografia a gás.

As dificuldades logísticas para o transporte de amostras foram abordadas estabelecendo mais locais para medições baseadas em torre, campanhas de campo de longo prazo, novas abordagens de amostragem, como a uso de drones (MCKINNEY et al., 2019), juntamente com ferramentas analíticas como espectrometria de massa de reação de transferência de prótons (PTR-MS) (BRACHO-NUNEZ et al., 2013), o método de reatividade comparativa (PFANNERSTILL et al., 2018), detector de fotoionização, gás aerossol de dessorção térmica semi-volátil cromatografia e sistema de monitoramento portátil de isopreno.

¹ Disponível em: < <http://lba2.inpa.gov.br/>> Acesso em 10.03.2021.

Campanhas extensas e projetos como *GoAmazon* (Figura 10) e ATTO (Figura 11) forneceram investigações integradas sobre emissões, química, transporte e processos em nuvem (ANDREAE et al., 2015). A sazonalidade foi claramente registrada e foi feito um esforço maior para obter uma compreensão mecanicista fornecida por medições em nível foliar sob experimentos naturais e controlados (ALVES et al., 2016).

Modelos regionais e globais têm atualmente um módulo para deposição e outro para emissões. Para esses compostos de troca bidirecional, os módulos devem ser combinados. Um passo adiante nesta questão é a adição de uma classe de compostos de troca bidirecional como o modelo MEGAN considerado um modelo de superfície (GUENTHER et al., 2012).

Além disso, a estrutura do dossel desempenha um papel importante na dinâmica dos COVB (ALVES et al., 2016).

Figura 10 – *GoAmazon*.

Fonte: Logo do *Green Ocean Amazon*.²

² Disponível em: < <http://pesquisa.inpa.gov.br/index.php/projetos-pesquisa/2016-07-28-14-49-54>> Acesso em 10.03.2021.²

Figura 11 - ATTO Project

Fonte: O autor.

Por fim, a diversidade de espécies pode influenciar a emissão total de COVBs, como foi relatado para terpenóides, com variação substancial dentro das espécies (GUENTHER, 2012). Na Amazônia, um gradiente de elevação no isopreno, as emissões foram atribuídas à distribuição das espécies vegetais que diferem topograficamente. A Amazônia floresta tropical contém uma variedade de ecossistemas, desde florestas inundadas ou sazonalmente inundadas. Diferenças nas condições ambientais e estratégias adaptativas podem ser implícitas a partir de diferenças na emissão de COVB (BRACHO-NUNEZ et al., 2012).

A grande quantidade de fontes COVB na floresta amazônica (ou seja, diversas espécies de insetos, vegetação, solo, filosfera e microrganismos) é regulada por uma infinidade de fatores bióticos e abióticos. (temperatura, radiação, água e nutrientes) fatores de emissão de CO₂ e COVB levando a uma forte sazonalidade (KESSELMEIER et al., 2002).

Embora o aumento da pesquisa atenda às emissões de COVB em um único ou combinado fatores de emissão, a biodiversidade em larga escala e a interação de bióticos e processos abióticos continuam desafiadores.

Capítulo 4

METODOLOGIA PARA ESCOLHA DO LOCAL

4.1 *Sítios de coleta*

A escolha dos *sítios* experimentais para o desenvolvimento deste estudo se deu em função da importância dos locais em termos de biodiversidade, extensão territorial, climatologia, acessibilidade e influência das adulterações antrópicas, além de encontrarmos uma torre entrelaçada pelas árvores proporcionando um ambiente favorável para cálculos das turbulências de “*eddy covariance*” (Figura 12), permitindo medir acima da altura do dossel a 40m de altura, e outro ambiente sendo um corredor ecológico acima do dossel. Sendo assim, coletamos amostras de ar em dois ambientes florestais tropicais distintos: o Observatório da Torre Alta da Amazônia e a Mata Atlântica no Parque Ecológico dos Imigrantes (Figura 13). O primeiro local está localizado a 150 km a NE de Manaus, Brasil ($02^{\circ} 08.752'S$, $59^{\circ} 00.335'W$) e o segundo está localizado a 40 km a sudeste de São Paulo, Brasil ($23^{\circ} 50'39.86''S$, $46^{\circ} 34'37.09''W$) (Figura 14).

Figura 12 – *Eddy covariance* (Vórtices) estudados nas florestas tropicais: Amazônia e Mata Atlântica.

Fonte: O autor.

Figura 13 – Corredor suspenso pelas árvores (acima do dossel) no Parque Ecológico dos Imigrantes.

Fonte: Do site do PEI.³

Figura 14- Localização dos sítios de coleta ATTO e PEI.

Fonte: O autor.

³ Disponível em: < <https://parqueecologicoimigrantes.org.br/mata-atlantica-e-amazonia-pei-participa-de-estudo-do-ipen-usp-sobre-mudancas-climaticas/> >. Acesso em 23.03. 2021.

4.2 Período Pré- Amostral

Primeiramente foi feito um estudo *in loco* no perímetro em que ocorreram todas as amostragens seguintes para este trabalho. Sendo assim realizei uma campanha pré-amostrai, a qual foi feita em setembro/outubro de 2018, como uma verificação do funcionamento do equipamento no ambiente, em ambos os sítios.

4.2.1 Período amostral

O período de coleta compreende entre dois diferentes períodos sazonais: seco no mês de março/abril e úmido em setembro/outubro no ano de 2019, em ambos foi coletado o perfil diurno para obter um comparativo correlacionando o fluxo de calor com a variação horaria e a incidência solar na liberação ou deposição de COVB, segundo estudos foliares realizados (ALVES. et al., 2018). Este foi coletado em ambos os sítios num período amostral de uma semana cada.

4.3 Material de coleta

4.3.1 Acumulador de Vortices Estacionários – REA

Foi desenvolvido no *National Center for Atmospheric Research* (NCAR), Bolder, Colorado no Estados Unidos, e adaptado no Centro de Química de Meio Ambiente (CEQMA) - IPEN, o dispositivo: REA *Cartridge Sampler*, por meio da parceria do Prof. Dr. Alex B. Guenther da Universidade da California Irvine - UCI (Figura 15 e 16).

Figura 15 – REA acoplado ao anemômetro sônico.

Fonte: O autor.

Figura 16 – REA *Cartridge Sampler* instalado na torre INSTANT no sitio do ATTO.

Fonte: O autor.

Este dispositivo tem a capacidade de coletar, armazenar e distinguir os “*eddys*” ocasionados durante as emissões ou deposições de COVBs, além de armazenar dados meteorológicos possibilitando cálculos de covariância entre os vetores escalares, segundo a teoria de similaridade escalar, assim diferenciando o fluxo que está ocorrendo no exato momento da coleta. Devemos ressaltar a grande relevância deste equipamento: ser portátil, cujo transporte torna-se viável entre distintas alturas e sítios.

O dispositivo é uma caixa de Controle Principal de tipo PIC contendo as fontes de alimentação (bateria automotiva de 60 Watts, ou mesmo alimentação direta) e o controle *datalogger* (Campbell, CR1000), o segregador contém as válvulas de amostragem e um medidor de fluxo (MKS), comunicável a cartuchos separados em três pares distinguidos entre eles: como “para cima” e “para baixo”, um branco e um neutro cartuchos de fabricação caseira aço inoxidável personalizados (*Silcosteel* 89 × 5,33 mm ID) contendo dois sorventes compostos de 130 mg de *Carbograph* seguidos de TENAX/TA (Figura 17) (KESSELMEIR, 2002) conectados a um filtro para cada vetor (*up, down e neutral*) tratados com Tiosulfato de Sódio para ‘limpar’ o ozônio presente no ar, acoplado a um anemômetro sônico (RM *Young, 81000 Model*) (Figura 18) que além de fornecer dados meteorológicos como: temperatura, umidade, velocidade e direção do vento, tem a função de “selecionar” a direção da velocidade

vertical instantânea do vento, esse sistema se baseia nos cálculos no método *Relaxed Eddy Accumulator* – REA.

Figura 17 - Cartuchos de fabricação caseira feitos com sorvente *Carbograph* e Tenax/TA.

Fonte: O autor.

Figura 18 - Anemômetro sônico que diferencia as correntes de ar ascendente (UP) e descendente (DOWN) e horizontal (NEUTRAL) (RM Young, 81000 Model).

Fonte: O autor.

4.4 Amostragem no campo

Para que fosse possível uma amostragem em campo de modo a compreender a influência dos COVBs na formação de nuvens conseguinte no clima (Figura 19), foi necessário determinar sítios controles, ou seja intocado pelo homem e outro com influência antrópica. Assim foi submetido o trabalho dentro de um projeto denominado VOC-STAR (*Speciation in The Amazon Rainforest*) em parceria com o grupo de Química Atmosférica do Instituto Max Planck (MPIC), em Mainz, Alemanha, o pesquisador responsável pelo grupo é o Prof. PhD. Jonathan Williams.

Figura 19 – Influência dos COVBs -CLIMA, os COVBs quando emitidos pelas plantas são transformados em moléculas maiores e.g. *Aerossóis* por meio de uma reação de foto catálise, esses aerossóis formados são partículas higroscópicas que juntas formam as nuvens e. g. *Núcleo de Condensação de Nuvens* (NCN).

Fonte: O autor.

Esta pesquisa foi inserida dentro do projeto já existente na Amazônia Central: Projeto da Torre Alta da Amazônia (ATTO). Esta torre, é a maior torre de pesquisa meteorológica

global, com trezentos e vinte e cinco metros de altura, observatório pleno dos acontecimentos climáticos (Figura 20).

Figura 20 – Torre Alta da Amazônia.

Fonte: O autor.

Para o comparativo em uma floresta de mesmo tipo: tropical, foi determinado que a coleta de campo seria dentro de um parque ecológico a quarenta quilômetros de São Paulo, em uma ponte suspensa acima da copa das árvores, para obtermos resultados com significância estatística.

4.5 Escolha da altura de coleta

Antes de levarmos os equipamentos para campos foram realizados diversos testes dentro do laboratório de química atmosférica, inserido no Centro de Química do Meio Ambiente, CQMA – IPEN/CNEN, como também testes realizados no período pré- amostral *in loco*, no *sítio*.

Estes testes compreenderam em validar as equações do método REA, fazendo uma verificação do coeficiente β , em relação ao período do dia e o fluxo de calor, fluxo de ar em relação a coluna de troca iônica para captação dos compostos químicos e a velocidade média de vento em relação a segunda camada rugosa, para isso foi desenvolvido um compilado de códigos em linguagem C++, pelo software MatLAB, logo foi determinado a altura ideal por meio do teorema de similaridade de Monin- Obukhov (**APÊNDICE A**) em base dos dados

coletados pelo equipamento de amostragem , também interpretado por MatLab R2015a
(APÊNDICE B).

Capítulo 5

METODOLOGIA PARA ACURÁCIA DO MÉTODO REA

5.1 Controle de qualidade para dados do método *Eddy Covariance*

Embora não exista um esquema uniforme para o controle de qualidade das medidas de covariância por redemoinho, vários aspectos foram discutidos na literatura. Aqui, é apresentada uma visão geral das diferentes etapas do controle de qualidade. O primeiro passo são testes básicos dos dados brutos, como testes de amplitude elétrica, resolução do sinal e controle de alcance. Além disso, testes estatísticos podem ser aplicados às séries temporais. Oportunidades abruptas de etapas da série cronológica ou razões de não “estado-estacionário” podem ser observadas. Finalmente, a questão principal é o cumprimento dos requisitos para medições de covariância por redemoinho. Isso deve ser avaliado porque a condição de estado estacionário e o desenvolvimento de um regime turbulento são influenciados não apenas pela configuração do sensor, mas também pelas condições meteorológicas. Finalmente, este texto apresenta uma metodologia geral de sinalização para os dados obtidos no aparelho de REA.

5.1.2 Testes básicos de dados brutos

Muitos tipos de mau funcionamento do instrumento podem ser facilmente identificados com critérios automatizados simples. Comportamentos fisicamente plausíveis e problemas com instrumentos podem se sobrepor no espaço dos parâmetros. Assim foi desenvolvido em base dos critérios adotados por (VICKERS & MAHRT, 1997) uma estrutura de critérios de teste para controle de qualidade de dados de séries temporais de turbulência de resposta rápida.

Isso ressalta a importância da etapa de inspeção visual no controle de qualidade para confirmar ou negar sinalizadores levantados pelo conjunto automatizado de testes. Alguns testes automatizados para controle de qualidade de séries temporais de turbulência são resumidos brevemente.

Os picos são tipicamente caracterizados como flutuações de grande amplitude e curta duração, que podem resultar de ruído aleatório nos componentes eletrônicos, portanto, o controle de qualidade deve incluir a identificação e remoção dos picos. O efeito da coleta de água nos transdutores de alguns anemômetros sônicos geralmente aparece como picos. Fontes de energia elétrica abaixo do ideal, que às vezes são necessárias em locais de medição remotos,

podem levar a picos frequentes. Esses dados devem ser detectados comparando os valores mínimo e máximo com os limites prescritos.

Por exemplo, uma velocidade vertical superior a 5ms^{-1} perto do solo provavelmente não é física. No entanto, a inspeção visual às vezes é necessária devido a circunstâncias especiais, como altos níveis de turbulência associados ao aquecimento de superfície excepcionalmente forte. Os picos são quantidades absolutas de valores de medição que são maiores que aproximadamente quatro vezes o desvio padrão da série temporal.

Este teste foi repetido 3 vezes em cada série temporal. A assimetria anormalmente grande geralmente indica um problema, embora seja necessário tomar cuidado porque, por exemplo, a temperatura próxima ao solo durante um forte aquecimento da superfície normalmente apresenta uma grande inclinação positiva.

Curtoses incomumente pequenas ou grandes geralmente indicam um problema no instrumento. Às vezes, uma grande curtose no campo de temperatura de um anemômetro sônico está relacionada a picos associados à água nos transdutores (Figura 21). A maioria dos algoritmos de remoção de erros falha ao remover esse tipo persistente de pico, em contraste com os picos de alta amplitude de curta duração associados ao ruído nos componentes eletrônicos.

Figura 21 – Estrutura de critérios de teste para controle de qualidade de dados de séries temporais de turbulência de resposta rápida.

Fonte: (GRAHAM, 2013).

Histogramas de valores de um único canal de turbulência também são úteis. nos problemas do instrumento também podem ser detectados por meio da comparação da variação com os limites prescritos. Uma sequência de variações deve ser calculada para uma sequência de janelas deslizantes e sobrepostas para detectar problemas isolados.

Por exemplo, um breve período com flutuações de temperatura próximas de zero pode ser devido a um instrumento temporariamente sem resposta. Às vezes, a inspeção visual é necessária em condições estáveis, onde as verdadeiras variações físicas podem se tornar muito pequenas, geralmente devido a uma combinação de forte estratificação de temperatura e fraco cisalhamento do vento. Uma variação anormalmente grande geralmente indica um mau funcionamento do instrumento.

5.1.3 Testes estatísticos

O cálculo de médias, variações e covariâncias na turbulência geofísica são inerentemente ambíguos, em parte devido a movimentos não perturbadores em escalas que não são grandes em comparação com os maiores turbilhões turbulentos.

Como resultado desses movimentos, as séries temporais geofísicas são normalmente não estacionárias até certo ponto (VICKERS e MAHRT, 1997). A interpretação física do fluxo calculado a partir de séries temporais não estacionárias é ambígua, pois representa simultaneamente condições diferentes e as perturbações computadas para o cálculo do fluxo são contaminadas pela não estacionariedade *e.g* “não constante”, que só pode ser parcialmente removida por detrimento ou filtragem. Movimentos não turbulentos contaminam o cálculo do fluxo, pois o fluxo devido a movimentos não turbulentos pode ser principalmente erro aleatório.

Tentativas de remover a não-estacionariedade por meio da remoção ou filtragem de tendências violam a média de Reynolds *e.g*. “Num escoamento turbulento qualquer parâmetro instantâneo é dado pela soma de um valor médio e uma flutuação” (STREETER, 1977), embora geralmente os erros sejam pequenos. Tentativas de reduzir a não estacionariedade, reduzindo o comprimento do registro, aumentam o erro de fluxo aleatório. Assim foram realizados testes em condições de estado não-estável, por isso foram escolhidas alturas diferentes no local de amostragem verificando dados de temperatura e umidade.

Além disso, erros sistemáticos (viés) ocorrem no extremo de grande escala, onde os maiores remoinhos de transporte podem ser excluídos do cálculo do fluxo, ou no extremo de pequena escala, onde o transporte de pequenos remoinhos pode ser eliminado pelo tempo de resposta do instrumento, média do percurso, instrumento separação e filtragem pós-processo.

Aumentar o tempo médio também captura movimentos não perturbadores da mesoescala (não estacionariedade). Com condições muito estáveis, as quantidades de turbulência podem ser confinadas a escalas de tempo muito curtas, em algum momento menos de um minuto.

Além disso, o erro de fluxo aleatório é a incerteza devido ao comprimento inadequado do registro e à natureza aleatória da turbulência. Depois que as quantidades de perturbação são calculadas e os produtos são tomados para calcular variações, fluxos e outros momentos de turbulência, as quantidades de turbulência podem ser calculadas em média por um período mais longo para reduzir erros de amostragem aleatória.

A escala de tempo para calcular a média do fluxo normalmente deve ser maior que a usada para calcular as próprias perturbações. A média de Reynolds ainda pode ser satisfeita desde que a média não seja ponderada (sem filtragem ou prejuízo). Finalmente, a análise de auto covariância é amplamente usada para determinar o intervalo de tempo dos analisadores de gases de caminho fechado.

5.1.4 Ensaios de comprimento de requisitos teóricos

O método de medição direta amplamente utilizado para fluxos turbulentos é o método de covariância por redemoinho, que envolve uma simplificação de equações de conservação turbulenta para fluxos de momento e escalares, *e. g.* o fluxo de um escalar, c , e w é o componente vertical do vento (Equação 1).

$$F_c = \overline{w'c'} = \frac{1}{N-1} \sum_{k=0}^{N-1} [(w_k - \bar{w})(c_k - \bar{c})] \quad (1)$$

Esta equação implica condições de estado estacionário. Portanto, essas condições devem ser testadas para cada série temporal, pois podem influenciar significativamente a qualidade dos dados. No entanto, na maioria dos casos, a convergência ocorre dentro de um período de 30 minutos na frequência de 10Hz.

É de extrema importância a existência de condições turbulentas desenvolvidas; com turbulência muito fraca, o método de medição e os métodos baseados em similaridades da camada superficial podem não ser válidos.

O exame de desvio padrão normalizados (características integrais da turbulência) fornece um teste eficaz para a turbulência desenvolvida adequadamente. Esses testes também são sensíveis a outras influências na qualidade dos dados, como limitações da altura da camada superficial, ondas de gravidade, camadas limites internas, distorção de fluxo, perda de fluxo de alta frequência.

Por exemplo, camadas de limite interno e problemas de distorção de fluxo dos sensores e torres podem indicar desvio padrão mais altos dos parâmetros de turbulência.

Para situações com ondas de gravidade, o coeficiente de correlação entre a velocidade vertical do vento e os escalares pode ser alto, resultando em fluxos extraordinariamente grandes. Os critérios aplicados aos dados de resposta rápida para testar a não estacionariedade são descritos abaixo e derivam do trabalho de (FOKEN & WICHURA,1996).

5.1.5 Teste de estado estacionário

O teste de estado estacionário utilizado por (FOKEN & WICHURA,1996) compara os parâmetros estatísticos determinados para o período médio e para curtos intervalos dentro desse período (Equação 2).

Por exemplo, as séries temporais para a determinação da covariância dos sinais medidos w (vento vertical) e x (componente do vento horizontal ou escalar) de cerca de 30 minutos de duração serão divididas em $M = 6$ intervalos de cerca de 5 minutos. N é o número de pontos de medição do intervalo curto ($N = 3.000$ para a frequência de varredura de 10 Hz e um intervalo de 5 minutos).

$$\begin{aligned} (\overline{x'w'})_i &= \frac{1}{N-1} \left[\sum_j x_j w_j - \frac{1}{N} \sum_j x_j \sum_j w_j \right] \\ \overline{x'w'} &= \frac{1}{M} \sum_i (\overline{x'w'})_i \end{aligned} \quad (2)$$

Este valor é comparado com a covariância determinada para todo o intervalo (Equação 3):

$$(\overline{x'w'})_0 = \frac{1}{M(N-1)} \left[\sum_i \left(\sum_j x_j w_j \right)_i - \frac{1}{MN} \sum_i \left(\sum_j x_j \sum_j w_j \right)_i \right] \quad (3)$$

Os autores propuseram que a série temporal é de estado estacionário se a diferença entre a n covariância é inferior a 30%. Esse valor é encontrado por longa experiência e está de acordo com outros parâmetros de teste de outros autores (FOKEN & WICHURA, 1996) (Equação 4).

$$RN_{COV} = \left| \frac{(\overline{x'w'}) - (\overline{x'w'})_0}{(\overline{x'w'})_0} \right| \quad (4)$$

5.1.6 Teste em condições turbulentas desenvolvidas

A similaridade de variação de fluxo é uma boa medida para testar o desenvolvimento de condições turbulentas. Essa semelhança significa que a razão entre o desvio padrão de um parâmetro turbulento e seu fluxo turbulento é quase constante ou uma função da estabilidade. Essas chamadas características de turbulência integral são características básicas de similaridade da turbulência atmosférica, de acordo com a referência de micrometeorologia clássica (OBUKHOV, 1960). Essas características são representadas por funções que dependem da estabilidade (isto é, o comprimento de Obhukov, L) com a forma generalizada (lembrando que este teste foi uma adaptação de teorema contínuo para um sistema não contínuo de amostragem) para os desvios padrão dos componentes do vento: onde u é o componente longitudinal do vento, u_* é a velocidade de atrito, L o comprimento de *Obukhov* (Equação 5).

$$\frac{\sigma_x}{u_*} = c_1 \left(\frac{z-d_0}{L} \right)^{c_2} \quad (5)$$

No caso de escalares, os desvios padrão são normalizados por seu parâmetro dinâmico (por exemplo, a temperatura dinâmica T_*). d_0 representa a altura do deslocamento, diferentes valores constantes c_1 e c_2 foram aplicados em toda a literatura (FOKEN et al., 1991; KATUL et al., 1995) (Equação 6 e Equação 7). Eles resultam em tendências diferentes no caso de componentes de momento em comparação com diferentes escalares, mas os parâmetros fornecidos para a temperatura podem ser assumidos para muitos outros escalares.

$$\frac{\sigma_T}{T_*} = c_1 \left(\frac{z-d_0}{L} \right)^{c_2} \quad (6)$$

$$T_* u_* = \overline{(w'T')} \quad (7)$$

Deve-se mencionar que, em condições quase neutras, as características de turbulência integral dos escalares têm valores extremamente altos e o teste falha. O teste pode ser realizado para as características de turbulência integral de ambos os parâmetros usados para determinar a covariância. As características medidas e de turbulência devem ser comparadas de acordo com a (Equação 8). Se o parâmetro de teste ITC_σ for $<30\%$, uma turbulência bem desenvolvida pode ser assumida.

$$ITC_{\sigma} = \left| \frac{\left(\frac{\sigma_x}{X_*} \right)_{\text{modelo}} - \left(\frac{\sigma_x}{X_*} \right)_{\text{medidas}}}{\left(\frac{\sigma_x}{X_*} \right)_{\text{modelo}}} \right| \quad (8)$$

Além disso, o coeficiente de correlação r_{wT} entre as séries temporais de dois parâmetros turbulentos pode ser analisado para se ajustar a um determinado intervalo, mostrado na (Tabela 1). Uma turbulência bem desenvolvida pode ser assumida (KAIMAL & FINNIGAN, 1994). Esses autores mencionam que, se o r_{wT} apresentar valores muito altos, isso pode ser uma indicação de condições quase neutras durante a amostragem (o que pode significar que o teste de turbulência não é aplicável (Equação 9).

Tabela 1 - Valores típicos para as correlações de momentos dos coeficientes e fluxos de calor sensíveis.

Autor	r_{uw}	r_{wT}
Hicks (1981)	-0.32	$0.35 \left(\frac{z}{L} \rightarrow -0.0 \right)$
		$0.6 \left(\frac{z}{L} \rightarrow -2.0 \right)$
Kaimal et al. (1990)	-0.3	$0.5 \left(\frac{z}{L} < 0.0 \right)$
Kaimal e Finnigan (1994)	-0.35	$0.5 \left(-2 < \frac{z}{L} < 0 \right)$
		$-0.4 \left(0 < \frac{z}{L} < 1 \right)$
Arya (2001)	-0.15	$0.6 \left(\frac{z}{L} < 0.0 \right)$

Fonte: (FOKEN, 2004).

$$r_{wT} = \frac{\sigma_{wT}}{\sigma_w \sigma_T} \quad (9)$$

5.1.7 Aplicação da garantia de qualidade a este trabalho:

A eliminação do ruído (picos) e o teste de estacionariedade (determinação do RN) foram realizados exatamente como já descrito ver equação 4. Quanto ao teste de turbulência (determinação do ITC) ver equação 8.

Com relação ao trabalho aqui realizado, utilizamos as funções características de turbulência parametrizadas de acordo com (KATUL et al, 1995), porque elas foram aplicadas

com sucesso recentemente no local da Floresta Amazônica por (ZAHN et al, 2016). Essas funções são escritas da seguinte maneira (Equação 10 e Equação 11).

$$\frac{\sigma_w}{u_*} = 1.25 \cdot \left(1 - 3 \cdot \left(\frac{z-d_0}{L}\right)\right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

$$\frac{\sigma_T}{T_*} = -0.95 \cdot \left(-\left(\frac{z-d_0}{L}\right)\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (11)$$

A altura do deslocamento foi considerada como $d_0 = 0,75h_c$, conforme recomendado em (CAVA et al, 2008). Para a Floresta Amazônica, h_c é conhecido por ser ca. 40 m. Todas as amostras foram coletadas na altura $z = 40$ m.

O algoritmo de comparação entre o $\frac{\sigma_T}{T_*}$ medido e o previsto pelo modelo de similaridade da seguinte maneira, como o aparelho usado para amostragem de REA só coletava fluxos turbulentos de temperatura e velocidade vertical (e não velocidades longitudinais), u_* não podia ser determinado experimentalmente. Por essa razão, a semelhança $\zeta = \frac{z-d_0}{L}$ foi varrida diretamente na faixa de valores de -10 a 0, ou seja, instável a condições neutras, porque se espera turbulência.

Portanto, um valor u_* pode ser calculado a partir da equação 10, para cada valor de similaridade usando σ_w obtido experimentalmente. O T_* foi calculado a partir da razão entre o fluxo turbulento medido ($w'T'$) e u_* e, portanto, $(\frac{\sigma_T}{T_*})_{EXP}$ calculado. Por outro lado, $(\frac{\sigma_T}{T_*})_{MODEL}$ foi calculado a partir da equação 11.

O valor de ζ foi então escolhido como aquele que minimizava o valor residual entre $(\frac{\sigma_T}{T_*})_{EXP}$ e $(\frac{\sigma_T}{T_*})_{MODEL}$, o que poderia provar que o modelo característico de turbulência poderia prever o fluxo turbulento nessa experiência.

5.1.8 Sistema geral de bandeira de qualidade.

Com RN e ITC calculados, uma tabela geral de bandeiras é gravada para a amostragem de 30 minutos. Alguns outros parâmetros são colocados nessa tabela. A orientação do

anemômetro é um parâmetro importante de acordo com (FOKEN et al, 2004), e como todas as amostragens aqui foram feitas com um MODELO ANEMOMETRO, essa orientação pode ser considerada de 45° (que é agrupada como uma classe 2). O resumo da bandeira é fornecido da seguinte maneira (Tabela 2). (FOKEN et al, 2004), o qual recomenda que, para fins científicos, experimentos com classe superior a 3 sejam descartados.

Tabela 2 – Tabela geral de bandeiras.

A*		B*		C*	
Classe	Faixa	Classe	Faixa	Classe	Faixa
1	0-15%	1	0-15%	1	$\pm 0 - 30^\circ$
2	16-30%	2	16-30%	2	$\pm 31 - 60^\circ$
3	31-50%	3	31-50%	3	$\pm 61 - 100^\circ$
4	51-75%	4	51-75%	4	$\pm 101 - 150^\circ$
5	76-100%	5	76-100%	5	$\pm 101 - 150^\circ$
6	101-250%	6	101-250%	6	$\pm 151 - 170^\circ$
7	251-500%	7	251-500%	7	$\pm 151 - 170^\circ$
8	501-1000%	8	501-1000%	8	$\pm 151 - 170^\circ$
9	>1000%	9	>1000%	9	$> \pm 171^\circ$

*A: teste do estado-estacionário de acordo com a Equação 4.

*B: Características de turbulência integral de acordo com a Equação 8.

*C: Orientação Horizontal do Anemômetro Sônico.

Fonte: Adaptado (FOKEN et al., 2004)

Em nossa bandeira de qualidade completa, também apresentamos uma assimetria calculada para a velocidade vertical do vento (Equação 12).

$$Sk = \frac{\overline{wr^3}}{\sigma_w^3} \quad (12)$$

E o valor de r_{wT} calculado para essa experiência. As séries temporais e as distribuições de frequência também são geradas para inspeção visual (Tabela 3).

Condições neutras ou convectivas são explicadas por (ZAHN et al, 2016), Sk apresenta valores negativos dentro da subcamada de rugosidade. Segundo Kamal e Finnigan (1994), altos

valores de r_{wT} ($\gg 1$) podem indicar que a corrida foi realizada em condições "quase neutras" e, portanto, a turbulência pode não funcionar.

As plotagens devem ser analisadas para eliminação de execuções com base na inspeção visual de problemas que o algoritmo não pôde detectar.

As distribuições de frequências podem indicar duas anomalias: assimetria visual, curtose visual segundo Foken et al (2004), uma grande assimetria positiva na distribuição de temperatura pode indicar forte calor vindo do solo.

A curtose no gráfico de temperatura geralmente está relacionada à água nos transdutores do anemômetro sônico (Figura 22).

Figura 22 – Um exemplo de 3 series temporais testadas, sendo elas: Exp 1,2, e 3 referentes às amostragens de campo em intervalos de 30 minutos cada totalizando 1:30 hora de “corrida”; em cada Exp há 4 quadrantes, os quais exemplificam uma análise do comportamento da velocidade vertical do vento (W) em relação ao tempo ($time$) e como a sua frequência é distribuída, também á uma análise da temperatura (T) medida em Kelvin (K) em relação ao tempo e o comportamento da sua frequência, todos calculados em MatLab R2015a (**APÊNDICE B**).

Exp. 1

Exp. 2

Exp. 3

Fonte: O autor.

Tabela 3- Sistema geral de bandeira de qualidade.

Experimento	Sk	r_{wT}	RN	Classe	ITC	Classe	Orientação	Classe
Exp 1	-7.72E05	48.2	0.096	1	0.66	4	45°	2
Exp 2	-6.31E05	9.6	0.15	2	0.006	1	45°	2
Exp 3	-7.55E05	16.6	0.47	3	0.021	1	45°	2

Fonte: O autor.

5.2 Cálculo aplicado para determinação de fluxo pelo método REA

O método aplicado foi o REA, que determina o fluxo atmosférico (F) de COV no dossel das árvores, discriminando as espécies-alvo nas correntes de concentração para cima (C_{cima}) e para baixo (C_{baixo}) (**APÊNDICE C**), segundo a (Equação 13).

$$F = \sigma_w \beta (C_{\text{cima}} - C_{\text{baixo}}) \quad (13)$$

Além das concentrações de COV, para o cálculo do fluxo, calculamos o coeficiente β , que é um valor empírico que depende da estabilidade atmosférica (temperatura, w e calor do fluxo) variando de 0,3 a 0,45 e o desvio padrão da velocidade vertical do vento, σ_w , segundo (Equação 14).

$$\beta = \frac{w' T'}{\sigma_w (T_{\text{cima}} - T_{\text{baixo}})} \quad (14)$$

Para calcular o coeficiente β é necessário obter duas informações no início de cada período médio do fluxo, a cada 30 minutos, para segregar o fluxo da amostra. Foi desenvolvido códigos compilados para estes cálculos devido a grande quantidade de dados gerados pelo equipamento de 10Hz em 90 minutos, foi observado também uma grande quantidade de zeros no final de cada experimento foi eliminado para não atrapalhar no cálculo da covariância de: (W e Temperatura), o programa utilizado foi o MatLab R2015a (**APÊNDICE C**):

- (1) $\bar{w}$, a velocidade vertical média do vento, é necessária para determinar a direção da velocidade vertical instantânea do vento $w' = w_t - \bar{w}$.
- (2) σ_w : é usado para calcular uma "faixa morta" (é uma faixa de pequenos valores centralizados em torno dos quais o ar da amostra é amostrado através da linha "neutra"). O método usa uma banda morta de $\pm 0,6 \sigma_w$.

Capítulo 6

METODOLOGIA ANALÍTICA

6.1 Análise química

As amostras e os brancos foram armazenados em temperatura ambiente durante três meses antes de serem transportadas para o local de análise, Instituto Max Planck de química, Alemanha.

As análises químicas foram realizadas por dessorção térmica (Figura 23) num tempo de 10 minutos a uma temperatura de 250°C a primeira dessorção e a segunda mais 10 minutos a 250°C arrastados por gás hélio (He) os analitos, acoplada a um cromatógrafo a gás de duas colunas de: *Dimethyl TBS Cyclodextrin based* (0.15 μm , 0.15 mm ID, 25 m L), que separa os analitos de acordo com a volatilidade e a configuração enantiomérica (Figura 24).

Figura 23 – Unidade de dessorção térmica.

Fonte: O autor

Figura 24 – Concentração dos analitos estudados.

Fonte: O autor.

Os COVBs e seus quirais analisados segundo a figura 24, são 1 e 2: (-/+) α - Pineno, 3 e 4: (-/+) Canfeno, 5 e 6: (-/+) β - Pineno, 7 e 8: (-/+) Limoneno, estes quirais são de extrema importância pois o fato de obter a mesma composição química, mas geometrias distintas o (-) e (+) diferem na natureza em seu papel/aroma, por exemplo o (-) α - Pineno é encontrado nos pinheiros (*pinus*) e o (+) α - Pineno é encontrado nos eucaliptos (*eucalyptus*), como o (-) Limoneno emitido pela laranja e o (+) Limoneno emitido pelo limão.

O método de separação foi projetado especificamente para a separação de monoterpenos quirais ($C_{10}H_{16}$) e sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$) e consiste em 5 minutos iniciais, quando a temperatura do forno foi mantida em 40°C, após os quais foi aumentada a uma taxa de 1,5°C/minuto de 40°C para 150°C. Finalmente, a temperatura foi aumentada ainda mais a uma taxa de 30°C/minutos de 150°C a 200°C.

Uma coluna quiral é, portanto, necessária para separar os dois enantiômeros, colunas padrão para GC-MS, comparando a um PTR-MS online não seria possível a separação enantiomérica.

A detecção foi feita por um espectrômetro de massa por Tempo de Voo com impacto de 70eV (Figura 25). A identificação dos principais compostos químicos foi obtida comparando

os espectros de MS com a biblioteca de MS para a mesma energia de ionização (biblioteca NIST) (Figura 26), por injeção de uma mistura padrão de gás (162 COVs fornecidos por *Apel Riemer*, EUA) e pelo uso de padrões líquidos.

Figura 25 - Diagrama do TD-GCxGC-TOF/MS.

Fonte: O autor adaptado (LACORTE, 2006).

Figura 26 – Biblioteca NIST, do software TOF-DS.

Fonte: O autor.

As áreas de pico do cromatograma foram integradas por meio do software TOF-DS fornecido com o instrumento e software IDL personalizado para integração de pico (Figura 27 e 28).

Figura 27 – Integração da área do pico.

Fonte: O autor.

Figura 28 – Picos integrados de (-) a - Pineno e (+) a - Pineno, conseqüentemente.

Fonte: O autor.

O TD-GC $\times$ GC-TOF-MS é de bancada e da marca: *Markes International*, Reino Unido (Figura 29) instalado no Laboratório de Ciências Atmosféricas do Instituto Max Planck de Química (MPIC), Mainz/Alemanha.

Figura 29 – TD-GCxGC-TOF/MS, Markes International, localizado no MPIC, Mainz/AL.

Fonte: O autor.

O Limite de Detecção ou *Limit Of Detection* (LOD) (MCNAUGHT, 2003) do instrumento foi quantificado como três vezes o desvio padrão do sinal medido dentro da janela de tempo de retenção onde os compostos medidos são eluídos de cartuchos em branco.

Os cartuchos em branco foram preparados usando um sistema de diluição para encher os cartuchos limpos com um gás padrão (sem fluxo no caso dos brancos) diluído em ar sintético. O gás padrão usado é uma mistura concentrada certificada de 162 hidrocarbonetos não metânicos, incluindo quatro pares de terpenos quirais (α -pineno, β -pineno, limoneno e canfeno).

Para os pares, o LOD estimado varia entre 0,1–4 pptv (α -pineno LOD = 2 pptv), portanto, em média, o LOD é ~ 1 pptv. Esses valores foram confirmados usando cartuchos padrão com concentração usada para determinar a curva de calibração.

A análise das amostras foi realizada em um fluxo de trabalho, sendo que a cada cinco amostras analisadas um cartucho padrão (concentração de α -pineno $\sim 0,3$ ppbv) também foi medido.

Os cartuchos padrão analisados desta forma foram usados para determinar a precisão da análise (incluindo qualquer desvio do espectrômetro de massa) que foi quantificada em 22%.

A precisão da análise depende principalmente da incerteza da concentração do padrão utilizado, portanto 5%. O desvio da curva de calibração de espécies dos cartuchos padrão medidos estava dentro de 5%.

A incerteza total, aqui usada como erro instrumental, como propagação da incerteza certificada do padrão de calibração (5%), incertezas na diluição e sistema de amostragem usado

para preparar os cartuchos padrão *Mass Flux Control* (MFCs) = 2% e 5% (Figura 30 e 31) e precisão dos padrões medidos (22%) é 23%.

Figura 30 – Mass Flux Control – Cilindros de Gás.

Fonte: O autor.

Figura 31 - *Mass Flux Control* – Dispositivos TC 20 da Markes International.

Fonte: O autor.

Para quantificação, os *Total Ion Current* (TIC) foram extraídos dos espectros de varredura completa obtidos. As massas selecionados (m/z) foram os seguintes: m/z 93, m/z 68, m/z 67 (Figura 32).

Figura 32 – Demonstração de seleção do TIC pelo software TOF-DS.

Fonte: O autor.

A primeira etapa na análise dos cromatogramas foi remover um fundo de movimento 'lento' de íons traço (Figura 33). Para este propósito, um novo algoritmo de *Dynamic Background Compensation* (DBC) (Figura 34) automatizado foi aplicado aos dados que remove gases de fundo, sangramento de coluna dependente da temperatura, da resposta do detector.

Figura 33 – Remoção dos sinais.

Fonte: O autor.

Figura 34- Aplicação da DBC.

Fonte: O autor.

O algoritmo apenas subtrai sinais (ou partes dos sinais) que estão mudando *lentamente* no tempo em comparação com um pico cromatográfico, mas não elimina o ruído ou aplica qualquer suavização aos dados.

Portanto, este evita artefatos conhecidos de outros filtros de dados (suavização), como supressão de vértice ou fenômenos de mudança de fase. O algoritmo rápido pode ser aplicado aos dados GCxGC-TOF/MS *on-line* e *off-line*. Isso distinguiu o algoritmo de uma subtração de fundo padrão. Esse comando é fornecido pelo software: TOF-DS, por *Markes Internacional* (Figura 35).

Figura 35- *Software TOF-DS.*

Fonte: O autor.

Após a integração dos picos, foi quantificado e diferenciado a concentração de cada composto quiral, logo normalizado por código em C⁺⁺ desenvolvido pela autora por meio do software MatLab R2015a (**APÊNDICE C**).

Após essa etapa, foi vinculado aos resultados da concentração as equações do método REA para obter os fluxos dos COVBs, descrito no Capítulo V.

Capítulo 7

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As moléculas estudadas neste trabalho foram: (-) α – Pineno; (+) α – Pineno; (+) Canfeno; (-) Canfeno; (+) β – Pineno; (-) β – Pineno; (-/+) Limoneno, segundo figura 24. Estas moléculas foram encontradas em ambos os *sítios* de coleta, na Amazônia e na Mata Atlântica.

Para calcular o fluxo de COVBs pelo método REA foi necessário ter o conhecimento das concentrações encontradas em cada amostragem que foi somada dos cartuchos (UP, DOWN e NEUTRAL) e diferenciada por ciclos (a cada 30 minutos) (Figura 36 e 37).

Figura 36 – Concentração de COVBs na Mata Atlântica.

Fonte: O autor.

Figura 37 - Concentração de COVBs na Amazônia.

Fonte: O autor.

Observamos nos gráficos das figuras 36 e 37 um aumento significativo, em sua totalidade das concentrações no período das 10 horas da manhã, tanto na Mata Atlântica quanto na Amazônia.

Em ambos os sítios de amostragem há uma grande quantidade de (+) Limoneno, (-) Limoneno e (-) α - Pineno, mas ao fazer uma análise em valores quantitativos a Mata Atlântica tem um maior número de moléculas de (+) Limoneno, isto sugere uma relação direta de interferência antrópica.

Já o COVB (-) α - Pineno é encontrado em maior magnitude na Floresta Amazônica, devido ao fato da interferência quase nula do homem, também encontramos uma concentração alta, as 10 horas da manhã, de (-) β- Pineno e (+) Limoneno.

Observando a (Figura 38), podemos compreender que no total em dias de amostragem a Amazônia tem em magnitude uma maior quantia de COVBs na atmosfera. Notamos também

Figura 39 – Gráfico geral de concentração de COVBs do PEI (Mata Atlântica) e ATTO (Amazônia).

Fonte: O autor.

Olhando os gráficos de fluxo na floresta amazônica (Figura 40), é mostrado que há uma deposição maior do que a emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos pela manhã, também foi registrado fluxos de COVBs de (-) α - Pineno do que outros compostos.

Essa medição foi feita na torre do ATTO, talvez esse resultado de maior deposição desta emissão neste momento possa ter sido assim, devido ao espaço que existe entre a torre e as árvores, a qual possivelmente forma um '*corrente*' de ar, interferindo em alguns valores calculados por meio do método REA.

Para analisar a possibilidade de erro em relação aos resultados obtidos dos fluxos na região amazônica, desenvolvi as equações citadas no capítulo V e no Apêndice C, correlacionando diretamente o fluxo de calor existente no momento da amostragem, e a temperatura em cada ponto coletado.

Figura 40 – Fluxos de COVBs na estação chuvosa da Amazônia 2019.

Fonte: O autor.

Os COVBs que contribuem para os fluxos alocados em ordem de grandeza do maior para o menor (Figura 40): deposição de (-) α – Pineno com 2,98404333 mgC/m²h; deposição de (-) β – Pineno com 1,71954 mgC/m²h; deposição de (-) Limoneno com 1,42942; deposição de (+) Limoneno com 1,42942 mgC/m²h; deposição de (+) α – Pineno com 0,524041667 mgC/m²h; deposição de (+) Canfeno com 0,50891 mgC/m²h; deposição de (+) β – Pineno com 0,47384 mgC/m²h; deposição de (-) Canfeno com 0,17968 mgC/m²h.

As demais amostras que ainda estão sendo trabalhadas foram medidas na *torre INSTANT*, o que pode dar uma ideia mais próxima da realidade do que acontece com os fluxos de COVBs, lembrando que este é um estudo exploratório.

Na Mata Atlântica ocorre uma situação diferente (Figura 41), entre 9h00 e 10h00, em todos os dias de campanha, as magnitudes dos fluxos de COVBs foram próximas de zero, mas na sua totalidade houve maior fluxo ascendente, ou seja, emissões.

Figura 41 – Fluxos de COVBs da Mata Atlântica (PEI) na estação chuvosa.

Fonte: O autor.

Observa-se fluxos menores de COVBs a 20m na Floresta Atlântica em relação à floresta amazônica. Os COVBs que contribuíram para os fluxos alocados em ordem de grandeza do maior para o menos foram (Figura 41): deposições de (+) Limoneno com 0,53536872 mgC/m²h; emissões de (-) β – Pinene com 0,383530823 mgC/m²h; emissões de (-) Limonene com 0,132779377 mgC/m²h; emissões de (+) Canfeno com 0,054257389 mgC/m²h; emissões de (-) Canfeno com 0,054189177 mgC/m²h; emissões de (-) β – Pineno com 0,383530823 mgC/m²h; deposições de (-) α – Pineno com 0,02266533 mgC/m²h; emissões de (+) α – Pineno com 0,043847722 mgC/m²h.

Com tudo para compreender os resultados aqui obtidos, os quais demonstram um maior fluxo de (-) α - Pineno na Amazônia depositado na atmosfera durante a manhã e na Mata Atlântica em magnitude um maior fluxo de (+) Limoneno sendo emitido obtêm-se a (Figura 42).

Figura 42 – Gráfico global de fluxos entre os dois sítios amostrados na estação chuvosa de 2019.

Fonte: O autor.

Segundo o Apêndice B, por meio das equações desenvolvidas para o teste de qualidade deste método (REA), obtêm-se a (Figura 43), o qual ponto colorido (Azul, Laranja e Vermelho) referem-se aos critérios de estabilidade sugeridos por Foken, 1996.

Os valores β fora da faixa estabelecida pelo método REA (0,3 a 0,4) não foram considerados estáveis (Foken, 1996). Estes dados de avaliação foram correlacionados com a variação horária do fluxo de calor diurno.

Figura 43 – Avaliação do coeficiente β estação chuvosa, não associa a instabilidade atmosférica.

Foi feita também um teste na estação seca, para verificar se havia alguma instabilidade nas equações desenvolvidas para avaliação do método REA, como consta na (Figura 44), os dados do coeficiente β em relação ao fluxo de calor.

Figura 44 - Avaliação do coeficiente β estação seca.

Fonte: O autor.

Nas avaliações feitas percebe que há uma correlação direta entre o fluxo de calor e a estabilidade do método aplicado para amostragem de COVBs, o método REA. Como demonstrado na figura 44 o baixo fluxo de calor durante a estação seca obteve-se uma instabilidade do método. Como também ao longo do dia, nos crepúsculos ocorre uma inversão de fluxo de calor relatando uma instabilidade nos dados.

Todos os dados analisados e relatados neste trabalho foram somente os filtrados após a análise avaliativa baseado em Foken, 1996.

Capítulo 8

CONCLUSÕES

Podemos concluir a partir deste trabalho, considerando que é a primeira pesquisa de medições de COVBs quirais que ocorreram acima de uma floresta tropical segundo os resultados que mostraram a especiação de COVBs e seus quirais em ambas as florestas se correlacionam com o aumento do fluxo de ar entre as árvores, diferindo diretamente na proporção e identidade da floresta, como também revelaram uma distinção de comportamento do gradiente de fluxo de calor pelo método REA, entre sazonalidade e perfil diurno, resultando na possível construção de um mecanismo químico entre biosfera - atmosfera.

Sendo necessário calcular a média da velocidade de vento vertical, em três pontos distintos de uma mesma torre, e que esta torre tem que estar muito próxima as árvores, pois caso o contrário não é possível calcular da covariância vórtices turbulentos pelo método REA, devido a um fator de convergência laminar de vento formando uma “corrente vertical”.

Também podemos concluir a razão entre os pares de fluxos enantioméricos mostram uma variabilidade temporal e espacial. Os fluxos da razão enantiomérica mudam significativamente com a altura.

Em florestas não perturbadas pelo homem encontramos um COVB significativo, o (-) α -Pineno, e devido as interferências antrópicas localizadas na região metropolitana de São Paulo, o (+) Limoneno foi o COVB de maior concentração, concluímos que devido ao histórico local (como plantio de monoculturas) e a deterioração da terra ao longo do tempo na grande São Paulo.

O método REA para cálculo de fluxos é de extrema acurácia, somente identificamos uma ineficiência quando a mudança de períodos como crepúsculo e o entardecer, por existir uma queda no fluxo de calor, já que para o cálculo de beta é necessário alta temperatura.

Existe uma forte correlação entre as magnitudes de fluxos e o local de amostragem, pois na Amazônia onde encontramos uma magnitude muito maior de fluxo há uma distinção muito clara de estações definidas ao longo do ano, diferentemente o que está atualmente ocorrendo em São Paulo, onde identificamos uma menor variação de fluxos de COVBs, ou seja, estava bem próximo a zero a magnitude, que encontramos mudanças climáticas muito bruscas.

Há ainda uma forte correlação entre o que acontece na Amazônia devido a corrente de vento denominada Convergência do Atlântico Sul e o fenômeno da célula Walker considerando

a época do La Niña no qual foi feita esta pesquisa, cuja acarreta uma precipitação na região sul e sudeste do país, assim esta pesquisa auxilia numa melhor compreensão entre a dinâmica atmosférica, a qual conecta a zona equatorial do nosso globo terrestre com a zona sul continental por meio da brisa forte de *Walker-Hadley*, (Figura 7), formando os “rios voadores”. Conclui-se que os COVBs têm interferência no clima consequentemente na biosfera, sendo assim, sem eles não haveria possibilidades de existir vida nos trópicos.

Portanto, devemos continuar investigando a importância dos COVBs no nosso ecossistema, para que haja uma interrupção nessa adulteração de condições climáticas por meio da prática antrópica

REFERÊNCIAS

ALEIXO, I. et al. Amazonian rainforest tree mortality driven by climate and functional traits. **Nature Climate Change**, v. 9, n. 5, p. 384-388, 2019.

ALVES, E. G. et al. Seasonality of isoprenoid emissions from a primary rainforest in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics (Online)**, v. 16, n. 6, 2016.

ALVES, E. G. et al. Effects of light and temperature on isoprene emission at different leaf developmental stages of *Eschweilera coriacea* in central Amazon. **Acta Amazonica**, v. 44, n. 1, p. 9-18, 2014.

ANDREAE, M. O. et al. The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO) in the remote Amazon basin: overview of first results from ecosystem ecology, meteorology, trace gas, and aerosol measurements. **Embrapa Amazônia Oriental-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2015.

ARYA, P. S. **Introduction to micrometeorology**. Elsevier, 2001.

ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. **Chemical reviews**, v. 103, n. 12, p. 4605-4638, 2003.

BARICHIVICH, J. et al. Recent intensification of Amazon flooding extremes driven by strengthened Walker circulation. **Science advances**, v. 4, n. 9, p. eaat8785, 2018.

BARLOW, J. et al. Diversity and composition of fruit-feeding butterflies in tropical Eucalyptus plantations. In: **Plantation Forests and Biodiversity: Oxymoron or Opportunity?**. Springer, Dordrecht, 2007. p. 165-180.

BOERS, N. et al. A deforestation-induced tipping point for the South American monsoon system. **Scientific reports**, v. 7, p. 41489, 2017.

BRACHO-NUNEZ, A. et al. Leaf level emissions of volatile organic compounds (VOC) from some Amazonian and Mediterranean plants. **Biogeosciences Discussions**, v. 9, n. 11, 2012.

BRACHO-NUÑEZ, A. et al. Leaf level emissions of volatile organic compounds (VOC) from some Amazonian and Mediterranean plants. **Volume 10, Número 9, Pags. 5855-5873**, 2013.

BULLOCK, E. L. et al. Satellite-based estimates reveal widespread forest degradation in the Amazon. **Global Change Biology**, v. 26, n. 5, p. 2956-2969, 2020.

CAVA, D. et al. On the anomalous behaviour of scalar flux–variance similarity functions within the canopy sub-layer of a dense alpine forest. **Boundary-layer meteorology**, v. 128, n. 1, p. 33, 2008.

CRUTZEN, P. J. et al. Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 233-256, 1985.

DE BLAS, M. et al. Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems. **Science of the total environment**, v. 409, n. 24, p. 5459-5469, 2011.

DE BLAS, M. et al. Summertime high resolution variability of atmospheric formaldehyde and non-methane volatile organic compounds in a rural background area. **Science of the total environment**, v. 647, p. 862-877, 2019.

DIAS, N.; BRUTSAERT, W. Radiative effects on temperature in the stable surface layer. **Boundary-layer meteorology**, v. 89, n. 1, p. 141-159, 1998.

DUHL, T. R.; HELMIG, D.; GUENTHER, A. Sesquiterpene emissions from vegetation: a review. **Biogeosciences**, v. 5, n. 3, p. 761-777, 2008.

FOKEN, T.; SKEIB, G.; RICHTER, S. H. Dependence of the integral turbulence characteristics on the stability of stratification and their use for Doppler-Sodar measurements. **Zeitschrift fuer Meteorologie**, v. 41, n. 4, p. 311-315, 1991.

FOKEN, T.; WICHURA, B. Tools for quality assessment of surface-based flux measurements. **Agricultural and forest meteorology**, v. 78, n. 1-2, p. 83-105, 1996.

FOKEN, T. et al. Post-field data quality control. In: **Handbook of micrometeorology**. Springer, Dordrecht, 2004. p. 181-208.

GRAHAM, C.; TALAY, D. **Stochastic simulation and Monte Carlo methods: mathematical foundations of stochastic simulation**. Springer Science & Business Media, 2013.

GROSJEAN, F. A psycholinguistic approach to code-switching: The recognition of guest words by bilinguals. **One speaker, two languages: Cross-disciplinary perspectives on code-switching**, p. 259-275, 1995.

GUENTHER, A. B. et al. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2. 1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. 2012.

HANTSON, S. et al. Global isoprene and monoterpene emissions under changing climate, vegetation, CO₂ and land use. **Atmospheric Environment**, v. 155, p. 35-45, 2017.

HICKS, B. B.; WESELY, M. L. Heat and momentum transfer characteristics of adjacent fields of soybeans and maize. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 20, n. 2, p. 175-185, 1981.

HUETE, Alfredo R. et al. Amazon rainforests green-up with sunlight in dry season. **Geophysical research letters**, v. 33, n. 6, 2006.

JARDINE, A. B. et al. Highly reactive light-dependent monoterpenes in the Amazon. **Geophysical Research Letters**, v. 42, n. 5, p. 1576-1583, 2015.

JARDINE, K. J. et al. Monoterpene ‘thermometer’ of tropical forest-atmosphere response to climate warming. **Plant, cell & environment**, v. 40, n. 3, p. 441-452, 2017.

KAIMAL, J. C.; FINNIGAN, J. J. **Atmospheric boundary layer flows: their structure and measurement**. Oxford university press, 1994.

KATUL, G. et al. Estimation of surface heat and momentum fluxes using the flux-variance method above uniform and non-uniform terrain. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 74, n. 3, p. 237-260, 1995.

KATUL, G. et al. Estimation of surface heat and momentum fluxes using the flux-variance method above uniform and non-uniform terrain. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 74, n. 3, p. 237-260, 1995.

KESSELMEIER, J. et al. Emission of short chained organic acids, aldehydes and monoterpenes from *Quercus ilex* L. and *Pinus pinea* L. in relation to physiological activities, carbon budget and emission algorithms. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 119-133, 1997.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. **Journal of atmospheric chemistry**, v. 33, n. 1, p. 23-88, 1999.

KESSELMEIER, J. et al. Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 16, n. 4, p. 73-1-73-9, 2002.

KOPPMANN, R. Chemistry of volatile organic compounds in the atmosphere. **Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate**, p. 811-822, 2020.

KUHN, U. et al. Impact of Manaus City on the Amazon Green Ocean atmosphere: ozone production, precursor sensitivity and aerosol load. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 19, p. 9251-9282, 2010.

LACORTE, S.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. **Time of flight mass spectrometry applied to the liquid chromatographic analysis of pesticides in water and food**. Mass spectrometry reviews, v. 25, n. 6, p. 866-880, 2006.

LAOTHAWORNKITKUL, J. et al. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, v. 183, n. 1, p. 27-51, 2009.

LEITE-FILHO, A. T.; DE SOUSA PONTES, V. Y.; COSTA, M. H. Effects of deforestation on the onset of the rainy season and the duration of dry spells in southern Amazonia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 124, n. 10, p. 5268-5281, 2019.

LEITOLD, V. et al. El Niño drought increased canopy turnover in Amazon forests. **New Phytologist**, v. 219, n. 3, p. 959-971, 2018.

LEVINE, A.; JIN, F. F.; MCPHADEN, M. J. Extreme noise—extreme El Niño: How state-dependent noise forcing creates El Niño–La Niña asymmetry. **Journal of Climate**, v. 29, n. 15, p. 5483-5499, 2016.

LIU, Y. et al. Isoprene photochemistry over the Amazon rainforest. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 22, p. 6125-6130, 2016.

LIU, Z. et al. Design of high-performance water-in-glass evacuated tube solar water heaters by a high-throughput screening based on machine learning: A combined modeling and experimental study. **Solar Energy**, v. 142, p. 61-67, 2017.

MALHI, Y. et al. Climate change, deforestation, and the fate of the Amazon. **science**, v. 319, n. 5860, p. 169-172, 2008.

MARENGO, J. A. et al. Climate change in the Amazon Basin: Tipping points, changes in extremes, and impacts on natural and human systems. In: **Tropical rainforest responses to climatic change**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. p. 259-283.

MARTIN, S. T. et al. Introduction: observations and modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 8, p. 4785-4797, 2016.

MCKINNEY, J. H. et al. Neutral Gas Properties and Ly α Escape in Extreme Green Pea Galaxies. **The Astrophysical Journal**, v. 874, n. 1, p. 52, 2019.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A.; SENENT, S. **Compendio de terminología química**. Síntesis, 2003.

MILNE, R. et al. Variation of the β coefficient in the relaxed eddy accumulation method. **Boundary-layer meteorology**, v. 93, n. 2, p. 211-225, 1999.

MONKS, P. S. et al. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 15, p. 8889-8973, 2015.

MORI, K. Chirality and insect pheromones. **Chirality**, v. 10, n. 7, p. 578-586, 1998.

NIINEMETS, Ü.; TENHUNEN, J. D.; BEYSCHLAG, W. Spatial and age-dependent modifications of photosynthetic capacity in four Mediterranean oak species. **Functional Plant Biology**, v. 31, n. 12, p. 1179-1193, 2004.

NOBRE, C. A. et al. Land-use and climate change risks in the Amazon and the need of a novel sustainable development paradigm. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 39, p. 10759-10768, 2016.

OBUKHOV, A. M. O strukture temperaturnog polja i polja skorostej v uslovijach konvekcii (Structure of the temperature and velocity fields under conditions of free convection). **Izvestia AN SSSR, seria Geofizika**, p. 1392-1396, 1960.

OLIVEIRA, R. N. de et al. A variabilidade da chuva na Amazônia Central: El Niño e La Niña. 2019.

PENUELAS, J.; LLUSIÀ, J. The complexity of factors driving volatile organic compound emissions by plants. **Biologia Plantarum**, v. 44, n. 4, p. 481-487, 2001.

PEÑUELAS, J.; LLUSIÀ, J. BVOCs: plant defense against climate warming. **Trends in plant science**, v. 8, n. 3, p. 105-109, 2003.

PENUELAS, J; LLUSIA, Joan. Seasonal patterns of non-terpenoid C6–C10 VOC emission from seven Mediterranean woody species. **Chemosphere**, v. 45, n. 3, p. 237-244, 2001.

PEÑUELAS, J.; STAUDT, M. BVOCs and global change. **Trends in plant science**, v. 15, n. 3, p. 133-144, 2010.

PERKINS-KIRKPATRICK, S. E.; GIBSON, P. B. Changes in regional heatwave characteristics as a function of increasing global temperature. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2017.

PFANNERSTILL, E. Y. et al. Total OH reactivity changes over the Amazon rainforest during an El Niño event. **Frontiers in Forests and Global Change**, v. 1, p. 12, 2018.

PÖHLKER, C et al. Land cover and its transformation in the backward trajectory footprint region of the Amazon Tall Tower Observatory. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, n. 13, p. 8425-8470, 2019.

RAP, A. et al. Enhanced global primary production by biogenic aerosol via diffuse radiation fertilization. **Nature Geoscience**, v. 11, n. 9, p. 640-644, 2018.

SECO, R; PENUELAS, J; FILELLA, I. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 12, p. 2477-2499, 2007.

SHRIVASTAVA, M et al. Urban pollution greatly enhances formation of natural aerosols over the Amazon rainforest. **Nature communications**, v. 10, n. 1, p. 1-12, 2019.

SONG, W. et al. Laboratory and field measurements of enantiomeric monoterpene emissions as a function of chemotype, light and temperature. **Biogeosciences**, v. 11, n. 5, p. 1435-1447, 2014.

STAUDT, M. et al. Compartment specific chiral pinene emissions identified in a Maritime pine forest. **Science of the Total Environment**, v. 654, p. 1158-1166, 2019.

STOCKER, T. (Ed.). **Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge university press, 2014.

STOCKER, T. (Ed.). **Climate change 2013: the physical science basis: Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge university press, 2014.

STREETER, V. **Mecânica de fluidos**. México DF. 1979.

VICKERS, D.; MAHRT, L. Quality control and flux sampling problems for tower and aircraft data. **Journal of atmospheric and oceanic technology**, v. 14, n. 3, p. 512-526, 1997.

WILLIAMS, J. et al. Mirror image hydrocarbons from Tropical and Boreal forests. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 3, p. 973-980, 2007.

WILLIAMS, J.; KOPPMANN, R. Volatile organic compounds in the atmosphere: an overview. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**, v. 1, 2007.

YÁÑEZ-SERRANO, A. M. et al. Monoterpene chemical speciation in a tropical rainforest: variation with season, height, and time of day at the Amazon Tall Tower Observatory (ATTO). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 5, p. 3403-3418, 2018.

YÁÑEZ-SERRANO, A. M. et al. Monoterpene chemical speciation in a tropical rainforest: variation with season, height, and time of day at the Amazon Tall Tower Observatory (ATTO). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 5, p. 3403-3418, 2018.

YASSAA, N. et al. Diel cycles of isoprenoids in the emissions of Norway spruce, four Scots pine chemotypes, and in Boreal forest ambient air during HUMPPA-COPEC-2010. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 15, p. 7215-7229, 2012.

ZAHN, E. et al. Scalar turbulent behavior in the roughness sublayer of an Amazonian forest. **Embrapa Amazônia Oriental-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2016.

ZANNONI, N. et al. Surprising chiral composition changes over the Amazon rainforest with height, time and season. **Communications Earth & Environment**, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2020.

APÊNDICE A

Dados de amostragem:

```
% %09/25/2019,09:05:36,12.0,0,201.1,297.91, 00.25, 00.89,
00.08,00.4068,09043
S1_data = [201.2,298.65,-00.56, 00.71, 00.03,00.3600,11782];
S2_data = [201.2,299.51,-00.09, 00.87, 00.08,00.4535,11781];
S3_data = [201.2,299.85, 00.09, 00.72,-00.04,00.4252,11780];

S1 = [
%Record, Sample, SonicW, SonicT, Flow, Status
00001,1,-0012,297.06,201.3,003
00002,1,-0011,297.06,215.0,003
00003,1,-0006,297.11,208.1,003
00004,1,-0005,297.23,204.0,003
00005,1,-0004,297.18,202.5,003
00006,1,-0007,297.16,201.8,003
00009,1, 0028,297.18,201.3,003
00099,1,-0008,297.37,200.8,003
00100,1,-0027,297.14,201.0,002
... até

18018,1, 0000,000.00,000.0,000];

S2 = [
00001,2, 0082,298.09,201.0,001
00002,2, 0070,298.05,206.6,001
00003,2, 0071,298.09,206.1,001
00004,2, 0068,298.11,203.8,001
00005,2, 0073,298.05,202.7,001
00006,2, 0058,298.04,202.2,001
00115,2, 0114,298.37,201.3,001
00116,2, 0136,298.27,201.3,001
... até
18017,2, 0000,000.00,000.0,000
18018,2, 0000,000.00,000.0,000];

S3 = [
00001,3, 0019,298.09,202.0,003
00002,3, 0020,298.09,202.0,003
00003,3, 0023,298.12,201.8,003
00004,3, 0030,298.11,201.8,001
00005,3, 0030,298.12,204.8,001
00006,3, 0035,298.12,205.3,001
00007,3, 0036,298.16,203.7,001
00123,3,-0019,298.12,200.8,003
... até

18017,3, 0000,000.00,000.0,000
18018,3, 0000,000.00,000.0,000];
```

APÊNDICE B

Sítio ATTO

Para o cálculo deste apêndice utilizamos os dados fornecidos pelo apêndice A do *sítio* ATTO.

```

S1mod = S1;
S2mod = S2;
S3mod = S3;
S1mod((S1_data(7)-5):end,:) = [];
S2mod((S1_data(7)-5):end,:) = [];
S3mod((S1_data(7)-5):end,:) = [];

% ELIMINATION OF SPIKES (ELETRONIC DISTURBANCE)
criteria_sigma = 3;
sigw1 = std(S1mod(:,3));
sigT1 = std(S1mod(:,4));
sigw2 = std(S2mod(:,3));
sigT2 = std(S2mod(:,4));
sigw3 = std(S3mod(:,3));
sigT3 = std(S3mod(:,4));
L1 = size(S1mod,1);
L2 = size(S2mod,1);
L3 = size(S3mod,1);
i = 1;
while i <= L1
    if i <= size(S1mod,1)
        if abs(S1mod(i,3)) > criteria_sigma*sigw1
            S1mod(i,:) = [];
            i = max(i-1,1);
        else
            i = i +1;
        end
    else
        i = i+1;
    end
end
i = 1;
while i <= L2
    if i <= size(S2mod,1)
        if abs(S2mod(i,3)) > criteria_sigma*sigw2
            S2mod(i,:) = [];
            i = max(i-1,1);
        else
            i = i +1;
        end
    else
        i = i+1;
    end
end
i = 1;
while i <= L3
    if i <= size(S3mod,1)
        if abs(S3mod(i,3)) > criteria_sigma*sigw3
            S3mod(i,:) = [];

```

```

        i = max(i-1,1);
    else
        i = i +1;
    end
else
    i = i+1;
end
end
clear i

%PLOTS
%experiment 1
figure('Name', 'Experiment 1')
subplot(2,2,1)
plot(S1mod(:,1)/(10*60),S1mod(:,3))
title('sonic w measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('w (m/s)')
subplot(2,2,2)
plot(S1mod(:,1)/(10*60),S1mod(:,4))
title('sonic T measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('T (K)')
ylim([min(S1mod(:,4)),max(S1mod(:,4))])
Table1 = tabulate(S1mod(:,3));
Table2 = tabulate(S1mod(:,4));
subplot(2,2,3)
plot(Table1(:,1),Table1(:,3))
title('sonic W frequency distribution')
xlabel('w(m/s)')
ylabel('frequency')
subplot(2,2,4)
plot(Table2(:,1),Table2(:,3))
title('sonic T frequency distribution')
xlabel('T(K)')
ylabel('frequency')
clear Table1 Table2
%experiment 2
figure('Name', 'Experiment 2')
subplot(2,2,1)
plot(S2mod(:,1)/(10*60),S2mod(:,3))
title('sonic w measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('w (m/s)')
subplot(2,2,2)
plot(S2mod(:,1)/(10*60),S2mod(:,4))
title('sonic T measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('T (K)')
ylim([min(S2mod(:,4)),max(S2mod(:,4))])
Table1 = tabulate(S2mod(:,3));
Table2 = tabulate(S2mod(:,4));
subplot(2,2,3)
plot(Table1(:,1),Table1(:,3))
title('sonic W frequency distribution')
xlabel('w(m/s)')
ylabel('frequency')
subplot(2,2,4)
plot(Table2(:,1),Table2(:,3))
title('sonic T frequency distribution')
xlabel('T(K)')

```

```

ylabel('frequency')
clear Table1 Table2
%experiment 3
figure('Name', 'Experiment 3')
subplot(2,2,1)
plot(S3mod(:,1)/(10*60),S3mod(:,3))
title('sonic w measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('w (m/s)')
subplot(2,2,2)
plot(S3mod(:,1)/(10*60),S3mod(:,4))
title('sonic T measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('T (K)')
ylim([min(S3mod(:,4)),max(S3mod(:,4))])
Table1 = tabulate(S3mod(:,3));
Table2 = tabulate(S3mod(:,4));
subplot(2,2,3)
plot(Table1(:,1),Table1(:,3))
title('sonic W frequency distribution')
xlabel('w(m/s)')
ylabel('frequency')
subplot(2,2,4)
plot(Table2(:,1),Table2(:,3))
title('sonic T frequency distribution')
xlabel('T(K)')
ylabel('frequency')
clear Table1 Table2

%TEST FOR STEADY-STATE REGIME
M = 6;
t1 = size(S1mod,1)/(10*60);
dt1 = t1/M;
N1 = floor(10*60*dt1);
for i = 1:6
    ws = S1mod(1:i*N1, 3);
    Ts = S1mod(1:i*N1, 4);
    covariance = cov(ws,Ts);
    covs1(i,1) = covariance(2,1);
end
clear covariance ws Ts
wTi1 = sum(covs1)/M;
covariance = cov(S1mod(:,3),S1mod(:,4));
wT01 = covariance(2,1);
clear covariance
RN1 = abs(((wTi1-wT01)/wT01));

t2 = size(S2mod,1)/(10*60);
dt2 = t2/M;
N2 = floor(10*60*dt2);
for i = 1:6
    ws = S2mod(1:i*N2, 3);
    Ts = S2mod(1:i*N2, 4);
    covariance = cov(ws,Ts);
    covs2(i,1) = covariance(2,1);
end
clear covariance ws Ts
wTi2 = sum(covs2)/M;
covariance = cov(S2mod(:,3),S2mod(:,4));
wT02 = covariance(2,1);

```

```

clear covariance
RN2 = abs(((wTi2-wT02)/wT02));

t3 = size(S3mod,1)/(10*60);
dt3 = t3/M;
N3 = floor(10*60*dt3);
for i = 1:6
    ws = S3mod(1:i*N3, 3);
    Ts = S3mod(1:i*N3, 4);
    covariance = cov(ws,Ts);
    covs3(i,1) = covariance(2,1);
end
clear covariance ws Ts
wTi3 = sum(covs3)/M;
covariance = cov(S3mod(:,3),S3mod(:,4));
wT03 = covariance(2,1);
clear covariance
RN3 = abs(((wTi3-wT03)/wT03));
clear i dt1 dt2 dt3 ws Ts

Stationarity = [RN1; RN2; RN3];
for i = 1:length(Stationarity)
    v = Stationarity(i);
    if v <= 0.15
        class = 1;
    elseif v <= 0.30
        class = 2;
    elseif v <= 0.50
        class = 3;
    elseif v <= 0.75
        class = 4;
    elseif v <= 1
        class = 5;
    elseif v <= 2.5
        class = 6;
    elseif v <= 5
        class = 7;
    elseif v <= 10
        class = 8;
    else
        class = 9;
    end
    class_S(i) = class;
end
class_S = class_S';

%TEST FOR TURBULENT REGIME
%Method 1 (difficult for lack of more information on Obukhov length
%and friction velocity
%u_*^2 = - <u'w'> (depois de uma rotaçao horizontal)
%T_* = <w'T'>/u_*;
%agora vamos lá, eu acho que Zeta = zporL
%zeta = -kappa*g*(z-d0)*T_*/(Tmed*u_*^2)
%zeta = (z-d0)/L_0
%Se tivesse <u'v'> dava, mas não tem, entao
%precisa de alguma equação empirica para u_*;
%Método da variancia:
%sigma_w/u_* = f(zeta)
%utilizando uma f da literatura]
z = 40;
canopy_height = 35;

```



```

disp_height = 0.75*canopy_height; %Cava et al, referencia do Dias
kapa = 0.4; %nondimensional
g = 9.8; %m s-2
Tmed1 = S1_data(2);
Tmed2 = S2_data(2);
Tmed3 = S3_data(2);
sigT1 = std(S1mod(:,4));
sigT2 = std(S1mod(:,4));
sigT3 = std(S1mod(:,4));
sigw1 = std(S1mod(:,3))/100;
sigw2 = std(S2mod(:,3))/100;
sigw3 = std(S3mod(:,3))/100;
Corrcof1 = wT01/(sigw1*sigT1);
Corrcof2 = wT02/(sigw2*sigT2);
Corrcof3 = wT03/(sigw3*sigT3);

%iterate
counter = 0;
for Similarity = -100:0.001:-0.001
    counter = counter+1;
    Simarr(counter,1) = Similarity;
    L(counter,1) = (z-disp_height)/Similarity;
    fi_w(counter,1) = 1.25*(1-3*Similarity)^(1/3);
    friction_velocity1(counter,1) = sigw1/fi_w(counter);
    friction_velocity2(counter,1) = sigw2/fi_w(counter);
    friction_velocity3(counter,1) = sigw3/fi_w(counter);
    ITCmodel(counter,1) = 0.95*(-Similarity)^(-1/3);
end
dynT1exp = wT01./friction_velocity1;
dynT2exp = wT02./friction_velocity2;
dynT3exp = wT03./friction_velocity3;
ITC1 = sigT1./dynT1exp;
ITC2 = sigT2./dynT1exp;
ITC3 = sigT3./dynT1exp;
res1 = (ITCmodel-ITC1).^2;
res2 = (ITCmodel-ITC2).^2;
res3 = (ITCmodel-ITC3).^2;
[m1,i1] = min(res1);
[m2,i2] = min(res2);
[m3,i3] = min(res3);

diff1 = abs(ITCmodel(i1)-ITC1(i1))/ITCmodel(i1);
diff2 = abs(ITCmodel(i2)-ITC2(i2))/ITCmodel(i2);
diff3 = abs(ITCmodel(i3)-ITC3(i3))/ITCmodel(i3);
[Similarity(i1), ITC1(i1)]
[Similarity(i2), ITC2(i2)]
[Similarity(i3), ITC3(i3)]

wTCorrCof = [Corrcof1; Corrcof2; Corrcof3];
Turbulence = [diff1; diff2; diff3];
for i = 1:length(Turbulence)
    v = Turbulence(i);
    if v <= 0.15
        class = 1;
    elseif v <= 0.30
        class = 2;
    elseif v <= 0.50
        class = 3;
    elseif v <= 0.75
        class = 4;

```

```

elseif v <= 1
    class = 5;
elseif v <= 2.5
    class = 6;
elseif v <= 5
    class = 7;
elseif v <= 10
    class = 8;
else
    class = 9;
end
class_T(i) = class;
end
class_T = class_T';

%ANGLE
ANG1 = 45;
ANG2 = 45;
ANG3 = 45;
Angles = [ANG1; ANG2; ANG3];
class_A = [2;2;2];

%Test skewness
avgwlast1 = S1_data(5);
avgwlast2 = S2_data(5);
avgwlast3 = S3_data(5);
sigwlast1 = S1_data(6);
sigwlast2 = S2_data(6);
sigwlast3 = S3_data(6);
sk1 = (mean((S1mod(:,3) - avgwlast1).^3))/(sigwlast1^3);
sk2 = (mean((S2mod(:,3) - avgwlast2).^3))/(sigwlast2^3);
sk3 = (mean((S3mod(:,3) - avgwlast3).^3))/(sigwlast3^3);

Skewness = [sk1;sk2;sk3];

Results = {'Exp1'; 'Exp2' ; 'Exp3'};
table(Results, Skewness, Stationarity, class_S, wTCorrCof, Turbulence,
class_T, Angles, class_A)

disp('Peaks were cut according to criteria 3*SIGMA in order to eliminate
electronical disturbances')
disp('Zahn et al mentions that be conditions either neutral or convective,
Skewness presents negative values in the roughness sublayer')
disp('According to Kamal and Finnigan (1994), high values in wTCorrCof
(>>1) might indicate the run was taken in "near neutral" conditions, which
means the Turbulence test is probably failing')
disp('Plot should be taken a look for elimination based on visual
inspection')
disp('Frequency distributions may indicate two anomalies: visual skewness,
visual kurtosis')
disp('According to Foken et al (2004), skewness indicates (...)')
disp('As for kurtosis, (...)')

%references:
%Kaimal, J. C., Finnigan, J. J.: 1994, Atmospheric Boundary Layer Flows:
Their Structure and Measurement, Oxford University Press, New York, NY, 289
pp

```

Resultado das equações disposta acima para o *sítio* ATTO:

```
>> data_quality_assuranceATTO
```

```
ans =
```

```
-0.0010  0.0023
```

```
ans =
```

```
-0.0010  0.0023
```

```
ans =
```

```
-0.0010  0.0023
```

```
ans =
```

Results	Skewness	Stationarity	class_S	wTCorrCof	Turbulence	class_T	Angles	class_A
'Exp1'	7.2144e+05	0.074444	1	51.741	0.98873	5	45	2
'Exp2'	20833	0.08201	1	31.06	0.98873	5	45	2
'Exp3'	7.9825e+05	0.038925	1	41.043	0.98873	5	45	2

Peaks were cut according to criteria $3 \times \text{SIGMA}$ in order to eliminate electronical disturbances Zahn et al mentions that be conditions either neutral or convective, Skewness presents negative values in the roughness sublayer

According to Kamal and Finnigan (1994), high values in wTCorrCof ($\gg 1$) might indicate the run was taken in "near neutral" conditions, which means the Turbulence test is probably failing

Plot should be taken a look for elimination based on visual inspection

Frequency distributions may indicate two anomalies: visual skewness, visual kurtosis

According to Foken et al (2004), skewness indicates (...)

As for kurtosis, (...)

Sítio PEI

Para o cálculo do *sítio* PEI utilizamos as equações a seguir

```

S1mod = S1;
S2mod = S2;
S3mod = S3;
S1mod((S1_data(7)-5):end,:) = [];
S2mod((S1_data(7)-5):end,:) = [];
S3mod((S1_data(7)-5):end,:) = [];

% ELIMINATION OF SPIKES (ELETRONIC DISTURBANCE)
criteria_sigma = 3;
sigw1 = std(S1mod(:,3));
sigT1 = std(S1mod(:,4));
sigw2 = std(S2mod(:,3));
sigT2 = std(S2mod(:,4));
sigw3 = std(S3mod(:,3));
sigT3 = std(S3mod(:,4));
L1 = size(S1mod,1);
L2 = size(S2mod,1);
L3 = size(S3mod,1);
i = 1;
while i <= L1
    if i <= size(S1mod,1)
        if abs(S1mod(i,3)) > criteria_sigma*sigw1
            S1mod(i,:) = [];
            i = max(i-1,1);
        else
            i = i +1;
        end
    else
        i = i+1;
    end
end
i = 1;
while i <= L2
    if i <= size(S2mod,1)
        if abs(S2mod(i,3)) > criteria_sigma*sigw2
            S2mod(i,:) = [];
            i = max(i-1,1);
        else
            i = i +1;
        end
    else
        i = i+1;
    end
end
end

```

```

i = 1;
while i <= L3
    if i <= size(S3mod,1)
        if abs(S3mod(i,3)) > criteria_sigma*sigw3
            S3mod(i,:) = [];
            i = max(i-1,1);
        else
            i = i +1;
        end
    else
        i = i+1;
    end
end
clear i

%PLOTS
%experiment 1
figure('Name', 'Experiment 1')
subplot(2,2,1)
plot(S1mod(:,1)/(10*60),S1mod(:,3))
title('sonic w measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('w (m/s)')
subplot(2,2,2)
plot(S1mod(:,1)/(10*60),S1mod(:,4))
title('sonic T measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('T (K)')
ylim([min(S1mod(:,4)),max(S1mod(:,4))])
Table1 = tabulate(S1mod(:,3));
Table2 = tabulate(S1mod(:,4));
subplot(2,2,3)
plot(Table1(:,1),Table1(:,3))
title('sonic W frequency distribution')
xlabel('w(m/s)')
ylabel('frequency')
subplot(2,2,4)
plot(Table2(:,1),Table2(:,3))
title('sonic T frequency distribution')
xlabel('T(K)')
ylabel('frequency')
clear Table1 Table2
%experiment 2
figure('Name', 'Experiment 2')
subplot(2,2,1)
plot(S2mod(:,1)/(10*60),S2mod(:,3))
title('sonic w measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('w (m/s)')
subplot(2,2,2)
plot(S2mod(:,1)/(10*60),S2mod(:,4))
title('sonic T measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('T (K)')
ylim([min(S2mod(:,4)),max(S2mod(:,4))])
Table1 = tabulate(S2mod(:,3));
Table2 = tabulate(S2mod(:,4));
subplot(2,2,3)
plot(Table1(:,1),Table1(:,3))
title('sonic W frequency distribution')
xlabel('w(m/s)')

```

```

ylabel('frequency')
subplot(2,2,4)
plot(Table2(:,1),Table2(:,3))
title('sonic T frequency distribution')
xlabel('T(K)')
ylabel('frequency')
clear Table1 Table2
%experiment 3
figure('Name', 'Experiment 3')
subplot(2,2,1)
plot(S3mod(:,1)/(10*60),S3mod(:,3))
title('sonic w measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('w (m/s)')
subplot(2,2,2)
plot(S3mod(:,1)/(10*60),S3mod(:,4))
title('sonic T measured in time')
xlabel('time (min)')
ylabel('T (K)')
ylim([min(S3mod(:,4)),max(S3mod(:,4))])
Table1 = tabulate(S3mod(:,3));
Table2 = tabulate(S3mod(:,4));
subplot(2,2,3)
plot(Table1(:,1),Table1(:,3))
title('sonic W frequency distribution')
xlabel('w(m/s)')
ylabel('frequency')
subplot(2,2,4)
plot(Table2(:,1),Table2(:,3))
title('sonic T frequency distribution')
xlabel('T(K)')
ylabel('frequency')
clear Table1 Table2

```

```

%TEST FOR STEADY-STATE REGIME
M = 6;
t1 = size(S1mod,1)/(10*60);
dt1 = t1/M;
N1 = floor(10*60*dt1);
for i = 1:6
    ws = S1mod(1:i*N1, 3);
    Ts = S1mod(1:i*N1, 4);
    covariance = cov(ws,Ts);
    covs1(i,1) = covariance(2,1);
end
clear covariance ws Ts
wT11 = sum(covs1)/M;
covariance = cov(S1mod(:,3),S1mod(:,4));
wT01 = covariance(2,1);
clear covariance
RN1 = abs((wT11-wT01)/wT01);

t2 = size(S2mod,1)/(10*60);
dt2 = t2/M;
N2 = floor(10*60*dt2);
for i = 1:6
    ws = S2mod(1:i*N2, 3);
    Ts = S2mod(1:i*N2, 4);
    covariance = cov(ws,Ts);
    covs2(i,1) = covariance(2,1);
end

```

```

end
clear covariance ws Ts
wTi2 = sum(covs2)/M;
covariance = cov(S2mod(:,3),S2mod(:,4));
wT02 = covariance(2,1);
clear covariance
RN2 = abs(((wTi2-wT02)/wT02));

t3 = size(S3mod,1)/(10*60);
dt3 = t3/M;
N3 = floor(10*60*dt3);
for i = 1:6
    ws = S3mod(1:i*N3, 3);
    Ts = S3mod(1:i*N3, 4);
    covariance = cov(ws,Ts);
    covs3(i,1) = covariance(2,1);
end
clear covariance ws Ts
wTi3 = sum(covs3)/M;
covariance = cov(S3mod(:,3),S3mod(:,4));
wT03 = covariance(2,1);
clear covariance
RN3 = abs(((wTi3-wT03)/wT03));
clear i dt1 dt2 dt3 ws Ts

Stationarity = [RN1; RN2; RN3];
for i = 1:length(Stationarity)
    v = Stationarity(i);
    if v <= 0.15
        class = 1;
    elseif v <= 0.30
        class = 2;
    elseif v <= 0.50
        class = 3;
    elseif v <= 0.75
        class = 4;
    elseif v <= 1
        class = 5;
    elseif v <= 2.5
        class = 6;
    elseif v <= 5
        class = 7;
    elseif v <= 10
        class = 8;
    else
        class = 9;
    end
    class_S(i) = class;
end
class_S = class_S';

%TEST FOR TURBULENT REGIME
%Method 1 (difficult for lack of more information on Obukhov length
%and friction velocity
%u_*^2 = - <u'w'> (depois de uma rotaçao horizontal)
%T_* = <w'T'>/u_*;
%agora vamos lá, eu acho que Zeta = zporL
%zeta = -kappa*g*(z-d0)*T_*/(Tmed*u_*^2)
%zeta = (z-d0)/L_0
%Se tivesse <u'v'> dava, mas não tem, entao
%precisa de alguma equação empirica para u_*;

```

```

%Método da variancia:
%sigma_w/u_* = f(zeta)
%utilizando uma f da literatura]
z = 20;
canopy_height = 15;
disp_height = 0.75*canopy_height; %Cava et al, referencia do Dias
kapa = 0.4; %nondimensional
g = 9.8; %m s-2
Tmed1 = S1_data(2);
Tmed2 = S2_data(2);
Tmed3 = S3_data(2);
sigT1 = std(S1mod(:,4));
sigT2 = std(S1mod(:,4));
sigT3 = std(S1mod(:,4));
sigw1 = std(S1mod(:,3))/100;
sigw2 = std(S2mod(:,3))/100;
sigw3 = std(S3mod(:,3))/100;
Corrcof1 = wT01/(sigw1*sigT1);
Corrcof2 = wT02/(sigw2*sigT2);
Corrcof3 = wT03/(sigw3*sigT3);

%iterate
counter = 0;
for Similarity = -100:0.001:-0.001
    counter = counter+1;
    Simarr(counter,1) = Similarity;
    L(counter,1) = (z-disp_height)/Similarity;
    fi_w(counter,1) = 1.25*(1-3*Similarity)^(1/3);
    friction_velocity1(counter,1) = sigw1/fi_w(counter);
    friction_velocity2(counter,1) = sigw2/fi_w(counter);
    friction_velocity3(counter,1) = sigw3/fi_w(counter);
    ITCmodel(counter,1) = 0.95*(-Similarity)^(-1/3);
end
dynT1exp = wT01./friction_velocity1;
dynT2exp = wT02./friction_velocity2;
dynT3exp = wT03./friction_velocity3;
ITC1 = sigT1./dynT1exp;
ITC2 = sigT2./dynT1exp;
ITC3 = sigT3./dynT1exp;
res1 = (ITCmodel-ITC1).^2;
res2 = (ITCmodel-ITC2).^2;
res3 = (ITCmodel-ITC3).^2;
[m1,i1] = min(res1);
[m2,i2] = min(res2);
[m3,i3] = min(res3);

diff1 = abs(ITCmodel(i1)-ITC1(i1))/ITCmodel(i1);
diff2 = abs(ITCmodel(i2)-ITC2(i2))/ITCmodel(i2);
diff3 = abs(ITCmodel(i3)-ITC3(i3))/ITCmodel(i3);

wTCorrCof = [Corrcof1; Corrcof2; Corrcof3];
Turbulence = [diff1; diff2; diff3];
for i = 1:length(Turbulence)
    v = Turbulence(i);
    if v <= 0.15
        class = 1;
    elseif v <= 0.30
        class = 2;
    elseif v <= 0.50
        class = 3;

```



```

elseif v <= 0.75
    class = 4;
elseif v <= 1
    class = 5;
elseif v <= 2.5
    class = 6;
elseif v <= 5
    class = 7;
elseif v <= 10
    class = 8;
else
    class = 9;
end
class_T(i) = class;
end
class_T = class_T';

%ANGLE
ANG1 = 45;
ANG2 = 45;
ANG3 = 45;
Angles = [ANG1; ANG2; ANG3];
class_A = [2;2;2];

%Test skewness
avgwlast1 = S1_data(5);
avgwlast2 = S2_data(5);
avgwlast3 = S3_data(5);
sigwlast1 = S1_data(6);
sigwlast2 = S2_data(6);
sigwlast3 = S3_data(6);
sk1 = (mean((S1mod(:,3) - avgwlast1).^3))/(sigwlast1^3);
sk2 = (mean((S2mod(:,3) - avgwlast2).^3))/(sigwlast2^3);
sk3 = (mean((S3mod(:,3) - avgwlast3).^3))/(sigwlast3^3);

Skewness = [sk1;sk2;sk3];

Results = {'Exp1'; 'Exp2' ; 'Exp3'};
table(Results, Skewness, Stationarity, class_S, wTCorrCof, Turbulence,
class_T, Angles, class_A)

disp('Peaks were cut according to criteria 3*SIGMA in order to eliminate
electronic disturbances')
disp('Zahn et al mentions that be conditions either neutral or convective,
Skewness presents negative values in the roughness sublayer')
disp('According to Kamal and Finnigan (1994), high values in wTCorrCof
(>>1) might indicate the run was taken in "near neutral" conditions, which
means the Turbulence test is probably failing')
disp('Plot should be taken a look for elimination based on visual
inspection')
disp('Frequency distributions may indicate two anomalies: visual skewness,
visual kurtosis')
disp('According to Foken et al (2004), skewness indicates (...)')
disp('As for kurtosis, (...)')

%references:

```

%Kaimal, J. C., Finnigan, J. J.: 1994, Atmospheric Boundary Layer Flows: Their Structure and Measurement, Oxford University Press, New York, NY, 289 pp.

Resultados do *sítio* PEI, de dados de amostras do *sítio* PEI:

```
>> data_quality_assurancePEI
```

```
ans =
```

Results	Skewness	Stationarity	class_S	wTCorrCof	Turbulence	class_T	Angles	class_A
'Exp1'	2.1783e+05	0.86258	5	-7.5789	1.077	6	45	2
'Exp2'	4.9521e+05	1.4476	6	3.6449	1.077	6	45	2
'Exp3'	3.0686e+05	0.49672	3	21.244	1.077	6	45	2

Peaks were cut according to criteria $3 \times \text{SIGMA}$ in order to eliminate electronical disturbances
Zahn et al mentions that be conditions either neutral or convective, Skewness presents negative values in the roughness sublayer

According to Kamal and Finnigan (1994), high values in wTCorrCof ($>>1$) might indicate the run was taken in "near neutral" conditions, which means the Turbulence test is probably failing
Plot should be taken a look for elimination based on visual inspection

Frequency distributions may indicate two anomalies: visual skewness, visual kurtosis

According to Foken et al (2004), skewness indicates (...)

As for kurtosis, (...)

APÊNDICE C

Para diferenciação de fluxos de quirais e estabelecer a unidade internacional para concentração foi necessário desenvolver as seguintes equações, no caso o exemplo do dado inserido foi do (+/-) α - Pineno:

Código de Concentrações

```
%CODE 1: DEDICATED TO PINENE CONCENTRATIONS
```

```
CALIBRATION = 61881177.78;
MOLAR_MASS = 136;
```

```
%UP_SAMPLES:
```

```
M_UP = readtable('dados_pineno_1_up.txt');
```

```
size = size(M_UP);
lines = size(1);
cols = size(2);
clear size
```

```
normalization_factor = table2array(M_UP(:,5))./table2array(M_UP(:,6));
area_normalized = table2array(M_UP(:,4))./normalization_factor;
conc_ppb = area_normalized/CALIBRATION;
conc_ugm3 = 0.0409*MOLAR_MASS*conc_ppb;
%Add concentrations as last columns
M_UP(:,cols+1) = array2table(conc_ppb);
M_UP(:,cols+2) = array2table(conc_ugm3);
M_UP.Properties.VariableNames([cols+1 cols+2]) = {'ppb','ugm3'};
clear normalization_factor area_normalized conc_ppb conc_ugm3 lines cols
```

```
%DOWN_SAMPLES:
```

```
M_DOWN = readtable('dados_pineno_1_down.txt');
```

```
size = size(M_DOWN);
lines = size(1);
cols = size(2);
clear size
```

```
normalization_factor = table2array(M_DOWN(:,5))./table2array(M_DOWN(:,6));
area_normalized = table2array(M_DOWN(:,4))./normalization_factor;
conc_ppb = area_normalized/CALIBRATION;
conc_ugm3 = 0.0409*MOLAR_MASS*conc_ppb;
%Add concentrations as last columns
M_DOWN(:,cols+1) = array2table(conc_ppb);
M_DOWN(:,cols+2) = array2table(conc_ugm3);
M_DOWN.Properties.VariableNames([cols+1 cols+2]) = {'ppb','ugm3'};
clear normalization_factor area_normalized conc_ppb conc_ugm3 lines cols
```

Cálculo de fluxos de diferenciação de quirais

Logo, para diferenciar os quirais:

```
sigma_up = table2array(M_UP(:,7));
b_up = table2array(M_UP(:,8));
sigma_down = table2array(M_DOWN(:,7));
b_down = table2array(M_DOWN(:,8));
conc_ugm3_up = table2array(M_UP(:,10));
conc_ugm3_down = table2array(M_DOWN(:,10));

flux1 = sigma_up.*b_up.*(conc_ugm3_up-conc_ugm3_down);
flux2 = sigma_down.*b_down.*(conc_ugm3_up-conc_ugm3_down);

flux1_mgC_m3h = (flux1/136200000)*10*120000000*3600/1000
flux2_mgC_m3h = (flux2/136200000)*10*120000000*3600/1000

sum_flux = sum(flux1_mgC_m3h)
```

Cálculo do β e o fluxo de calor

Assim, para calcular o β e o fluxo de calor como comparativo foi desenvolvido as seguintes equações:

```
%Data treatment
%Experimento 1
Experimento = S2;
Dados_exp = S2_data;

RHO_air = 1.18;%kg m-3
Cp_air = 1.005*10^3;%J kg-1 K-1

w_bar = Dados_exp(5);
sigma = Dados_exp(6);
records = Dados_exp(7);

%Vertical velocity in m s-1
W = Experimento(:,3)/100; %converte de cm s-1 para m s-1

%Add exp time
TIME = (Experimento(:,1)/10)/60; % minutes
duration = TIME(length(TIME));

%w_prime
```

```

W_PRIME = W-w_bar; % w' = w(t)-wbar

STATUS = Experimento(:,6);
%upcount, downcount, ncount
l = length(STATUS);
upcount_line = 0;
downcount_line = 0;
ncount_line = 0;
upcount_vector=[];
downcount_vector=[];
ncount_vector=[];
for i = 1:l
    if STATUS(i) == 3
        ncount_line = ncount_line+1;
    elseif STATUS(i) == 1
        upcount_line = upcount_line+1;
    elseif STATUS(i) == 2
        downcount_line = downcount_line+1;
    end
    upcount_vector(i) = upcount_line;
    downcount_vector(i) = downcount_line;
    ncount_vector(i) = ncount_line;
end
clear i l upcount_line downcount_line ncount_line
upcount = upcount_vector(length(upcount_vector));
downcount = downcount_vector(length(downcount_vector));
ncount = ncount_vector(length(ncount_vector));

FLOW = Experimento(:,5);
%integrated flows in LITERS
l = length(STATUS);
upvol_line = 0;
downvol_line = 0;
nvol_line = 0;
upvol_vector=[];
downvol_vector=[];
nvol_vector=[];
for i = 1:l
    if STATUS(i) == 3
        %neutro
        add = (FLOW(i)/1000)*(TIME(i+1)-TIME(i));
        nvol_line = nvol_line+add;
    elseif STATUS(i) == 1
        %up
        add = (FLOW(i)/1000)*(TIME(i+1)-TIME(i));
        upvol_line = upvol_line+add;
    elseif STATUS(i) == 2
        %down
        add = (FLOW(i)/1000)*(TIME(i+1)-TIME(i));
        downvol_line = downvol_line+add;
    end
    upvol_vector(i) = upvol_line;
    downvol_vector(i) = downvol_line;
    nvol_vector(i) = nvol_line;
end
clear i l c s nvol_line upvol_line downvol_line
upvol = upvol_vector(length(upvol_vector));
downvol = downvol_vector(length(downvol_vector));
nvol = nvol_vector(length(nvol_vector));
collected_volume = upvol+downvol+nvol;

```

```

TEMP = Experimento(:,4);
%Tup media e Tdown media
l = length(STATUS);
Tup_bar = 0;
Tdown_bar = 0;
for i = 1:l:1
    if STATUS(i) == 3

        elseif STATUS(i) == 1
            %up
            add = TEMP(i);
            Tup_bar = Tup_bar+add;
        elseif STATUS(i) == 2
            %down
            add = TEMP(i);
            Tdown_bar = Tdown_bar+add;
        end
    end
end
Tup_bar = Tup_bar/upcount;
Tdown_bar = Tdown_bar/downcount;

difT = Tup_bar - Tdown_bar;

%cleaning matrixes:
%TODAS AS COLETAS TERMINAM COM LINHAS DE ZERO ANTES DE ENCERRAR A COLETA
%ESTAS LINHAS DE ZERO "ENGANAM" O CÁLCULO DA COVARIÂNCIA
%AS SEGUINTE ROTINAS "LIMPAM" ESTAS LINHAS DE ZEROS
W = W(1:records);
TIME = TIME(1:records);
W_PRIME = W_PRIME(1:records);
STATUS = STATUS(1:records);
FLOW = FLOW(1:records);
TEMP = TEMP(1:records);

C = cov(W,TEMP);
C(2,1);
difT;

b = C(2,1)/(sigma*difT);
heat_flux = RHO_air*Cp_air*C(2,1); %w m-2

values = [duration; collected_volume; nvol; upvol; downvol;b;heat_flux];
Results = {'Sampling_time'; 'Collected_volume'; 'Ndraft_volume';
'Updraft_volume'; 'Downdraft_volume'; 'b-coefficient'; 'heat_flux'};
units = {'min'; 'Liter'; 'Liter'; 'Liter'; 'Liter'; ''; 'Wm-2'};

table(Results, values, units

```

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.