

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS
Programa Integrado de Pós-Graduação em Clima e Ambiente

***ESTUDOS OBSERVACIONAIS DAS PRINCIPAIS FONTES DE
EMISSÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOC) EM
FLORESTA INTACTA DE TERRA FIRME NA AMAZÔNIA
CENTRAL***

CARINA PRADO DA SILVA

Manaus – Amazonas
- 2010 -

CARINA PRADO DA SILVA

***ESTUDOS OBSERVACIONAIS DAS PRINCIPAIS FONTES DE
EMIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOC) EM
FLORESTA INTACTA DE TERRA FIRME NA AMAZÔNIA
CENTRAL***

PROF. DR. FLÁVIO LUIZÃO
Dr. Alex Brian Guenther

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Clima e Ambiente, do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia e Universidade Estadual da Amazônia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Clima e Ambiente.

Manaus – Amazonas
- 2010 -

S586

Silva, Carina Prado da

Estudos observacionais das principais fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) em floresta intacta de terra firme na Amazônia Central/Carina Prado da Silva. – Manau: [s.n], 2010.

xv, 76f. : il. color.

Dissertação – (Mestrado) – INPA, Manaus, 2010.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Luizão

Área de concentração: Clima e Ambiente

1. Interação biosfera-atmosfera. 2. Isopreno. 3. Monoterpenos. 4. Sesquiterpenos. 5. Floresta primária. 6. Ciclo de carbono - Amazônia.
I. Título.

CDD 19. ed. 551.6

Sinopse:

Estudaram-se os compostos orgânicos voláteis biogênicos (isoprenos, monoterpenos e sesquiterpenos), suas fontes de emissão (vegetação e solo), suas concentrações no perfil da floresta e fluxos do solo em uma floresta primária na Amazônia central.

Palavras – chaves: 1. Interação biosfera-atmosfera. 2. Isopreno. 3. Monoterpenos. 4. Sesquiterpenos. 5. Floresta primária. 6. Ciclo de carbono - Amazônia.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a todas as pessoas que de um modo ou de outro contribuíram para a sua realização. Principalmente a minha família: meus pais José Carlos e Yeda, minhas irmãs, sobrinhos e meu noivo, Marcelo. Muito obrigada! Este trabalho não existiria sem vocês. Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser a minha força quando não as tenho pra continuar.

À minha mãe, Yeda, minhas irmãs, Carla, Claudia e Cleide, a minha avó Olimpia e sobrinhos, Virna, Gabriela e Esther; por todo amor a mim dedicado.

Ao meu noivo, Marcelo, por todo amor, carinho, paciência e compreensão.

Ao coordenador Prof. Dr. Antônio O. Manzi que me deu a oportunidade de participar do Mestrado em Clima e Ambiente em Manaus/AM, por sua amizade e confiança durante todo o período de curso.

Ao Prof. Dr. Flávio Luizão pela dedicada orientação durante todo este trabalho e pela amizade e confiança em mim depositada.

Ao Dr. Alex Guenter, pelo acolhimento caloroso e dedicada ajuda durante todas as etapas deste trabalho.

Aos professores Prakki Satyamurty, Antônio Ocimar Manzi, Luiz Cândido, David Adams, Theotônio Pauliquevis, entre outros que estiveram conosco.

À equipe do NCAR, em especial a Peter Harley e Tiffany Duhl, pelo auxílio durante as análises, e principalmente pela sua amizade e paciência.

Ao Monsenhor Antônio Rômulo Zagoto, meu amigo e diretor espiritual, pelo seu carinho e suas palavras oportunas que sempre me fizeram crescer como pessoa.

Aos amigos do curso (Andréa, Vinícius, Roseilson, Cledenilson, Dilcelino, Luís Antônio, Júlio Tota, Edileuza, Alciélio, Dulce, Ana, Rato, Ivan e Anne) pela amizade, companheirismo, paciência, união, alegria, mesmo nas horas mais difíceis. E tantos outros que ajudaram direta e indiretamente a cumprir essa jornada na cidade de Manaus/AM.

Aos amigos inesquecíveis de Cachoeiro, Ana Cláudia, Lydia, Michel, Carlos Eduardo, Emiliana, Rejane e Elenita.

À Flávia e sua família, pela amizade e por ser minha família nos EUA, mostrando-me que a amizade é verdadeiramente um dom divino.

Aos amigos do ministério UNIVERSIDADES RENOVADAS, por todo apoio, carinho e acolhimento.

À Andréa, minha amiga e companheira de todas as horas, que durante dois anos de mestrado conquistou o meu respeito, amizade e admiração, superando juntas todas as adversidades e partilhando a vida.

“... mas os que contam com o Senhor renovam suas forças;
dá-lhes asas de águia. Correm sem se cansar, vão para frente sem se fatigar.”
Isaías 40, 31.

RESUMO

Em escala global, as maiores emissões de compostos orgânicos voláteis (COV) biogênicos ocorrem nos trópicos, e as florestas tropicais são consideradas como sendo a maior fonte de COVs na atmosfera. Na Amazônia, uma significativa fração de carbono que vai para a atmosfera é emitida na forma de COV biogênico, e o conhecimento destas emissões é importante para o entendimento da Química Atmosférica Tropical e Global e para o ciclo de carbono, e, por sua vez, para o entendimento das mudanças climáticas globais. Este estudo é parte integrante do Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia (LBA) e foi desenvolvido na Reserva do Cuieiras, ao norte de Manaus. As coletas de COVs foram realizadas nos meses de maio e junho de 2009, as amostras foram coletadas simultaneamente em três alturas diferentes dentro do perfil da floresta (1 m, 10 m e 20 m) na torre K34 e no solo (com liteira, sem liteira e solo mineral) para a determinação da concentração de COVs e o fluxo dos mesmos no solo. As amostras foram analisadas com Cromatógrafo a Gas acoplado ao Espectrômetro de Massas. Foram calculadas as concentrações médias dos compostos isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos nas três diferentes alturas. Isopreno foi predominante em todas as alturas, com uma concentração média de aproximadamente 4 ppb (partes por bilhão). A soma das concentrações de monoterpenos deu abaixo de 1 ppb e as concentrações de sesquiterpenos representaram menos de 2 % dos COVs identificados. As maiores concentrações médias de monoterpenos e sesquiterpenos foram encontradas a 10 m de altura, enquanto para o isopreno, suas concentrações médias foram diretamente proporcionais a altura. Das espécies químicas de monoterpenos as mais abundantes foram α -pineno, limoneno, e dentre os sesquiterpenos, o β -selineno se destacou. Identificou-se uma dependência das concentrações dos terpenóides à radiação fotossinteticamente ativa, principalmente acima de 10 m, e uma correlação entre o isopreno e os monoterpenos e sesquiterpenos. Os fluxos de terpenos do solo foram maiores com a presença da cobertura de liteira do que descoberto e as espécies mais abundantes foram canfeno, d-careno, *o*-cimeno e α -copaeno.

Palavras – chave: Interação biosfera-atmosfera, Isopreno, Monoterpenos, Sesquiterpenos, Floresta primária, Ciclo de carbono - Amazônia.

ABSTRACT

On a global scale, the largest emissions of volatile organic compounds (VOCs) biogenic occur in the tropics, and tropical forests are considered to be the largest source of VOCs in the atmosphere. In the Amazon, a significant fraction of carbon that goes into the atmosphere is emitted as COVBs, and knowledge of these issues is important for understanding the Tropical Atmospheric Chemistry and Global and the carbon cycle, which, in turn, to understanding of global climate change. This study is part of the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) and was developed in Cuieiras Reserve, north of Manaus. Sampling of VOCs were carried out in May and June 2009, samples were collected simultaneously at three different heights within the pefil floesta (1 m, 10 m and 20 m) in the K34 tower and ground (including litter, no litter and mineral soil) for determining the concentration of VOCs and data flows in the soil. The samples were analyzed with a gas chromatograph with Mass Spectrometer. We calculated the average concentrations of the compound isoprene, monoterpenes and sesquiterpenes in three different heights. Isoprene was predominant at all times, with an average concentration of about 4 ppb (parts per billion). The sum of the concentrations of monoterpenes was below 1 ppb and the concentrations of sesquiterpenes accounted for less than 2% of the VOCs identified. The highest concentrations of monoterpenes and sesquiterpenes were found to 10 m high, while for isoprene, its concentrations were directly proportional to height. Chemical species of monotrpenos the most abundant species were α -pinene, limonene and among the sesquiterpenes, the β -selineno stood out. We identified a dependence of the concentrations of terpenoids photosynthetically active radiation, mainly above 10 m, and a correlation between isoprene and the monoterpenes and sesquiterpenes. Flows of terpenes soil were higher in the presence of litter cover and discovered that the most abundant species were camphene, d-carene, o-cymene and α -copaene.

Keywords: Biosphere-atmosphere interaction, Isoprene, Monoterpenes, Sesquiterpenes, Primary forest, carbon cycle - Amazon.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE ACRÔNIMOS.....	xiv
SUMÁRIO.....	ix
1. Introdução.....	1
1.2. Referencial Teórico	4
1.2.1 – Floresta Amazônica	4
1.2.2 - Compostos Orgânicos Voláteis	6
1.2.3 – Fatores que influenciam a emissão dos COVs	18
1.2.3.1 – Fatores Abióticos	18
1.2.3.2 – Fatores bióticos.....	21
1.2.4- Química da Troposfera	23
1.3. Objetivo	31
1.3.1. Objetivos Específicos:	31
2. Metodologia.....	32
2.1 – Área de estudo.....	32
2.2 – Instrumentação de amostragem.....	35
2.3 – Instrumentação de análise.....	38
2.3.1- Dessorvedor Térmico	38
2.3.2- Cromatógrafo de Gás (GC).....	39
2.3.3- Espectômetro de Massa (MS)	40
2.4 – Análises dos COVs.....	42
2.5 – Identificação e Quantificação.....	45
3. Resultados e Discussão	48
4. Conclusões.....	66
5. Considerações Finais.....	67
6. Referências Bibliográficas.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características dos adsorventes usados neste estudo, mostrando suficiente estabilidade para dessorção termal a 250 °C.	36
Tabela 2- Tipos de cartuchos com combinações de adsorventes sólidos ideais para coletas de COVs em diversos ambientes segundo o método TO-17 da EPA, 1999.....	37
Tabela 3 – Condições operacionais da técnica de medição de COVs pelo <i>Agilent G1701EA GC/MSD ChemStation</i> [®]	44
Tabela 4 – Exemplos de compostos orgânicos voláteis identificados através do espectômetro de massa, com fragmentos comparados na biblioteca NIST.	46
Tabela 5 – Concentrações (em ppb partes por bilhão) dos compostos de monoterpenos e dos sesquiterpenos identificados e suas porcentagens em relação ao total de cada classe de COVs.	50
Tabela 6 - Concentrações médias de COVB em diferentes alturas na torre K34; entre parênteses está representado o erro padrão da média.	53
Tabela 7- Fluxos médios (com erro padrão entre parênteses) dos COVB ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) provenientes do solo e da liteira do entorno da torre K34, na Amazônia Central.	62

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Mapa geopolítico da Amazônia Legal brasileira. 5
- Figura 2– Atuação dos COVs na química da atmosfera, mostrando suas fontes e vários processos que determinam o destino de COV na atmosfera (Koppmann, 2007). 7
- Figura 3- Esquema da biossíntese de terpenos, seguindo duas vias básicas (Taiz, L.; Fisiologia Vegetal, 2004). 9
- Figura 4- Variedade de compostos orgânicos voláteis em diversos compartimentos celulares das plantas e que são emitidos para atmosfera onde participam ativamente da química atmosférica. 11
- Figura 5 – Estrutura química do Isopreno (2- metil-1,3 butadieno), o COV mais abundante emitido pela vegetação. 13
- Figura 6 - Distribuição global estimada da taxa de emissão de isoprenos. (A) Emissões simuladas para janeiro. (B) Emissões simuladas para junho. Em destaque a região amazônica, que representa significativas emissões de COVB. Adaptado de Guenther et al., 1995. 13
- Figura 7– Estruturas de espécies químicas dos mais comuns monoterpenos emitidos pela vegetação (Sabillón, 2002). 15
- Figura 8- Distribuição global estimada da taxa de emissão de monoterpenos, representando 11% das emissões de COVBs de acordo com o modelo G95.(A) Emissões simuladas para Janeiro. (B) Emissões simuladas para Junho. Adaptado de Guenther et al., 1995. 16
- Figura 9 - Estrutura química de algumas espécies de SQTs emitidas para a atmosfera pela vegetação (Jaqui & Kamens, 2003). 17
- Figura 10 - Fatores bióticos e abióticos que induzem, direta e/ou indiretamente, as emissões de compostos orgânicos voláteis pela vegetação. 18
- Figura 11- Esquema de reação extremamente simplificado para ilustrar os produtos finais de oxidações de isopreno através do radical OH. A metade superior da figura ilustra a situação de ar poluído, contendo altas concentrações de NOx e a metade inferior ilustra a situação de ar limpo. (Harley et al., 1999). 24
- Figura 12- Reciclagem OH. Fotodissociação de ozônio leva a formação primária de OH (seta/linha contínua espessa). Reações subsequentes de OH com carbono monóxido e COVs produzirem radicais peróxidos. A OH• recicladas da fumaça de ozônio acumulam-se através da reação catalítica entre NO e NO₂ (via I). Em condições de baixa concentração de NO a deposição de peróxidos (via II) provocam uma perda líquida de OH•. O percurso III foi proposto pelos autores, mostrando a importância dos

COVs. O percurso IV também ocorre COVs insaturados, embora os resultados obtidos sugerem que ela tem pouca influência sobre OH atmosférica (Lelievre et. al., 2008). . 25

Figura 13 - Esquemas de reações envolvendo a conversão de NO-NO₂ e formação de O₃, em (A) o sistema NO-NO₂-O₃ na ausência de COVs e em (B) o sistema NO-NO₂-O₃ na presença de COVs (Atkinson, 2000). 26

Figura 14- Rendimento global de aerossóis em função da fração individual de vários compostos orgânicos voláteis que reagem para formação dos aerossóis (Hoffmann et al., 1997). 29

Figura 15- Localização do sítio experimental na Reserva do Cuieiras, em Manaus. No detalhe a torre de monitoramento climatológico do platô no km 34. 32

Figura 16 - Localização das alturas para coleta de dados na torre do km 34. 33

Figura 17 - (a) Localização dos pontos amostrais para coleta de dados no solo em torno da torre km 34. Os círculos marrons representam as amostras em solos sem liteira (mas com matéria orgânica), os círculos verdes as amostras em solos com liteira e os amarelos as amostras em solo (sem liteira e sem a camada superior de matéria orgânica). (b) Câmara de acrílico para sucção do ar. 34

Figura 18 - (a) Bomba portátil “Pocket pump” 210-1002[®] usada para coleta dos compostos. (b) Amostras sendo coletadas na Torre k34 com a bomba portátil. (c) Esquema mostrando o cartucho com os adsorventes sólidos, conectado à bomba portátil e ao filtro. 35

Figura 19 - Tudo de aço inox contendo materiais adsorventes para a captura dos VOCs. 37

Figura 20 - (A) Imagem do dessorvedor térmico utilizado, *Autosampler/Thermal Desorber Unity Markes*[®]. (B) Esquema do processo de dessorção térmica, no qual as amostras são secas expurgadas em temperaturas superiores à ambiente, levadas para uma armadilha fria, novamente aquecidas e injetadas na coluna cromatográfica. 38

Figura 21- Esquema básico da composição de um cromatógrafo de gás para análise de COVs. 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão. 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra. 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna. 4 - Detector. 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal. 40

Figura 22 - Esquema básico de um espectrômetro de massa quadripolo e seus componentes essenciais. 41

Figura 23- Imagem dos aparelhos utilizados na análise de COVs: Dessorvedor Térmico *Ultra Autosampler/Thermal Desorber Unity Marker*[®], Espectrômetro de Massa 5975 *Series MSD*[®] com um Cromatógrafo de Gás *Agilent 7890*[®]. 42

Figura 24 - Cromatograma com Monitoramento Seletivo de íons (sinal SIM) dos compostos orgânicos voláteis coletado na torre K34, em destaque os padrões internos TME e DHN, necessários para quantificação dos compostos. 45

Figura 25 - Flutuações diurnas de PAR (W/m^2), umidade relativa e temperatura ($^{\circ}C$) durante as medidas de COVs na Rebio Cuieiras no período de 25-28 de maio de 2009. Estes dados são da Estação de Tempo Automática (AWS, sigla em inglês), localizada na torre meteorológica, onde as variáveis são mensuradas a cada 30 min entre 07:00-08:00; 10:00-11:00; 13:00-14:00 e 16:00-17:00. As medidas de PAR estão situadas a 51,6 m de altura, as de umidade relativa e temperatura a 51,1 m.	48
Figura 26 – Concentrações (ppb) de isopreno, monoterpenos sesquiterpenos, em dias classificados em nublados (25, 27 e 28) e ensolarado (26) nas três alturas nas torre K34. C1 m: dias nublados e amostras a 1 m; C10 m: dias nublados e amostras a 10 m; C20 m: dias nublados e amostras a 20 m; S1 m : dia ensolarado e amostras a 1 m; S10 m: dia ensolarado e amostras a 10m; S20 m: dia ensolarado e amostras a 20 m.	51
Figura 27– Concentrações médias (em ppb) de isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos, em cada dia de amostragem da torre K34.....	52
Figura 28 – (A) Concentrações médias de isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos. (B) Concentrações médias de α -pineno e β -selineno.....	54
Figura 29 – Concentrações médias (ppb) das espécies químicas de monoterpenos e sesquiterpenos, nas diferentes alturas da torre K34, identificadas através do GC/MS. A- monoterpenos coletados a 1 m; B- monoterpenos coletados a 10 m; C- monoterpenos coletados a 20 m; D- sesquiterpenos coletados a 1 m; E- sesquiterpenos coletados a 10 m e F – sesquiterpenos coletados a 20 m.	56
Figura 30 - Relação entre as concentrações de diversos COVBs e radiação PAR (W/m^2) em diferentes alturas na torre K34.	58
Figura 31 - Relação entre as concentrações de monoterpenos e sesquiterpenos e as concentrações de isopreno em diferentes alturas na torre K 34. (A) monoterpenos x isopreno à 1 m; (B) sesquiterpenos x isopreno à 1 m; (C) monoterpenos x isopreno à 10 m; (D) sesquiterpenos x isopreno à 10 m; (E) monoterpenos x isopreno à 20 m; (F) sesquiterpenos x isopreno à 20 m.	61
Figura 32 – Fluxos de COVs biogênicos (isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos), provenientes do solo da Amazônia, com três diferentes tratamentos (com liteira, sem liteira e solo nu).	62
Figura 33- Fluxos de monoterpenos e sesquiterpenos provenientes do solo. (A) monoterpenos coletados em colo com do solo camada de liteira; (B) monoterpenos coletados do solo sem camada de liteira; (C) monoterpenos coletados do solo sem a primeira camada de matéria orgânica; (D) sesquiterpenos coletados em colo com do solo camada de liteira; (E) sesquiterpenos coletados do solo sem camada de liteira; (F) sesquiterpenos coletados do solo sem a primeira camada de matéria orgânica.	64

LISTA DE ACRÔNIMOS

ACD -	Divisão de Química Atmosférica
AMV -	Ácido Mevalônico
AOS -	Aerossóis Orgânicos Secundários
ATP -	Adenosina Trifosfato
BTV -	Breakthrough Volume
CO -	Monóxido de Carbono
CO ₂ -	Dióxido de Carbono
CoA -	Coenzima A
CONMs -	Compostos Orgânicos não Metanos
COVB -	Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos
COV _{ox} -	Compostos Orgânicos Voláteis Oxigenados
COVs -	Compostos Orgânicos Voláteis
DCT -	Detector por Condutividade Térmica
DHN -	<i>trans</i> -decahidronaftaleno
DIC -	Detector de Ionização de Chama
DMAPP -	Difosfato de dimetilalila
DMS -	Sulfureto de dimetila (DMS)
EPA -	Agência de Proteção Ambiental
FID -	Detector de Ionização de Chama (sigla em inglês)
FPP -	Difosfato de farnesila
FR -	Fator de Retenção
GC/MS -	Cromatografia gasosa acoplada ao Espectômetro de massas
GGPP -	Difosfato de geranyl geranila
GPP -	Difosfato de geranyl
H ₂ -	Hidrogênio
IPP -	Difosfato de isopentenila
LBA -	Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia
MEP -	Fosfato de Metileritriol
MTs -	Monoterpenos
NADPH -	Nicotinamida adenina dinucleotídeo-P
NCAR -	National Center for Atmospheric Research

NO -	Monóxido de nitrogênio
NO ₂ -	Dióxido de nitrogênio
NO ₃ -	Trióxido de nitrogênio
NO _x	Óxido de nitrogênio
O ₃ -	Ozônio
OH -	Radical hidroxila
PAR -	Radiação fotossinteticamente ativa
ppb -	Parte por bilhão
PPL -	Produtividade primária líquida
ppm -	Parte por milhão
SIM -	Monitoramento Seletivo de Íons
SQTS -	Sesquiterpenos
TIC -	Corrente Total de íons
TME -	Tetrametiletileno
UCAR -	Corporação Universitária para Pesquisa Atmosférica (UCAR)
UV -	Ultra violeta
β- Car -	β-Cariofileno

1. Introdução

A composição atual da atmosfera da Terra é majoritariamente produto da atividade biológica da superfície (Brasseur et al., 1998; Leal, 2003). A intrínseca relação da biosfera com a atmosfera mantém o equilíbrio das emissões de gases traços e aerossóis pela biosfera terrestre, que regulam as características da atmosfera, que, por sua vez, influenciam diversos processos biológicos responsáveis por estas emissões. Sendo assim, tais processos físicos, químicos e biológicos dependem das propriedades bióticas e abióticas do ecossistema.

Dentre as emissões biogênicas que contribuem para emissão de carbono e produção de ácidos orgânicos atmosféricos, bem como nas reações fotoquímicas de interesse local e regional, os compostos orgânicos voláteis (COVs), correspondem a uma pequena porcentagem da produtividade primária líquida (PPL). No entanto, a quantidade de carbono perdida com as emissões de COVs pode ser significativa em relação à produtividade líquida do ecossistema ou à produtividade líquida do bioma, (Kesselmeier et al., 2002). As plantas, que durante a fotossíntese fixam de 0,5 % a 2 % de carbono, emitem quantidades elevadas de COVs, provocando a perda de até 20 % do carbono fixado (Harley, 1996; Souza et al., 2002). Isto se deve às funções fisiológicas relacionadas à variação do clima, à fertilidade do solo e à alocação de carbono (Davidson & Artaxo, 2004), além de importantes relações ecológicas interespecíficas e intraespecíficas, tais como os processos de atrair polinizadores e repelir herbívoros e patógenos. No solo, as emissões ocorrem em decorrência da decomposição da liteira (ou serrapilheira), com estimativas globais entre $0.5 - 8 \times 10^{16}$ g; isto faz com que o solo seja considerado como uma fonte em potencial de COVs para a atmosfera (Isidorov et al., 2003).

Portanto, as principais fontes naturais de COVs estão na vegetação e no solo, respectivamente (Kesselmeier et al., 2002). Em uma escala global, os COVs são emitidos a uma taxa aproximada de $1,2 \text{ Pg C ano}^{-1}$ (Guenther et al., 1995), um número da mesma ordem de grandeza que a média de aumento anual de CO_2 na atmosfera terrestre, bem como do sumidouro de carbono pela biosfera terrestre ($3,2$ e $2,4 \text{ Pg C a}^{-1}$, respectivamente; IPCC 2001). As fontes biogênicas emitem em torno de 40 % a mais do que o total emitido por fontes antropogênicas, enfatizando sua importância para os processos atmosféricos (Guenther et al., 1995). Muitos autores sugerem que as

estimativas das emissões de COVs devem ser incluídas no balanço global de carbono através de cálculos e avaliações da qualidade do ar, devido à quantidade considerável de carbono presente em forma de COVs. Considerando ainda que as emissões de muitos COVs são altamente dependentes da temperatura (Guenther et al., 1993; Harley et al., 1996), estima-se que estes irão aumentar seus fluxos durante este século, como resultado do previsto aumento da temperatura (Kulmala et al., 2005; Lathièrre et al., 2006; Duhl et al., 2008); então, pode-se esperar que a importância dos COVs biogênicos será ainda maior no futuro próximo.

Os COVs incluem os hidrocarbonetos não-metânicos saturados e insaturados e os hidrocarbonetos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres e alcoóis (Seinfeld & Pandis 1998; Souza et al., 2002). Os inventários de emissão de plantas mostram que isoprenos e monoterpenos, classificados como isoprenóides, são os compostos mais abundantes, seguidos de alcoóis e carbonilas (Tingey et al. 1991; Souza et al., 2002). Na atmosfera, os COVs biogênicos reagem com o radical hidroxila (OH, reação diurna), com o radical NO_x (reação noturna), e com o ozônio (O₃, dia e noite), produzindo espécies mais oxigenadas e menos voláteis. Algumas destas espécies menos voláteis condensam-se em forma de partículas na atmosfera, resultando nos aerossóis orgânicos secundários (AOS) (Grosjean 1992; Shu & Atkinson, 1995; Visuete et al., 2004). Esses AOS afetam o balanço de radiação e também participam da formação de núcleos de condensação de nuvens. Assim, parte do mecanismo de formação da precipitação poderia ser controlada por si só através da emissão de terpenos da vegetação (Artaxo et al., 2001).

A floresta Amazônica constitui um enorme reservatório global de carbono, desempenhando um papel importante no seqüestro de carbono mundial (Tian et al., 1998; Botta et al., 2002; Kuhn et al., 2007). Mudanças no balanço dos processos de respiração e fotossíntese podem provocar alterações climáticas regionais e globais, devido aos processos atmosféricos, fundamentais na regulação deste ecossistema e do clima regional e continental. Representando a maior floresta contínua do planeta, a floresta amazônica é também uma das principais fontes naturais de COVs para a atmosfera global, com significativas emissões de hidrocarbonetos como isopreno e outros terpenos, além de uma grande variedade de compostos oxigenados (Guenther *et al.*, 1995). Devido à alta taxa de radiação solar e de produção de vapor de água, a variabilidade temporal na emissão de COVs e outros gases traços é bastante recorrente (Kesselmeier et al., 2000).

Investigações dos Compostos Orgânicos Voláteis biogênicos (COVB) na Amazônia começaram no final dos anos 1970 e início dos anos 1980 e demonstraram que a Amazônia é uma importante fonte de COVB atmosféricos e que estas emissões têm um impacto substancial na composição química da atmosfera (Kesselmeier et al., 2008). Estudos na década de 1990 forneceram evidências adicionais de que as emissões de COVB na Amazônia são componentes importantes do sistema Terra (Kesselmeier et al., 2008).

Mais recentemente, novos e mais completos estudos foram realizados no âmbito do Programa LBA (Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia). O Programa LBA é uma iniciativa de pesquisa de cooperação internacional na região Amazônica visando gerar novos conhecimentos necessários à compreensão dos funcionamentos climatológico, ecológico, biogeoquímico e hidrológico da Amazônia, bem como o impacto das mudanças do uso da terra nesse funcionamento, e das interações entre a Amazônia e o sistema biogeoquímico global. Desta forma, o LBA, através de pesquisas multidisciplinares, integrando estudos de Ciências Físicas, Químicas, Biológicas e Humanas, ao longo da última década, avançou significativamente na compreensão dos processos que regulam o funcionamento do ecossistema Amazônico, assim como, dos que controlam as emissões de COVB na Amazônia e seu impacto sobre o sistema Terra. Assim, os COVs biogênicos têm sido objeto de numerosos estudos durante as últimas décadas (Guenther et al., 1995), recebendo especial atenção por parte dos cientistas ambientais devido às grandes quantidades de emissões mundiais, suas interações com outros compostos atmosféricos que afetam a qualidade do ar (formação e destruição de ozônio) e formação de aerossóis orgânicos secundários, seus impactos sobre o equilíbrio radiativo da Terra, associados às alterações climáticas e à visível degradação florestal (Jaqui et al., 2004). Estes estudos são essenciais para alimentar ou formular modelos atmosféricos e climatológicos que permitam entender melhor a complexidade da Amazônia.

Apesar dos modelos que simulam as emissões de COVs apresentarem dados interessantes, eles são desenvolvidos a partir de dados de campo de plantas subtropicais. Além do mais, muitas vezes, falta precisão nos cálculos das emissões nos trópicos. Por isso, dados de especiação de COVs sob condições tropicais são imprescindíveis. Considerando a importância dos ecossistemas tropicais sobre processos atmosféricos, seqüestro de carbono e emissões de COVs, a descrição detalhada das concentrações atmosféricas dos COVs dentro de todo perfil da floresta, a identificação de suas espécies

químicas em diversos níveis da floresta e provenientes do solo, bem como uma melhor compreensão da produção biológica e suas concentrações e seu destino na atmosfera é uma necessidade urgente, já que o conhecimento sobre o assunto é ainda bastante escasso.

O presente trabalho está inserido na componente de Química da Atmosfera do Programa LBA, particularizando as investigações das emissões de COVB em regiões não perturbadas, como a área da Reserva do Cuieiras, contribuindo para o projeto com resultados de medidas de compostos orgânicos voláteis na Amazônia e fornecendo dados a estudos de modelagem da atmosfera e ciclo do carbono.

1.2. Referencial Teórico

1.2.1 – Floresta Amazônica

A bacia Amazônica possui uma área estimada de 6,3 milhões km², sendo aproximadamente 5,5 milhões em território brasileiro compreendidos pelos estados do Pará, Amazonas, Rondônia, Roraima, Acre e Amapá e parte dos estados do Tocantins, Mato Grosso e Maranhão, (Figura 1); o restante se divide entre Bolívia, Colômbia, Equador, Peru e Venezuela. Esta região é limitada a oeste pela Cordilheira dos Andes (com elevações de até 6000 m); ao norte, pelo Planalto das Guianas (com picos montanhosos de até 3000 m); ao sul, pelo Planalto Central (altitudes típicas de 1200 m); e, à leste, pelo Oceano Atlântico, por onde toda a água captada na bacia escoar para o mar. A região apresenta uma divisão em quatro unidades sub-regionais denominadas: Amazônia ocidental, Amazônia central, Amazônia oriental e meridional (Becker, 2001).

Sua rica biodiversidade faz da região uma importante reserva de recursos naturais, medicinais, energéticos e minerais. Além de fornecer uma série de serviços ambientais para a região amazônica, para o resto do Brasil e para o mundo como um todo. Estes serviços incluem a manutenção da biodiversidade, a ciclagem de água e o armazenamento de carbono (Fearnside, 1999, 2003, 2004). Em termos culturais, abriga expressivo conjunto de povos indígenas e populações tradicionais com suas características originais relativamente bem preservadas (Alves, 2005; Margulis, 2003; Soares-Filho et al., 2004; Rizzo, 2006).



Figura 1 – Mapa geopolítico da Amazônia Legal brasileira.

Constituindo 40 % da área de floresta tropical do planeta, a Amazônia brasileira assume um papel fundamental na manutenção da biodiversidade, no ciclo hidrológico, no clima regional e como reservatório global de carbono (Laurance et al., 2001; Procópio, 2005). A floresta amazônica contribui significativamente no inventário global de emissões de material particulado e de gases traços para a atmosfera com significativa contribuição dos componentes biogênicos (Artaxo et al., 2001; Procópio, 2005).

O clima da região amazônica é caracterizado por altas temperaturas médias e grande disponibilidade de radiação solar (Fisch et al., 1996; Rizzo, 2006). Na Amazônia Central, o ciclo hidrológico é claramente definido pelas estações seca e chuvosa. Já na Amazônia Ocidental, há locais que apresentam chuvas ao longo de todo o ano (Lettau, 1979; Salati & Vose, 1984). Devido à grande incidência de energia solar durante a maior parte do ano, a região amazônica apresenta uma baixa amplitude térmica, sendo que os valores médios mantêm-se entre 24 e 26 °C (Fisch et al., 1996; Rizzo, 2006).

A energia que atinge a superfície terrestre é devolvida para a atmosfera na forma de fluxo de calor sensível (aquecimento) e latente (evapotranspiração), de modo que o balanço de energia interage fortemente com o balanço de umidade. Ambos dependem do albedo de superfície, que, por sua vez, é uma função do uso da terra. As taxas médias de precipitação são altas, variando desde 1.500 mm/ano na parte leste da Amazônia, até 3.500 mm/ano nas partes oeste e noroeste, onde não existe período de seca. Estes

valores de precipitação elevada próximo à Cordilheira dos Andes deve-se à ascensão orográfica da umidade transportada pelos ventos alíseos de leste da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). A região central apresenta uma precipitação média em torno de 2.300 mm/ano (Satyamurty et al., 1998). Estima-se que aproximadamente 50 % do que precipita localmente pelas chuvas é gerado pela evapotranspiração local; os 50 % restantes são gerados pelo transporte de vapor de água proveniente do Oceano Atlântico (Salati et al., 1979).

Na Amazônia central a estação chuvosa, com intensa atividade convectiva, é compreendida entre novembro e março; já a estação seca ocorre entre maio e setembro. Os meses de abril e outubro são períodos de transição entre as estações (Quadro et al., 1996; Rizzo, 2006).

1.2.2 - Compostos Orgânicos Voláteis

A Agência de Proteção Ambiental (EPA, sigla em inglês) dos Estados Unidos definiu Composto Orgânico Volátil (COV) como qualquer composto que participa de reações fotoquímicas na atmosfera; no entanto, tem havido tentativas subsequentes para dar uma definição mais substancial. O resultado é que os COV são considerados como os compostos orgânicos com uma pressão de vapor superior a 10 Pa a 25 °C, um ponto de ebulição de até 260 °C em pressão atmosférica, e 15 ou menos átomos de carbono (Koppmann, 2007). O termo COV é utilizado para denominar os compostos orgânicos voláteis na atmosfera, excluindo CO e CO₂. Tais compostos são divididos em duas classes: a primeira, de compostos orgânicos não metanos (CONMs), na qual se incluem os compostos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos; na segunda classe, o metano faz parte. O metano é estudado separadamente, já que é o hidrocarboneto mais abundante na atmosfera; sua concentração média é aproximadamente de 1,7 ppm na atmosfera (Seinfeld & Pandis, 1998).

Os COVs atuam como uma importante fonte de emissão de carbono e na produção de ácidos orgânicos atmosféricos, bem como nas reações fotoquímicas de interesse regional e global (Figura 2), tendo origens tanto biogênicas quanto antropogênicas. As principais fontes antropogênicas são: combustão (emissões de combustíveis fósseis), armazenamento e transporte de combustíveis, uso de solventes e outros processos (Placet et al., 2000; Sawyer et al., 2000). As principais fontes

biogênicas são as plantas, os microrganismos do solo, o fitoplâncton marinho, entre outras. De uma perspectiva global, as emissões biogênicas ocorrem principalmente nos trópicos, enquanto a maioria das emissões antrópicas ocorre no hemisfério norte, entre 40° N e 50° N (Koppmann, 2007).

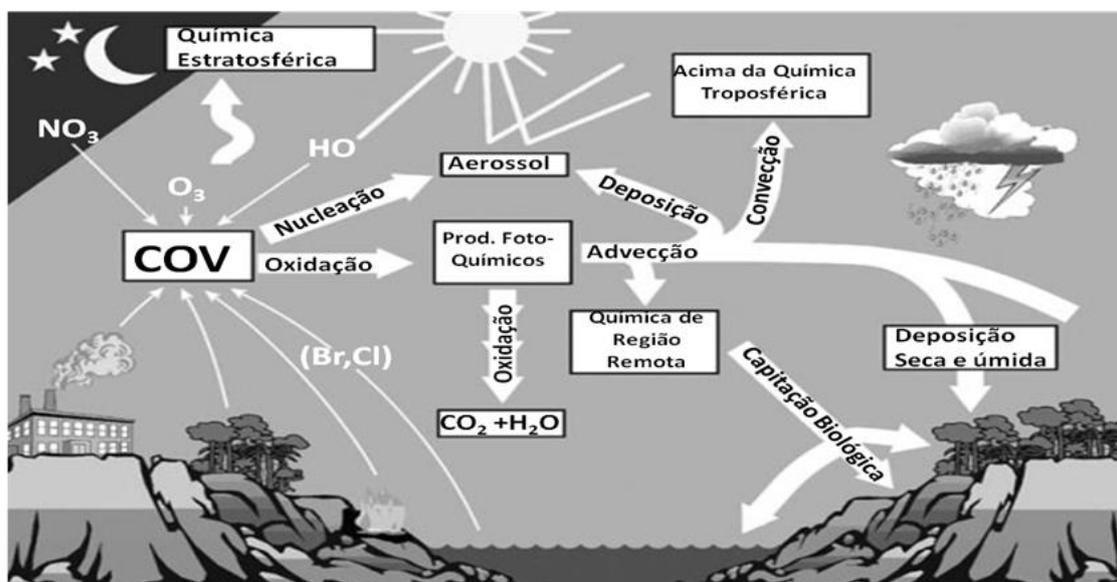


Figura 2– Atuação dos COVs na química da atmosfera, mostrando suas fontes e vários processos que determinam o destino de COV na atmosfera (Koppmann, 2007).

A importância dos compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) é dupla. Primeiro, ecofisiologistas investigam COVB para elucidar o mecanismo da fotossíntese da planta e do seu metabolismo. Em segundo lugar, os compostos orgânicos são reativos na troposfera, tornando-os importantes para os químicos atmosféricos e climatologistas. A interseção dessas duas áreas investigativas têm resultado nos campos de pesquisa em escalas que vão desde a síntese biológica ao nível molecular para química atmosférica em nível global (Koppmann, 2007).

As emissões dos COVs para a atmosfera a partir da vegetação foram primeiramente reconhecidas por Went em 1960. Usando o modelo de Haagen-Smit para estimar a quantidade de óleos das folhas presentes em artemísia, com uma hipótese de que estas emissões biogênicas poderiam levar ao embaçamento visto frequentemente em áreas rurais, como as Montanhas “*Great Smoky*”. Calculou-se que a emissão mundial anual dos compostos orgânicos para a atmosfera seria de 175 Tg.a⁻¹. Subsequentemente, isopreno e terpenos foram identificados como emitidos pelas folhas (Sanadze, 1957,

Rasmussen, 1970, Fehensenfeld et. al., 1992). Atualmente, sabe-se que estes COVs dominam as emissões na atmosfera terrestre.

Alguns modelos matemáticos aplicados em diferentes cenários fornecem informações das emissões em escala regional e global. Guenther et al. (1995) realizaram um importante trabalho de modelagem, desenvolvendo um modelo global de emissão de compostos orgânicos não metânicos (CONMs) de fontes naturais. Os CONMs foram separados em quatro categorias (isopreno, monoterpenos, outros CONMs reativos e outros CONMs). Foi estimada uma emissão anual de 1150 TgC de CONMs, sendo 44 % isopreno, 11 % monoterpenos, 22,5 % de outros CONMs reativos e 22,5 outros CONMs. As florestas tropicais foram identificadas como sendo responsáveis por aproximadamente metade da emissão global de CONMs. Guenther et al. (1996) estimaram que a vegetação emite cerca de 90 % dos COVs globais, revelando a presença de 78 COVs. Destes um grande número era de terpenóides (53), incluindo o isopreno, monoterpenos e os sesquiterpenos. Os outros 25 eram compostos oxigenados, tais como álcoois, éteres, cetonas, aldeídos e compostos ácidos derivados de ácidos graxos, acetatos ou mono e sesquiterpenos oxigenados..

O grupo mais estudado de COVBs são os compostos isoprenóides (ou terpenóides), que são compostos de C₅ (ou hemiterpenos). O composto melhor caracterizado desta categoria em termos de emissões biogênicas e da química atmosférica é o isopreno, devido às suas emissões abundantes, alta reatividade e descoberta relativamente cedo. Terpenóides constituem uma grande classe de compostos que contêm combinações da estrutura C₅ isoprenóides; estes incluem compostos C₁₀ conhecidos como monoterpenos e compostos C₁₅ sesquiterpenos. Aproximadamente 5.000 diferentes estruturas foram identificadas nas emissões de vegetação, sendo os monoterpenos os mais abundantes.

Os Terpenóides, a maior família de produtos naturais de COVs, desempenham numerosos papéis vitais nas plantas, incluindo a respiração, a fotossíntese, o crescimento, o desenvolvimento, a reprodução, a defesa, e a adaptação às condições ambientais (Dudevera et al., 2005). As diversas substâncias desta classe são, em geral, insolúveis em água e sintetizadas nos tecidos das plantas por uma grande variedade de processos metabólicos, a partir da acetil Coenzima A (CoA) ou de intermediários glicolíticos. Tais compostos são metabólitos secundários derivados da ligação de unidades pentacarbonadas que apresentam um esqueleto ramificado de isopentano. Os

elementos estruturais básicos são denominados “unidades isoprênicas”, pois, quando submetidos a altas temperaturas, podem se decompor a isopreno.

Embora as espécies químicas de terpenos sejam bastante diversificadas, todas se originam através da condensação de um precursor de cinco carbonos (Figura 3), o difosfato de isopentenila (IPP), denominado “isopreno ativo” e seu isômero dimetilalil difosfato (DMAPP). IPP pode ser transformado reversivelmente para o seu isômero DMAPP, que é o substrato para a síntese de isopreno; uma enzima produz isopreno cloroplastídico por clivagem do pirofosfato.

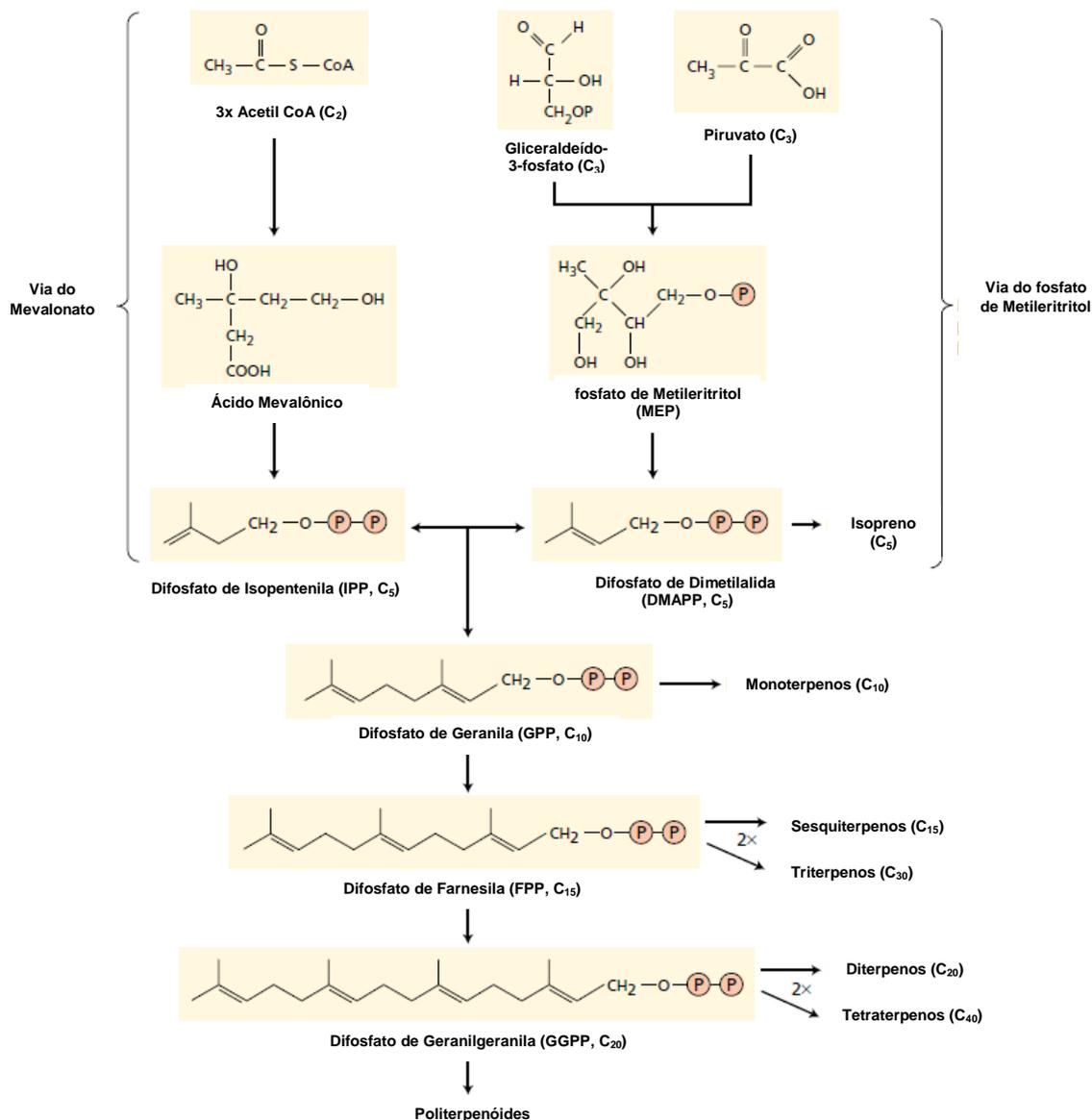


Figura 3- Esquema da biossíntese de terpenos, seguindo duas vias básicas (Taiz, L.; Fisiologia Vegetal, 2004).

A síntese de isopreno é considerada ativa apenas em cloroplastos maduros (Kesselmeier & Staudt, 1999). Nas plantas superiores, duas vias independentes situadas em compartimentos separados, intracelulares, são envolvidas na biossíntese do IPP e DMAPP. No citosol, o IPP é derivado do clássico ácido mevalônico (AMV) precursor que começa a partir da condensação do acetil-CoA, enquanto que nos plastídios, o IPP é formado a partir de piruvato e gliceraldeído-3-fosfato, precursor do fosfato de metileritriol (MEP).

Ao adicionar outra unidade C₅ ao DMAPP e/ou IPP, o difosfato de geranyl (GPP) é formado gerando os monoterpenos. Este é o ponto de partida para outras unidades, bem como os monoterpenos podem produzir, subsequentemente, sesquiterpenos, ao adicionar mais um par de unidades IPP ou DMAPP, e assim sucessivamente. As primeiras investigações indicaram que reservas citosólicas do IPP servem como um precursor do difosfato de farnesila (FPP, C₁₅) e, conseqüentemente, sesquiterpenos e triterpenos. Considerando que o conjunto de plastídios fornece os precursores do IPP difosfato de geranyl (GPP, C₁₀) e do difosfato de geranyl geranyl (GGPP, C₂₀), em última análise produzem os monoterpenos, diterpenos e tetraterpenos (Dudevera et al., 2005). Após os monoterpenos (MTs) e sesquiterpenos (SQTs) serem sintetizados no citosol pela via do mevalonato (MVA), eles são acumulados em estruturas especializadas (por exemplo, glândulas, dutos de resina).

Todas as plantas emitem uma vasta quantidade e diversidade de espécies de COVs que são fotoquimicamente reativas (Figura 4), uma vez que contribuem para a produção de diferentes poluentes secundários, como aerossóis orgânicos secundários (AOS) e o ozônio troposférico (O₃), que na presença de altas concentrações de NO_x (Tsigaridis e Kanakidou, 2002; Ormeño et al., 2007) afetam o balanço de radiação da troposfera pelo menos ao nível da escala regional (Brasseur et al., 1999; Holzke et al., 2006).

Uma vez produzidos, os COVBs devem superar as limitações fisiológicas, os espaços intercelulares e as estruturas de armazenamento para serem emitidos na atmosfera. Existem três possíveis mecanismos de liberação: (i) condutância estomática; via difusão através da cutícula da folha ou partes lenhosas do vegetal; (ii) liberação de compostos nas estruturas de armazenamento das plantas. Em geral, as emissões por condutância estomática são consideradas predominantes em comparação com as emissões de difusão. Entretanto, estudos mostraram que as emissões de COVBs não são limitadas pela abertura e fechamento dos estômatos. (iii) Outra via de saída comum para

VOCs biogênicos é através de injúria mecânica. Estas emissões incluem um aumento das emissões existentes ou criar novas emissões.

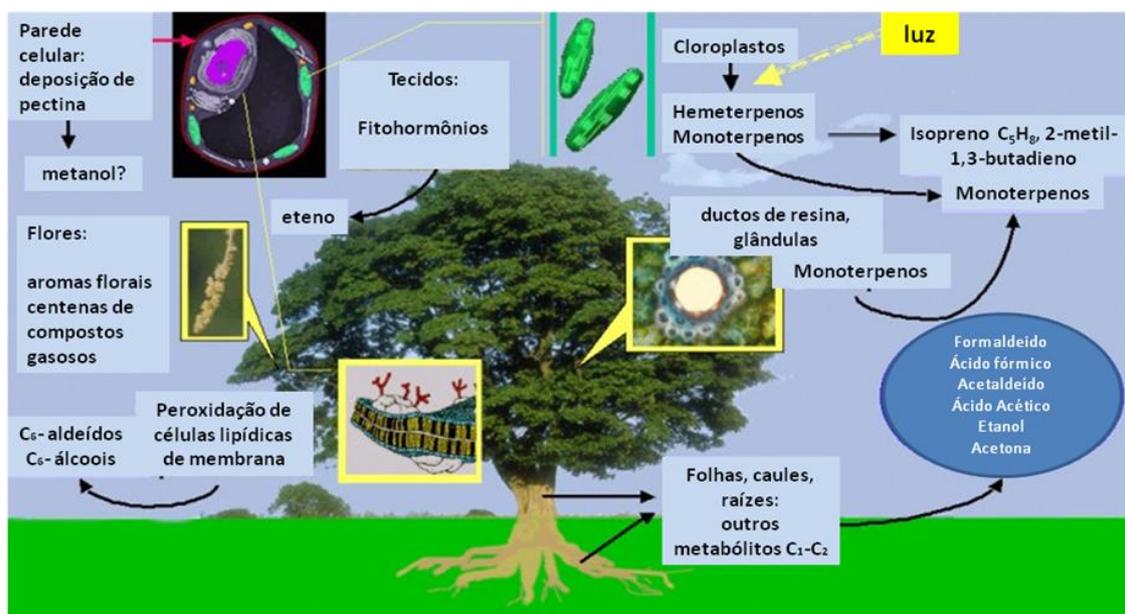


Figura 4- Variedade de compostos orgânicos voláteis em diversos compartimentos celulares das plantas que são emitidos para atmosfera onde participam ativamente da química atmosférica.

A fonte predominante de emissões biogênicas de COVs é a folhagem da vegetação terrestre. Isto inclui a vegetação natural, como árvores, arbustos, gramíneas e samambaias, musgos, bem como culturas e paisagens urbanas. Outras fontes de menor importância, como oceano e solo podem também contribuir para o total global de VOCs biogênicos.

Os oceanos são uma pequena fonte de COV biogênicos quando comparados à vegetação terrestre (Guenther et al. 1995), mas podem ser a fonte dominante de alguns compostos específicos. Várias classes de COVBs são emitidos do oceano, incluindo os hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis oxigenados (COVox), halocarbonetos e compostos contendo enxofre tais como sulfureto de dimetila (DMS). O isopreno é emitido como subproduto da atividade de fitoplâncton na superfície do oceano e/ou na camada mais profunda do oceano a partir de algas (Bonsang et al. 1992; Broadgate et al. 2004; Koppmann, 2007). Os solos também são considerados uma fonte menor de COVs biogênicos. No entanto, estudos recentes descobriram que COVox podem ser emitidos a partir do solo nu (Schade e Goldstein 2001; Koppmann, 2007), com fatores como a quantidade de liteira (serapilheira) presente, a umidade e temperatura afetando a taxa de emissão.

Guenther et al. (2000) sugeriram que um mínimo de emissões de COVs são proveniente do solo, sedimentos e dos animais, porque são sujeitos à oxidação microbiana. No entanto, Rinnan et al. (2005) admitiram a hipótese de que os COVs derivados de fontes microbianas também podem contribuir substancialmente para as emissões da atmosfera a partir de turfeiras, porque a alta umidade acelera os processos de oxidação. No entanto avaliações em turfeiras sugerem uma emissão relativamente baixa de monoterpenos (Isebrands et al., 1999; Klinger et al., 2002; Rinnan et al., 2005). Beckmann & Lloyd (2001) identificaram principalmente hidrocarbonetos ramificados (C_8H_{18}) e benzenos na emissão de COVs em turfas escocesas (Rinnan et al., 2005). Isidorov et al. (2003), estudando a decomposição de liteira de pinheiros no norte da Europa, também detectaram a emissão de COVs, além de compostos oxigenados (acetaldeído, acetona, etanol), reiterando que a maioria dos compostos encontrados na liteira são produtos da atividade vital dos microrganismos para a decomposição.

Os COVs também são capazes de formar partículas de aerossóis por uma série de reações de oxidação (Wang, 1992; Leal, 2003). Os produtos da oxidação de COVs se acumulam na fase gasosa até atingir uma concentração crítica, condensando-se, então, na fase de aerossol. O equilíbrio entre a fase de gás ou partícula depende da pressão de vapor do composto na temperatura específica da área superficial por unidade de volume de ar, e de muitos outros parâmetros (Eisenreich et al., 1981; Bidleman, 1988), sendo que o processo de remoção e seu tempo de residência dependem da fase na qual o composto se encontra na atmosfera.

A remoção dos COVs, na troposfera, acontece através de processos físicos: deposição úmida e seca ou transformada por processos químicos de fotólise ou por reações com radical OH, radical NO_3 e O_3 (Carter, 1994; Seinfeld & Pandis, 1998; Rizzo, 2006). A deposição seca (Wesely & Hick, 2000; Leal, 2003) e a deposição úmida (Bidleman, 1988) são processos importantes na regulação da concentração de COVs influenciando nas cadeias de reações de radicais que levam à conversão de NO para NO_2 e consequentemente à formação ou consumo de O_3 .

1.2.2.1 – Isopreno

Isopreno (C_5H_8 , 2-metil-1,3-butadieno) (Figura 5) é a unidade de base isoprenóides da família de compostos químicos orgânicos como, por exemplo, monoterpenos e carotenóides. Sanadze (1957) e Rasmussen & Went (1965) fizeram as

primeiras medições de isopreno emitido pela folhagem e encontraram que ele foi lançado em diversos tipos de espécies de vegetação (Koppmann, 2007). Estudos posteriores revelaram que existe uma estreita ligação entre as emissões de isopreno e assimilação fotossintética de CO₂ (Tingey et al. 1981; Monson & Fall, 1989; Loreto & Sharkey, 1990, 1993; Delwiche & Sharkey, 1993; Wilkinson et al., 2009).

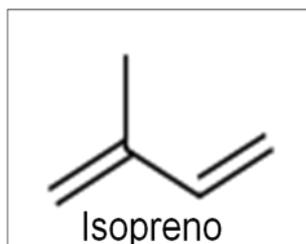


Figura 5 – Estrutura química do Isopreno (2- metil-1,3 butadieno), o COV mais abundante emitido pela vegetação.

Em escala global, as emissões biogênicas de isopreno dominam o fluxo de COVBs de vegetação para a atmosfera, sendo estimadas em 500 TgC a⁻¹, ~ 45 % do fluxo total de BVOC (Guenther et al., 1995; Potter et al., 2001; Shim et al., 2005; Wilkinson et al., 2009) (Figura 6).

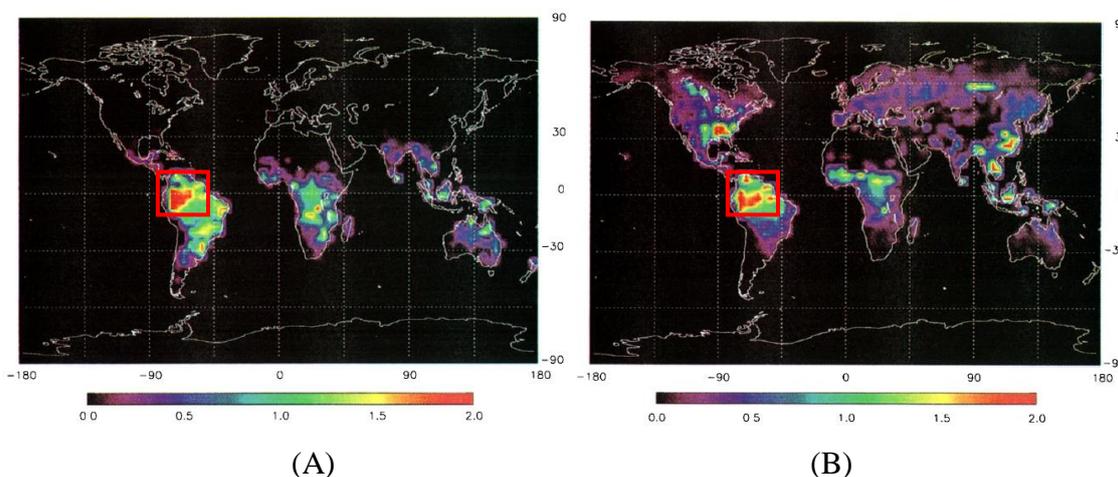


Figura 6 - Distribuição global estimada da taxa de emissão de isoprenos. (A) Emissões simuladas para janeiro. (B) Emissões simuladas para junho. Em destaque a região amazônica, que representa significativas emissões de COVB. Adaptado de Guenther et al., 1995.

O isopreno não é armazenado no interior da folha, mas emitido através dos estômatos imediatamente após a sua produção (Sharkey et al. 1991a, Hewitt e da Rua 1992, Guenther et al. 1994; Harley et al., 1996). Nas áreas de altas emissões é o principal reagente na formação de ozônio troposférico (Trainer et al. 1987, Chameides

et al. 1988 Harley et al., 1996). O tempo de vida na atmosfera é curto, cerca de uma hora, mas alguns de seus produtos de oxidação são mais longos, e podem afetar o clima global (Fehsenfeld et al. 1992; Harley, 1996), tendo várias consequências para a habitabilidade da biosfera, incluindo a produção de nitratos poluentes na atmosfera, além de peroxiacetilo (PANs) e formação de ácidos orgânicos.

As emissões de isopreno são muito sensíveis à temperatura; por isso, há uma preocupação de que os futuros aumentos na temperatura global e a escassez de chuvas, como previsto no modelos climáticos (Cox et al., 2000; Pegoraro et al., 2006), possam resultar em reforçados fluxos de isopreno, este, por sua vez, poderiam reduzir a remoção do metano troposférico, agravando ainda mais o aquecimento global (Pegoraro et al., 2006). Trostorf (2004), em seus estudos na Amazônia, apresenta resultados que mostram uma clara sazonalidade e uma forte tendência de maior emissão de isopreno na estação seca, observando que existe um mecanismo de reação à diminuição de disponibilidade de água na estação seca e que uma das consequências diretas é uma maior emissão de isopreno.

1.2.2.2 - Monoterpenos (MT)

Os Monoterpenos (MT) são hidrocarbonetos ($C_{10}H_{16}$) e representam uma diversidade de compostos, podendo ser acíclicos, mono, bi e tricíclicos, além de apresentarem, também, compostos oxigenados como linalol, mentol, entre outros. Caracterizam-se por ter duplas ligações nas moléculas, ou seja, são basicamente alcenos e cicloalcenos (Figura 7). A presença de duplas ligações $C=C$ faz com estes compostos sejam altamente reativos na atmosfera e susceptíveis ao ataque de radicais como $OH\cdot$, $NO_3\cdot$ e pelo ozônio (Seinfeld & Pandis, 1998). Os monoterpenos podem reagir com o vapor de água gerando ácidos orgânicos fracos que são depositados na superfície terrestre com a água da chuva, afetando a química do solo.

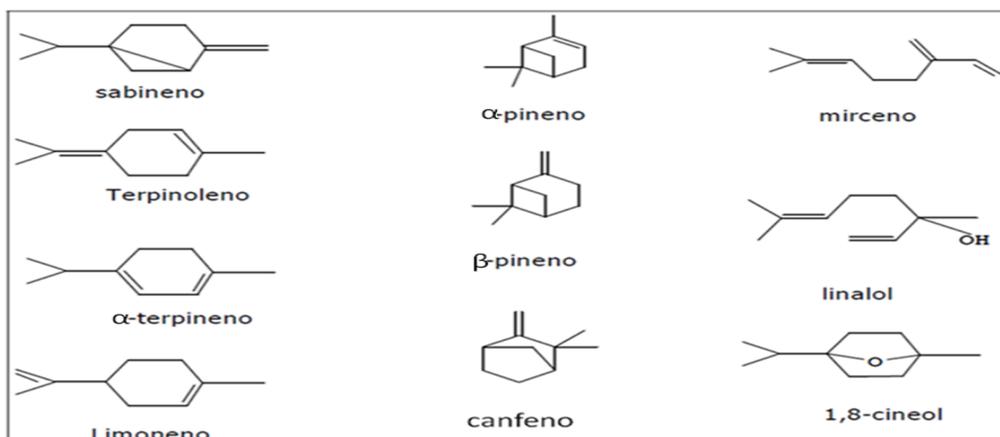


Figura 7– Estruturas de espécies químicas dos mais comuns monoterpenos emitidos pela vegetação (Sabillón, 2002).

As florestas contribuem para significativas emissões globais de monoterpenos (Figura 8). Esta classe de COVBs foi encontrada em 46 famílias de plantas com flores e todas as coníferas (Lerdau 1991; Fuentes et al., 2000). Algumas famílias onde a produção de monoterpenos é particularmente predominantes são em Pinaceae, Lamiaceae, Burseraceae e Rutaceae. Por causa de sua onipresença em Pinaceae, todos os ecossistemas de coníferas têm um importante potencial de emissão de monoterpenos. Florestas temperadas decíduas emitem quantidades baixas de monoterpenos. Em contraste, as florestas tropicais têm muitas espécies produtoras de monoterpeno, incluindo os membros de Myrtaceae e Burseraceae.

Andreae et al. (2002) apresentaram resultados relacionados ao projeto LBA, mostrando que o teor total de monoterpenos no ar aumenta a partir da estação úmida para a seca, mas em menor grau do que isopreno. Observaram, ainda, que as variações sazonais dos monoterpenos em relação aos do isopreno foram menores e podem ser indicativas da conversão mais eficiente destes compostos gasosos em produtos secundários ou aerossóis.

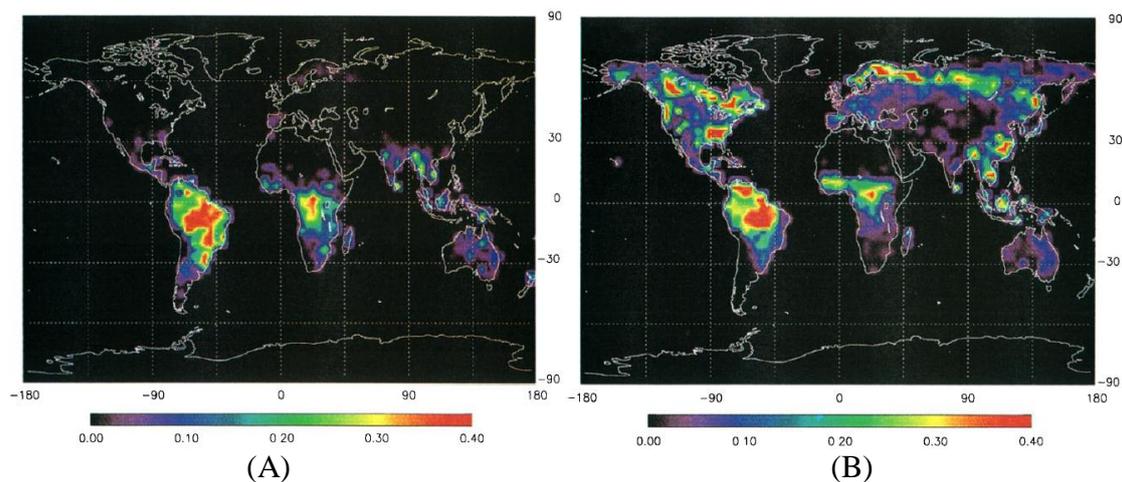


Figura 8- Distribuição global estimada da taxa de emissão de monoterpenos, representando 11% das emissões de COVBs de acordo com o modelo G95. (A) Emissões simuladas para Janeiro. (B) Emissões simuladas para Junho. Adaptado de Guenther et al., 1995.

Entre os compostos orgânicos voláteis emitidos no solo, os monoterpenos foram relatados por desempenhar diferentes papéis em processos químicos e ecológicos no solo. Alguns autores relataram o potencial de monoterpenos de alterar as taxas de ciclagem de nutrientes porque estes compostos inibem a nitrificação no solo (White, 1994; Smolander et al., 2006; Ansensio et al., 2008), mas servem também como uma fonte de carbono e energia aos microrganismos do solo (Misra et al., 1996, Owen et al., 2007; Ansensio et al., 2008). Ainda assim, pouco se sabe sobre seus fatores de controle no solo (Asensio et al., 2007).

1.2.2.3 - Sesquiterpenos (SQTs)

Os sesquiterpenos são hidrocarbonetos ($C_{15}H_{24}$), com mais de 300 moléculas de SQTs já foram classificadas, sendo que menos de 30 foram identificadas pela emissão biogênica. β -Cariofileno (β - Car) é o mais frequente SQTs relatado e também uma das mais moléculas dentro de muitos perfis de emissões de SQTs; α - e β -farneseno também têm contribuições consideráveis observados nos perfis emitidos, assim como o α -humuleno. Embora com menor frequência, aromadendreno, α -bergamoteno, δ -cadineno, e germacreno-D contribuem no montante das emissões biogênicas de SQTs em algumas espécies vegetais (Figura 9).

As emissões de SQTs provenientes de indivíduos da mesma espécie de planta podem variar consideravelmente, mesmo quando outras variáveis ambientais são constantes (Holzke et al., 2006). Além disso, as contribuições individuais de espécies

químicas mudam significativamente em relação às emissões totais de SQTs entre indivíduos da mesma espécie. Embora as razões para essa substancial variabilidade entre indivíduos não sejam bem compreendidas, inúmeros fatores podem contribuir, tais como herbivoria e patologias, podendo, eventualmente, engatilhar alterações permanentes nas vias bioquímicas de terpenóides, taxas de síntese e expressão gênica (Huber et al., 2004; Duhl et al., 2008).

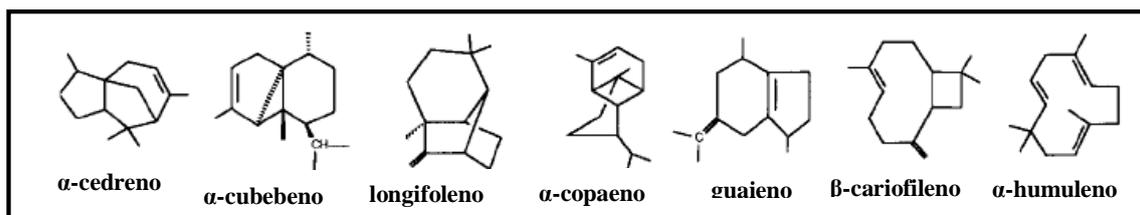


Figura 9 - Estrutura química de algumas espécies de SQTs emitidas para a atmosfera pela vegetação (Jaqui & Kamens, 2003).

No entanto, as taxas de emissões e as estimativas de fluxos de SQTs são bastante escassas e muito incertas, isso se dá em grande parte devido à alta reatividade química e à baixa volatilidade destes compostos, principalmente em ambientes florestados. Devido às incertezas no fluxo de emissões e aos métodos pouco adequados de coleta e análises para estimá-los, as emissões dos SQTs não eram incluídas no modelo de regulação da qualidade do ar. Todavia, os estudos de Helmig et al. (2006), realizados com pinheiros, demonstraram um significativo potencial de contribuição dos SQTs nas taxas globais de emissões de COVs biogênicos. Esses achados enfatizam a importante contribuição dos SQTs para a química da atmosfera local, envolvendo antioxidantes e a formação de aerossóis orgânicos secundários, principalmente em regiões de clima quente e altas densidades de árvores.

Entre os numerosos COVs identificados, os sesquiterpenos (SQTs) são os menos estudados, em grande parte porque a análise de SQTs é desafiante dada às singularidades em relação à sua alta reatividade química e relativa baixa pressão de vapor. A presença de uma, duas ou três duplas ligações na sua molécula é uma característica importante na química da troposfera, sendo uma das causas de sua alta reatividade. Vários estudos têm mostrado que os SQTs são importantes precursores dos AOS (Hoffmann et al., 1997).

Ao contrário da maioria dos COVs que participam de reações atmosféricas, estudos recentes mostram que significativas emissões de SQTs e outros terpenóides são

resultado de vários efeitos diretos e indiretos dos processos microbianos, incluindo a oxidação do metano, a nitrificação, a mineralização do nitrogênio e a respiração aeróbia (Branco, 1994; Amaral et al., 1998; Paavolainen et al., 1998; Smolander et al., 2006; Leff et al., 2008) e sugerem que estes efeitos devem ser mais importantes em ecossistemas com significativas camadas de littera nos solos.

1.2.3 – Fatores que influenciam a emissão dos COVs

Emissões biogênicas de COVs são fortemente dependentes das condições ambientais. Portanto, são particularmente sensíveis às mudanças do clima. Luz e temperatura são dois importantes fatores que controlam o crescimento e o metabolismo dos vegetais, e influenciam predominantemente as emissões de COV biogênicos. Entretanto, várias condições fisiológicas são fundamentais para estas emissões, incluindo a dependência sazonal da maturação foliar, crescimento das plantas, além de outros fatores ambientais como água, disponibilidade de nutrientes, interações ecológicas intraespecíficas e interespecíficas (Figura 10).

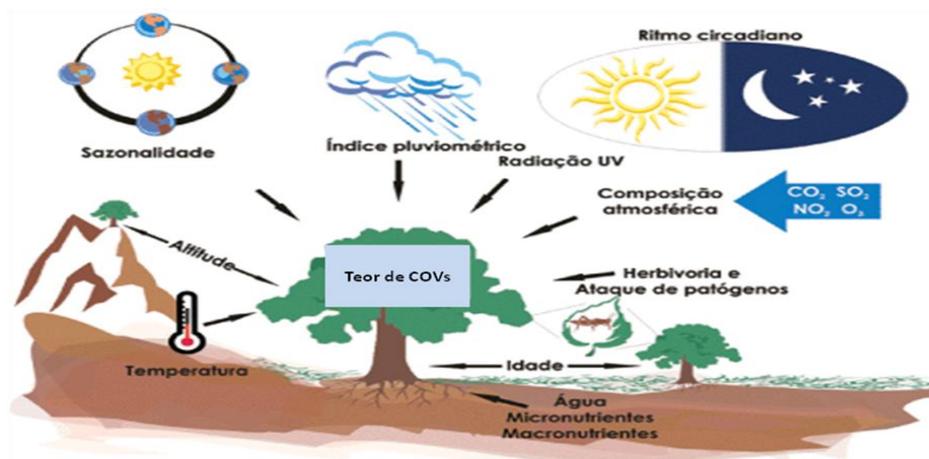


Figura 10 - Fatores bióticos e abióticos que induzem, direta e/ou indiretamente, as emissões de compostos orgânicos voláteis pela vegetação.

1.2.3.1 – Fatores Abióticos

As mudanças nas condições ambientais, de acordo com Niinemts et al. (2004), podem ser a única resposta para a emissão de alguns COVs específicos. Segundo os autores, controles ambientais sobre a emissão de espécies de COVs são devido às mudanças nas variações de temperatura e luz, que influem diretamente nas taxas de

síntese dos compostos. A temperatura regula a atividade de síntese de isopreno, controlando, assim, a síntese dos demais isoprenóides. Também afeta a respiração e pode indiretamente regular a quantidade de piruvato viável para formar isoprenóides nos cloroplastos. A disponibilidade de luz determina a quantidade do precursor de isoprenóides, o gliceraldeído-3-fosfato produzido pela fotossíntese, que também controla a disponibilidade de adenosina trifosfato (ATP) e NADPH.

Para emissão de isoprenóides, tais efeitos ambientais têm sido simulados com sucesso ao combinar as taxas de produtos intermediários com a cinética de várias enzimas chaves, disponibilizadas pelos avanços em bioquímica e biologia molecular (Niinemets et al., 2004).

As influências ambientais controlam as emissões de COVs em dois níveis: o primeiro inclui aqueles que influenciam a taxa de emissão basal, que é determinada pela capacidade intrínseca da planta de emitir compostos orgânicos em um determinado conjunto de condições ambientais (por exemplo, 30 °C temperatura foliar, 1000 μmol fótons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ de intensidade luminosa) e o segundo congrega os que influenciam a emissão instantânea, determinada pela interação das condições ambientais atuais com a taxa basal de emissões para produzir a taxa observada de emissão instantânea.

Desde a descoberta de que as plantas emitem isopreno, a dependência de COVs biogênicos na luz foi quantificada (Sanadze 1957; Rasmussen e Went 1965; Koppmann, 2007). Já a dependência da temperatura das emissões biogênicas de COV é notada no trabalho experimental de Dement et al. (1975) e podem influenciar todas as categorias de emissões biogênicas de COV (Koppmann, 2007).

A emissão de isopreno é fortemente dependente da radiação fotossinteticamente ativa (PAR – sigla em inglês), a porção do espectro (400-700 nm) que ativa a fotossíntese). A resposta do isopreno ao PAR é uma curva hiperbólica, e as emissões aumentam com a luz até atingir um ponto de saturação. Os efeitos instantâneos da luz sobre as emissões de isopreno foram parametrizadas para modelar fluxos biogênicos COV (Guenther et al., 1993). Efeitos a longo prazo têm sido observados, em especial, por esclarecer a maior capacidade de emissão de isopreno em folhas sombreadas (Harley et al. 1996; Litvak et al. 1996; Lerdau & Throop 1999; Koppmann, 2007). Na presença de fonte luminosa ocorre a síntese e, conseqüentemente, sob condições de escuro dentro de minutos, a emissão cessará. (Tingey et al., 1981, Evans et al., 1985; Guenther et al., 1991; Sanadze, 1991; Sharkey et al., 1991; Monson et al., 1991; Kesselmeier & Staudt, 1999).

Tingey et al. (1981) foram os primeiros a quantificar o aumento das emissões de isopreno com o aumento da temperatura, isolando os efeitos de luz. Subsequentes estudos constataram que as emissões de isopreno aumentaram até uma temperatura ótima de 35-45 °C (Guenther et al. 1993, Harley et al. 1996), apresentando um decaimento em seguida. Inicialmente, pensava-se que essa temperatura crítica era devido à destruição da enzima isopreno sintase (Monson et al. 1992; Koppmann, 2007); no entanto, algumas pesquisas indicaram que pode ser um mecanismo de regulação da enzima de ativação cinética (Singsaas e Sharkey, 2000; Koppmann, 2007). Outros fatores, tais como o CO₂, a disponibilidade de água no solo e a condutância estomática desempenham um papel de menor importância na emissão de isoprenos, (Guenther et al., 1991; Peñuelas & Llusiá, 2001; Kuhn et al., 2004).

Emissões de MT são geralmente consideradas dependentes de luz (Dement et al. 1975; Guenther et al. 1993), porém estes compostos são armazenados após a síntese em órgãos especiais, tais como tubos de resina ou glândulas (Monson et al., 1995; Lerda et al., 1997; Kesselmeier & Staudt, 1999), indicando que as emissões em muitas plantas são, na verdade, uma mistura de armazenados e compostos sintetizados recentemente.

Todos os dados de campo demonstraram também que o modelo global desenvolvido por Guenther et al. (1993) para prever emissões de isopreno também simula a emissão de monoterpenos, apesar de alguns desvios importantes terem sido apresentados por Ciccioli et al. (1997) e Staudt & Bertin (1998). Ciccioli et al. (1997) mostraram que explosões repentinas de liberação de monoterpenos sob flutuações rápidas de luz natural desviam do algoritmo como padrão, mas não contradizem o comportamento geral (Kesselmeier & Staudt, 1999).

Guenther et al. (1996b) mostraram que as variações diurnas das emissões dos COVs foram relacionadas com a variação da intensidade da luz e temperatura da folha. Neste estudo, o isopreno e os monoterpenos representaram 30 a 40 % do carbono total quantificado na atmosfera e responderam por cerca de 90 % da reatividade dos COVs com radicais OH. Kuhn et al. (2004), mediram fluxos isopreno e monoterpeno na floresta Amazônica e constataram que, apesar de poucas mudanças na biomassa e nas condições ambientais, não houve grandes mudanças nas emissões entre os períodos chuvoso e seco. Eles atribuíram esta mudança nas emissões ao crescimento e maturação da folha, à variável de água, à disponibilidade de nutrientes e à capacidade oxidativa do ar no dossel.

Em todos os estudos realizados, observa-se uma alta correlação entre a emissão de SQTs e a temperatura. As emissões encontradas indicam ter aumento significativo em seus fluxos em altas temperaturas ambiente ($> 30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Por exemplo, as emissões de SQTs em pinheiros exibiram uma forte dependência da temperatura. As taxas de emissão de todos os SQTs identificados aumentaram significativamente durante o dia, atingindo os valores mais elevados no início da tarde e caindo a menos do que 5 % dos seus valores máximos diurnos, durante a noite (Helmig et al., 2007).

Segundo Holzke et al. (2006), a forte variabilidade sazonal cria um regime exclusivo de espécies químicas de SQTs durante diferentes épocas do ano, sugerindo que a variabilidade de luz e da temperatura por si só não explicam a sazonalidade nas emissões de SQTs e tanto os fatores endógenos (por exemplo, estágio de desenvolvimento da planta) quanto os exógenos (por exemplo, temperatura), podem ser prováveis responsáveis pela a variabilidade observada durante o decorrer do ano.

Duhl et al. (2008), tendo feito uma revisão sobre as medidas de emissões de SQTs já realizadas, relatam que luz e temperatura não são os únicos condutores abióticos na variabilidade das emissões SQTs. A umidade do solo e a umidade relativa do ar, o estresse hídrico de plantas, e níveis de adubação podem também contribuir para as mudanças nos fluxos de SQTs, enquanto que as concentrações de gases traço (CO_2 , O_3) parecem ter menos impacto sobre a variabilidade observada.

1.2.3.2 – Fatores bióticos

Terpenóides, constituem o mais abundante grupo de metabólitos secundários das plantas, desempenhando um papel essencial nas interações ecológicas planta-inseto, planta-patógeno e planta-planta (Dudareva et al. 2004; Paschold et al. 2006; Cheng et al., 2007).

Os processos fisiológicos das plantas respondem às variáveis ambientais e apresentam adaptações funcionais com os recursos necessários ao crescimento variando ao longo da variabilidade espacial e temporal. Tais variáveis influenciam na taxa de emissões biogênicas de COVs, provocando: (1) aumento indutivo na síntese em resposta à ataques de inseto ou sazonalidade; (2) mudanças na biosíntese em resposta à taxa variável de disponibilidade de nutrientes e água; (3) mudanças na biosíntese em resposta à mecanismos de retroalimentação e demandas internas de carbono assimilado na fotossíntese; (4) possíveis mudanças nas emissões estimadas em longo prazo devido

às alterações na vegetação; (5) a variabilidade genética dentro da espécie (Monson et al., 1995).

Para o organismo da planta, a emissão de hidrocarbonetos implica uma perda de carbono e energia que foi previamente adquirida nos processos fotossintéticos. Assim, pode-se supor que uma pequena liberação representa uma otimizada perda. Mas, "perdas" são bastante elevadas em algumas circunstâncias (defesa), para sistemas biológicos agirem (Kesselmeier & Staudt, 1999).

O papel fisiológico exato do isopreno ainda é desconhecido, mas várias hipóteses têm sido propostas. A que recebeu mais atenção foi a que o isopreno protege o aparelho fotossintético de folhas contra agressões abióticas, como episódios de altas temperaturas (Sharkey e Singsaas, 1995; Harley et al. 1996; Singsaas et al., 1997; Kesselmeier & Staudt, 1999; Harley et al. 2004; Pegoraro, 2006) e de ozônio (Loreto & Velikova, 2001; Harley et al., 2004). Por exemplo, a formação de isopreno dentro dos cloroplastos poderia servir para evitar danos leves e para dissipar a energia em excesso. Em condições normais, quando a assimilação de CO₂ não é contrabalançado por uma adequada alocação de assimilados, a síntese de isopreno contribui para a regeneração de NADP⁺ e o nível de fosfato nos cloroplastos e, consequentemente, para a proteção da maquinaria fotossintética (Osmond et al., 1982; Sharkey et al., 1991; Zeidler et al., 1997; Kesselmeier & Staudt, 1999).

Monoterpenos e sesquiterpenos são majoritariamente os COVs liberados nas plantas após o ataque de herbívoros, atraindo artrópodes que se alimentam ou parasitam herbívoros, evitando danos maiores (Dudareva et al. 2004; Dudareva et al. 2005). Alguns MTs têm uma função alelopática (Fischer, 1991; Tarayre et al., 1995; Kesselmeier & Staudt, 1999), ou seja, limitam a germinação de sementes e o crescimento de outras espécies nas proximidades. Além disso, MTs são conhecidos como compostos de defesa contra patógenos e herbívoros (Gershenson e Croteau, 1991; Kesselmeier & Staudt, 1999). β -Pineno é descrito como um inibidor interno da respiração (Peiser e Yang, 1979; Chen et al., 1990; Kesselmeier & Staudt, 1999) e pode limitar o crescimento de fungos e microrganismos no tecido foliar, inundando o espaço intercelular de gás. Existe espécies de MTs que possuem um odor ou sabor, no qual inibem a ação de herbivoria de certos mamíferos (Farentinos et al., 1981; Bell e Harestad, 1987; Elliott e Loudon, 1987; Kesselmeier & Staudt, 1999).

Os SQTs também atuam na atração de polinizadores e nas respostas das plantas à condições de estresse ambiental. Por exemplo, vários SQTs, incluindo α -farneseno, β -

farneseno e nerolidol, foram identificados entre os vários compostos que são produzidos e liberados, como uma forma de defesa contra herbívoros. Estes compostos podem atuar diretamente como toxinas e, curiosamente, atraindo insetos que irão alimentar-se dos herbívoros (Helmig et al., 2003). Dentre os exemplos da importância de SQTs nas relações ecológicas planta-inseto, destaca-se o trabalho de Turlings et al. (1995) por demonstrarem que as emissões de SQTs em resposta à alimentação de lagartas atraiu vespas que predam lagartas. Plantas de tabaco que foram induzidas a emitir COVs (incluindo SQTs) por herbivoria, repelem a ovoposição de mariposas, dificultando assim danos futuros a partir de alimentação larval (Moraes et al., 2000; Duhl et al., 2008).

1.2.4- Química da Troposfera

1.3.4.1 - COVs como agentes ativos nas interações biosfera-atmosfera

Como se sabe, a vegetação terrestre, sobretudo a floresta tropical, lança vastas quantidades de compostos orgânicos voláteis (COVs) para a atmosfera, que são removidas por reações de oxidação e deposição de produtos dessa reação (Lelieveld, 2008). A biosfera e a atmosfera estão intimamente relacionadas, mantendo um balanço nas composições químicas em suas interações. Essas interações ocorrem no interior do dossel e são controladas pela redução de radiação ao longo do caminho óptico até a superfície, que por sua vez, determina as taxas de dissociação fotoquímica dos compostos e a intensidade dos fluxos turbulentos responsáveis pelo transporte dos escalares (gases e partículas).

A carga total de O_3 , $OH\cdot$, $HO_2\cdot$ e $H_2O_2\cdot$ na atmosfera determina a sua capacidade oxidante. O radical hidroxila atua como o principal agente de oxidação na atmosfera, regulando a concentração e determinando a meia vida dos COVs e outros compostos presentes na atmosfera (Andreae e Crutzen, 1997; Rizzo, 2006), podendo ser formado através de uma reação fotoquímica, ou seja, pela absorção de radiação ultravioleta (UV) solar. Sua alta reatividade é devido a possuir um elétron desemparelhado altamente reativo. O radical $OH\cdot$ é altamente danoso quando em organismos vivos, e só não é tão danoso na troposfera devido seu baixo tempo de vida, de somente 1 (um) segundo. A função crucial do $OH\cdot$ é transformar um grande número de gases

troposféricos (muitos dos quais são poluentes principais) nas suas formas oxidadas, devido a essa função, o $\text{OH}\cdot$ tem sido conhecido como "Detergente da Atmosfera".

Na região tropical, a combinação das altas concentrações de vapor de água com a grande disponibilidade de energia solar resulta nas mais altas concentrações de $\text{OH}\cdot$, dominando a produção global de radicais $\text{OH}\cdot$, sendo a principal região onde ocorre a oxidação de metano e a ciclagem de $\text{OH}\cdot$ (Crutzen et al., 2000; Leal, 2003) e uma variedade de produtos formados a partir de reações entre isopreno e $\text{OH}\cdot$. (Figura 11).

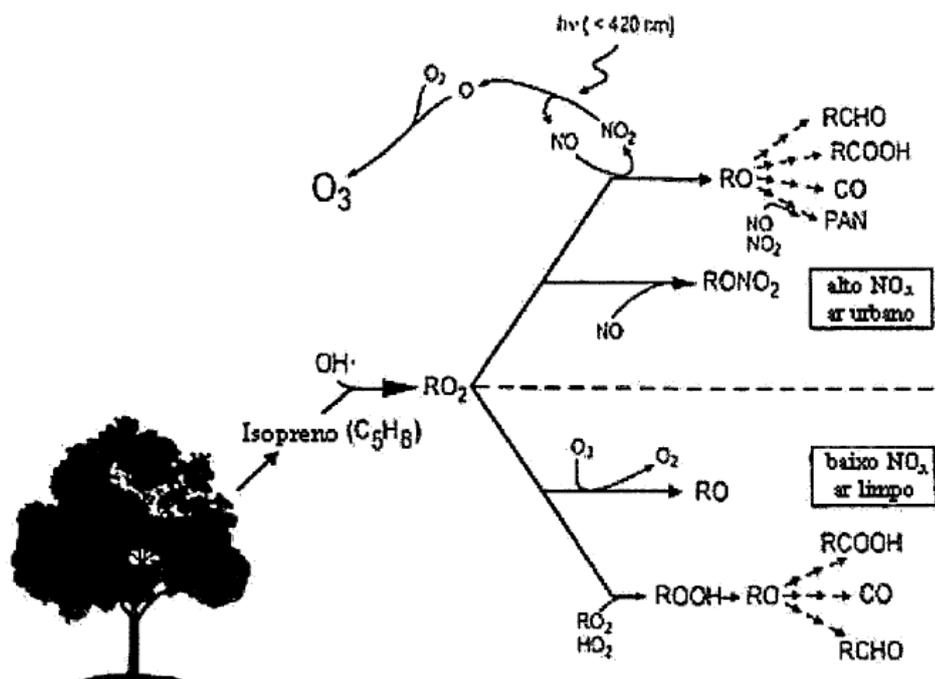


Figura 11- Esquema de reação extremamente simplificado para ilustrar os produtos finais de oxidações de isopreno através do radical $\text{OH}\cdot$. A metade superior da figura ilustra a situação de ar poluído, contendo altas concentrações de NO_x e a metade inferior ilustra a situação de ar limpo. (Harley et al., 1999).

Pensava-se que, no ar despoluído, COVs biogênicos diminuíam a concentração de $\text{OH}\cdot$, reduzindo a capacidade de oxidação atmosférica. Recentemente, Lelieveld et al. (2008) relatou sobre um processo de reciclagem $\text{OH}\cdot$ por isopreno o que pode explicar os níveis elevados $\text{OH}\cdot$ em uma atmosfera primitiva. Os autores propõem que a oxidação de COV naturais, principalmente de isopreno, contribui para uma reciclagem eficiente de OH em baixo- NO_x no ar através de reações de radicais peróxidos orgânicos. Assim, a emissão de tais gases traço reativos, pode melhorar a capacidade de limpeza da atmosfera em áreas como a floresta amazônica. (Figura 12).

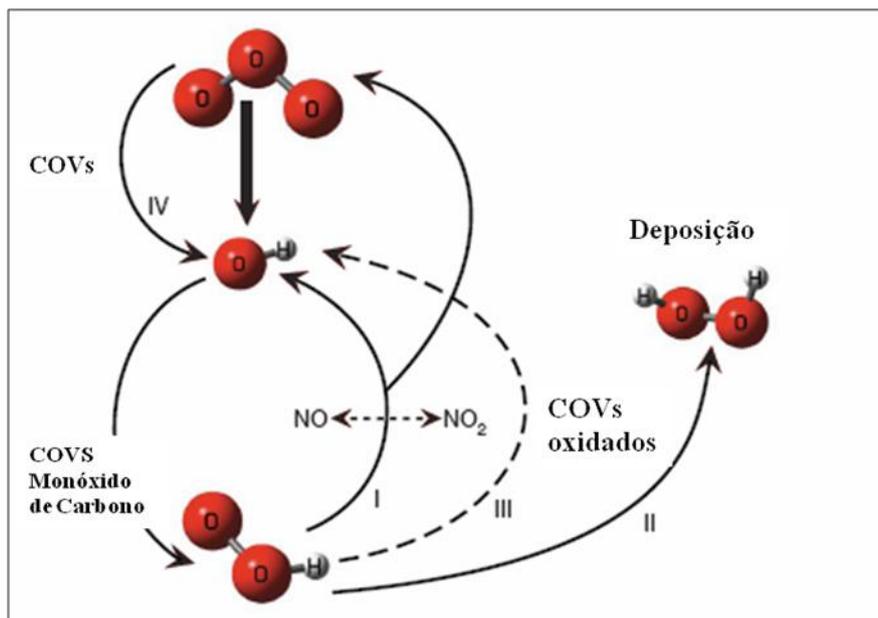


Figura 12- Reciclagem OH. Fotodissociação de ozônio leva a formação primária de OH (seta/linha contínua espessa). Reações subseqüentes de OH com carbono monóxido e COVs produzirem radicais peróxidos. A OH• recicladas da fumaça de ozônio acumulam-se através da reação catalítica entre NO e NO₂ (via I). Em condições de baixa concentração de NO a deposição de peróxidos (via II) provocam uma perda líquida de OH•. O percurso III foi proposto pelos autores, mostrando a importância dos COVs. O percurso IV também ocorre COVs insaturados, embora os resultados obtidos sugerem que ela tem pouca influência sobre OH atmosférica (Lelieveld et. al., 2008).

Os peróxidos são eliminados por processos de deposição (via II), a fim de que sejam perdidos os radicais, enquanto que a reciclagem através da (via I) vem com a formação do ozônio. Segundo Lelieveld et al. (2008), ambas as vias de reação têm desvantagens para a floresta. Na ausência de NO (via II), os radicais OH e, portanto, a capacidade de oxidação atmosférica pode ser comprometida. Alternativamente, se não tiver presente em abundância (via I) gera nevoeiro fotoquímico, em que ozônio e outros oxidantes tóxicos tornaram abundantes.

Para os autores, a melhor condição para a vegetação é um equilíbrio entre as vias (I) e (II), mas pela compreensão tradicional da química atmosférica, é difícil imaginar como a capacidade de oxidação atmosférica aconteceria sem o excesso de ozônio, por isso, propuseram que a floresta faz uso de uma terceira via, previamente negligenciada, na qual ambientes não poluídos com baixa concentração de NO envolvendo COVs podem diretamente reciclar radicais (via III), e formar dos produtos da degradação de OH, sendo estes mais eficientes do que foi adquirido nos modelos de química atmosférica.

Uma peça fundamental nos estudos da atmosfera é o ozônio. Na troposfera é um poluente poderoso, mas é também uma fonte do "detergente OH". Na Estratosfera, o

ozônio absorve perigosos raios ultravioletas, protegendo a vida na terra. A fotoquímica relacionada à produção e consumo de ozônio é um processo complexo, no qual estão acoplados os ciclos químicos de COVs, NO_x e OH•.

A principal fonte troposférica de O₃ é a produção fotoquímica através da interação de NO_x e COVs em presença de radiação solar ($\lambda \leq 319$ nm) e o transporte oriundo da estratosfera, onde a concentração de O₃ é uma ordem de magnitude maior que na troposfera (Logan, 1985; Roelofs & Lelieveld, 1997; Leal, 2003).

Muitos COVBs são precursores do O₃. O isopreno e os monoterpenos (α - e β -pineno, d-limoneno, careno, etc.) são emitidos e participam de uma série de reações troposféricas que produzem ozônio. O ciclo de formação de ozônio troposférico é bastante complexo. O papel essencial exercido pelos COVs é o de oxidar o NO emitido, principalmente por processos de combustão em áreas urbanas. O NO₂ é precursor de O₃ em presença de luz solar e assim como há fontes, há também sorvedouros de ozônio na troposfera.

Outros compostos importantes na química da atmosfera são os óxidos de nitrogênio (NO + NO₂ = NO_x), fundamentais para a compreensão dos demais fenômenos que ocorrem na atmosfera, já que este sistema regula a produção de ozônio (O₃) e a concentração de espécies oxidantes na atmosfera, tais como o radical hidroxila (OH) (Atkinson, 2000; Leal, 2003). A conversão de NO para NO₂ depende da presença e ausência de produtos da oxidação de COVs (Figura 13).

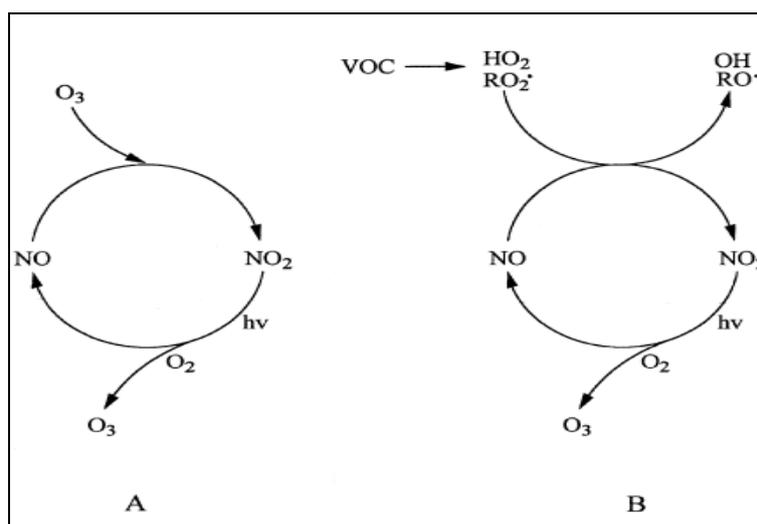


Figura 13 - Esquemas de reações envolvendo a conversão de NO-NO₂ e formação de O₃, em (A) o sistema NO-NO₂-O₃ na ausência de COVs e em (B) o sistema NO-NO₂-O₃ na presença de COVs (Atkinson, 2000).

1.2.4.2 - COVs como precursores de aerossóis orgânicos secundários

O termo aerossol designa as suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás com dimensões inferiores a 100 µm, mas de tamanhos superiores aos das moléculas individualizadas. Tais suspensões são freqüentemente designadas como aerocolóides, matéria particulada ou simplesmente partículas e incluem poeiras, fumos, cinzas, nevoeiros e “sprays” (Schumauss, 1920; Alves, 2005).

Incluídos entre os principais vetores da poluição e da radioatividade atmosféricas, os aerossóis participam em diversos fenômenos naturais que abrangem a formação de nuvens e de precipitação, o balanço radiativo da atmosfera, a visibilidade, as permutas entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozônio. Os aerossóis intervêm igualmente em numerosos domínios industriais e os seus efeitos são considerados nas diretrizes dos programas de higiene e segurança laborais. Pelas características qualitativas e importância quantitativa da sua presença na atmosfera, as partículas constituem ainda um dos principais poluentes monitorados nas redes de medida da qualidade do ar (Alves, 2005), pois desempenham um importante papel na química da atmosfera e no clima.

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

Os COVs presentes na atmosfera estão em equilíbrio entre a fase gasosa e de aerossol (Finizio et al., 1997; Leal, 2003). A fase na qual o composto está na atmosfera pode influenciar significativamente seu processo de remoção e seu tempo de residência (Bidleman, 1988; Odum et al., 1996; Forstner et al., 1997 Hofmann et al. 1997). A capacidade de um COV biogênico para formar AOS depende de sua abundância na atmosfera, a sua reatividade química e volatilidade dos seus produtos (Seinfeld e Pandis 1998; Koppmann, 2007).

AOS podem ser formados através de dois métodos possíveis. O primeiro é quando os produtos da oxidação da fase de gás condensam sobre partículas existentes na atmosfera. Isso ocorre porque alguns produtos da oxidação tem volatilidades baixas, permitindo que eles se condensam sobre partículas pré-existentes, tentando estabelecer um equilíbrio entre as fases gás e partículas. O segundo mecanismo de formação é através de nucleação, ou a formação de novas partículas, embora não haja evidências sólidas neste tempo em que a nucleação é uma fonte significativa de aerossóis para a atmosfera (Kanakidou et al. 2004; Kopppmann, 2007).

Alguns COVs são capazes de formar partículas de aerossóis por uma série de reações de oxidação (Wang, 1992; Leal, 2003). Os produtos da oxidação de COVs se acumulam na fase gasosa até atingir uma concentração crítica, condensando-se na fase de aerossol. O equilíbrio entre a fase de gás ou partícula depende da pressão de vapor do composto em particular a temperatura, a área superficial da partícula por unidade de volume de ar, e de muitos outros parâmetros (Eisenreich et al., 1981; Bidleman, 1988; Leal, 2003).

A nucleação de partículas ocorre pela transferência de massa de compostos gasosos de baixa pressão de vapor para a fase de partícula. À medida que os COVs são oxidados pelo ozônio (O_3) e pelos radicais hidroxila ($OH\bullet$) e nitrato (NO_3), os produtos dessas reações acumulam-se na fase gasosa. Cada uma das espécies resultantes possui uma concentração de saturação dependente da temperatura. Se a concentração de uma determinada espécie é menor do que a respectiva saturação, a substância permanece na fase gasosa. Porém, se a concentração de saturação for superada, a espécie é condensada na superfície do material particulado disponível, até que o equilíbrio entre as fases de gás e aerossol seja restaurado (Pandis et al., 1992; Leal, 2003).

Experimentos realizados em condições controladas em câmaras de reação mostram que uma fração das partículas biogênicas na moda fina ($D_p < 2 \mu m$) pode resultar da conversão gás-partícula de COVs emitidos naturalmente pela vegetação (Pandis et al., 1992; Hoffman et al., 1997; Clarys et al., 2004; Rizzo, 2006). A produção de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos depende da capacidade oxidativa da atmosfera.

Nem todas as espécies de COVs são eficientes na produção de AOS. Algumas características precisam ser consideradas, tais como: serem abundantes suficientemente na atmosfera para que os produtos da oxidação atinjam concentrações significativas; serem bastante reativos para que os produtos da oxidação se acumulem na atmosfera; os

produtos da oxidação devem possuir uma baixa pressão de vapor para que a condensação seja possível (Jacobson et al., 2000; Leal, 2003). Também influem a massa molecular dos COVs; o nível primário de aerossóis; da temperatura do ponto de mudança gás-partícula dos COVs e seus produtos de oxidação (Helmig et al., 2006).

Três classes primárias dos COVs biogênicos formam AOS, atualmente identificadas: isopreno, que tem a maior das emissões globais, mas um rendimento relativamente baixo; MTs e SQTs. Embora tenha menor taxa emissão que isopreno ou MTs, os SQTs podem contribuir significativamente na formação de AOS, por apresentarem alta reatividade (Sakulyanontvittaya et al., 2008). Para Helmig et al. (2007), a oxidação do SQTs resulta na parte mais alta fração de aerossol, chegando a até 100 % sob certas condições (Figura 14).

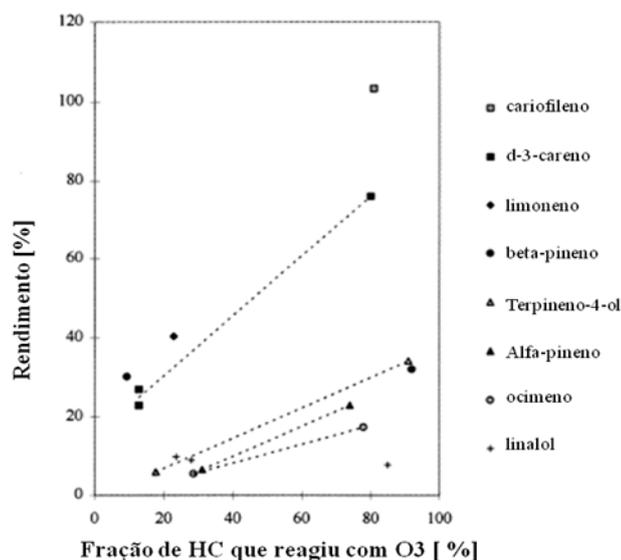


Figura 14- Rendimento global de aerossóis em função da fração individual de vários compostos orgânicos voláteis que reagem para formação dos aerossóis (Hoffmann et al., 1997).

Observam-se altas concentrações de aerossóis de natureza orgânica na Amazônia, tanto na estação seca, como na estação chuvosa (Artaxo et al., 1995, 2002; Trostdorf, 2004). A abundância de partículas orgânicas em suspensão durante a estação chuvosa certamente está relacionada à produção biogênica, através da conversão gás-partícula de precursores orgânicos. A produção fotoquímica de hidrocarbonetos gasosos pode ser responsável por uma fração significativa deste material particulado. Esta produção foi observada em laboratório, onde a produção de partículas de aerossóis foi observada a partir de precursores gasosos orgânicos (Hoffman et al., 1997). Observou-se uma formação rápida de aerossóis a partir de COVBs na atmosfera, estas reações

foram mediadas por O₃ e NO_x. Claeys et al. (2004a) constatou que aerossóis biogênicos em Amazônia continham grande quantidade de polióis (o termo poliól abrange uma grande variedade os compostos contendo grupos hidroxilas), de baixa volatilidade, que são provavelmente derivados da reação do isopreno e OH, respondendo por 2 ~ Tg de AOS biogênica / ano.

Diante do exposto acima, determinar a estratificação das de emissões de COVs e suas espécies químicas no perfil da floresta não perturbada na Amazônia central tem grande relevância na medida em que existem poucos dados a respeito da emissão de COVs na atmosfera, principalmente em regiões tropicais. Ao contrário da maioria dos COVs que participam de reações atmosféricas, estudos recentes mostram que significativas emissões de SQTs e outros terpenóides são resultado de vários efeitos diretos e indiretos dos processos microbianos e sugerem que estes efeitos devem ser mais importantes em ecossistemas com significativas camadas de liteira nos solos (Branco, 1994; Amaral et al., 1998; Paavolainen et al., 1998; Smolander et al., 2006; Leff et al., 2008). Estes dados, confirmam alguns resultados encontrados na floresta amazônica, mostrando que as emissões mais significativas de SQTs ocorrem na parte mais baixa do perfil florestal, possivelmente do solo ou da camada de liteira, e não das copas das árvores (dados não publicados) (Guenther, com. pessoal, 2008). Faltam, porém medidas diretas de SQTs para identificar clara e diretamente as fontes destes terpenóides na Amazônia.

1.3. Objetivo

Identificar e quantificar os compostos orgânicos voláteis biogênicos no perfil da floresta e no solo em área não perturbada da Amazônia central (Reserva do Cuieiras) em condições naturais.

1.3.1. Objetivos Específicos:

- Identificar as espécies químicas de COVs em uma região de floresta primária;
- Identificar as maiores emissões para cada COV no perfil da floresta;
- Identificar fontes de COVs ao nível do solo (liteira ou raízes) ou próximo ao solo (plântulas e ervas);
- Testar a sensibilidade do método analítico GC/MS para identificação e quantificação de COVs coletados em cartuchos adsorventes em um ambiente com alta umidade relativa.

2. Metodologia

2.1 – Área de estudo

O local investigado corresponde a uma área de platô, imersos numa grande área de floresta primária, na Reserva do Cuieiras (22735 ha), do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, situada cerca de 50 km a noroeste de Manaus (Figura 15). O acesso à reserva é feito por via rodoviária, através de uma estrada de terra vicinal (ZF-2) e o platô encontra-se próximo ao km 34 da mesma, no qual existe uma torre micrometeorológica com 53 m de altura, cujas coordenadas correspondem a 02°36'33"S; 60°12'33"W; altitude 130 m. O relevo é constituído por diversos platôs intercalados por vales onde aparecem vários igarapés, compondo uma rica rede de escoamento; o solo é do tipo Latossolo Amarelo álico (Argissolo), de textura argilosa, com boa drenagem (Chauvel, 1982; Oliveira & Amaral, 2005) A vegetação é típica de floresta tropical primária não perturbada, bastante diversificada no aspecto florístico, cujo dossel alcança uma altura entre 30-40 m, com a ocorrência de aproximadamente 324 espécies e 174 gêneros por ha (Jardim & Hosokawa, 1987; Oliveira & Amaral, 2005).

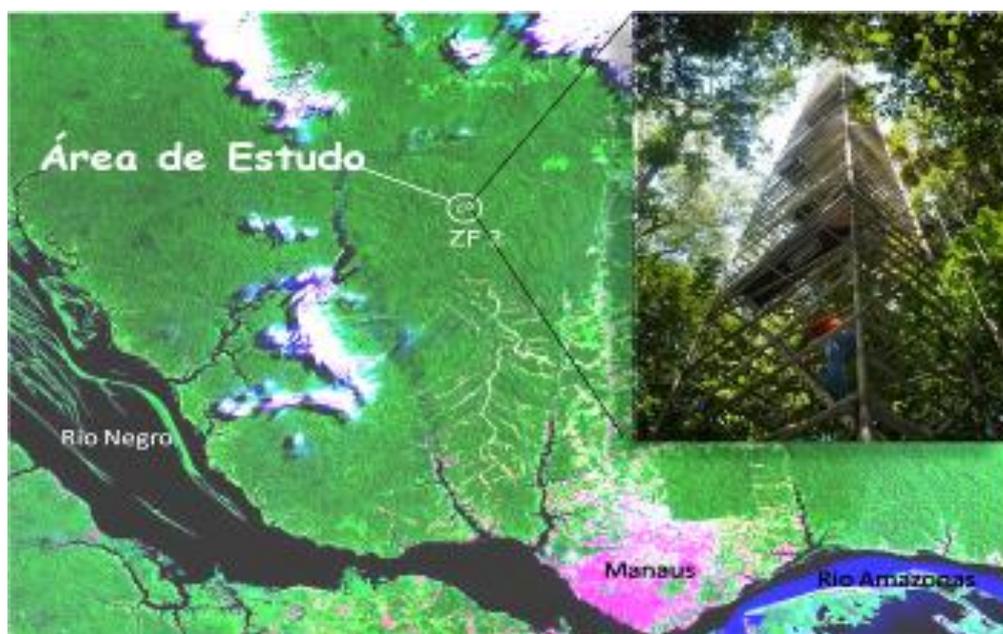


Figura 15- Localização do sítio experimental na Reserva do Cuieiras, em Manaus. No detalhe a torre de monitoramento climático do platô no km 34.

O clima local apresenta temperaturas elevadas, com abundância de chuvas ao longo do ano e uma curta estação seca (1 a 2 meses, de julho a setembro); a umidade relativa média está em torno de 80 %. O ciclo hidrológico é claramente definido pelas estações seca e chuvosa, apresenta uma baixa amplitude térmica. Estima-se que aproximadamente 50 % do que precipita localmente pelas chuvas é gerado pela evapotranspiração local; os 50 % restantes são gerados pelo transporte de vapor de água proveniente do Oceano Atlântico (Salati et al., 1979).

As amostras foram coletadas na torre e no solo. Os pontos de amostragem na torre se localizaram em três alturas: no nível do solo (1 m acima do solo), acima do sub-bosque (10 m) e entre a copa das árvores (20 m) (Figura 16). As medidas foram realizadas na estação chuvosa, em uma pequena campanha intensiva de 4 dias, em períodos diurnos correspondendo de 7:00h às 17:00h. Neste período quatro coletas diárias foram realizadas de 7:00h - 8:00h; 10:00h - 11:00h; 13:00h - 14:00h e 16:00h - 17:00h. No total 48 amostras foram coletadas, mas apenas 42 viáveis para análises, devido a perdas que ocorreram no acondicionamento e transporte para o laboratório no National Center for Atmospheric Research (NCAR).

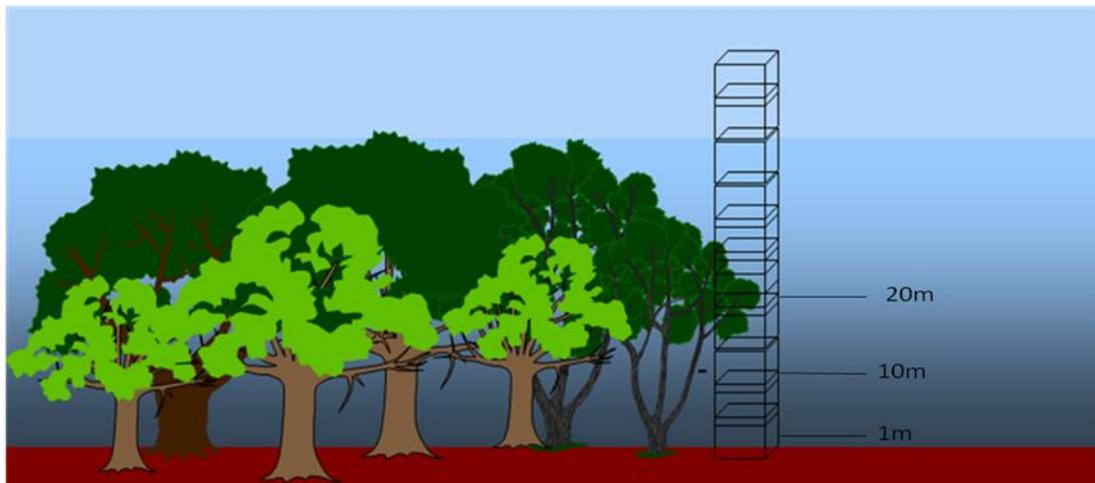
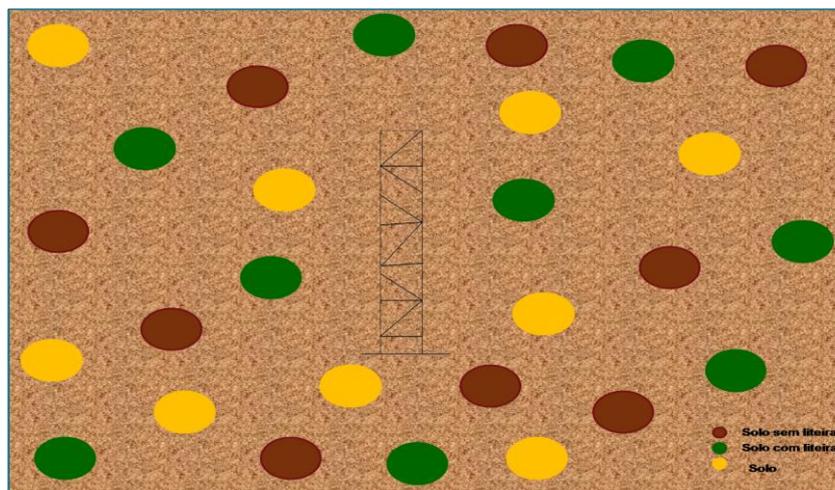


Figura 16 - Localização das alturas para coleta de dados na torre do km 34.

No solo, foram coletadas 27 amostras na área de entorno da torre do km 34: nove em solo com liteira, nove sem liteira e nove no solo sem a camada superior matéria orgânica (Figura 17a), sendo que somente 16 foram viáveis para análises, devido a perdas que ocorreram no acondicionamento e transporte para o laboratório no National Center for Atmospheric Research (NCAR).

As amostras foram sorteadas aleatoriamente, garantindo a independência entre elas, com espaço de 10 m entre uma e outra. Em cada ponto de coleta, colocou-se uma câmara de acrílico com um anel metálico na base que ficava 60 min no local antes de cada medida com o objetivo de estabilizar o sistema (Figura 17b), a câmara de acrílico pertence ao Grupo de Química e Física da Atmosfera (APCG, sigla em inglês) do Instituto de Pesquisa Marinha e Atmosférica da Universidade de Utrecht, Netherland (IMAU), do projeto "O Balanço de Metano na Região Amazônica", integrante do Programa LBA, em cooperação com IPEN-CNEM/SP e IMAU-UU Institute of Marine and Atmospheric research Utrecht (IMAU) da Universidade de Utrecht na Holanda.



(A)



(B)

Figura 17 - (a) Localização dos pontos amostrais para coleta de dados no solo em torno da torre km 34. Os círculos marrons representam as amostras em solos sem liteira (mas com matéria orgânica), os círculos verdes as amostras em solos com liteira e os amarelos as amostras em solo (sem liteira e sem a camada superior de matéria orgânica). (b) Câmara de acrílico para sucção do ar.

2.2 – Instrumentação de amostragem

O processo de amostragem consiste em passar um volume de ar a ser avaliado através de tubos (cartuchos) preenchidos com substâncias adsorventes próprias aos produtos amostrados. Pequenas bombas manuais para aspiração de ar garantem os volumes amostrados; sendo assim, utilizou-se uma bomba portátil de ar (“Pocket pump” 210-1002[®]) ao longo de 60 minutos com o fluxo de 200 mL min⁻¹ para cada amostra (Figura 18).

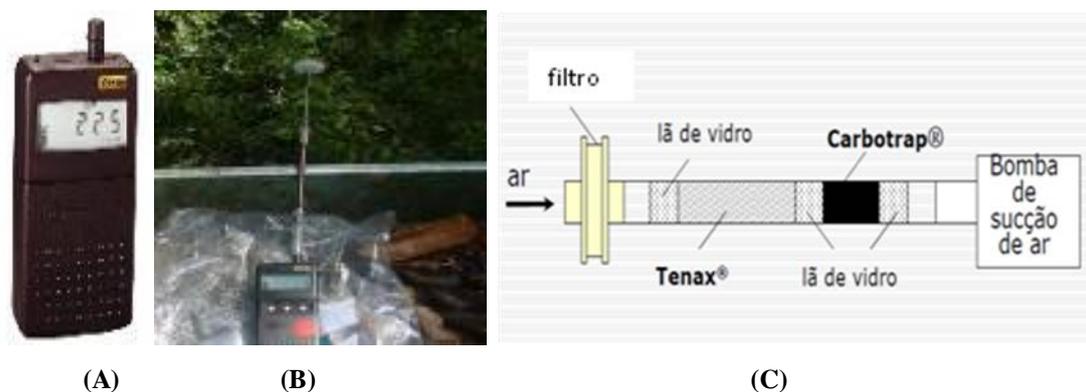


Figura 18 - (a) Bomba portátil “Pocket pump” 210-1002[®] usada para coleta dos compostos. (b) Amostras sendo coletadas na Torre k34 com a bomba portátil. (c) Esquema mostrando o cartucho com adsorventes sólidos, conectado à bomba portátil e ao filtro.

A amostragem de COVs sobre adsorventes sólidos é um dos métodos mais utilizados em razão da grande diversidade de suportes adsorventes (cobrindo praticamente todos os compostos), da simplicidade do processo de amostragem e da precisão do processo de análise.

A adsorção é um fenômeno de superfície, onde as moléculas são ligadas a um sólido por interações intermoleculares. A força de adsorção depende do tamanho e forma dos poros, e da natureza da superfície adsorvente. Um adsorvente ideal deve ter as seguintes características: inércia química e estabilidade térmica; capacidade de adsorver quantitativamente e dessorver compostos muito voláteis e semi-voláteis, polares e apolares; estabilidade durante a estocagem; habilidade para adsorver espécies químicas em concentrações muito baixas; capacidade de fornecer baixos valores de brancos e, capacidade de adsorção sem influência da umidade do ar.

Uma medida freqüentemente usada na capacidade de sorção é o volume de saturação (*breakthrough volume* - BTV). O BTV pode ser determinado de maneira experimental ou teórica. Dentre os fatores que têm importante efeito sobre o BTV pode-

se destacar: temperatura, umidade do ar e do sorvente, propriedades físico-químicas do adsorvente (área superficial, porosidade, características da superfície), concentração do analito, propriedades físicas e químicas dos gases e vapores, e presença de outros componentes na mistura com possibilidade de serem co-adsorvidos.

A escolha do material adsorvente depende muito dos compostos a serem analisados. Os adsorventes usados neste experimento foram polímeros orgânicos e adsorventes de carbono. Os adsorventes de polímeros orgânicos apresentam características importantes como a de não sofrer interferência da umidade, de poder ser utilizado para coleta de grandes volumes de ar e de não possuir sítios ativos que possam causar adsorção irreversível de certos compostos polares. Dentre os polímeros porosos usados para este fim, Tenax[®] é o mais popular, pois é bastante hidrofóbico, ficando o BTV relativamente independente da umidade; Tenax[®] também possui alta estabilidade térmica e é satisfatório para a coleta de compostos com alta volatilidade. O Tenax TA[®] (óxido de 2,6 dietil-*p*-fenileno), muito utilizado, pois apresenta propriedades importantes, entre elas a alta estabilidade térmica (350 °C). Os adsorventes de carbono são considerados apolares quando comparados as adsorventes inorgânicos (não retendo água). O Carbosieve SIII[®] é uma peneira molecular, normalmente utilizada para a amostragem de composto orgânicos de baixo peso molecular, altamente voláteis (ponto de ebulição 60-80°C), não polares e de alta estabilidade térmica (400 °C). O Carbotrap[®] (carbono preto grafite) pode ser aplicado para uma ampla faixa de compostos orgânicos (hidrocarbonetos de C₅ a C₁₅), não apresenta perdas por adsorção irreversível ou por decomposição (Tabela 1).

Tabela 1- Características dos adsorventes usados neste estudo, mostrando suficiente estabilidade para dessorção termal a 250 °C.

Nome comercial	MDT ^a	SA ^b	Porosidade ^c	Tipo ^d	Hidrofobicidade ^e
Carbosieve	400	840	MIP	CMS	B
Tenax TA	350	35	P	PDPPPO	A
Carbotrap	>400	100	MAP	GCB	A

^aMTD- máxima temperatura de dessorção(°C)

^bSA- área da superfície específica

^cMIP- microporos (diâmetro do poro 1-10 nm); P- poroso (diâmetro do poro 20-100 nm); MAP- mesoporos ou macroporoso (diâmetro do poro 100-300 nm)

^dCMS- peneira de carbono molecular; PDPPPO (poli -2,6 difenil-*p*-óxido-fenileno); GCB- carbono preto grafite

^eA-alta; B-baixa

Segundo o método TO-17 da EPA, 1999 sugere três diferentes tipos de cartuchos adsorventes ideais para coleta de COV (Tabela 2), como o interesse era a determinação de isoprenos, MT e SQT, optou-se pelos por uma combinação de alguns adsorventes: ~ 350 mg de Tenax GR 35/60 + Carbograph 5TD 40/60; ~ 150mg de Tenax TA 60 / 80 + ~ 170 mg Carbotrap 20/40; ~ 150mg de Tenax TA 60/80 e ~ 170 mg Carbotrap 20/40

Tabela 2- Tipos de cartuchos com combinações de adsorventes sólidos ideais para coletas de COVs em diversos ambientes segundo o método TO-17 da EPA, 1999.

Tipos de cartuchos	Combinação de adsorventes sólidos	Abrangência	Recomendações
tipo 1	Tenax® e Carbotrap® (ou Carbopack B®)	C ₆ – C ₂₀	COVs em ambientes com qualquer UR*
tipo 2	Carbotrap® (ou Carbopack B®) com Carbosieve SIII® (ou Carboxen 1000®)	C ₃ -C ₁₂	COVs em ambientes com UR maior que 65%
tipo 3	Carbotrap C®, Carbotrap® (ou Carbopack B®) e Carbosieve SIII® (ou Carboxen 1000®)	C ₃ -C ₁₆	COVs em ambientes com UR abaixo de 65%

*UR = Umidade relativa

O material adsorvente foi colocado em tubos feitos de aço inox 304 em uma tela de aço inox de 100 *mesh*, para reter o material adsorvente (Figura 19).

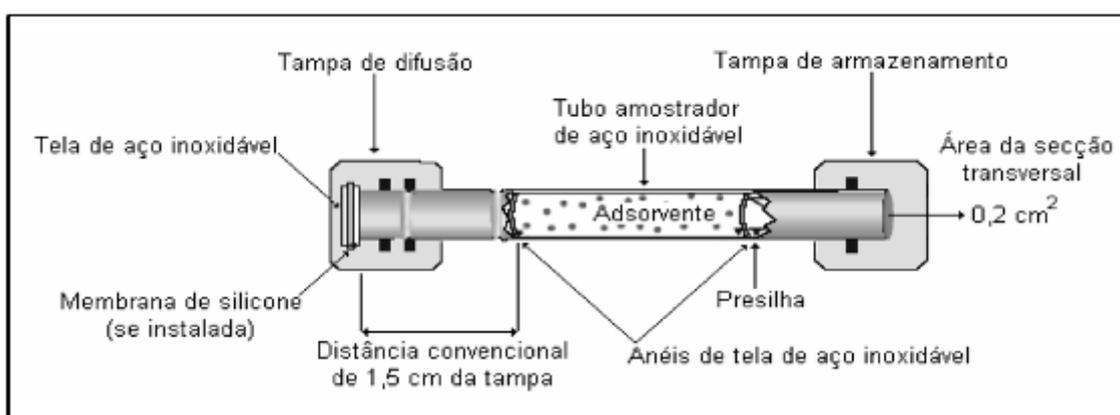


Figura 19 - Tudo de aço inox contendo materiais adsorventes para a captura dos VOCs.

2.3 – Instrumentação de análise

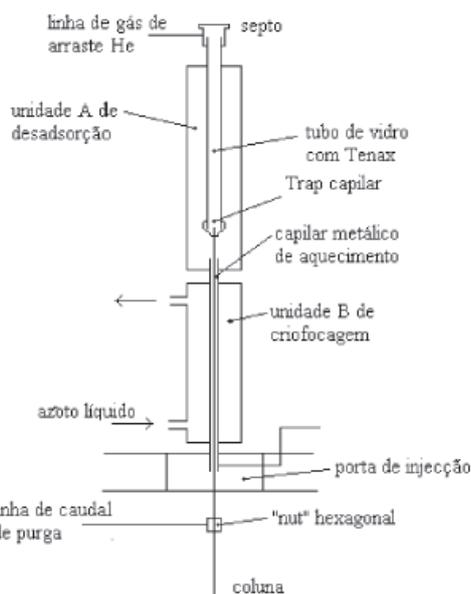
Para análise das amostras dos tubos adsorventes foi utilizado o sistema composto pelo dessorvedor térmico, cromatógrafo de gás e o espectrômetro de massas. Para efeito didático será apresentado cada aparelho e seu funcionamento básico.

2.3.1- Dessorvedor Térmico

A recuperação de COVs adsorvidos em sólidos adsorventes por meio de dessorvedores térmicos é possível devido ao decréscimo do efeito de sorção em altas temperaturas (Wania et al., 2003; Piceli, 2005). Os instrumentos de dessorção térmica (DT) executam tarefas automáticas, na maioria dos aparelhos, como a dessorção de analitos do cartucho, a concentrações (focalização) dos analitos em uma armadilha fria ou criogênica e a injeção da amostra em cromatógrafos gasosos (Piceli, 2005) (Figura 20-A).



(A)



(B)

Figura 20 - (A) Imagem do dessorvedor térmico utilizado, *Autosampler/Thermal Desorber Unity Markes*®. (B) Esquema do processo de dessorção térmica, no qual as amostras são secas expurgadas em temperaturas superiores à ambiente, levadas para uma armadilha fria, novamente aquecidas e injetadas na coluna cromatográfica.

O funcionamento do DT consiste em dois estágios de dessorção (Figura20- B): o cartucho adsorvente e pressurizado e purgado em temperatura elevada para retirada de oxigênio e água, sendo então aquecido a uma temperatura pré-selecionada durante um

tempo anteriormente definido. Um fluxo de gás Hélio leva os analitos desprendidos para a concentração em uma armadilha fria. Após a transferência total da amostra do amostrador para esta armadilha fria é iniciada o seu aquecimento rápido, onde os analitos são mais uma vez desorvidos e transferidos para a coluna cromatográfica. A passagem da amostra do dessorvedor para a coluna é feita através de uma linha de transferência aquecida.

2.3.2- Cromatógrafo a Gás (GC)

A cromatografia é essencialmente um método físico de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, sendo uma estacionária e outra móvel, que flui através da primeira, ocorre como resultado de processos repetidos de adsorção e dessorção durante o movimento dos componentes da amostra ao longo da fase estacionária, e a separação ocorre em função da diferença de constantes de distribuição de cada um dos componentes da amostra.

As amostras são introduzidas em uma corrente de gás inerte, normalmente hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, que atuarão como gás de arraste. O fluxo de gás passa pela coluna capilar através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. As substâncias que têm a maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, por tanto, separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem da coluna podem ser quantificadas por um detector e/ou tomadas para outra análise. Basicamente, o sistema se divide em 4 partes básicas, a saber: Suprimento de Gás de Arraste; Sistema de Injeção de Amostra; Colunas e Forno para Coluna e Sistema de Detecção (Figura 21).

Os dois detectores comumente utilizados depois da separação por cromatografia gasosa são o DIC (detector de Ionização de Chama) ou FID, sigla em inglês e o DCT (Detector por Condutividade Térmica). O mais indicado para análises de COVs é o FID, pois oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de compostos para níveis tão baixos como ppb, além de ser extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande.

O detector de ionização de chama (FID ou DIC) consiste em uma chama de hidrogênio (H₂)/ ar e um prato coletor. A amostra passa pela coluna do CG e é ionizada

pela chama, produzindo íons. Os íons são recolhidos em um eletrodo negativo e produzem um sinal elétrico. Os íons e elétrons que se formaram na chama ficam presos em um eletrodo coletor permitindo que uma corrente flua no circuito externo. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da concentração de hidrocarbonetos nos gases e é detectada por um eletrômetro e mostrado na saída análoga.

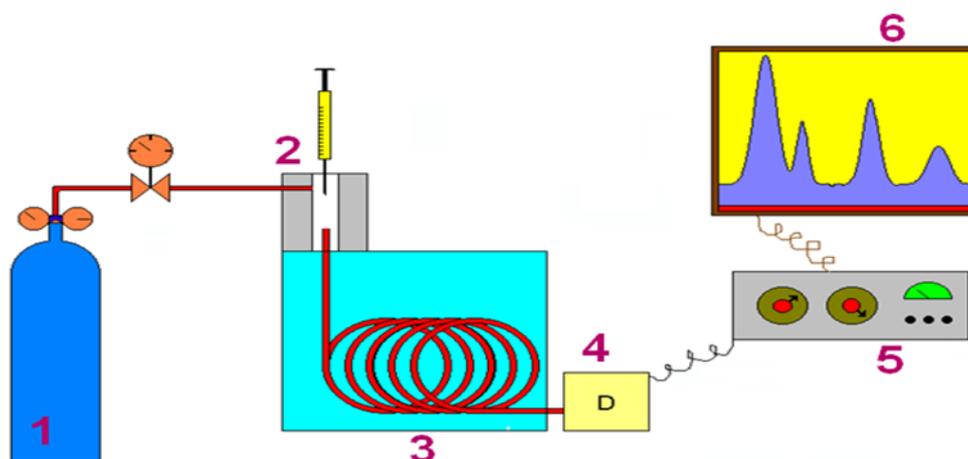


Figura 21- Esquema básico da composição de um cromatógrafo de gás para análise de COVs. 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão. 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra. 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna. 4 - Detector. 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal. 6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

2.3.3- Espectrômetro de Massas (MS)

O espectrômetro de massas ioniza as moléculas e separa íons de acordo com a razão massa/carga (m/z) e fornece um histograma de abundâncias relativas de íons individuais com diferentes razões m/z geradas por um composto em condições específicas. Através desse processo é obtido um padrão de fragmentação característico e informações sobre as características estruturais da molécula (Soares, 2001; Piceli, 2005). A fragmentação de massa é uma técnica de alta sensibilidade e seletividade que permite determinar e quantificar compostos traços, por meio da qual as substâncias químicas se identificam, separando os íons gasosos nos campos elétricos e magnéticos.

Quando uma corrente é aplicada a um filamento, este é aquecido resistivamente até a incandescência, simultaneamente emitindo elétrons. Placas colimadoras são empregadas para o controle do feixe de elétrons emitidos. Um potencial de aproximadamente 70 eV é mantido entre o filamento e a placa de tal forma que os

elétrons sejam acelerados para longe do filamento e passem através das placas colimadoras com uma energia média de 70 eV.

Sob o princípio que os íons podem ser desviados em campos elétricos e magnéticos, os espectrômetros de massas, constam de quatro partes básicas: um sistema de manipulação para introduzir a amostra; uma fonte de íon, na qual é produzido um feixe de partículas proveniente da amostra; um analisador que separa partículas de acordo com a massa; um detector, no qual os íons separados são recolhidos e caracterizados (Figura 22).

O analisador de massas separa os íons que são produzidos na fonte de acordo com as diferentes relações de massa-carga. Os modelos de analisadores mais comuns incluem os analisadores de quadrupolo, de setor magnético e analisadores de massa por tempo de voo.

Um campo quadrupolo é formado por quatro barras paralelas aos quais se aplica uma corrente contínua que afeta o percurso dos íons viajando pelo trajeto centralizado entre as quatro barras. Para as voltagens dadas, somente os íons de uma relação massa-carga determinada podem passar através do filtro do quadrupolo, enquanto os outros são absorvidos pelas barras. Ao variar os sinais elétricos em um quadrupolo, pode-se variar a faixa da relação massa-carga transmitida. Isto possibilita a varredura espectral. O sistema de recolhimento de íons mede a abundância relativa de fragmentos de cada massa.

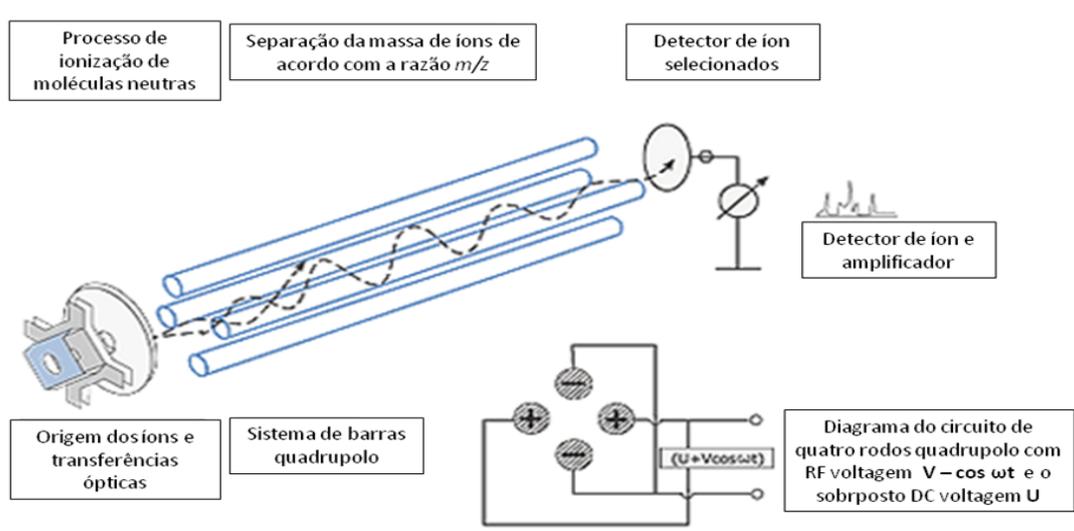


Figura 22 - Esquema básico de um espectrômetro de massa quadrupolo e seus componentes essenciais.

2.4 – Análises dos COVs

O preparo das amostras e análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia na Divisão de Química Atmosférica (ACD), pertencente ao Centro Nacional de Pesquisas Atmosféricas (NCAR), localizado na Corporação Universitária para Pesquisa Atmosférica (UCAR), na cidade de Boulder, Colorado-Estados Unidos da América.

Basicamente, este estudo se dividiu em três etapas: a primeira etapa se refere ao modo de como a amostra era pré-concentrada; a segunda foi a análise química em si, em que se utilizou a técnica cromatográfica, onde o instrumento utilizado foi um Cromatógrafo de Gás *Agilent 7890*[®]; a terceira etapa foi relativa à quantificação, no qual foram utilizados diferentes tipos de detectores. As amostras são colocadas no amostrador para sofrerem o processo de dessorção térmica, e em seguida, os compostos foram para o GC/MS para gerar o cromatograma-massa (Figura 23).

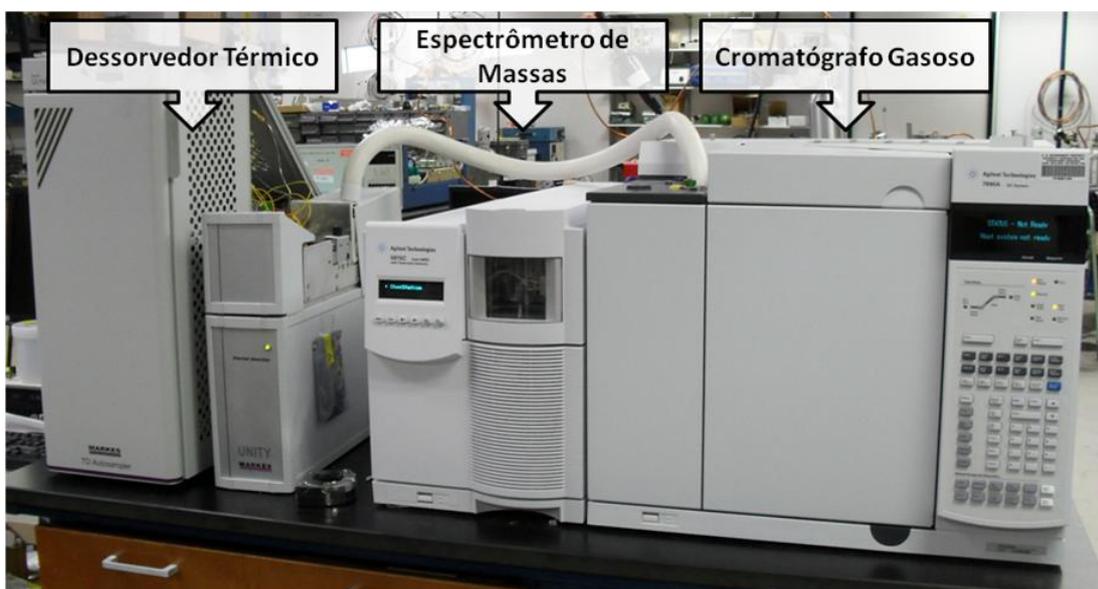


Figura 23- Imagem dos aparelhos utilizados na análise de COVs: Dessorvedor Térmico *Ultra Autosampler/Thermal Desorber Unity Marker*[®], Espectrômetro de Massa *5975 Series MSD*[®] com um Cromatógrafo de Gás *Agilent 7890*[®].

A **primeira etapa** consiste na recuperação dos compostos dos cartuchos para que a análise seja feita por dessorção térmica (volatilização térmica a temperaturas mais altas que a ambiente) através do *Ultra Autosampler/Thermal Desorber Unity Marker*[®] que os mantém por 10 min a 200 °C a um fluxo muito baixo para serem secos e expurgados (livre de impurezas), em seguida por cerca de 7 minutos são encaminhadas

para a armadilha da Unidade fria, a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e novamente aquecido e injetado na coluna capilar do cromatógrafo de gás. A unidade opera no modo splitless. Ao injetar o analito no cromatógrafo, este irá vaporizar para que o gás de arraste leve-o até o interior da coluna, para tal procedimento existem dois modos de injeção, o modo split (com divisão de fluxo) forma mais antiga de introdução das amostras em colunas capilares, e o modo splitless (sem divisão de fluxo), neste modo como a saída do divisor de fluxo está temporariamente fechada, isso irá resultar em uma transferência de toda a amostra vaporizada contida no injetor para o interior da coluna, sendo mais utilizada para análise de amostras que apresentam níveis de concentração muito baixo.

A **segunda etapa** da análise de COVs é a separação dos compostos que estão presentes no o ar da Amazônia. O métodos de separação de Cromatografia Gasosa utiliza a partição específica de diferentes compostos entre duas fases, devido às diferenças nas propriedades como solubilidade e adsorção dos compostos para separarem os diferentes componentes da amostra. Os parâmetros utilizados para análise estão descritos abaixo (Tabela 3).

Após a separação dos compostos na coluna cromatográfica, a amostra foi conduzida para o Espectrômetro de Massas quadrupolo (*5975 Series MSD*[®]). Este acoplamento permite uma alta eficiência e baixa taxa de fluxo, com bom mecanismo de resistência e estabilidade termal da fase estacionária.

A Espectroscopia de Massas é uma ferramenta valiosa na identificação dos compostos orgânicos, pois estes produzem fragmentos característicos e suas proporções são próprias para cada composto, enquanto que o DIC é ideal na quantificação dos COVs.

Tabela 3 – Condições operacionais da técnica de medição de COVs pelo *Agilent G1701EA GC/MSD ChemStation®*.

	GC		
	°C/min	°C	min
Temperaturas	Inicial:	45	2.25
	Rampa 1: 40	300	3.00
	Post:	70	
	Forno		
	Máximo = 300 °C; tempo de equilíbrio = 0,25 min; temp. inicial de entrada: Front = 300 °C - Back = 300 °C		
	MSD		
	Ponto de ajuste do quad.= 150 °C; ponto de ajuste da fonte = 230 °C		
Scan/SIM	Tempo inicial = 1,00; mínimo de massa = 33,00; máximo de massa = 300		
	Front		
	Volume = 1,00 µL; tamanho da seringa = 10,00 µL; Modo de injeção: splitless		
Injetores	Back		
	Volume = 1,00 µL; tamanho da seringa = 10,00 µL; Modo de injeção: splitless		
Coluna cromatográfica	HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane; comprimento = 30 m; diâmetro interno = 250 µm; espessura de filme = 0,25µm		
	Front		
	He a uma pressão de entrada = 65,072 kPa; expurgo de fluxo = 100 mL / min; expurgo tempo = 1,00 min; pressão de pulso = 172,368 kPa; tempo de pulso de pressão = 0,50 min; fluxo de gás protetor = 20 mL / min; gás saver tempo = 3,00 min		
Gás de Arrasto	Back		
	He a uma pressão de entrada = 93,552 kPa; expurgo de fluxo = 100 mL / min; expurgo tempo = 1,00 min; pressão de pulso = 172,368 kPa; tempo de pulso de pressão = 0,50 min; fluxo de gás protetor = 20 mL / min; gás saver tempo = 2,00 min		

A **terceira etapa** da análise foi a identificação e quantificação dos COVs. A identificação dos COVs foi possível através do espectrómetro de massas da *Agilent ChemStation®* (5975 Series MSD®) que possui armadilha de fragmentação do tipo "íon trap" (é uma combinação de campos elétricos ou magnéticos que captura íons numa região de um sistema de vácuo ou tubo de vácuo). Ele possui uma biblioteca extensa de fragmentos de compostos orgânicos que possibilitou identificar os compostos de

interesse. A quantificação foi feita utilizando-se o detector de ionização de chama que é a melhor ferramenta para a quantificação em função de sua linearidade na relação concentração/corrente gerada e a possibilidade de se utilizar padrões para uma mesma família de compostos. A quantificação foi realizada através de curvas de calibração, realizadas com padrões certificados.

2.5 – Identificação e Quantificação

Como explicado anteriormente, a identificação dos compostos presentes na amostra foi feita com o espectrômetro de massas. Aplicou-se a comparação dos tempos de retenção e da massa espectral como mostrada na figura 24 com padrões já conhecidos e através de sua biblioteca, comparou-se os resultados da fragmentação de um determinado composto na amostra, com a biblioteca, chegando, assim, ao composto identificado.

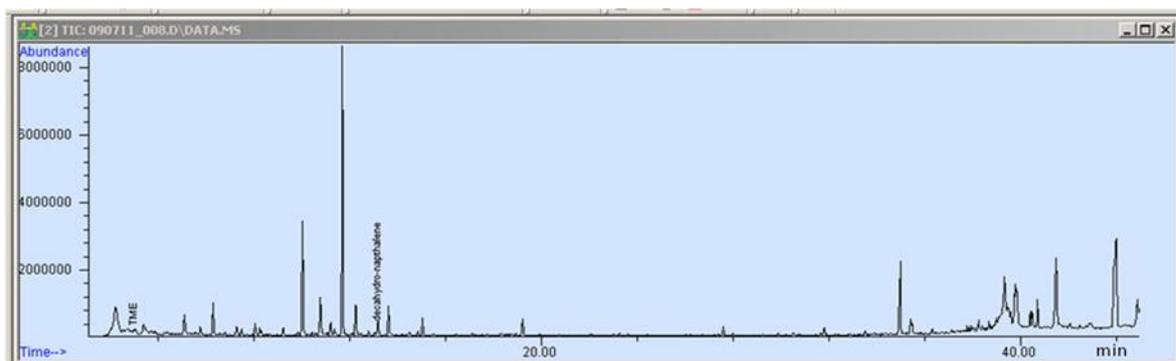


Figura 24 - Cromatograma com Monitoramento Seletivo de íons (sinal SIM) dos compostos orgânicos voláteis coletado na torre K34, em destaque os padrões internos TME e DHN, necessários para quantificação dos compostos.

A biblioteca utilizada foi a NIST, que possui mais de 65.000 espectros de compostos puros, localizados no software do Agilent G1701EA GC/MSD ChemStation®, para isto, utilizaram-se os cromatogramas-massa do sinal SIM, sigla em inglês (Monitoramento Seletivo de Íons), pois permite selecionar íons (usualmente 3 a 5) específicos de um composto alvo, conseguindo, assim, o identificar e quantificar a níveis traços na complexa mistura (Tabela 4). O sinal TIC, sigla em inglês (Corrente Total de íons) não é adequado para essa quantificação, pois quantidades de íons são

substancialmente perdidas durante o processo de varredura, aumentando consideravelmente a imprecisão do resultado.

Tabela 4 – Exemplos de compostos orgânicos voláteis identificados através do espectômetro de massa, com fragmentos comparados na biblioteca NIST.

Identificação do Composto	Tempo de retenção (min)	Espectrometro de Massa -Abundância do fragmento (m/z) (% Intensidade relativa)
Isopreno	2.22	67 (100), 39 (90), 68 (83), 53 (77), 40 (58)
α - Pineno	9.22	93 (100), 91 (59), 92 (44), 77 (44), 39 (40)
Canfeno	9.67	93 (100), 41 (53), 91 (51), 79 (46), 121 (44)
β - Pineno	10.54	93 (100), 91 (51), 41 (79), 77 (53), 79 (44)
<i>p</i> - Cimeneno	12.1	119 (100), 91 (34), 134 (26), 117 (18), 39 (16)
Limoneno	12.24	68 (100), 93 (98), 39 (94), 67 (70), 41 (58)
<i>p</i> - Cimeneno	14.49	117 (100), 132 (90), 91 (53), 115 (51), 39 (40)

A quantificação dos COVs foi realizada com a utilização de curvas de calibração de padrões certificados. Foram usadas duas técnicas de calibração, com padrões internos e externos. Para essa finalidade, elas são organizadas obedecendo os seguintes padrões dentro do amostrados: 3 amostras de referência e sempre depois de 8-10 amostras ocorre a calibração. As amostras de calibração são 3 (isopreno, canfeno e cartucho vazio “branco”).

Usa-se um padrão interno para o qual deve ser escolhida uma substância que não existe na amostra. É normalmente incorporada à solução da amostra antes da injeção no cromatógrafo. Especialmente aconselhável quando alta precisão é necessária porque o padrão interno sofre as mesmas condições da substância de interesse durante a corrida cromatográfica. Pequenos desvios de tempo de retenção e na sensibilidade do detector que ocorrem entre corridas diferentes em um mesmo dia de trabalho são corrigidos. O tempo de retenção do composto de interesse pode ser calculado relativo ao padrão interno, minimizando diferenças no tempo de retenção que ocorrem entre corridas diferentes. Reduz, ainda, os erros devidos a variações no volume de injeção, o que representa um problema maior em cromatografia gasosa.

O padrão interno deve ser escolhido dentro de alguns requisitos. O composto escolhido deve eluir da coluna adequadamente separado de todos os compostos da amostra, deve eluir o mais perto possível dos compostos de interesse, deve ser estável

nas condições de análise, a quantidade injetada deve ser próxima à da substância de interesse e deve ser suficientemente estável para permitir a estocagem por um tempo adequado. Dois compostos de hidrocarbonetos puros são selecionados como padrão interno, *trans*-decahidronaftaleno (DHN) eluído em torno de 13,2 minutos com uma concentração aproximada de 1ppm e o tetrametiletileno (TME) eluído em torno de 3,04 minutos. O tamanho do pico do padrão interno também é usado para calcular os valores de fator de retenção (RF) que são usadas para quantificar seus picos.

Os padrões externos são eluídos na coluna cromatográfica separadamente em quantidades conhecidas para possibilitar o traçado de uma curva padrão que relacione a área com o peso do composto. Para se obter uma melhor precisão, mantiveram-se as mesmas condições cromatográficas durante a análise, alternando os padrões com as amostras, mantendo o mesmo volume de injeção para os padrões e para a amostra (para evitar distorções dos picos), mantendo a concentração ou massa do padrão próxima à do componente de interesse, utilizando padrões de alta pureza.

Todos os gases especiais utilizados foram preparados em nitrogênio, diferentes padrões foram utilizados para quantificar os COVs: o principal padrão utilizado foi a mistura gasosa de isopreno e canfeno, em nitrogênio, visando carregar cartuchos com algum volume (geralmente 0,2-0,5 L) de uma norma canfeno 69 ppb/ isopreno 48 ppb. A curva foi preparada em diferentes concentrações (ppb), passando-se volumes diferentes do padrão, no mesmo método utilizado nas análises das amostras. A partir do gráfico de concentração injetada *versus* área, obteve-se a equação da reta da curva de calibração que foi utilizada para quantificar os compostos de interesse, substituindo as áreas da amostra e determinando, assim, sua concentração na amostra de ar.

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises químicas dos compostos coletados na Reserva do Cuieiras, na torre K34 e no solo do entorno da torre. As medidas na torre foram realizadas no mês de maio de 2009 (final da estação chuvosa na região) entre os dias 25 e 28 sob condições meteorológicas locais, como de radiação fotossinteticamente ativa (PAR, sigla em inglês), umidade relativa e temperatura ainda típicas do período de transição estação chuvosa-seca. (Figura 25).

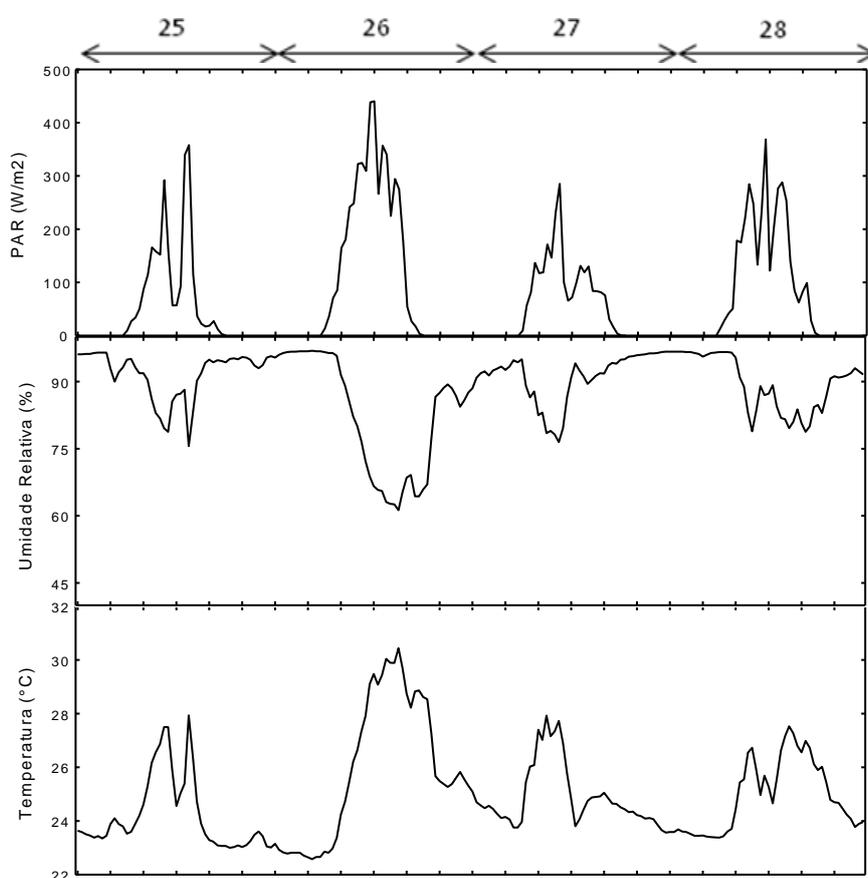


Figura 25 - Flutuações diurnas de PAR (W/m^2), umidade relativa e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) durante as medidas de COVs na Reserva do Cuieiras no período de 25-28 de maio de 2009. Estes dados são da Estação de Tempo Automática (AWS, sigla em inglês), localizada na torre meteorológica, onde as variáveis são mensuradas a cada 30 min entre 07:00-08:00; 10:00-11:00; 13:00-14:00 e 16:00-17:00. As medidas de PAR estão situadas a 51,6 m de altura, as de umidade relativa e temperatura a 51,1 m.

O mês de maio é caracterizado pela transição da estação chuvosa para seca, pois os máximos de precipitação começam a se deslocar para a porção norte da Amazônia. Segundo o Serviço Geológico do Brasil (CPRM), apesar da cheia que ultrapassou a

média histórica de 1953, em 2009 a média de precipitação em maio ficou abaixo do esperado: Choveu 143 milímetros, sendo que a média é de 282 mm.

Durante os dias de amostragem, através do GC/MS identificaram-se quarenta terpenos, sendo que o composto mais abundante foi o isopreno com mais de 70 % do total das espécies de COVs biogênicas, com uma concentração média de 4,67 (\pm 0,96) ppb (partes por bilhão); as demais classes de COVs biogênicos encontradas foram os monoterpenos e sesquiterpenos, com uma concentração média de 0,7 (\pm 0,22) ppb e 0,04 (\pm 0,01), respectivamente (Tabela 5). A magnitude e abundância relativa de COVs são altamente dependentes da distribuição de espécies vegetais na paisagem e das condições ambientais (Kuhn et al. 2004).

As mudanças naturais da estação chuvosa para seca podem ter um impacto significativo nas emissões de isopreno (Guenther et al., 1999; Kesselmeier et al., 2002; Kuhn et al. 2004); tais mudanças foram previstas por Guenther et al. (1999) relatando que as emissões de isopreno na estação seca, principalmente por causa das altas temperaturas das folhas, podem ser maiores do que na estação chuvosa, sugerindo que as emissões de isopreno tenham como função fisiológica a proteção do aparelho fotossintético. Sobre os sesquiterpenos identificados, foram identificados sesquiterpenos abaixo de 10 m de altura na Reserva do Cuieiras, (Guenther, 2008. Com. pes.), porém não há registros na literatura de estudos desses compostos na região amazônica.

Em concordância com outros estudos realizados em floresta de terra firme na Amazônia as concentrações de monoterpenos (MT) sempre estão abaixo de 1 ppb e não tendem a variações sazonais significativas. Dos compostos identificados, vinte e seis MT foram detectados sendo o α -pineno o mais abundante, representando 54 % dos monoterpenos identificados, seguido de limoneno, α -terpineno, o-cimeno e β -pineno com 12 %, 8 %, 5 % e 4 % respectivamente. Kesselmeier et. al (2000), também identificaram em Balbina no ano de 1998, entre março e abril os mesmos compostos com exceção do α -terpineno, como os mais abundantes entre os monoterpenos. De fato, todos os estudos na região demonstraram que os compostos citados acima são os mais comumente encontrados em suas análises, tanto no perfil da floresta quanto acima do dossel, como nos estudos realizados por Karl et al. (2007). As baixas concentrações podem ser consequência de baixas taxas de emissão e / ou alta reatividade destes compostos, cujo produto de oxidação podem rapidamente produzir partículas de aerossóis (Christoffersen et al., 1998; Kavouras et al., 1998, 1999; Calogirou et al., 1999; Kesselmeier et al., 2002).

Já os SQT representaram menos de 1 % dos compostos identificados; dentre estes, o mais abundante foi o β -selineno (32 %), seguido do α -copaeno (11 %). Isto difere dos SQTs mais comumente identificados em outras regiões como relata Duhl et al. (2008) que fizeram uma revisão sobre as emissões de SQT, no qual o β -cariofileno é o mais comum entre os mais abundantes espécies químicas dentro de muitos perfis de emissões de SQT. No entanto, não se sabe ao certo o motivo das baixas concentrações, se é devido à alta reatividade e uma relativa baixa pressão de vapor destes compostos, considerando que devido à sua estrutura molecular, são mais reativos do que os monoterpenos, ou por falta de uma metodologia de amostragem mais adequada e/ou refinada.

Tabela 5 – Concentrações (em ppb partes por bilhão) dos compostos de monoterpenos e dos sesquiterpenos identificados e suas porcentagens em relação ao total de monoterpenos e ao total de sesquiterpenos.

Monoterpenos			Sesquiterpenos		
Composto	Concentração média em ppb	%	Composto	Concentração média em ppb	%
triciclono	0,0013	0,24	α -cubebeno	0,0002	0,6
α -thujeno	0,001	0,18	cloveno	0,0003	0,5
α -pineno	0,2952	54	α -copaeno	0,0053	11,2
canfeno	0,01	1,8	cipereno	0,0021	5
sabineno	0,0114	2,1	geranil acetona	0,0051	10
β -pineno	0,0623	4	α -humuleno	0,0005	1
mirceno	0,0062	1,1	alloaromadendreno	0,0027	7,2
α -felandreno	0,0025	0,5	g-muuroleno	0,0007	1,5
d-careno	0,0021	0,3	β -selineno	0,01	32,3
α -terpineno	0,045	8,3	α -selineno	0,0005	1,1
<i>o</i> -cimeno	0,0273	5	α -muuroleno	0,0025	4,2
2-etil-1-hexanol	0,0054	1	β -bisaboleno	0,0021	5
limoneno	0,069	12,8	γ -cadineno	0,004	8,7
cineolo	0,0058	1,1	Δ -cadineno	0,005	11,2
benzil alcool	0,002	0,4	α -calacoreno	0,0003	0,7
<i>z</i> -b-ocimeno	0,0005	0,1			
<i>e</i> -b-ocimeno	0,0017	0,3			
γ -terpineno	0,0014	0,2			
α -terpinoleno	0,0029	0,5			
<i>p</i> -cimeneno	0,018	3,3			
linalool	0,0005	0,1			
B-cis-terpineol	0,0015	0,3			
naftaleno	0,001	2			
α -terpineol	0,0024	0,4			
estragol	0,0009	0,2			
<i>p</i> -tert-butifenol	0,0019	0,4			

Os dias de amostragem foram classificados de acordo com a nebulosidade observada e as condições micrometeorológicas em dias nublados (dias 25, 27 e 28) e dia ensolarado (dia 26). As nuvens também modificam o regime de radiação, que tem um impacto direto sobre a capacidade oxidativa da atmosfera e leva à segregação de produtos químicos, afetando as concentrações das classes de COVs biogênicos investigados.

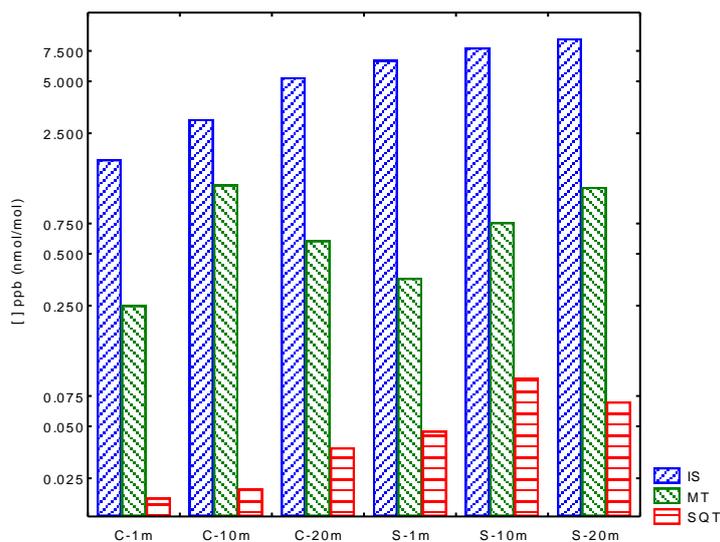


Figura 26 – Concentrações (ppb) de isopreno, monoterpenos sesquiterpenos, em dias classificados em nublados (25, 27 e 28) e ensolarado (26) nas três alturas nas torre K34. C1 m: dias nublados e amostras a 1 m; C10 m: dias nublados e amostras a 10 m; C20 m: dias nublados e amostras a 20 m; S1 m : dia ensolarado e amostras a 1 m; S10 m: dia ensolarado e amostras a 10m; S20 m: dia ensolarado e amostras a 20 m.

Observou-se que a concentração média de isopreno é sempre elevada em todos os dias de amostragem, aumentando proporcionalmente com a altura (Figura 26). Segundo Karl et al. (2007), o isopreno é um composto chave, que restringe a capacidade oxidativa em sítios remotos na atmosfera tropical, e seu tempo de vida curto resulta em íngremes gradientes de concentração na zona de arrastamento entre o topo da camada limite planetária e da troposfera livre; paralelamente, ocorre o desenvolvimento de formações de nuvens (cumulonimbus), algumas das quais podem crescer em profundidade, formando tempestades convectivas na parte da tarde.

Para monoterpenos, a maior concentração média encontrada ocorreu a 10 m de altura, do total dos dias nublados, representando mais de 30 % COVs. Para as demais alturas, as concentrações médias são maiores no dia ensolarado e aumentam, proporcionalmente, com a altura.

As concentrações médias de sesquiterpenos estão todas abaixo de 1 %; mesmo detectadas com baixíssimas concentrações, as maiores concentrações foram identificadas no dia ensolarado, na altura de 10 m.

Houve uma variação importante nas concentrações médias dos COVs entre o dia de coleta para isopreno, os MTs e os SQTs (Figura 27). As medidas foram realizadas somente durante o dia entre as 7:00h até as 17:00h. Como já foi observado anteriormente, houve uma predominância de isopreno, sendo predominante no dia 26 (classificado como ensolarado) com uma concentração média de 7,56 ($\pm 0,6$) ppb, tendo suas máximas a 20 m com 8,87 ppb de concentração média. Nos dias 25 e 27 (classificados como nublados) o isopreno apresentou concentrações médias de 3,42 ($\pm 1,33$) e 4,58 ($\pm 0,76$) ppb, respectivamente; no entanto, não houve diferença significativa entre estes dias. O dia 28 (classificado como dia nublado) apresentou as menores concentrações em todas as alturas analisadas, com 0,69 ($\pm 0,24$) ppb de concentração média, representando apenas 3 % de todo isopreno identificado nos quatro dias de amostragem.

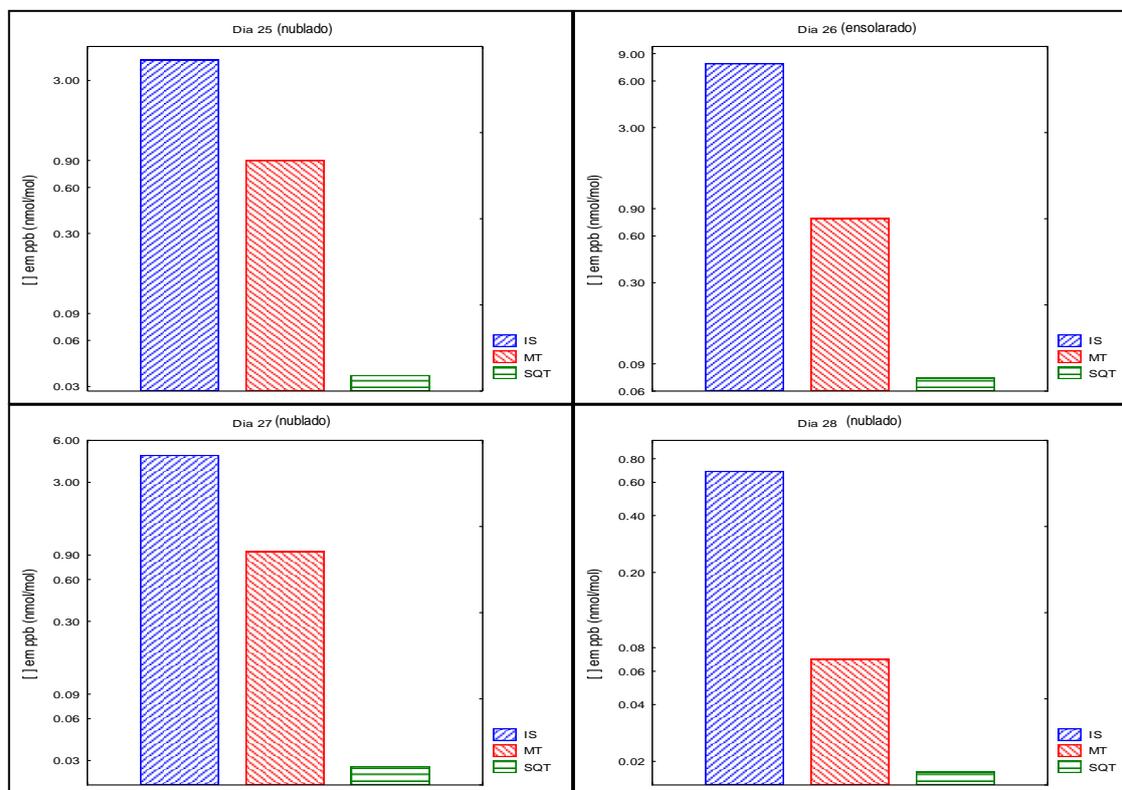


Figura 27– Concentrações médias (em ppb) de isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos, em cada dia de amostragem da torre K34

Para os monoterpenos, não houve diferenças significativas nas concentrações médias nos dias 25, 26 e 27, apesar das concentrações médias mais altas terem sido encontradas no dia 26 a 10 m com 1,81 ppb e as menores concentrações foram identificadas no dia 28, com 0,07 ($\pm 0,02$) ppb, representando apenas 2,57 % de todos os monoterpenos analisados. Já para sesquiterpenos, as concentrações médias para os dias nublados (25, 27 e 28) não apresentou diferenças significativas entre elas, mas as maiores concentrações médias foram encontradas no dia 26 (ensolarado) com 0,07 ($\pm 0,02$), sendo a máxima observada foi de 0,09 ppb a 10 m. No entanto, as mínimas concentrações médias assim como para as demais classes de COVs, as menores concentrações médias foram encontradas no dia 28.

As espécies químicas, α -pineno e β -selineno, seguem o mesmo comportamento de suas classes, monoterpenos e sesquiterpenos, respectivamente: o α -pineno apresentou suas máximas concentrações no dia 27 de 0,8 ppb e o β -selineno no dia 26 (0,08 ppb de concentração média), sendo que ambos com as mínimas de 0,01 ppb de concentração média no dia 28.

Para todos os COVs analisados, o dia 28 apresentou as menores concentrações médias devido às precipitações ocorridas ao longo deste dia, o que acarretou um lixiviamento dos compostos emitidos pela vegetação.

Como foi explicado no capítulo anterior, os dados amostrados na torre K34 foram coletados em três alturas, 1 m, 10 m e 20 m (Tabela 6).

Tabela 6 - Concentrações médias de COVB em diferentes alturas na torre K34; entre parênteses está representado o erro padrão da média.

Altura	Isopreno	Monoterpenos	Sesquiterpenos
1 m	3,22 ($\pm 0,9$)	0,28 ($\pm 0,13$)	0,03 ($\pm 0,001$)
10 m	4,63 ($\pm 0,94$)	1,09 ($\pm 0,35$)	0,05 ($\pm 0,01$)
20 m	6,17 ($\pm 1,03$)	0,75 ($\pm 0,17$)	0,04 ($\pm 0,04$)

As concentrações para isopreno nas diferentes alturas seguiu o padrão esperado de dependência à radiação, assim como o de sesquiterpenos que aumentou proporcionalmente com a altura (Figura 28A). Apesar de não apresentar diferenças significativas entre as alturas, observou-se para monoterpenos uma maior concentração a 10 m, podendo-se inferir que, em certas condições, os fatores bióticos podem influenciar nas emissões mais do que os fatores abióticos.

Estes resultados corroboram aqueles encontrados por Kuhn et al. (2004) que estudaram a dependência de luz e a diferença sazonal nas emissões de isopreno e monoterpenos em espécies arbóreas na Amazônia, no qual os autores verificaram que a temperatura das folhas e concentrações de ozônio são mais elevadas no topo do dossel. Assim, uma maior exigência para tolerância à temperatura e ao ozônio pode fornecer uma explicação funcional para o aumento da capacidade de emissão de isoprenos e monoterpenos na altura do dossel, já que as emissões de monoterpenos e isoprenos são apontadas como capazes de dar proteção ao aparelho fotossintético contra altas temperaturas (Singass & Sharkey, 1995; Loreto et al., 1998; Delfine et al., 2000; Kuhn et al., 2004) e o ozônio (Loreto et al., 1998; Kuhn et al., 2004). Além disso, as observações feitas em uma floresta tropical no Panamá por Lerdaun & Throop (1999) mostraram que algumas árvores que crescem na sombra não emitem isoprenos, porém as mesmas espécies quando expostas ao sol mostram elevadas emissões de isopreno. A luz ambiente na folha tem fortes efeitos sobre as características foliares e a fotossíntese. Em geral, a biomassa foliar por área aumenta com a altura do dossel, e, conseqüentemente, as mudanças na morfologia alteram a variação das trocas gasosas (Bertin et al., 1997; Reich et al., 1998; Kuhn et al., 2004).

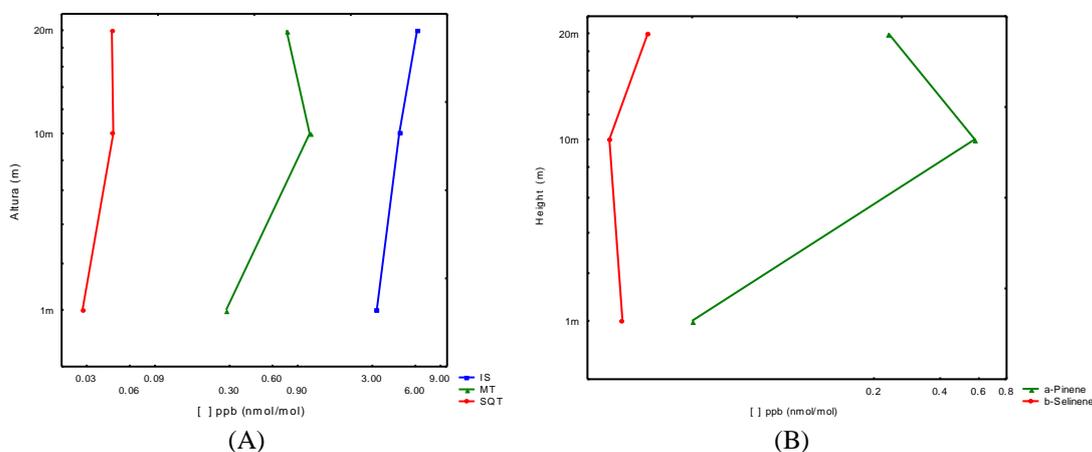


Figura 28 – (A) Concentrações médias de isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos. (B) Concentrações médias de α -pineno e β -selineno.

Considerando os compostos mais abundantes nas classes de monoterpenos e sesquiterpenos, identificou-se o α -pineno e o β -selineno, respectivamente (Figura 28B). Observou-se que o β -selineno teve uma concentração significativa a 20 m, enquanto o α -pineno obteve uma relevante concentração média a 10 m com uma diferença bastante significativa entre as demais alturas. Vale mencionar que 10 m representa em média a

altura do sub-bosque e este, por sua vez, envolve a vegetação arbustiva e subarbustiva dos ambientes florestais e essa vegetação forma um nicho ecológico de vital importância para o estabelecimento e desenvolvimento das espécies que irão constituir os demais estratos da floresta, com importantes relações ecológicas, representando 21 a 47 % do total de espécies nas florestais tropicais (Gentry & Dodson, 1987).

Além dos compostos mais abundantes, foram quantificadas todas as espécies químicas de monoterpenos e sesquiterpenos identificadas nas três alturas (Figura 29). As concentrações de monoterpenos a 1 m de altura tiveram uma maior representatividade do que nas demais alturas, sendo que mais da metade é representada pelo α -pineno. A 1 m de altura as maiores concentrações foram para os compostos α -terpineno (32 %) do total, α -pineno (16 %), limoneno (14 %), o-cimeno (9 %) e β -pineno (6 %). Já para os 10 m destacaram-se α -pineno (76 %), limoneno (7 %), β -pineno (3 %), sabineno (2 %) e o-cimeno (1 %) e nos 20 m α -pineno (52 %), limoneno (11 %), o-cimeno (7 %), canfeno (6 %) e β -pineno (3 %).

Em relação às concentrações de sesquiterpenos, as concentrações dos compostos foram mais representativas acima de 1m de altura, embora em toda as alturas prevaleceram as concentrações de β -selineno. A 1 m de altura, as maiores concentrações foram para os compostos β -selineno (46 %) do total, aloaromadendreno (19 %), α -copaeno (5 %), γ -candineno (5 %) e cipereno (4 %). Já para os 10 m destacaram-se além do β -selineno (23 %) do total, γ -candineno (15 %), α -copaeno (14 %), geranil acetona(12 %) e β -bisaboleno (6 %) e nos 20 m, β -selineno (33 %), Δ -candineno (24 %), geranil acetona (10 %), α -copaeno (10 %) e cipereno (5 %).

Considerando um ciclo diurno, as máximas concentrações encontradas ocorreram no início da tarde (13:00-14:00), com 11,2 ppb; 3,34 ppb e 0,17 ppb, para isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos, respectivamente. As concentrações de α -pineno e β -selineno seguiram a mesma tendência, com as máximas de 1,84 ppb e 0,019 ppb, respectivamente.

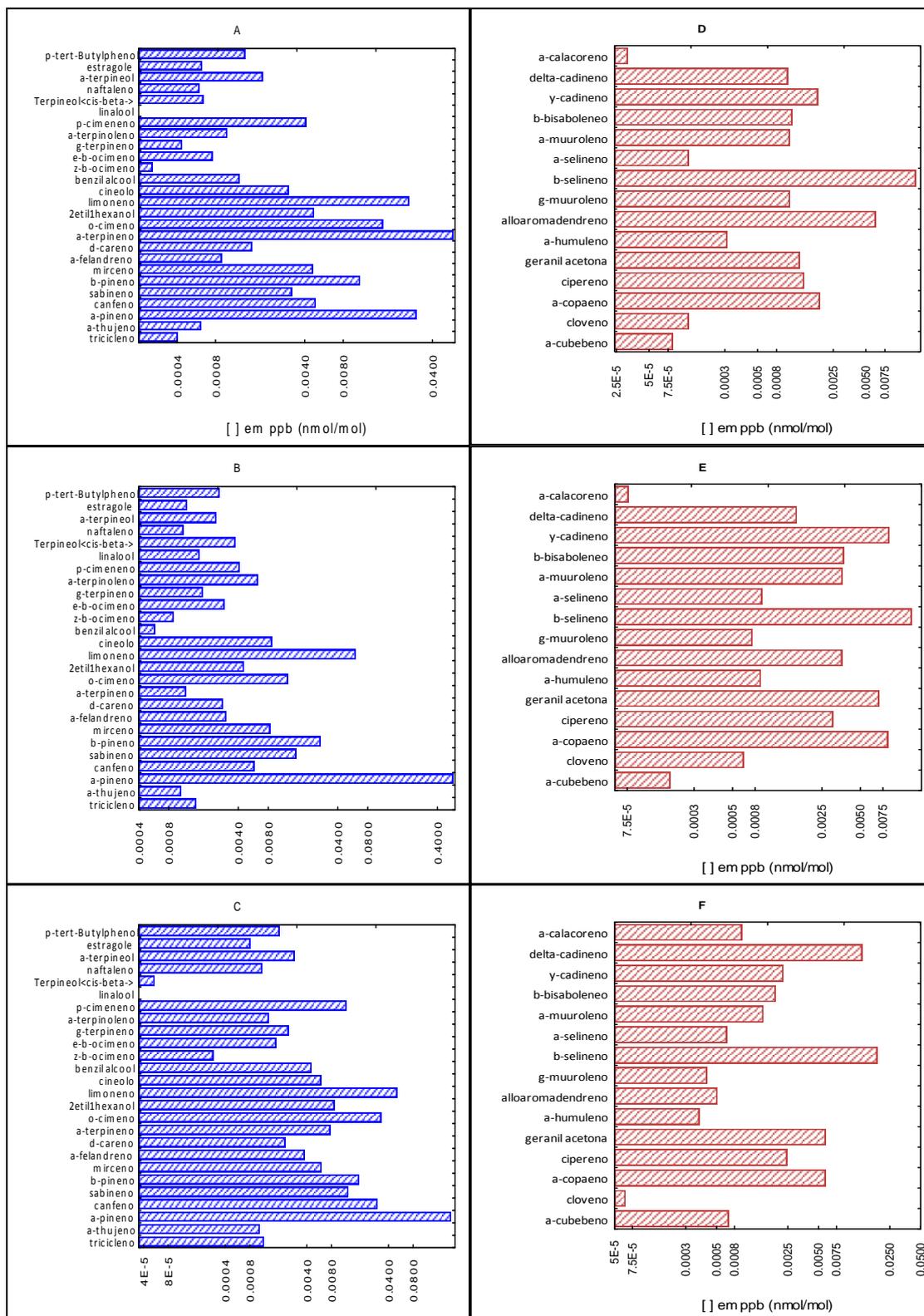


Figura 29 – Concentrações médias (ppb) das espécies químicas de monoterpenos e sesquiterpenos, nas diferentes alturas da torre K34, identificadas através do GC/MS. A- monoterpenos coletados a 1 m; B- monoterpenos coletados a 10 m; C- monoterpenos coletados a 20 m; D- sesquiterpenos coletados a 1 m; E- sesquiterpenos coletados a 10 m e F – sesquiterpenos coletados a 20 m.

Já é bastante conhecido na literatura que as emissões dos COVBs são consideradas dependentes de temperatura e radiação solar; no entanto, em regiões tropicais, a temperatura apresenta pequenas variações diurnas durante todo o ano, diferentemente da radiação PAR (Figura 30), podendo ter maior influência direta nas emissões de COVB. Diante disso, para tentar ratificar uma relação entre as concentrações encontradas nas diferentes alturas amostradas, usou-se a análise de regressão linear, e, apesar do baixo número de amostras, teve resultados bastante satisfatórios.

Os resultados observados neste estudo mostraram-se congruentes com os dados revisados na literatura. Apesar das concentrações observadas a 1 m não retratarem uma relação significativa com PAR, apresentando um valor de p acima do desejável estatisticamente ($p > 0,05$) e um $r^2 = 0,23$, podendo sugerir que as concentrações encontradas nesta altura podem ser consequência de uma saturação deste composto no ambiente. Nas demais alturas, as emissões seguiram o padrão esperado de dependência à PAR, com $p < 0,05$ e o $r^2 = 0,46$ para 10 m e $r^2 = 0,37$ na altura de 20 m.

Estudos em plantas temperadas e tropicais têm demonstrado que a emissão de isoprenos é uma função da intensidade de luz que se aproxima de uma hipérbole retangular, semelhante à relação entre fotossíntese e luz, e depende da temperatura de acordo com a enzima de ativação cinética (Kuhn et al., 2004). Em relação às concentrações de monoterpenos, observou-se em todas as alturas uma relação significativa com a intensidade da luz ($r^2 = 0,45$; $r^2 = 0,34$; $r^2 = 0,54$, para 1 m, 10 m e 20 m, respectivamente), em concordância com muitos estudos que retratam uma forte influência da luz na emissões de monoterpenos. A menor relação foi observada a 10 m de altura, os resultados deste estudo, pode-se inferir que nesta altura os fatores bióticos interagem tanto quanto ou mais que os fatores abióticos.

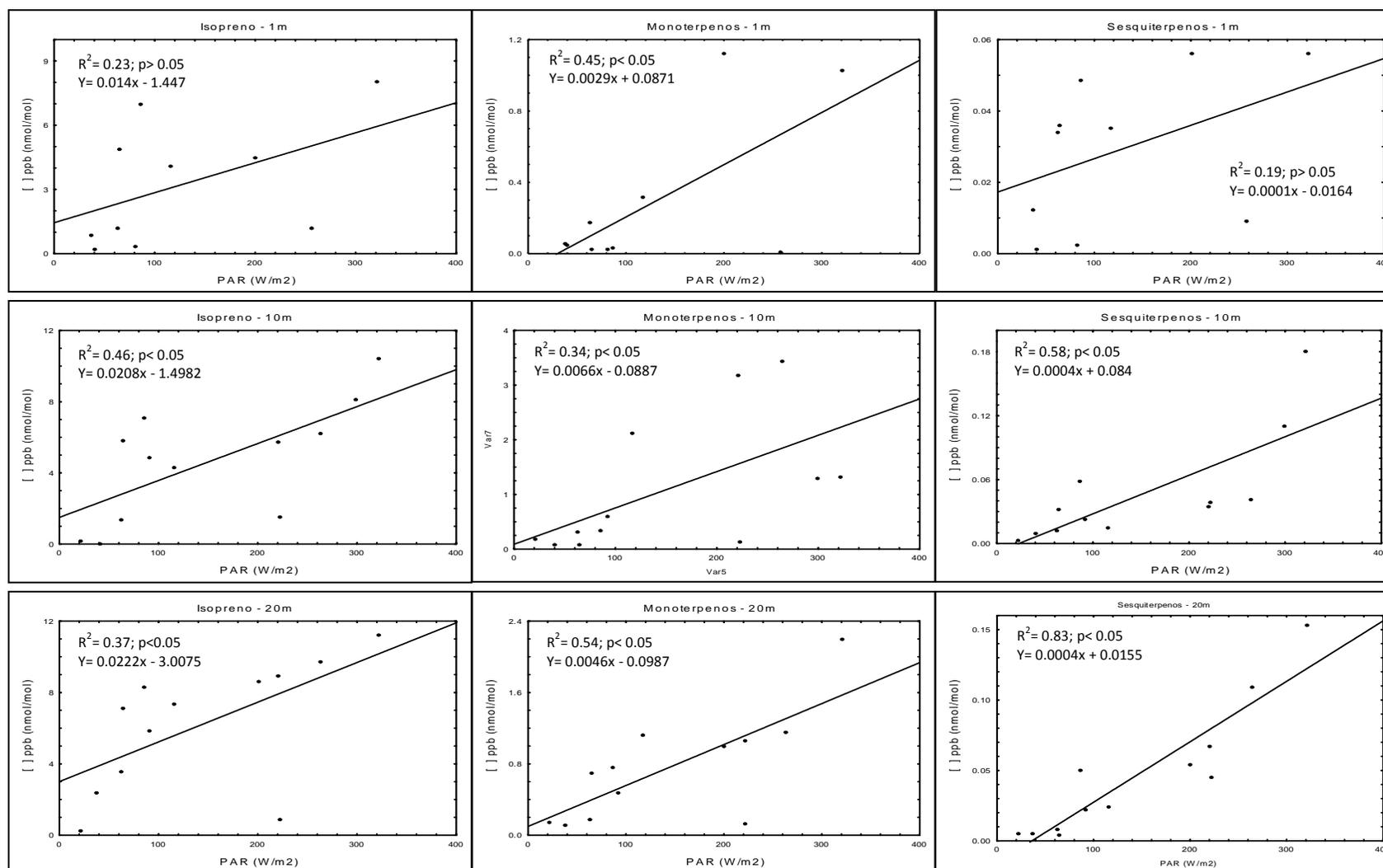


Figura 30 - Relação entre as concentrações de diversos COVBs e radiação PAR (W/m²) em diferentes alturas na torre K34.

As emissões de monoterpenos no Mediterrâneo e por determinadas espécies de plantas tropicais mostraram ser dependentes da luz e temperatura, semelhante ao comportamento das emissões de isopreno (Staudt e Seufert, 1995; Loreto et al., 1996, Kuhn et al., 2001; Rinne et al., 2002). Além disso, variações diurnas de monoterpenos relatadas anteriormente por Zimmerman et al. (1988) apresentaram um comportamento típico de COVB dependente de luz. Kuhn et al. (2002) mostraram que algumas espécies arbóreas tropicais foram fortemente dependentes da luz tanto dentro do perfil da floresta, quanto acima do dossel. Segundo os autores, a forte dependência de luz nas emissões de monoterpenos pode ser generalizada para espécies arbóreas e pode ter um forte impacto na magnitude prevista e distribuição temporal destes compostos. Isto está em contraste com a zona boreal, onde as emissões de monoterpeno geralmente depende apenas da temperatura e, assim, suas concentrações são observadas mais à noite do que durante o dia (Janson, 1993; Rinne et al., 2000; Hakola et al., 2000; Rinne et al., 2002).

Os sesquiterpenos seguiram o mesmo comportamento do isopreno: a 1 m de altura não apresentaram uma dependência significativa, com o $p > 0,05$ e $r^2 = 0,19$, inferindo que nesta altura pode haver outras fontes importantes de sesquiterpenos, como o solo; este independe da influência da radiação solar, haja vista que as elevadas temperaturas e umidade relativa características da floresta amazônica são propícias às intensas atividades microbianas no solo que resultam em diversos compostos químicos tais como os sesquiterpenos. Os solos amazônicos apresentam variações muito pequenas, e restritas aos primeiros centímetros, em suas temperaturas (Moura et al., 2004). Para as demais alturas houve uma relação de dependência bastante significativa, principalmente a 20 m, onde $r^2 = 0,84$ foi o maior de todos os compostos analisados.

Segundo Duhl et al. (2008), dentre os estudos que examinaram a dependência da luz nas emissões de SQT, houve resultados mistos, com evidências de que algumas emissões são exclusivamente controladas pela temperatura enquanto outras também são afetadas pela luz. Grande parte da literatura sugere que a dependência da temperatura é muito mais forte do que da luz (por exemplo, Helmig, 2006). As emissões de SQT não foram encontradas como dependentes de luz, e pareceram variar sazonalmente. Embora Helmig et al. (2006) tenham concluído que a influência da luz afetou as emissões de SQT em pinheiros, as variáveis de luz e temperatura eram difíceis de separar, dadas as condições ambientais observadas durante o decorrer do seu estudo.

No entanto, faz-se necessário ressaltar que os estudos citados acima foram descritos em regiões temperadas, no qual as variáveis abióticas como luz e temperatura apresentam uma alta variabilidade ao longo do ano, ao contrário da região tropical que só apresenta uma maior variabilidade na luz devido à formação de nuvens convectivas que são intensas na região. Isto pode sugerir que em regiões tropicais as adaptações fisiológicas das espécies vegetais podem conferir uma nova função fisiológica para estes metabólitos secundários no qual a luminosidade se torna uma variável importante.

Também através da análise de regressão linear, tentou-se identificar se havia uma relação de dependência entre as emissões de isopreno e os demais COVB em estudo, já que o isopreno é precursor dos demais COVS biogênicos. Para todas as alturas em relação às concentrações de sesquiterpenos houve uma relação significativa ($p < 0,05$) com as de isopreno; no entanto, esta foi inversamente proporcional à altura (Figura 31). Então, de fato não há uma clara explicação para estes resultados, visto que estudos neste sentido são bastante escassos na região tropical. Porém, pode-se inferir que, com a altura, os sesquiterpenos estão mais expostos aos demais agentes oxidativos atmosféricos e, por serem mais reativos do que o isopreno devido à sua estrutura molecular, podem ser mais difíceis de detectar pelo método de cartuchos adsorventes ou, por serem armazenados em estruturas celulares, eles não são necessariamente produzidos e em seguida emitidos para a atmosfera.

Os monoterpenos, na altura de 20 m, apresentaram uma correlação significativa com as concentrações de isopreno; nas demais alturas, demonstraram ter pouca influência do isopreno. Também pode-se inferir que, em determinadas alturas, as concentrações de monoterpenos podem ser mais influenciadas por fatores bióticos, visto que tais compostos têm funções fisiológicas importantes devido às relações ecológicas da vegetação e em determinadas alturas são fortemente influenciadas por fatores abióticos.

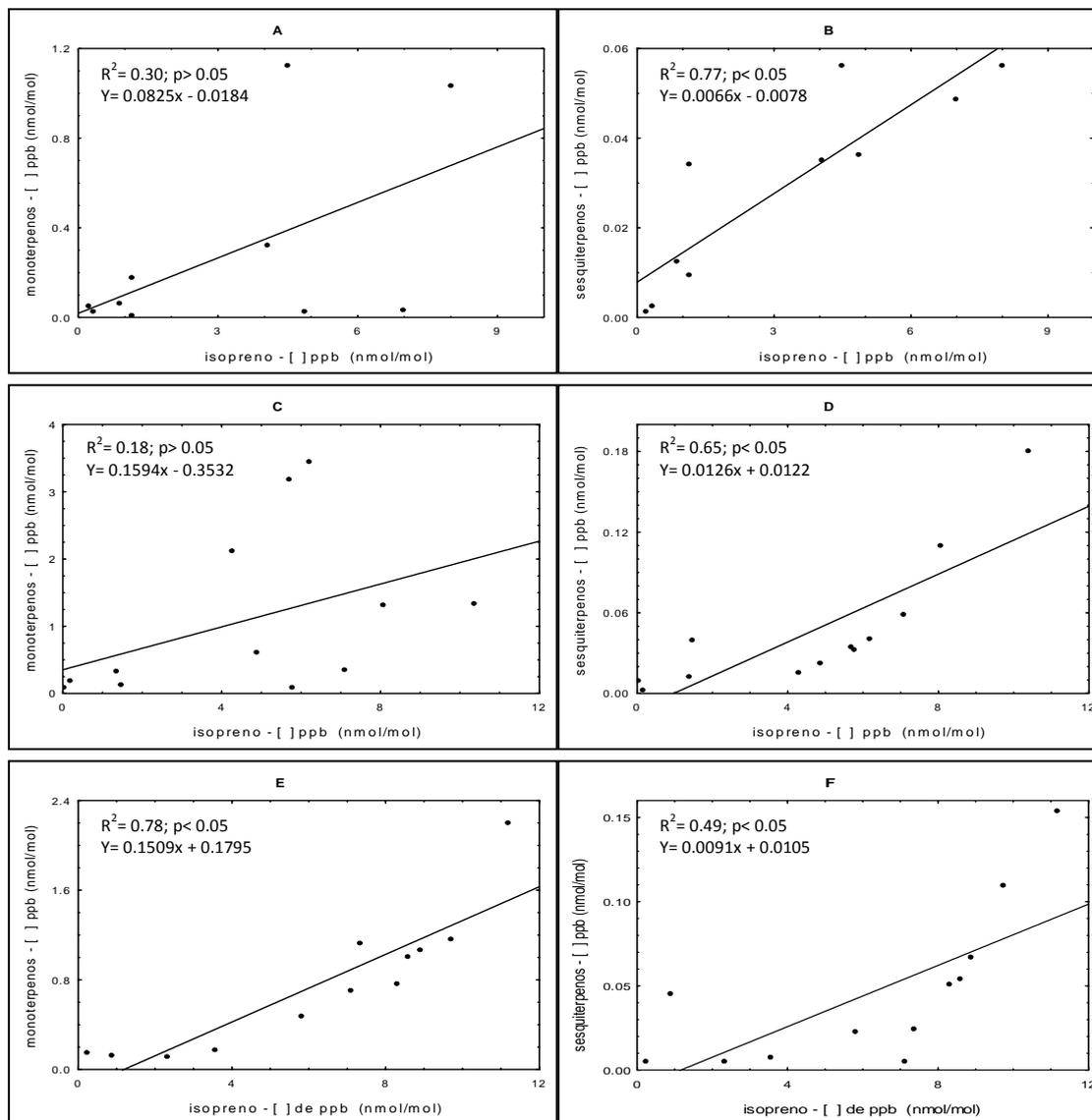


Figura 31 - Relação entre as concentrações de monoterpenos e sesquiterpenos e as concentrações de isopreno em diferentes alturas na torre K 34. (A) monoterpenos x isopreno à 1 m; (B) sesquiterpenos x isopreno à 1 m; (C) monoterpenos x isopreno à 10 m; (D) sesquiterpenos x isopreno à 10 m; (E) monoterpenos x isopreno à 20 m; (F) sesquiterpenos x isopreno à 20 m.

Embora as plantas sejam, provavelmente, a fonte dominante de COV biogênicos em ecossistemas terrestres (Monson & Holanda, 2001; Leff & Fierer, 2008), altas taxas de produção de COV por microorganismos do solo e de liteira foram observados em uma série de estudos, em diferentes locais (Isidorov & Jdanova, 2002; Stahl & Parkin, 1996; Stotzky & Schenck, 1976; Leff & Fierer, 2008).

No presente estudo foram investigados os fluxos dos COVs do solo e da liteira em três situações distintas: 1. Solo com camada de liteira; 2. Solo sem a camada de liteira (apenas com material particulado fino e matéria orgânica) e 3. Solo nu (sem liteira e sem a camada superior de matéria orgânica). Os resultados obtidos retratam

uma abundância de monoterpenos e sesquiterpenos (Tabela 7) enquanto que todo isopreno identificado parece vir da atmosfera próxima ao solo e não ser emitido pelo solo.

Tabela 7- Fluxos médios (com erro padrão entre parênteses) dos COVB ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) provenientes do solo e da liteira do entorno da torre K34, na Amazônia Central.

Compostos	Solo com liteira	Solo sem liteira	Solo mineral
Isopreno	0,0016 (\pm 0,0018)	-0,0064 (\pm 0,0006)	-0,0089 (\pm 0,0007)
Monoterpenos	0,518457 (\pm 0,09)	0,137575 (\pm 0,045)	0,024753 (\pm 0,047)
Sesquiterpenos	0,2916 (\pm 0,077)	0,0410 (\pm 0,038)	0,0048 (\pm 0,013)

Apesar de uma série de estudos documentarem as emissões de terpenóides dos solos, particularmente dos solos florestais (Hanson & Hoffman, 1994; Hellen et al., 2006; Smolander et al., 2006; Leff & Fierer, 2008), não está claro se estes compostos eram predominantemente produzidos por micróbios ou pelas raízes de plantas. Microorganismos do solo, particularmente fungos, são capazes de produzir compostos terpenóides (Stahl & Parkin, 1996; Leff & Fierer, 2008), mas as raízes das plantas (especialmente as raízes que forem danificadas) são provavelmente a fonte dominante de terpenóides (Paavolainen et al., 1998; Smolander et al., 2006; Leff & Fierer, 2008). No presente estudo, é evidente que as emissões do solo e da liteira foram bastante distintas no que diz respeito aos tipos e abundância de compostos orgânicos voláteis emitidos (Tabela 7 e figura 32).

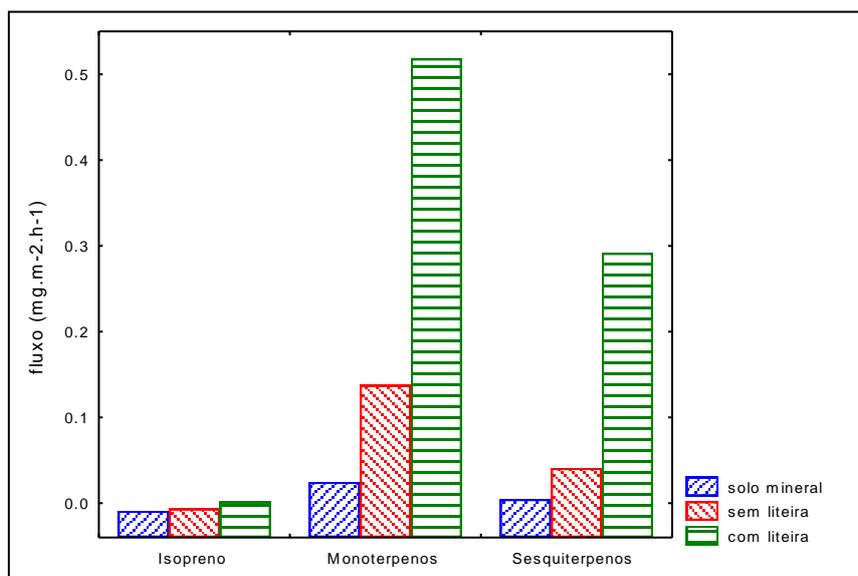


Figura 32 – Fluxos de COVs biogênicos (isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos), provenientes do solo da Amazônia, com três diferentes tratamentos (com liteira, sem liteira e solo nu).

Os maiores fluxos foram observados em solos cobertos com uma camada de liteira com a predominância dos monoterpenos, que apresentaram um fluxo máximo de $0.75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, sendo que os sesquiterpenos e o isopreno apresentaram $0.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e $0.004 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. Os fluxos de sesquiterpenos não apresentaram diferenças significativas entre o solo sem uma camada de liteira e o solo mineral, sem a camada superior de matéria orgânica.

As correlações entre medidas de atividade microbiana e as características de COVs podem indicar uma variedade de processos ocorrendo no solo e/ou na liteira. Uma possibilidade é que altas densidades de micróbios podem levar a um aumento na produção de compostos orgânicos voláteis microbianos que servem como moléculas sinalizadoras (Wheatley, 2002; Leff & Fierer, 2008). No entanto, a explicação mais provável é que muitos COVs são um produto direto do metabolismo microbiano e, portanto, maiores taxas metabólicas podem produzir uma maior diversidade química de compostos orgânicos voláteis detectáveis pelos métodos utilizados.

Em algumas amostras, observou-se o influxo de alguns COVs, como isopreno e sesquiterpenos o que está de acordo com a conclusão de alguns autores, que relatam que os micróbios do solo podem facilmente consumir uma ampla variedade de COVs e podem representar um importante sumidouro de COVs em ecossistemas terrestres (Cleveland & Yavitt, 1998; Smolander et al., 2006; Owen et al. 2007; Leff & Fierer, 2008). Existem algumas evidências sugerindo que os micróbios encontrados em diferentes solos e liteiras possam produzir distintos tipos e quantidades de VOCs (Stahl & Parkin, 1996; Smolander et al. 2006; Leff & Fierer, 2008).

Os fluxos de COVs no solo foram mais representativos em solo coberto com uma camada de liteira do que no solo em que se removeu a camada de liteira e/ou a camada superior de matéria orgânica. As espécies químicas mais encontradas para os monoterpenos foram canfeno (24 % do total), δ -careno (11 %), *o*-cimeno (10 %); dentre os sesquiterpenos foram α -copaeno e α -cubebeno, ambos com 17 %. (Figura 33).

Em geral, diferenças entre as amostras de solo em relação a tipos de compostos orgânicos voláteis produzidos poderiam ser acionadas, segundo Leff & Fierer (2008), por uma variedade de fatores, incluindo a composição da comunidade microbiana, a natureza dos substratos metabolizados pelos micróbios, as condições ambientais, ou diferenças entre massas e solos com respeito às taxas de volatilização abióticas

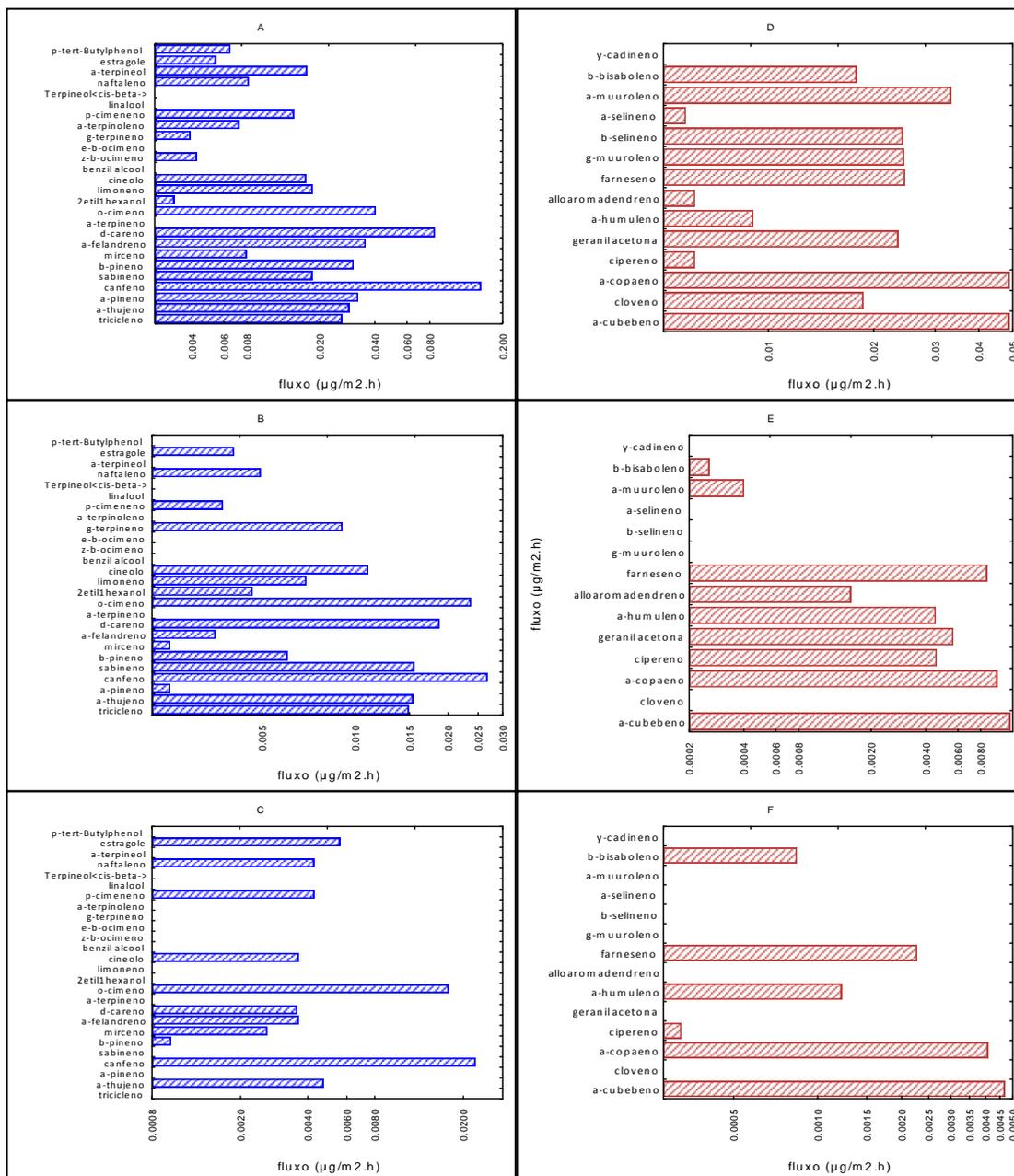


Figura 33- Fluxos de monoterpenos e sesquiterpenos provenientes do solo. (A) monoterpenos coletados em colo com do solo camada de liteira; (B) monoterpenos coletados do solo sem camada de liteira; (C) monoterpenos coletados do solo sem a primeira camada de matéria orgânica; (D) sesquiterpenos coletados em colo com do solo camada de liteira; (E) sesquiterpenos coletados do solo sem camada de liteira; (F) sesquiterpenos coletados do solo sem a primeira camada de matéria orgânica.

Como resultado, desta complexidade sabe-se relativamente pouco sobre os tipos e quantidades de compostos orgânicos voláteis lançados pela microbiota do solo. Portanto há necessidade de mais medidas de COVs provenientes do solo para aumentar nosso conhecimento destes compostos e sua importância no funcionamento do ecossistema amazônico.

A produção de compostos orgânicos voláteis por microrganismos do solo provavelmente exerce uma influência importante na química atmosférica, bem como em processos químicos, e interações bióticas no solo. A presença de compostos orgânicos voláteis específicos na atmosfera do solo pode também alterar as taxas de vários processos microbianos, incluindo nitrificação (Wheatley et al., 1996; Ward et al., 1997; Paavolainen et al. 1998,; Leff & Fierer, 2008), mineralização do nitrogênio (Smolander et al. 2006; Leff & Fierer, 2008), desnitrificação e oxidação do metano (Amaral et al., 1998; Leff & Fierer, 2008). Os COVs também podem regular interações microbianas, inibindo ou estimulando o crescimento e a atividade de fungos e bactérias do solo (Chuankun et al., 2004; Mackie & Wheatley, 1999; Wheatley, 2002; Xu et al., 2004; Leff & Fierer, 2008).

No presente estudo, as principais dificuldades encontradas em trabalhar com os tubos de adsorção para coleta de COVs foram: (i) a impossibilidade de realizar réplicas das amostras, impedindo a determinação da reprodutibilidade da análise; (ii) as perdas imensuráveis na adsorção e dessorção dos compostos orgânicos de interesse no material adsorvente; (iii) as perdas por vazamento devido às inúmeras conexões no sistema tanto, na etapa de amostragem como de introdução de amostra no cromatógrafo; e, (iv) problemas com o acondicionamento no traslado do sítio de coleta ao laboratório de análise.

4. Conclusões

O presente estudo apresentou as concentrações de COVs biogênicos observados no perfil da floresta e o fluxo dos mesmos no solo em floresta não perturbada na Amazônia central. Os resultados indicam que:

- O isopreno foi o composto mais abundante representando mais de 60 % dos compostos identificados.
- Foram identificadas e quantificadas através do GC-MS, 26 espécies químicas de monoterpenos e 15 de sesquiterpenos. Dentre os monoterpenos as espécies químicas mais abundantes foram α -pineno, β -pineno, limoneno, p-cimeno e α -terpineno. Já para os sesquiterpenos as espécies químicas mais abundantes foram β -selineno, seguido de α -copaeno.
- Das diferentes alturas amostradas na torre k34 as maiores concentrações médias foram encontradas a 10 m de altura para os monoterpenos e os sesquiterpenos, e a 20 m para o isoprenos.
- Dos dias amostrados, as maiores concentrações médias foram encontradas no dia 26, classificado como ensolarado e as menores concentrações médias no dia 28.
- Houve uma relação significativa entre os COVs investigados e a radiação fotossinteticamente ativa, assim como as concentrações de sesquiterpenos apresentaram uma correlação com as concentrações de isopreno.
- Os fluxos de COVs provenientes do solo foram maiores em solos com camadas de liteira e não houve emissões de isopreno do solo.
- Os fluxos de monoterpenos foram o dobro dos de sesquiterpenos e os compostos mais abundantes dos compostos provenientes do solo e as espécies químicas que mais se destacaram foram canfeno (24 %), δ -careno (23 %), *o*-cimeno (9 %) e α -copaeno (2 %) do total.

5. Considerações Finais

Considerando que estes compostos orgânicos biogênicos ainda são uma incógnita sobre seu papel no ciclo do carbono e na química da atmosfera, este trabalho apresenta como perspectivas de estudos posteriores:

- Estudo contínuo de longa duração da emissão dos monoterpenos e sesquiterpenos nos diferentes ambientes da Amazônia.
- Campanhas de medidas de fluxo no solo com técnicas mais sofisticadas em diversos ambientes na Amazônia ao longo do ano.

6. Referências Bibliográficas

Alves, C. 2005. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fonte, processos químicos de formação e composição orgânica. *Quim. Nova*, 28 (5): 859-870.

Andreae, M.O.; Artaxo, P.; Brandao, C.; Carswell, F.E.; Ciccioli, P.; da Costa, A.L.; Culf, A.D.; Esteves, J.L.; Gash, J.H.C.; Grace, J.; Kabat, P.; Lelieveld, J.; Malhi, Y.; Manzi, A.O.; Meixner, F.X.; Nobre, A.D.; Nobre, C.; Ruivo, M.D.L.P.; Silva-Dias, M.A.; Stefani, P.; Valentini, R.; von Jouanne, J. & Waterloo, M.J. 2002. Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D20), 8066.

Artaxo, P.; Andreae, M.O.; Guenther, A. & Rosenfeld, D. 2001. LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. *IGBP Global Change Newsletter LBA Special 45*: 12-15.

Asensio, D.; Peñuelas, J.; Filella, I. & Llusà, J. 2007. On-line screening of soil VOCs exchange responses to moisture, temperature and root presence. *Plant Soil*, 291:249–261. DOI 10.1007/s11104-006-9190-4

Asensio, D.; Peñuelas, J.; Prieto, P.; Estiarte, M.; Filella, I. & Llusà, J. 2008. Interannual and seasonal changes in the soil exchange rates of monoterpenes and other VOCs in a Mediterranean shrubland. *European Journal of Soil Science*, 59: 878–891. doi: 10.1111/j.1365-2389.2008.01057.x

Atkinson, R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34: 2063-2101.

Becker, B.K. 2001. Modelos e cenários para a Amazônia: o papel da Ciência. Revisão das políticas de ocupação da Amazônia: é possível identificar modelos para projetar cenários? *Parcerias Estratégicas*, nº 12: 135-159.

Beckmann, M. & Lloyd, D. 2001. Extraction and identification of volatile organic substances (VOS) from Scottish peat cores. *Atmospheric Environment*, 35 (1): 79–86.

Bidleman, T.F. 1988. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Techn.*, 22: 361-367.

Davidson, E. & Artaxo, P. 2004. Globally significant changes in biological processes of the Amazon Basin: results of the Large-scale Biosphere–Atmosphere Experiment. *Global Change Biology*, 10: 519–529.

Dudereva, N.; Andersson, S.; Orlova, I.; Gatto, N.; Reichelt M., Rhodes D.; Boland, W. & Gershenzon J. 2005. The nonmevalonate pathway supports both monoterpene and sesquiterpene formation in snapdragon flowers. *PNAS*, 102: 933–938.

Duhl, T.R.; Helmig, D. & Guenther A. 2008. Sesquiterpene emissions from vegetation: a review. *Biogeosciences*, 5: 761–777.

Fearnside, P.M. 2004. Are climate change impacts already affecting tropical forest biomass? *Global Environmental Change*, 14: 299–302

Fehsenfeld, F., Calvert, J., Fall, R.. 1992. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles*, 6 (4): 389–430.

Fuentes, J.D.; Lerdau M.; Atkinson, R.; Baldocchi, D.; Bottenheim, J. W.; Ciccioli, P. Lamb, B.; Geron, C.; Gu, L.; Guenther, A.; Sharkey, T.D. & Stockwellk, W. 2000. Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81: 1537-1575.

Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B.; Harley, P. & Fall R. 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment*, 34: 2205-2230.

Guenther, A.; Hewitt, C.N.; Erickson, D.; Fall, R. & Geron, C. 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100: 8873-8892.

Guenther, A.B.; Zimmerman, P.R.; Harley, P.C.; Monson, P.R. K. & Fall, R. 1993. Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analyses. *J. Geophys. Res.*, 98 (12): 609–617

Guenther, A.; Greenberg, J.; Harley, P.; Helming, D.; Klinger, L. Vierling, L.; Zimmerman, P. & Geron, C. 1996. Leaf, branch, stand, and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from U.S. woodlands. *Tree Physiol*, 16: 17-24.

Harley, P.; Guenther, A. & Zimmerman, P. 1996. Effects of light, temperature and canopy position on net photosynthesis and isoprene emission from sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) leaves. *Tree Physiology*, 16: 25–32.

Harley, P.; Vasconcellos, P.; Veirling, L.; Pinheiro, C.C.S.; Greenberg, J.; Guenther, A.; Klinger, L.; Almeida, S.S.; Neill, D.; Baker, T.; Phillips, O. & Malhi, Y. 2004. Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites. *Global Change Biology*, 10: 630–650. doi: 10.1111/j.1529-8817.2003.00760.x

Helmig, D.; Ortega, J.; Guenther, A.; Herrick, J. & Geron, C. 2006. Sesquiterpene emissions from Loblolly Pine and their potential contribution to biogenic aerosol formation in the Southeastern US. *Atmos. Environ.*, 40: 4150–4157.

Helmig, D.; Ortega, J.; Duhl, T.; Tanner, D.; Guenther, A.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Milford, J. & Sakulyanontvittaya, T. 2007. Sesquiterpene emissions from pine trees - Identifications, emission rates and flux estimates for the contiguous United States. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1545-1553.

Hoffmann, T.; Odum, J.R.; Bowman, F.; Collins, D.; Klockow, D.; Flagan, R.C.; & Seinfeld, J.H. 1997. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26: 189–222.

Holzke, C.; Hoffmann, T.; Jaeger, L.; Koppmann, R.; & Zimmer, W. 2006. Diurnal and seasonal variation of monoterpene and sesquiterpene emissions from Scots Pine (*Pinus silvestris* L.). *Atmos. Environ.*, 40: 3174–3185.

IPCC.2001.http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/CLIMATE/IPCC_TAR/WG1/index.htm

Isidorov, V. & Jdanova, M. 2002. Volatile organic compounds from leaves litter. *Chemosphere*, 48: 975–979.

Isidorov, V.A.; Vinogorova, V.T. & Rafalowski, K. 2003. HS-SPME analysis of volatile organic compounds of coniferous needle litter. *Atmospheric Environment*, 37: 4645–4650.

Jaoui, M.; Sexton, K.G. & Kamens, R.M. 2004. Reaction of α -cedrene with ozone: mechanism, gas and particulate products distribution *Atmospheric Environment* 38: 2709–2725.

Karl, T.; Guenther, A.; Yokelson, R.J.; Greenberg, J.; Potosnak, M.; Blake, D.R. & Artaxo, A. 2007. The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 112: D18302. doi:10.1029/2007JD008539

Kesselmeier, J. & Staudt, M. 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology, and ecology. *J. Atmos. Chem.*, 33: 23–88.

Kesselmeier, J.; Kuhn, U.; Rottenberger, S.; Biesenthal, T.; Wolf, A.; Schebeske, G.; Andreae, M.O.; Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Oliva, S.T.; Botelho, M.L.; Silva, C.M.A. & Tavares, T.M. 2002. Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondônia (Amazonia), *Journal of Geophysical Research*, **107**(D20): 8053, doi:10.1029/2000JD000267.

Kesselmeier, J.; Kuhn, U.; Wolf, A.; Andreae, M.O.; Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Guenther, A.; Greenberg, J.; Vasconcellos, P. C.; Oliva, T.; Tavares, T. & Artaxo, P. 2000. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment*, 34: 4063-4072.

Kesselmeier, J.; Guenther, A.; Hoffmann, T.; Piedade, M. & Warnke, J. 2008. Natural Volatile Organic Compound Emissions From Plants and Their Roles in Oxidant Balance and Particle Formation. Artigo não publicado.

Koppmann, R. 2007. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Edited by University of Wuppertal, Germany. 522p.

Kulmala, M.; Hari, P.; Laaksonen, A.; Vesala, T. & Viisanen, Y. 2005. Research unit of physics, chemistry and biology of atmospheric composition and climate change: overview of recent results. *Boreal Environ. Res.*, 10: 459–477.

Kuhn, U.; Andreae, M.O.; Ammann, C.; Araújo, A.C.; Brancaleoni, E.; Ciccioli, P.; Dindorf, T.; Frattoni, M; Gatti, L.V.; Ganzeveld, L.; Kruijt, B.; Lelieveld, J; Lloyd, J; Meixner, F.X; Nobre, A.D.; Pöschl, U; Spirig, C; Stefani, P.; Thielmann, A.; Valentini, R. & Kesselmeier, J. 2007. Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7: 641–708.

Kuhn U.; Rottenberger S. & Biesenthal T. 2002. Isoprene and monoterpene emissions of Amazonian tree species during the wet season: Direct and indirect investigations on controlling environmental functions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107 (D20), doi: 10.1029/2001JD000303.

Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T.A., et al. 2004. Seasonal differences in isoprene and light-dependent monoterpene emission by Amazonian tree species. *Global Change Biology*, 10: 663–82.

Lathière, J.; Hauglustaine, D.A.; Friend, A.D.; De Noblet-Ducoudrè, N.; Viovy, N. & Folberth, G.A. 2006. Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 2129–2146.

Leal, A.M.C. 2003. Gases traço na Amazônia: Variabilidade sazonal e temporal de O₃, NO_x e CO em ambientes de pastagem e floresta. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo. 158p.

Leff, J.W. & Fierer, N. 2008. Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples. *Soil Biology & Biochemistry*, 40: 1629–1636.

Lelieveld, J.; Butler, T.M.; Crowley, J.N.; Dillon, T.J.; Fischer, H.; Ganzeveld, L.; Harder, H.; Lawrence, M.G.; Martinez, M.; Taraborrelli D. & Williams J. 2008. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature*, 452: 737-740.

Monson, R.K.; Lerdau, M.T.; Sharkey, T.D.; Schimel, D.S. & Fall R. 1995. Biological aspects of constructing volatile organic compound emission inventories. *Atmospheric Environment*, 29: 2989–3002.

Niinemets, U.; Loreto, F. & Reichstein, M. 2004. Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions. *Trends in Plant Science*, 9: 180-186.

Oliveira, A.N. & Amaral, I.L. 2005. Aspectos florísticos, fitossociológicos e ecológicos de um sub-bosque de terra firme na Amazônia Central, Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, 35 (1): 1–16.

Ortega, J.; Helmig, D.; Guenther, A.; Harley, P.; Pressley, S. & Vogel, C. 2008. Flux estimates and OH reaction potential of reactive biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from a mixed northern hardwood forest. *Atmospheric Environment*, 41: 5479–5495.

Pegoroaro, E.; Rey, A.; Abrell, L.; Vanharen, J. & Lin, G. 2006. Drought effect on isoprene production and consumption in Biosphere 2 tropical rainforest. *Global Change Biology* 12, 456–469, doi: 10.1111/j.1365-2486.2006.01112.x

Piceli, P.C. 2005. Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno no ar de ambientes ocupacionais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 132p.

Procópio, A. S. 2005. Forçante radiativa direta dos aerossóis na Região Amazônica devido à queima de biomassa. Tese de Doutorado defendida no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo.

Rasmussen, R.A. & Went, F.W. 1965. Volatile organic material of plant origin in the atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Science USA*, 53: 215–20.

Rinnan, R.; Rinnan, A.; Holopainen, T.; Holopainen, J. K. & Pasanen, P. 2005. Emission of non-methane volatile organic compounds (VOCs) from boreal peatland microcosms—effects of ozone exposure. *Atmospheric Environment*, 39: 921–930.

Rizzo, L.V. 2006. Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis, e a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da Amazônia. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo. 179p.

Roelofs, G.J. & Lelieveld, J. 1997. Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. *Tellus*, B 49: 38-55.

Salati, E.; Olio, A.D.; Matsui, E. & Gat, J.R. 1979. Recycling of water in the Amazon Basin: An isotopic study. *Water Resources Research*. 15 (5): 1250-1258.

Salati, E. & Vose, P.B. 1984. Amazon Basin: A System in Equilibrium. *Science*, 225 (4658): 128-138.

Sakulyanontvittaya, T.; Duhl, T.; Wiedinmyer, C.; Helmig, D.; Matsunaga, S. Potosnak, M.; Milford, J. & Guenther A. 2008. Monoterpene and sesquiterpene emission estimates for the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 1623–1629.

Sanadze, G.A. 1957. Emission of organic matters by leaves of *Robinia psudaecia* L. *Soobsh. Academy of Nauk Global Sustainable Systems Research*, 19: 83–6.

Sawyer, R.F., Harley, R.A., Cadle, S.H., Norbeck, J.M., Slott, R., Bravo, H.A. 2000. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmos. Environ.*, 34, 2161-2181.

Seinfeld, J.H. e Pandis, S.N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons Inc.

Soares-Filho, B.S., Alencar, A., Nepstad, D., Cerqueira, G., Diaz, M.C.V., Rivero, S., Solórzano, L., Voll, E. 2004. Simulating the response of land-cover changes to road paving and governance along a major Amazon highway: the Santarém–Cuiabá corridor, *Global Change Biology*, 10(5), 745.

Souza, S.R.; Vasconcellos, P.C.; Mantovani, W. & Carvalho, L. R.F. 2002. Emissão por folhas de *Ficus benjamina* L. (Moraceae) de compostos orgânicos voláteis oxigenados. *Rev. Brasil. Bot.*, 25 (4): 413-418.

Trostdorf, C.R. 2004. Estudo da variabilidade sazonal da emissão de isopreno na Região Amazônica .Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo. 142pp.

Turlings, T.C.J.; Loughrin, J.H.; McCall, P.J.; Röse, U.S.R.; Lewis, W.J. & Tumlinson, J.H. 1995. How caterpillar-damaged plants protect themselves by attracting parasitic wasps. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 92: 4169–4174.

Vizuite, W.; Junquera, V. & Allen, D. T. 2004. Sesquiterpene emissions and secondary organic aerosol formation potentials for Southeast Texas. *Aerosol Science and Technology*, 38(S1): 167–181.

Wilkinson, M.; Monson, R. K.; Trahan, N.; Lee, S.; Brown, E.; Jackson, R. B.; Polley, H.W. & Fall, R. 2009. Isoprene emission rate as a function of atmospheric CO₂ concentration, *Global Change Biol.*, 15, 1189–1200.