



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA VARIABILIDADE SAZONAL NA EMISSÃO DO
ISOPRENO NA REGIÃO AMAZÔNICA**

CARLA ROBERTA TROSTDORF

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

Orientadora:
Dra. Luciana Vanni Gatti

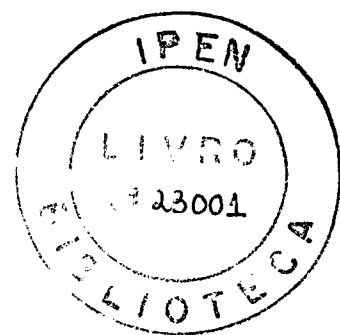
**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudo da Variabilidade Sazonal na Emissão do Isopreno na
Região Amazônica**

CARLA ROBERTA TROSTDORF



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

Orientadora:
Dra. Luciana Vanni Gatti

**SÃO PAULO
2004**

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a quatro pessoas extremamente importantes na minha vida e em todo o meu trabalho. Aos meus pais Sueli Aparecida de Moura e José Carlos Trostdorf, a minha amada avó Albertina da Silva Moura e ao meu companheiro Dennis Rhein, a todos muito obrigada e este trabalho não existiria sem vocês.

Amo Vocês...

AGRADECIMENTOS

A Dra Luciana Vanni Gatti pela dedicada orientação durante todo este trabalho e pela amizade e confiança em mim depositada.

A Amélia Yamazaki pela amizade, pelos diversos trabalhos em conjunto e principalmente pela boa disposição e paciência na correção deste texto.

As minhas colegas do LQA-IPEN, Simone Avino, Mônica Tais Siqueira D'Amelio, Débora e Elaine, pela convivência, amizade e discussões ao longo destes anos e principalmente pela alegria e disposição em ajudar.

Ao IPEN por me fornecer condições adequadas de trabalho.

Ao CNPq pelo incentivo e auxílio financeiro desta pesquisa.

Agradecimentos especiais a Willians Martins pelo auxílio nas amostragens na Floresta Nacional do Tapajós.

Agradecimentos especiais a Carlos A. B. Aquino e Lizia L. Murbch pelo trabalho em conjunto e pelo auxílio nas amostragens em Rondônia.

Ao pessoal do NCAR, em especial a Alex Guenther e Mark Postornak pelas discussões, sugestões recebidas e campanhas em conjunto.

Ao pessoal do Projeto LBA, especialmente William Munger, Celso Random pelo auxílio no tratamento dos dados meteorológicos.

Aos meus queridos amigos Andréia, Sandra, Hilton, Angélica Megda, Angélica Pretto, Cícero, Denis Albuquerque, Luiz Otavio e Karina.

Aos meus colegas Prazeres Rhein, Aroldo Hara, Daniela Ruiz, Ana Paula pela ajuda nesta etapa final de escrita.

Estudo da Variabilidade Sazonal na Emissão do Isopreno na Região Amazônica

CARLA ROBERTA TROSTDORF

RESUMO

As Florestas Tropicais são uma importante fonte de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) e outros gases traço. Estimativas globais indicam que, aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de COVs são emitidos por ano para a atmosfera, e a emissão global de COVs biogênicos é em torno de 7 vezes maior que a emissão total de COVs antropogênicos. A principal fonte biogênica de COVs são as plantas e os compostos mais emitidos pelas plantas são o isopreno, e monoterpenos como o α e β -pineno. Em escala global, as maiores emissões de COVs biogênicos ocorrem nos trópicos, e as florestas tropicais são estimadas como sendo a maior fonte de COVs na atmosfera.

A numerosa biodiversidade nas florestas tropicais dificulta a utilização de extrapolação das emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos (BCOVs) de medidas na escala da folha até escalas regionais ou ainda globais. Na Amazônia, uma significativa fração de carbono emitido da biosfera para a atmosfera é emitido na forma de BCOVs, e o conhecimento destas emissões é importante para o entendimento da Química Atmosférica Tropical e Global e para o ciclo de carbono, que por sua vez é importante para o entendimento das mudanças climáticas globais.

Este estudo é parte integrante do Experimento de Grande Escala entre a Biosfera-Atmosfera da Amazônia (LBA) e foi desenvolvido em quatro localidades na Amazônia, sendo dois na parte ocidental e dois na oriental. Na Amazônia oriental, os locais estudos estão na Floresta Nacional do Tapajós, Pará, onde o primeiro corresponde a uma área de floresta primária (próximo ao Km 67 da Rodovia Santarém- Cuiabá) e o segundo corresponde a floresta com corte seletivo de Madeira (próximo ao Km 83 da Rodovia Santarem- Cuiabá), estado do Pará. Na Amazônia Ocidental, no estado de Rondônia, foram estudados um local de floresta primária, na Reserva Biológica do Jarú e uma área de pastagem (Fazenda Nossa Senhora).

Coletas semanais foram realizadas durante o período de um ano (de dezembro de 2001 a dezembro de 2002) e as amostras foram coletadas simultaneamente em duas alturas diferentes para a determinação do fluxo de isopreno. As amostras foram analisadas com Cromatógrafo Gasoso equipado com detector de ionização de chama (FID) para sua quantificação e Espectrômetro de Massas para sua identificação. Os fluxos de isopreno foram calculados pelo Método Gradiente.

Na Floresta Nacional dos Tapajós, na área de Floresta Primária, a concentração média de isopreno a 54 m de altura foi de 1,8 ppb e 3,1 ppb, durante as estações chuvosa e seca, respectivamente, e o fluxo médio de isopreno foi de $6,5 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $2,9 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para as mesmas estações. Na área de floresta com corte seletivo de madeira, a concentração média de isopreno a 54 m de altura foi de 1,9 ppb e 4,1 ppb, durante as estações chuvosa e seca, respectivamente, no entanto observou-se a metade do fluxo medido na floresta primária, apesar das concentrações na altura mais próxima a copa das árvores serem muito próximas ($2,9 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para as estações chuvosa e seca, respectivamente). Este resultado mostrou que existe um impacto na emissão de isopreno com o processo de extração seletivo de madeira. Este mesmo impacto foi observado na produtividade do ecossistema por outros estudos.

Na área ocidental da Amazônia, na floresta da Reserva Biológica do Jarú, a concentração média de isopreno foi de 4,5 ppb durante a estação chuvosa e 4,6 ppb durante a estação seca a 50m de altura. O fluxo médio de isopreno para a estação chuvosa foi de $12,6 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $15,7 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ durante a estação seca, sendo este o maior fluxo encontrado entre as florestas estudadas. Na área de pastagem estudada no estado de Rondônia, na Fazenda Nossa Senhora, a concentração média de isopreno medida a 3 m de altura foi de 0,8 ppb durante a estação chuvosa e 0,9 ppb durante a estação seca. O fluxo médio de isopreno para a estação chuvosa foi de $0,3 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $1,4 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ durante a estação seca.

A alteração de floresta para pastagem mostrou que existe grande variação na emissão de isopreno e conseqüentemente na composição da atmosfera.

Seasonal Variability Studies of Isoprene Emission in Amazon Basin

CARLA ROBERTA TROSTDORF

ABSTRACT

Tropical forests are an important global source of volatile organic compounds (VOCs) and other atmospheric trace gases. Global estimates indicate that about 1800 Tg of volatile organic compounds are emitted per year into the atmosphere and the estimate that the global emission of biogenic VOCs is seven times larger than total anthropogenic emission. The major biogenic VOCs source is the vegetation and the compounds most emitted from plants are the isoprene and the monoterpenes like α and β -pinene. On a global scale, the largest biogenic VOC emissions occur in the tropics with isoprene being the dominant compound emitted, and tropical rainforests are estimated to be the major source of VOCs into the atmosphere.

The high biodiversity in tropical rainforests complicates the extrapolation of biogenic volatile organic compound (BVOCs) emissions from leaf-level measurements to landscape and regional or global scales. In Amazônia, a significant fraction of the carbon emitted from the biosphere to the atmosphere is emitted in the form of BVOCs, and the knowledge of these emissions is important to our understanding of tropical and global atmospheric chemistry and carbon cycling. This knowledge is very important to understand the Global Climate Change.

This study is part of the Large Scale Biosphere-Atmosphere experiment in Amazon Basin (LBA) and taken place in four sites in Amazon Basin, two sites in west Amazon and two in east Amazon. In the East Amazon the sites are located in National Forest of Tapajós. The first corresponding to primary forest (next to Km 67 of Santarém-Cuiabá Road) and the second to a forest, where happen selectively logged process (next to Km 83 of Santarém-Cuiabá Road), in Pará state. In the West Amazon, in the Rondônia state, were studies Jarú Biological Reserve (primary forest) and pasture site (Fazenda Nossa Senhora).

Weekly sampling were performed during one year period (from December 2001 to december 2002) and the samples were collected simultaneously in two

different heights in order to determine the isoprene flux. The samples were analyzed in a Gas Chromatograph with a Flame Ionization Detector (FID) for quantification and a Mass Spectrometry for identification. The isoprene fluxes were determined by the Gradient Method.

At National Tapajós Rain Forest, in Primary forest area, the isoprene average concentration at 54 m height was 1.8 ppb and 3.1 ppb, during the wet and dry seasons, respectively. The isoprene average flux was $6.5 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ and $2.9 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ for the wet and dry seasons, respectively. In the selective logging the isoprene average concentration at 54m height was 1.9ppb and 4.1 ppb, during wet and dry seasons, respectively. However, it was observed a half of measured flux in the primary forest, although very closely concentrations at 54 m height ($2,9 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ for wet and dry seasons respectively). These results showed an existent isoprene emission impact due to selective logging process. This same kind of impact was observed in the ecosystem productivity in other researches.

In the West Amazon, at Jarú Biological Reserve, the isoprene average concentration was 4.5ppb during wet season and 4.6 ppb during dry season at 50m height. The wet season isoprene average flux was $12.6 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $15.7 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ during the dry season. This is the highest flux measured in all studies places in this work. In the Rondônia pasture area, at Fazenda Nossa Senhora, the isoprene average concentration measured at 3m height was 0.8ppb during wet season and 0.9 ppb during dry season. The Isoprene average flux in the wet season was $0.3 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ and $1.4 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ during dry season.

The changes in the ambient from forest to pasture showed a high variation in the isoprene emission and so changes in the atmosphere composition.

LISTA DE ACRÔNIMOS

| | |
|-----------------|---|
| ABLE-2 | Amazon Boundary Layer Experiment 2 |
| CH ₄ | Metano |
| CO | Monóxido de carbono |
| CoA | Acetil co-enzima A |
| COSVs | Compostos orgânicos semi-voláteis |
| COVs | Compostos orgânicos voláteis |
| CONM | Compostos orgânicos voláteis não metano |
| DMAPP | Pirofosfato de dimetilalila |
| DIC | Detector de Ionização de Chama |
| FIS | Analisador rápido de isopreno |
| FNS | Fazenda Nossa Senhora |
| Flona Tapajós | Floresta Nacional do Tapajós |
| HO ₂ | Radical Hidroperóxido |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| INPE | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| IPEN | Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares |
| IPP | Pirofosfato de isopentenila |
| LBA | Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia |
| LBA/CLAIRE | Cooperative LBA Airborne Regional Experiment 2001 |
| MS | Espectrômetro de Massas |
| MPI | Instituto Max Planck |
| MVA | Ácido Mevalônico |
| NCAR | National Center of Atmospheric Research |
| NEE | Emissão líquida do ecossistema |
| NO | Monóxido de nitrogênio |
| NO ₂ | Dióxido de nitrogênio |
| NO ₃ | Trióxido de Nitrogênio |
| NO _x | Óxidos de Nitrogênio |
| O ₂ | Oxigênio |
| O ₃ | Ozônio |
| OH | Radical Hidroxila |

| | |
|------------|--|
| PAR | radiação fotossinteticamente ativa |
| RSL | subcamada de rugosidade |
| Rebio Jarú | Reserva Biológica do Jarú |
| Tenax TA | 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide |
| trans. C-S | transição entre a chuvosa e a Seca |
| trans. S-C | transição entre a estação seca e chuvosa |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 17 |
| 1.1 | COMPOSIÇÃO DO AR | 17 |
| 1.2 | QUÍMICA DA TROPOSFERA | 18 |
| 1.2.1 | COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) | 21 |
| 1.2.1.1 | Histórico dos estudos de COVs no Mundo | 25 |
| 1.2.1.2 | Fatores que influenciam na Emissão de Isopreno | 31 |
| 1.3 | TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NA TROPOSFERA | 38 |
| 1.3.1 | CAPACIDADE OXIDANTE DA ATMOSFERA | 39 |
| 1.3.2 | A PRODUÇÃO E DESTRUIÇÃO DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO E A IMPORTÂNCIA DO NOX | 42 |
| 1.3.3 | ESQUEMA GERAL DAS REAÇÕES DOS COVs | 47 |
| 1.4 | INFLUÊNCIA DOS COV NO CICLO DO CARBONO E NA FORMAÇÃO DE AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS | 48 |
| 1.5 | AMAZONIA E O PROJETO LBA | 50 |
| 1.6 | ESTUDOS DE COVs NA AMAZÔNIA. | 56 |
| 2 | OBJETIVO | 58 |
| 3 | METODOLOGIA | 59 |
| 3.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS ESTUDADOS | 59 |
| 3.1.1 | FLORESTA NACIONAL DO TAPAJÓS - PARÁ | 59 |
| 3.1.1.1 | Floresta Nacional do Tapajós –Floresta primária – Km 67 | 60 |
| 3.1.1.2 | Floresta Nacional do Tapajós –Área de corte seletivo – Km83 | 61 |
| 3.1.2 | LOCAIS ESTUDADOS NO ESTADO DE RONDÔNIA | 62 |
| 3.1.2.1 | Pastagem - Fazenda Nossa Senhora | 63 |
| 3.1.2.2 | Reserva Biológica do Jarú (Rebio Jarú) | 64 |
| 3.1.3 | REGIÃO AO NORTE DE MANAUS – CAMPANHA AÉREA | 66 |
| 3.2 | AMOSTRAGEM | 68 |
| 3.3 | ANÁLISE DE COVs | 72 |
| 3.4 | IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO | 75 |
| 3.5 | CÁLCULO DE FLUXO DE ISOPRENO | 76 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 80 |
| 4.1 | ESTUDO CONTÍNUO DE CONCENTRAÇÃO E FLUXO DE ISOPRENO DURANTE O ANO DE 2002. | 84 |
| 4.1.1 | FLORESTA NACIONAL DO TAPAJÓS – KM 67 E KM 83. | 84 |
| 4.1.1.1 | Caracterização Meteorológica | 84 |
| 4.1.1.2 | Concentração e Fluxo de Isopreno | 88 |

| | |
|--|------------|
| 4.1.2 RESERVA BIOLÓGICA DO JARÚ – REBIO JARÚ. | 96 |
| 4.1.2.1 Caracterização Meteorológica | 96 |
| 4.1.2.2 Concentração e Fluxo de Isopreno | 100 |
| 4.1.3 FAZENDA NOSSA SENHORA – FNS. | 102 |
| 4.1.3.1 Caracterização Meteorológica | 102 |
| 4.1.3.2 Concentração e Fluxo de Isopreno | 106 |
| 4.1.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES LOCAIS ESTUDADOS | 108 |
| 4.2 CAMPANHA INTENSIVA DE INTERCOMPARAÇÃO DE FLUXO DE ISOPRENO – 2003 – FLONA TAPAJÓS | 109 |
| 5 CONCLUSÃO | 116 |
| 6 PERSPECTIVAS FUTURAS | 118 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 119 |
| ANEXO A | 130 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - CAMADAS DA ATMOSFERA. (SEINFELD E PANDIS, 1998) | 18 |
| FIGURA 2 - ESQUEMA DE UMA ÁRVORE HIPOTÉTICA MOSTRANDO A EMISSÃO DA MAIOR PARTE DOS CONMS CONHECIDOS (FALL, 1999A). | 24 |
| FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÃO GLOBAL DA EMISSÃO DE ISOPRENO, EM G.C.M ⁻² .MÊS ⁻¹ , ESTIMADA PARA OS MESES DE JANEIRO (ACIMA) E JULHO (ABAIXO). (GUENTHER ET AL., 1995). | 29 |
| FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO GLOBAL DA EMISSÃO DOS MONOTERPENOS, G.C.M ⁻² .MÊS ⁻¹ , ESTIMADA PARA OS MESES DE JANEIRO (ACIMA) E JULHO (ABAIXO). (GUENTHER ET AL., 1995). | 30 |
| FIGURA 5 - MECANISMO BIOSINTÉTICO PARA A PRODUÇÃO DE ISOPRENO E MONOTERPENOS EM PLANTAS. (FUENTES ET AL. 2000)..... | 32 |
| FIGURA 6 - BIOSÍNTESE DE HEMITERPENOS (C ₅), COMO O ISOPRENO E MONOTERPENOS (C ₁₀) NAS ORGANELAS DAS PLANTAS (FUENTES ET AL., 2000; MCGARVEY E CROTEAU, 1993). | 33 |
| FIGURA 7 - O MECANISMO VIA MEP MOSTRANDO A FORMAÇÃO DE DMAPP COMO INTERMEDIÁRIO NA FORMAÇÃO DE ISOPRENO. | 34 |
| FIGURA 8 - O MECANISMO VIA MEP MOSTRANDO A FORMAÇÃO DE DMAPP COMO INTERMEDIÁRIO NA FORMAÇÃO DE ISOPRENO. | 35 |
| FIGURA 9 - EMISSÃO DE ISOPRENO PELA OAK BRANCA (QUERCUS ALBA) EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE FLUXO DE FÓTONS FOTOSSINTÉTICOS. FLUXOS SÃO EXPRESSOS POR UNIDADE DE ÁREA DE FOLHA (DADOS DE HARLEY ET AL. 1996). | 35 |
| FIGURA 10 - RAZÕES DA EMISSÃO DE ISOPRENO COM RELAÇÃO À TEMPERATURA..... | 36 |
| FIGURA 11 - EMISSÃO DE ISOPRENO DE FOLHAS DA <i>LIQUIDAMBAR STYRACIFLUA</i> SITUADAS NA COPA DA ÁRVORE (QUADRADO) E DENTRO DA COPA, NA SOMBRA (REDONDO). DURANTE AS MEDIDAS AS FOLHAS FORAM EXPOSTAS A LUZ EM TORNO DE 1000 MMOL M ⁻² S ⁻¹ (HARLEY ET AL., 1996). FLUXOS SÃO EXPRESSOS POR UNIDADE DE ÁREA. | 37 |
| FIGURA 12 - ESQUEMA PARA ILUSTRAR A FUNÇÃO CENTRAL DO RADICAL OH NA OXIDAÇÃO DE GASES TRAÇO TROPOSFÉRICOS..... | 40 |
| FIGURA 13 - 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 NO _x E A METADE INFERIOR ILUSTRA A SITUAÇÃO DE AR LIMPO. (HARLEY ET AL., 1999)..... | 42 |
| FIGURA 14 -ESQUEMA ILUSTRANDO A QUÍMICA DO OZÔNIO TROPOSFÉRICO, ACOPLANDO OS CICLOS QUÍMICOS DE O ₃ , NO _x , HO _x . (RO ₂ ' =RADICAIS PEROXI ORGÂNICOS) (ADAPTAÇÃO DE JACOB, 2000). . | 43 |
| FIGURA 15 - ESQUEMA DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA CONVERSÃO NO-NO ₂ E FORMAÇÃO DE O ₃ EM [A] SISTEMA NO-NO ₂ -O ₃ EM AUSÊNCIA DE COVs E [B] SISTEMA NO-NO ₂ -O ₃ NA PRESENÇA DE COVs (ADAPTAÇÃO DE ATKINSON, 2000)..... | 44 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 16 - EXEMPLO DO PAPEL DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NA CONVERSÃO DE NO PARA NO ₂ . (FINLAYSON-PITTS AND PITTS, 1997)..... | 45 |
| FIGURA 17 - CONCENTRAÇÃO DE NO, NO ₂ , NO _x , O ₃ , β-PINENO E NO ₃ MEDIDAS E MODELADAS DURANTE EXPERIMENTO EM CÂMARA FECHADA (HOFFMANN ET AL., 1997)..... | 46 |
| FIGURA 18 - CONCENTRAÇÃO DE NO, NO ₂ , NO _x , O ₃ , ISOPRENO E NO ₃ MEDIDAS E MODELADAS DURANTE EXPERIMENTO EM CÂMARA FECHADA (HOFFMANN ET AL., 1997)..... | 46 |
| FIGURA 19 - ESQUEMA DAS REAÇÕES DE FORMAÇÃO E CONSUMO DE OZÔNIO. | 47 |
| FIGURA 20 - SEQUÊNCIA GERAL DE OXIDAÇÃO DE HIDROCARBONETOS (BRASSEUR ET AL., 1999). 48 | |
| FIGURA 21 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DE PARTÍCULAS FINAS EM REGIÕES REMOTAS (BRASSEUR ET AL., 1999). N/D É NÃO DETERMINADO..... | 50 |
| FIGURA 22 - MAPA DA AMAZÔNIA LEGAL INCLUINDO OS ESTADOS QUE COMPÕEM A AMAZÔNIA. (IBGE) | 51 |
| FIGURA 23 - IMAGEM DE SATÉLITE DA AMAZÔNIA LEGAL. | 51 |
| FIGURA 24 - EXTENSÃO DE DESFLORESTAMENTO ACUMULADO BRUTO (EM KM ²) DE ABRIL DE 1988 A AGOSTO DE 2000. (CPTEC). | 52 |
| FIGURA 25 - TAXA MÉDIA DE DESFLORESTAMENTO BRUTO (KM ² ANO ⁻¹) DE 1988 A 2000. (77-88 =MÉDIA DA DÉCADA, 94/95=MÉDIA DO BIÊNIO). (CPTEC). | 52 |
| FIGURA 26 - IMAGENS DE SATÉLITE DA REGIÃO DE RONDÔNIA, CENTRALIZANDO O DESMATAMENTO OCORRIDO DURANTE ESTES ANOS EM TORNO DA BR 364. EM SENTIDO HORÁRIO, COMEÇANDO PELA SUPERIOR ESQUERDA, BR 364 DURANTE O ANO DE 1986, BR 364 DURANTE O ANO DE 1992 E DURANTE O ANO DE 1996. | 53 |
| FIGURA 27 - QUEIMADAS E DESMATAMENTO QUE OCORREM NA REGIÃO AMAZÔNICA. | 54 |
| FIGURA 28 - NÚMERO DE FOCOS DE QUEIMADAS NO BRASIL NO PERÍODO DE 1999 A 2003 (FONTE: PROARCO). | 55 |
| FIGURA 29 - A - MAPA DA AMAZÔNIA LEGAL, DESTACANDO EM AZUL ALGUMAS FLORESTAS NACIONAIS, INCLUINDO A FLORESTA NACIONAL DO TAPAJÓS, NO ESTADO DO PARÁ (IBGE). B - FLORESTA NACIONAL DO TAPAJÓS, DESTACANDO AS DUAS TORRES UTILIZADAS NESTE PROJETO (EMBRAPA). | 60 |
| FIGURA 30 - A - VISTA GERAL DA TORRE DE AMOSTRAGEM PRÓXIMA AO KM 67 DA BR-163. B - VISTA DA BASE DA TORRE DE AMOSTRAGEM PRÓXIMA AO KM 67 DA BR-163..... | 61 |
| FIGURA 31 - A - TORRE DO KM 83 DA FLORESTA NACIONAL DO TAPAJÓS. B - VISTA GERAL DAS COPAS DAS ARVORES DE CIMA DA TORRE DE DO KM 83 DA BR 163. | 62 |
| FIGURA 32 - A - LOCAL DE ESTOCAGEM DA MADEIRA RETIRADA NO KM 83. CERCA DE 2 A 3 ARVORES REMOVIDAS POR HECTARE. B - FIGURA DA REGIÃO EM TORNO DA TORRE DO KM 83. O CIRCULO BRANCO MOSTRA O LOCAL DA TORRE. AS MANCHAS ROSAS SÃO AS CLAREIRAS DO CORTE SELETIVO..... | 62 |
| FIGURA 33 - A - MAPA DA AMAZÔNIA LEGAL, DESTACANDO EM ROXO AS RESERVAS BIOLÓGICAS DA AMAZÔNIA, INCLUINDO A RESERVA BIOLÓGICA DO JARÚ, NO ESTADO DE RONDÔNIA (IBGE). B - | |

| | |
|---|----|
| REGIÃO DO ESTADO DE RONDÔNIA DESTACANDO A ÁREA DA FAZENDA NOSSA SENHORA E A RESERVA BIOLÓGICA DO JARÚ..... | 63 |
| FIGURA 34 - IMAGEM DE SATÉLITE DE RONDÔNIA E FOTOGRAFIA ÁREA DA FAZENDA NOSSA SENHORA. AMARELO: DESMATAMENTO; VERDE: FLORESTA; AZUL: HIDROGRAFIA | 64 |
| FIGURA 35 - A - TORRE DE AMOSTRAGEM NA PASTAGEM E A DIREITA. B - IMAGEM DE QUEIMADA COMUM NA REGIÃO AO REDOR DA TORRE DE AMOSTRAGEM. | 64 |
| FIGURA 36 - A - VISTA DE CIMA DA TORRE DE AMOSTRAGEM NA REBIO JARÚ. B - FOTO DA TORRE VISTA PELA BASE | 65 |
| FIGURA 37 - A - ÁREA DESMATADA PRÓXIMA DA TORRE DE AMOSTRAGEM. B - FOCO DE QUEIMADA OBSERVADO DA TORRE DE AMOSTRAGEM. | 66 |
| FIGURA 38 - A -IMAGEM DE SATÉLITE DO ESTADO DO AMAZONAS, VÔOS REALIZADOS DENTRO DA ÁREA EM VERMELHO (IBGE), B -FOTO SOBRE A TORRE DA RESERVA FLORESTAL DE CUIEIRAS, C -AVIÃO BANDEIRANTES DO INPE. | 67 |
| FIGURA 39 - TUBO DE ADSORÇÃO CONTENDO OS MATERIAIS ADSORVENTE: TENAX TA E CARBOSIEVE SIII. | 68 |
| FIGURA 40 - ESQUEMA DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE AR EM TUBOS ADSORVENTES, DESENVOLVIDO PELO NCAR..... | 69 |
| FIGURA 41 - FOTO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE AR EM TUBO ADSORVENTE, MONTADO NA TORRE DE SANTARÉM. | 69 |
| FIGURA 42 - SISTEMA DE LAVAGEM DE CANISTER DA XONTECH..... | 70 |
| FIGURA 43 - ESQUEMA DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE AR ADAPTADO PARA CANISTER. | 70 |
| FIGURA 44 - A - TORRE DA PASTAGEM EM RONDÔNIA. B - ESQUEMA DE COLETA DE COVs UTILIZANDO O SISTEMA DE CONTROLE DE FLUXO, EM CIMA DA TORRE..... | 71 |
| FIGURA 45 - SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE SEIS CANISTERS EM SÉRIE AMOSTRADOS NO AVIÃO AO REDOR DE MANAUS. | 72 |
| FIGURA 46 - ESQUEMA DA REMOÇÃO DE ÁGUA E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AR DA AMAZÔNIA. | 73 |
| FIGURA 47 - CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO NOS TUBOS DE ADSORÇÃO DO IPEN, EM DUPLICATA, A CADA HORA A 54 M (A) E A 64 M (B) DE ALTURA..... | 81 |
| FIGURA 48 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE ISOPRENO OBTIDOS PELO IPEN E PELO NCAR, UTILIZANDO TUBOS ADSORVENTES. | 82 |
| FIGURA 49 - INTERCOMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE ISOPRENO OBTIDOS PELO IPEN, PELO MPI E PELO CNR. | 83 |
| FIGURA 50 - PRECIPITAÇÃO ACUMULADA SEMANAL ENTRE O PERÍODO DE DEZEMBRO DE 2001 A DEZEMBRO DE 2002 NO Km 67. | 85 |
| FIGURA 51 - A - GRÁFICO DA PRECIPITAÇÃO MÉDIA PARA O MÊS DE ABRIL ENTRE OS ANOS DE 1961 ATÉ 1991 E B - GRÁFICO DA ANOMALIA DE PRECIPITAÇÃO NO MÊS DE ABRIL DE 2002. (CLIMANÁLISE, INPE). | 86 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 52 - MÉDIA SEMANAL DE A -TEMPERATURA; B - PAR; C - FLUXO DE CALOR SENSÍVEL E D - VELOCIDADE DE FRICÇÃO ENTRE O PERÍODO DE DEZEMBRO DE 2001 A DEZEMBRO DE 2002 NO KM 67. | 87 |
| FIGURA 53 - CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO ENTRE O PERÍODO DE DEZEMBRO DE 2001 A DEZEMBRO DE 2002 NO KM 67..... | 88 |
| FIGURA 54 - CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO ENTRE O PERÍODO DE DEZEMBRO DE 2001 A DEZEMBRO DE 2002 NO KM 83..... | 89 |
| FIGURA 55 - MÉDIA DE QUATRO DIAS DE MEDIDA DE FLUXO DE ISOPRENO, PELA TÉCNICA DE VÓRTICE TURBULENTO, NA FLONA TAPAJÓS KM 67, DURANTE ABRIL DE 2001. | 91 |
| FIGURA 56 - MEDIA DE OITO DIAS DE MEDIDA DE FLUXO DE ISOPRENO, PELA TÉCNICA DE VÓRTICE TURBULENTO, NA FLONA TAPAJÓS KM 67,DURANTE OUTUBRO DE 2003..... | 91 |
| FIGURA 57 - FLUXO DE ISOPRENO CALCULADO PELO MÉTODO GRADIENTE, ENTRE O PERÍODO DE DEZEMBRO DE 2001 A DEZEMBRO DE 2002 NO KM 67..... | 92 |
| FIGURA 58 - SÉRIE TEMPORAL DO CO MEDIDO NA FLONA TAPAJÓS NO KM 67 PELO DR. WILLIAM MUNGER DO GRUPO DE HARVARD. | 93 |
| FIGURA 59 - FLUXO DE ISOPRENO CALCULADO PELO MÉTODO GRADIENTE, ENTRE O PERÍODO DE DEZEMBRO DE 2001 A DEZEMBRO DE 2002 NO KM 83..... | 94 |
| FIGURA 60 - SÉRIE TEMPORAL DA EMISSÃO LÍQUIDA DO ECOSISTEMA (NEE), EM VERDE A NEE ANTES DE INICIAR O CORTE SELETIVO DE MADEIRA E EM AZUL DEPOIS. | 95 |
| FIGURA 61 - VARIAÇÃO MÉDIA DIÁRIA DA EMISSÃO LIQUIDA DO ECOSISTEMA (NEE), EM VERDE A NEE ANTES DE INICIAR O CORTE SELETIVO DE MADEIRA E EM AZUL DEPOIS. NO LADO ESQUERDO DURANTE A ESTAÇÃO CHUVOSA E NO DIREITO DURANTE A ESTAÇÃO SECA. | 95 |
| FIGURA 62 - PRECIPITAÇÃO ACUMULADA SEMANAL DURANTE O ANO DE 2002 NA REBIO JARÚ. | 96 |
| FIGURA 63 - CONCENTRAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO) E A PRECIPITAÇÃO DURANTE OS MESES DE SETEMBRO DE 2002 A NOVEMBRO DE 2002. | 97 |
| FIGURA 64 - MÉDIA SEMANAL DE A - TEMPERATURA; B – RADIAÇÃO LÍQUIDA; C - FLUXO DE CALOR SENSÍVEL E D: VELOCIDADE DE FRICÇÃO DURANTE O ANO DE 2002 NA REBIO JARÚ. | 98 |
| FIGURA 65 - CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO DURANTE O ANO DE 2002 NA REBIO JARÚ. | 100 |
| FIGURA 66 - FLUXO DE ISOPRENO DURANTE O ANO DE 2002 NA REBIO JARÚ. | 101 |
| FIGURA 67 - PRECIPITAÇÃO ACUMULADA SEMANAL DURANTE O ANO DE 2002 NA PASTAGEM - FNS, ESTADO DE RONDÔNIA. | 103 |
| FIGURA 68 - MÉDIA SEMANAL DE A - TEMPERATURA; B - PAR; C - FLUXO DE CALOR SENSÍVEL E D - VELOCIDADE DE FRICÇÃO DURANTE O ANO DE 2002, NA PASTAGEM NA FNS..... | 104 |
| FIGURA 69 - CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO DURANTE O ANO DE 2002 NA FNS (PASTO). | 106 |
| FIGURA 70 - FLUXO DE ISOPRENO DURANTE O ANO DE 2002 NA FNS (PASTO). | 108 |
| FIGURA 71 - CONCENTRAÇÃO DE ISOPRENO NO DECORRER DO DIA 26 DE OUTUBRO. | 110 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 72 - PERFIL DIÁRIO PARA O FLUXO DE ISOPRENO OBTIDOS PELO NCAR (MÉTODO DE VÓRTICE TURBULENTO) E PELO IPEN (MÉTODO GRADIENTE), NO DIA 26 DE OUTUBRO DE 2003 NA FLONA TAPAJÓS - KM 67. | 111 |
| FIGURA 73 - VARIAÇÃO DE TEMPERATURA E RADIAÇÃO FOTOSSINTETICAMENTE ATIVA NO DIA 26 DE OUTUBRO NA FLONA TAPAJÓS - KM 67. | 111 |
| FIGURA 74 - VARIAÇÃO DE TEMPERATURA E RADIAÇÃO FOTOSSINTETICAMENTE ATIVA NO DIA 26 DE OUTUBRO NA FLONA TAPAJÓS - KM 67. | 111 |
| FIGURA 75 - SÉRIE TEMPORAL DE FLUXO DE CALOR SENSÍVEL E DE FLUXO DE ISOPRENO OBTIDO PELO MÉTODO DE VÓRTICE TURBULENTO, ENTRE OS DIAS 24 E 26 DE OUTUBRO DE 2003. | 113 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| TABELA 1 - PRINCIPAIS CONSTITUINTES NA FRAÇÃO TRAÇO ENCONTRADOS NA ATMOSFERA DE ÁREAS NÃO URBANAS. | 19 |
| TABELA 2 - TEMPO DE VIDA ESTIMADO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NA ATMOSFERA..... | 21 |
| TABELA 3 - PRINCIPAIS CLASSES DE COVs BIOGÊNICOS, SUAS FONTES PRIMÁRIAS, EMISSÕES GLOBAIS ESTIMADAS E TEMPO DE VIDA NA ATMOSFERA. | 23 |
| TABELA 4 - ESTRUTURAS DOS PRINCIPAIS CONMS EMITIDOS PELA VEGETAÇÃO. | 23 |
| TABELA 5 - COMPARAÇÃO DA EMISSÃO DE TERPENOS E ISOPRENO DE DIFERENTES ESTUDOS. | 27 |
| TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO AMBIENTE E FLUXO DE ISOPRENO NA AMAZÔNIA. | 57 |
| TABELA 7 - RESULTADOS DE TESTES DE REPRODUTIBILIDADE COM OS CANISTERS. ÁREAS DE ISOPRENO REALIZADAS EM TRIPLICATA..... | 83 |
| TABELA 8 - MÉDIAS DE PARÂMETROS METEOROLÓGICOS DO KM 67. O DESVIO PADRÃO ENCONTRADO PARA CADA MÉDIA CALCULADA É APRESENTADO DENTRO DOS PARÊNTESES. | 88 |
| TABELA 9 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE ISOPRENO PARA AS DIFERENTES ESTAÇÕES, NAS DUAS ALTURAS E FLUXO DE ISOPRENO NOS KM 67 E 83. | 90 |
| TABELA 10 - MÉDIAS DE PARÂMETROS METEOROLÓGICOS DA REBIO JARÚ. O DESVIO PADRÃO ENCONTRADO PARA CADA MÉDIA CALCULADA É APRESENTADO DENTRO DOS PARÊNTESES. | 99 |
| TABELA 11 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE ISOPRENO PARA AS DIFERENTES ESTAÇÕES, NAS DUAS ALTURAS E FLUXO MÉDIO NA REBIO JARÚ. | 100 |
| TABELA 12 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE PARÂMETROS METEOROLÓGICOS DA REBIO JARÚ COM A FNS. EM PARÊNTESES O DESVIO PADRÃO PARA CADA MÉDIA. | 105 |
| TABELA 13 - MÉDIAS DE PARÂMETROS METEOROLÓGICOS DA FNS. O DESVIO PADRÃO ENCONTRADO PARA CADA MÉDIA CALCULADA É APRESENTADO DENTRO DOS PARÊNTESES. | 106 |
| TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE ISOPRENO PARA AS DIFERENTES ESTAÇÕES, NAS DUAS ALTURAS NA FNS. | 107 |
| TABELA 15 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE ISOPRENO PARA AS DIFERENTES LOCALIDADES ESTUDADAS NA MENOR ALTURA. | 108 |
| TABELA 16 - FLUXOS MÉDIOS DE ISOPRENO PARA AS DIFERENTES LOCALIDADES ESTUDADAS..... | 108 |
| TABELA 17 - COMPARAÇÃO ENTRE OS FLUXOS DE ISOPRENO OBTIDOS ENTRE O MÉTODO DOS VÓRTICES TURBULENTOS (NCAR) E MÉTODO DE GRADIENTE (IPEN), DURANTE OUTUBRO DE 2003. | 114 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Composição do ar

Os componentes de uma versão não poluída da Atmosfera terrestre (desconsiderando o vapor d'água que varia de 0 a 4%) são os gases nitrogênio (N_2 , cerca de 78,08% das moléculas), oxigênio (O_2 , cerca de 20,95%), argônio (Ar, cerca de 0,93%), dióxido de carbono (CO_2 , atualmente cerca de 0,037%), e todos os demais gases presentes na atmosfera representam menos de 0,003%, tais como, o monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), metano (CH_4), além de diversos hidrocarbonetos e outros componentes (Seinfeld e Padis, 1998; Brasseur et al., 1999). Essa mistura de substâncias químicas parece não ser reativa nas camadas inferiores da atmosfera, mesmo em temperaturas ou intensidade de radiação solar muito além daquelas encontradas naturalmente na superfície da Terra. Esta falta de reatividade perceptível na atmosfera é enganosa. Na realidade, muitos processos químicos importantes do ponto de vista ambiental ocorrem no ar, seja este puro ou poluído.

A atmosfera terrestre é caracterizada por variações de temperatura e pressão dependendo da altura. A variação do perfil médio da temperatura com a altitude é a base para distinguir as camadas da atmosfera. A atmosfera está dividida em duas principais regiões de comportamentos distintos, a Troposfera e a Estratosfera. A Troposfera é a região que se estende desde o nível da superfície terrestre até cerca de 15 Km de altitude, dependendo da latitude e da época do ano (Seinfeld e Pandis, 1998), e que contém cerca de 85% da massa da atmosfera. A Estratosfera é a região que abrange aproximadamente de 15 a 50 quilômetros de altura e se encontra logo acima da troposfera. Acima da Estratosfera há ainda três camadas distintas, a Mesosfera, que apresenta o ponto mais frio da atmosfera, a Termosfera, caracterizada por altas temperaturas e a Exosfera, região onde as moléculas gasosas podem ter energia suficiente para escapar da atração gravitacional da Terra. A FIG.1 representa a variação de pressão e temperatura com a variação da altura, nas diferentes regiões da atmosfera.

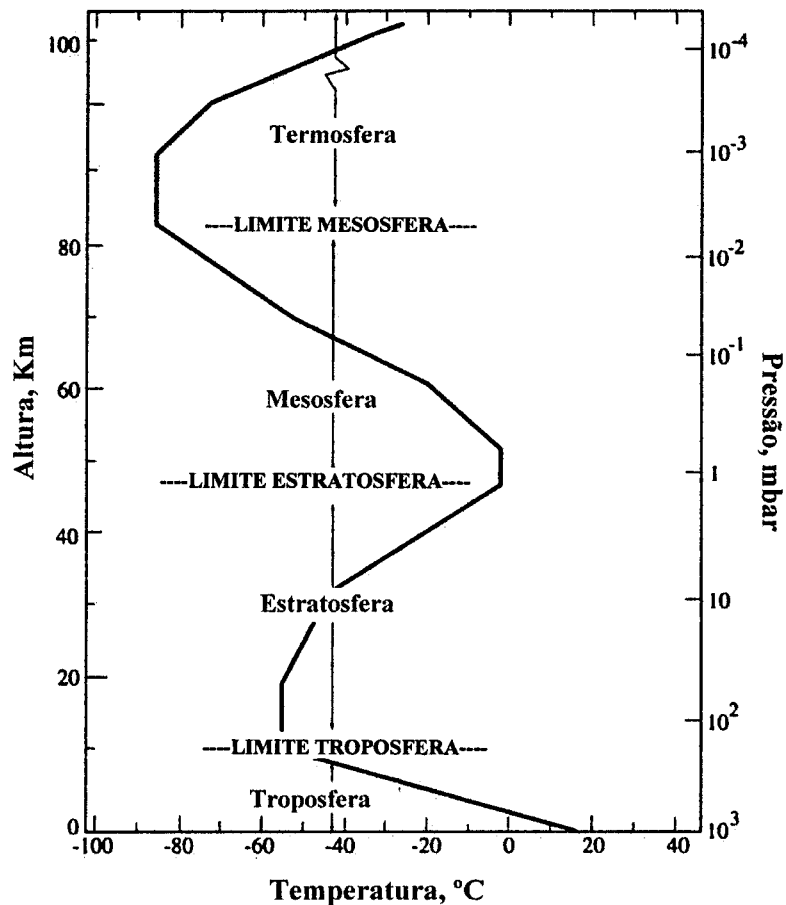


FIGURA 1 - Camadas da Atmosfera. (Seinfeld e Pandis, 1998)

1.2 Química da Troposfera

A troposfera é a região da atmosfera na qual ocorre a maioria dos processos que regulam o clima do planeta, e por este motivo, todos os esforços desta pesquisa estão concentrados nesta camada. A troposfera pode ser subdividida em três partes: camada de mistura, camada de inversão e troposfera livre, sendo que através de movimentos verticais ocorrem interações entre estas camadas.

Em termos de composição química gasosa, a troposfera é relativamente homogênea e composta por todos os elementos da atmosfera não poluída, citada acima. Uma lista dos principais compostos traço encontrados na atmosfera em menores quantidades são listados na TAB.1, juntamente com a sua concentração média e principais fontes.

TABELA 1 - Principais constituintes na fração traço encontrados na atmosfera de áreas não urbanas.

| Espécies Químicas | Concentração | Fonte |
|--|--------------------------------------|---|
| <i>1 - Espécies com Oxigênio</i> | | |
| Ozônio (O ₃) | 0-100 ppbv | Fotoquímica |
| Oxigênio atômico (O) | 0 - 10 ³ cm ⁻³ | Fotoquímica |
| <i>2 - Espécies com Hidrogênio</i> | | |
| Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) | 10 ⁹ cm ⁻³ | Fotoquímica |
| Radical Hidroperóxido (HO ₂) | 0-10 ⁸ cm ⁻³ | Fotoquímica |
| Radical Hidroxila (OH) | 0-10 ⁶ cm ⁻³ | Fotoquímica |
| <i>3 - Espécies com Nitrogênio</i> | | |
| Óxido Nitroso (N ₂ O) | 310 ppbv | Biogênica e antropogênica |
| Ácido Nítrico (HNO ₃) | 0-100 pptv | Fotoquímica |
| Amônia (NH ₃) | 0-0,5 ppbv | Biogênica e antropogênica |
| Dióxido de Nitrogênio (NO ₂) | 0-300 pptv | Fotoquímica |
| Óxido de Nitrogênio (NO) | 0-300 pptv | Biogênica, antropogênica, raios e fotoquímica |
| Trióxido de Nitrogênio (NO ₃) | 0-100 pptv | Fotoquímica |
| Peroxiacetilnitrato (PAN) | 0-50 pptv | Fotoquímica |
| Ácido Nitroso (HNO ₂) | 0-0,1 pptv | Fotoquímica |
| Nitrogênio em Aerossóis: | | |
| - Nitrato de Amônio (NH ₄ NO ₃) | ~10 pptv | Fotoquímica |
| - Cloreto de Amônio (NH ₄ Cl) | ~0,1 pptv | Fotoquímica |
| - Sulfato de Amônio (NH ₄ SO ₄) | ~0,1 pptv | Fotoquímica |
| <i>4 - Espécies com Carbono</i> | | |
| Metano (CH ₄) | 1,7 ppmv | Biogênica e antropogênica |
| Monóxido de carbono (CO) | 70-200 ppbv | Biogênica, antropogênica e fotoquímica |
| Formaldeído (CH ₂ O) | 0,1 ppbv | Fotoquímica |
| Radical hidroperóxido de metila (CH ₃ OOH) | 0-10 ¹¹ cm ⁻³ | Fotoquímica |
| Radical peróxido de metila (CH ₃ O ₂) | 0-10 ⁸ cm ⁻³ | Fotoquímica |
| Radical metila (CH ₃) | 0-10 ⁻¹ cm ⁻³ | Fotoquímica |
| <i>5 - Espécies com Enxofre</i> | | |
| Sulfeto de Carbonila (COS) | 0,05 pptv | Vulcânica, biogênica e antropogênica |
| Sulfeto de Dimetila (DMS) | 70-200 pptv | Biogênica |
| Dissulfeto de carbono (CS ₂) | 5-10 pptv | Vulcânica, biogênica e antropogênica. |
| Dióxido de enxofre (SO ₂) | 0,2 ppbv | Vulcânica, antropogênica e fotoquímica. |
| Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) | 0-0,5 ppbv | Biogênica e antropogênica |
| Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) | 0-20 pptv | Fotoquímica |
| Ácido Sulfuroso (H ₂ SO ₃) | 0-20 pptv | Fotoquímica |
| <i>6 - Espécies com Halogênio</i> | | |
| Ácido Clorídrico (HCl) | 1 ppbv | Vulcânica e Sea Salt |
| Cloreto de metila (CH ₃ Cl) | 0,5 ppbv | Biogênica e antropogênica. |
| Brometo de metila (CH ₃ Br) | 10 pptv | Biogênica e antropogênica. |
| Iodeto de metila (CH ₃ I) | 1 pptv | Biogênica |
| <i>7 - Espécies com Gases nobres</i> | | |
| Neônio (Ne) | 18 ppmv | Vulcânica (?) |
| Hélio (He) | 5,2 ppmv | Radiogênica |
| Criptônio (Kr) | 1 ppmv | Radiogênica |
| Xenônio (Xe) | 90 ppbv | Radiogênica |

FONTE: Hobbs, 2000.

As principais fontes de gases traço na troposfera são a biosfera, o solo (superfície da terra) e os oceanos. A maioria dessas espécies emitidas para a troposfera e que possuem um tempo de vida curta, são destruídas na própria troposfera. Este é um fator importante nos estudos da Troposfera, já que envolvem diversos tipos de reações de oxidação de moléculas orgânicas, em presença de óxidos de nitrogênio e em presença de luz solar. Estas reações acontecem, na maioria dos casos, via reações com radicais livres. Os radicais livres são altamente reativos levando a uma série de oxidações e outras reações químicas da maioria dos gases traço, com tempo de vida curta. (explicado em detalhes no item 1.3.1).

Outro fator importante nos estudos da troposfera é a quantidade relativamente alta de vapor d'água. O vapor de água contribui significativamente para o efeito estufa possuindo um papel importante no sistema terrestre como um todo, devido ao seu papel no ciclo hidrológico. É um componente importante dos processos químicos atmosféricos, já que é fonte dos radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$).

O ozônio pode ser considerado como o principal produto do conjunto das reações químicas da troposfera. A origem do ozônio troposférico é de grande interesse. Existem mecanismos que potencialmente podem gerar ozônio a baixas altitudes, mas sua eficiência está relacionada com as concentrações relativas e absolutas de COVs (compostos orgânicos voláteis) e especialmente de NO_x . Estas reações serão apresentadas no item 1.3.2.

O hidrocarboneto predominante na troposfera é o metano, devido a sua alta concentração atmosférica, que é influenciada pelo fato de seu tempo de vida na atmosfera ser longo. Na troposfera continental e urbana um grande número de outros hidrocarbonetos antropogênicos, biogênicos e outras espécies orgânicas estão presentes em concentrações consideráveis e participam de reações importantes na troposfera, já que um grande número de COVs possuem tempo de vida curto na atmosfera, como mostra a TAB.2. A TAB.2 mostra os tempos de vida atmosférica devido a reação com OH , NO_3 e O_3 , estimados pela combinação de dados de constantes de velocidade

Por estas razões, torna-se de vital importância os estudos de gases traço, como os compostos orgânicos voláteis (COVs), NO_x , ozônio, além dos radicais livres na troposfera.

TABELA 2 - Tempo de vida estimado de compostos orgânicos na atmosfera.

| COVs | Tempo de Vida em função da reação com: | | |
|-------------------|--|-----------------------------|------------------------------|
| | OH ^a | O ₃ ^b | NO ₃ ^c |
| Butano | 5,7 dias | | 2,8 anos |
| Propeno | 6,6 horas | 1,6 dias | 4,9 dias |
| Benzeno | 12 dias | | |
| Tolueno | 2,4 dias | | 1,9 anos |
| <i>m</i> -Xileno | 7,4 horas | | 200 dias |
| Formaldeído | 1,5 dias | | 80 dias |
| Acetaldeído | 11 horas | | 17 dias |
| Acetona | 66 dias | | |
| Isopreno | 1,7 horas | 1,3 dias | 0,8 horas |
| α -Pinoeno | 3,4 horas | 4,6 hora | 2,0 horas |
| β -Pinoeno | 2,3 horas | 1,1 dia | 4,9 horas |
| Canfeno | 3,5 horas | 18 dias | 1,5 dias |
| 2-Careno | 2,3 horas | 1,7 horas | 36 minutos |
| 3-Careno | 2,1 horas | 10 horas | 1,1 horas |
| d-Limoneno | 1,1 horas | 1,9 horas | 53 minutos |
| Terpinolene | 49 minutos | 17 minutos | 7 minutos |

^a Concentração de OH = $1,5 \times 10^6$ moléculas.cm⁻³ (0,06ppt).

^b Concentração Média de 24 horas de O₃ = 7×10^{11} moléculas.cm⁻³ (30 ppb).

^c Concentração Média de 12 horas de NO₃ = $2,4 \times 10^7$ moléculas.cm⁻³ (1 ppt).

FONTE: Seinfeld e Pandis, 1998.

1.2.1 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

O termo composto orgânico volátil (COV) é utilizado para denominar os compostos orgânicos voláteis na atmosfera, excluindo CO e CO₂. A caracterização das emissões de COVs requer muitas vezes, não só a quantificação dos COVs totais, como também a determinação de cada composto que faz parte da complexa mistura na atmosfera. Os COVs são divididos em 2 classes: a primeira, de compostos orgânicos não metano (CONMs), na qual se incluem os compostos orgânicos oxigenados, os halogenados e os hidrocarbonetos e a segunda classe na qual 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 partes por milhão na atmosfera (Seinfeld e Padis, 1998).

Os CONMs são emitidos tanto por fontes antropogênicas como por fontes biogênicas. As principais fontes antropogênicas de CONMs são: oriundos de processos de combustão (emissões veiculares e de combustíveis fósseis), armazenamento e transporte de combustíveis, uso de solventes, emissões industriais e outros processos (Sawyer et al., 2000; Placet et al.

2000). E as principais fontes biogênicas são as plantas, fitoplâncton marinho, entre outras.

Estimativas globais indicam que, aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são emitidos por ano para a atmosfera. Deste total, aproximadamente 500 milhões de toneladas são de isopreno, 130 milhões de toneladas de monoterpenos, 510 milhões de toneladas de metano, onde 220 milhões de toneladas de metano são oriundas de emissões antropogênicas (Lamb, 1993; Guenther, 1999; Harley et al., 2004). Guenther et al (1995) estima que a emissão global de COVs biogênicos seja 7 vezes maior que a emissão total de COVs antropogênicos. Neste trabalho, os esforços foram concentrados em fontes biogênicas de COVs.

Estimativas recentes indicam que milhares de compostos orgânicos são emitidos pela vegetação, dentre eles uma grande variedade de isoprenóides (isopreno, monoterpenos e sesquiterpenos), álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos. A família dos monoterpenos inclui em torno de 1000 estruturas, nos quais muitos são voláteis e semivoláteis (Fall, 1999a). Entre tantos COVs biogênicos, a TAB.3 apresenta os principais COVs emitidos pela vegetação e a TAB.4 apresenta as suas estruturas químicas. A TAB.3 mostra que uma quantidade substancial de isopreno e terpenos são emitidos por plantas.









A principal fonte biogênica de CONMs são as plantas, que têm potencial metabólico para produzir e emitir uma grande variedade de CONMs. A FIG.2 ilustra uma hipotética árvore que emite todos os principais CONMs derivados de plantas e aromas florais. Na realidade, diferentes famílias de plantas emitem diferentes classes de CONMs. A árvore também enfatiza o fato dos CONMs biogênicos serem (1) produzidos em diferentes tecidos e compartimentos das plantas, e (2) serem os produtos de diversos processos fisiológicos.

TABELA 3 - Principais classes de COVs biogênicos, suas fontes primárias, emissões globais estimadas e tempo de vida na atmosfera.

| Espécies | Fontes Naturais Primárias | Emissão anual global estimada (TgC: Tg=10 ¹² g) | Reatividade (tempo de vida em dias) |
|--|--|--|-------------------------------------|
| Metano | Áreas alagadas, ruminantes, plantação de arroz | 319-412 | 4000 |
| Isopreno | Plantas | 175-503 | 0,2 |
| Família dos monoterpenos | Plantas | 127-480 | 0,1-0,2 |
| Dimetilsulfeto | Fitoplancton marinho | 15-30 | <0,9 |
| Etileno | Plantas, solos, oceanos | 8-25 | 1,9 |
| Outros COVs reativos (acetaldeído, 2-metil-3-buten-2-ol (MBO), família hexenal...) | Plantas | ~260 | <1 |
| Outros COVs menos reativos (metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, acetona...) | Plantas, solos | ~260 | <1 |

FONTE: Fall, 1999a.

TABELA 4 - Estruturas dos principais CONMs emitidos pela vegetação.

| Nome do COVs | Fórmula Química | Peso Molecular (g mol ⁻¹) | Estrutura |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------------|---|
| Isopreno | C ₅ H ₈ | 68,12 |  |
| Canfeno | C ₁₀ H ₁₆ | 136,24 |  |
| 3-Careno | C ₁₀ H ₁₆ | 136,24 |  |
| α-Pineno | C ₁₀ H ₁₆ | 136,24 |  |
| β-Pineno | C ₁₀ H ₁₆ | 136,24 |  |
| Limoneno | C ₁₀ H ₁₆ | 136,24 |  |
| Mirceno | C ₁₀ H ₁₆ | 136,24 |  |
| p-Cimeno | C ₁₀ H ₁₆ | 134,22 |  |

FONTE: Adaptada de Fuentes et al. 2000.

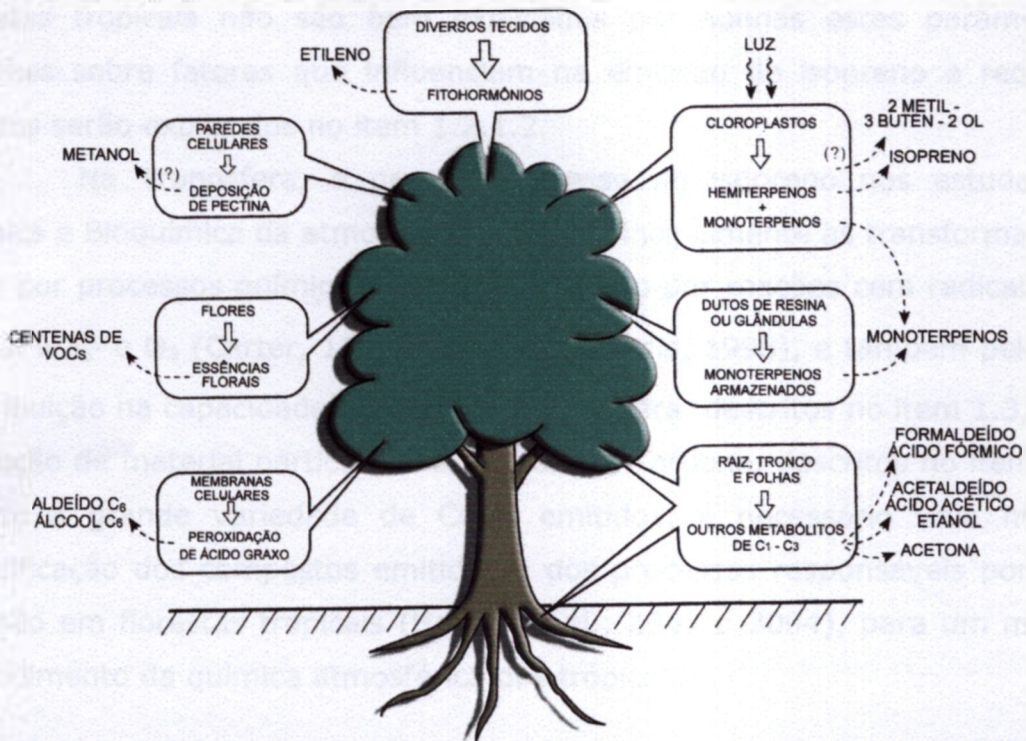


FIGURA 2 - Esquema de uma árvore hipotética mostrando a emissão da maior parte dos CONMs conhecidos (Fall, 1999a).

Os CONMs biogênicos mais comuns encontrados na natureza são do tipo alcenos ou cicloalcenos. Estes compostos têm uma meia vida curta na atmosfera devido à ligação carbono-carbono insaturada, ou seja, apresentam dupla ligação ($C=C$), que são mais suscetíveis a ataques químicos que as ligações simples ($C-C$). Esta característica torna-os altamente reativos, especialmente com O_3 , NO_3 e o radical OH (Atkinson, 2000).

Os CONMs do tipo alceno e cicloalcenos mais emitidos pelas plantas são o isopreno (2-metil-1,3-butadieno), e monoterpenos como α e β -pineno ($C_{10}H_{16}$). Entre os diversos CONMs, as emissões de isopreno pela vegetação são as mais importantes a nível global. No entanto, este composto tem um papel muito importante na química atmosférica global, representando aproximadamente 25% da emissão total de COVs na atmosfera. Apesar da sua emissão ser em tal magnitude, sua concentração na atmosfera não é tão significativa, pois ele é extremamente reativo na atmosfera, contribuindo na formação do ozônio e de outros oxidantes.

Um fator importante deve-se ao fato da emissão de isopreno estar regulada majoritariamente pela temperatura e radiação, o que explica sua variabilidade diária e sazonal, mas os processos de controle de emissões em

florestas tropicais não são bem explicados por apenas estes parâmetros. Detalhes sobre fatores que influenciam na emissão de isopreno e recentes estudos serão explicados no item 1.2.1.2.

Na Troposfera, o grande interesse no isopreno nos estudos de Química e Bioquímica da atmosfera deve-se principalmente as transformações, tanto por processos químicos de fotólise quanto por reações com radical $\text{OH}\cdot$, radical $\text{NO}_3\cdot$ e O_3 (Carter, 1994; Seinfeld e Pandis, 1998), e também pela sua contribuição na capacidade oxidativa da atmosfera, descritos no item 1.3, e na produção de material particulado e no ciclo do carbono, descritos no item 1.4. Devido a grande variedade de COVs emitidos, é necessário uma melhor especificação dos compostos emitidos e dos processos responsáveis por esta emissão em florestas tropicais (Harley et al., 2003 e 2004), para um melhor entendimento da química atmosférica dos trópicos.

1.2.1.1 Histórico dos estudos de COVs no Mundo

A presença dos COVs na atmosfera é datada desde o início da vida terrestre, quando surgiram as plantas e microrganismos que conduziram à conversão dos gases produzidos por processos biogeoquímicos em moléculas orgânicas. Desde então os COVs têm tomado parte no ciclo do carbono ao regular o conteúdo de compostos orgânicos no ar, solo e reservatórios aquáticos.

O aparecimento dos seres humanos mudou gradualmente o balanço natural. Desde a explosão da revolução industrial do século XIX na Europa e Norte dos Estados Unidos, a quantidade de material descartado pelas atividades humanas tem aumentado a tal ponto que os efeitos dessas atividades são fortemente sentidos atualmente. Numerosos acidentes têm ocorrido, revelando assim a falta de conhecimento dos processos fundamentais responsáveis pela dispersão e deposição dos gases e aerossóis, e a influência dos fatores meteorológicos (Ciccioli, 1992).

Haagen-Smit e Fox em 1956 mostraram que a produção de ozônio era responsável pelo chamado "Smog de Los Angeles", causado pela oxidação fotoquímica de misturas contendo COVs e óxidos de nitrogênio (NO_x). Foram fornecidas evidências de que as moléculas dos COVs eram também capazes de atuar como precursores da poluição secundária. Subsequentemente tornou-se

claro que o uso difundido dos combustíveis fósseis para produção de energia e a crescente demanda de novos produtos químicos, inevitavelmente estariam associados com a mudança drástica da qualidade da atmosfera; assim esforços teriam de ser feitos para manter as emissões dos COVs sob controle. Para atingir este objetivo, pesquisas foram designadas para estimar as emissões, estudar as transformações químicas e físicas que ocorrem no ar e avaliar os efeitos a curto e longo prazo destes COVs à saúde e ao ambiente.

O desenvolvimento de técnicas analíticas para a determinação dos COVs juntamente com o uso de modelos matemáticos, capazes de descrever os complexos processos físico-químicos que ocorrem no ar, permitiram a previsão dos efeitos a curto e longo prazo das emissões dos COVs e a adoção de estratégias de controle adequadas para proteção ambiental. A incerteza em relação as estimativas globais ilustra bem as dificuldades intrínsecas associadas a avaliação das emissões dos COVs. Conseqüentemente, a identificação das fontes, junto com a informação detalhada de sua distribuição espacial, densidade e taxas de emissão, permanece um trabalho fundamental para estabelecer a extensão as quais os COVs estão influenciando a qualidade da atmosfera global (Ciccioli, 1993; Fall, 1999a).

Nos últimos 20 anos, uma grande quantidade de trabalhos experimentais envolvendo estudos atmosféricos ambientais, em câmeras e em laboratórios, têm sido feitos com o objetivo de entender os processos que ocorrem na atmosfera. Devido à complexidade de tais processos, o uso de modelos computacionais tem sido necessário para elucidar e prever os efeitos das emissões antropogênicas e biogênicas na atmosfera regional e global (Brasseur et al, 1999).

A importância da vegetação como fontes das emissões dos COVs para a atmosfera foi primeiramente reconhecida por Went em 1960, que, usando o modelo de Haagen-Smit para estimar a quantidade de óleos das folhas presentes em artemísia, calculou que a emissão mundial anual dos compostos orgânicos para a atmosfera seria de 175 Tg.ano⁻¹. Subseqüentemente isopreno e terpenos foram identificados como emitidos pelas folhas (Sanadze, 1957, Rasmussen, 1970, Fehensenfeld et. al., 1992), e atualmente sabe-se que estes COVs dominam as emissão na atmosfera terrestre. A maioria dos estudos de campo tem focado nestes compostos, a TAB.5 mostra recentes estudos realizados em diferentes lugares no mundo.

Nela estão relacionados os resultados de alguns estudos de fluxo de emissão de isopreno e de terpenos em diferentes partes do Mundo, exceto os trópicos.

TABELA 5 - Comparação da emissão de terpenos e isopreno de diferentes estudos.

| Local | Isopreno Emissão ($\mu\text{g.C.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) | Monoterpenos Emissão ($\mu\text{g.C.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) | T ambiente ($^{\circ}\text{C}$) | Referências |
|--------------------------------|---|---|---|--|
| Canadá e Suécia (Coníferas) | 8,0 | 2,4 | -5,3 | Jason, 1992 Klinger et al. 1993 |
| EUA | 24 | 0,8 | 12,2 | Lamb et al. 1985 Zimmerman, 1979 |
| EUA | 45 | 0,8 | 9,6 | Lamb et al. 1985 Ohta, 1986 |
| EUA (Fazenda- Cidade) | 5 | 0,2 | 16 | Lamb et al. 1985 Arey et al. 1991 Zimmerman, 1979 |
| Austrália | 45 | 1,2 | 23,3 | Ayers e Gillett, 1988 |
| Reino Unido | 5 | 0,2 | 8,2 | Hewitt e Street, 1992 |
| Republica da Geogia | 16 | 2,4 | 17,5 | Shaw et al. 1983 |
| EUA, Alemanha e Japão | 24 | 1,2 | 4,1 | Eichstaedter et al.1992 Lamb et al. 1985 Yokouchi e Ambe, 1988 |

Fonte: Adaptado de Guenther et. al. 1995.

Embora alguns estudos feitos para determinar os compostos emitidos e as taxas de emissão de uma variedade de tipos de vegetação, o número de espécies de plantas às quais os dados estão disponíveis na literatura é ainda pequeno (Winer et al., 1992; Zimmerman et al., 1988; Harley et al., 2004).

Alguns modelos matemáticos aplicados em diferentes cenários fornecem informações das emissões em escala regional e global. Uma situação ideal seria o conhecimento em tempo real da quantidade de compostos orgânicos presentes numa dada parcela de ar. Na prática isto é impossível em função dos inúmeros tipos de fontes de emissão, das diferenças de composição química dos COVs, e da possibilidade das mudanças de emissão que ocorrem no espaço e no tempo. A dificuldade de estimar a emissão dos COVs é em parte devido ao fato de mais de 200 compostos orgânicos diferentes poderem estar presentes em diversas fontes, e devido às

dificuldades na sua quantificação precisa. Esta não é fácil mesmo em laboratórios com técnicas analíticas sofisticadas. Além das dificuldades encontradas nos procedimentos analíticos, outros fatores podem afetar as estimativas de emissões dos COVs, tais como intensidade da radiação solar, composição do solo e suprimento de água, parâmetros estes que não são fáceis de serem controlados no campo (Ciccioli,1993).

Guenther et al. (1996a) tem estimado que a vegetação emite cerca de 90% dos COVs globais. Embora os mecanismos de reação destes COVs não estejam ainda esclarecidos, investigações quantitativas da química atmosférica, realizadas em câmeras fechadas, forneceram estimativas dos fluxos dos COVs. Tais experimentos revelaram a presença de 78 COVs. Foram observados um grande número de terpenóides (53), incluindo o isopreno, monoterpenos e os sesquiterpenos. Foram encontrados 25 compostos oxigenados, tais como: álcoois, éteres, cetonas aldeídos e compostos ácidos.

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.

Guenther et al. (1995) realizaram um importante trabalho de modelagem desenvolvendo um modelo global de emissão de CONMs de fontes naturais. Os CONMs foram separados em quatro categorias (isopreno, monoterpenos, outros CONMs reativos e outros CONMs). Foi estimado 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. A FIG.3 mostra o resultado da distribuição global de isopreno e a FIG.4 mostra a distribuição dos monoterpenos.

Estes resultados foram importantes para a continuidade de projetos de pesquisa nos trópicos. Devido a grande variedade de COVs emitidos, é necessária uma melhor especificação dos compostos emitidos e dos processos responsáveis por esta emissão em florestas tropicais.

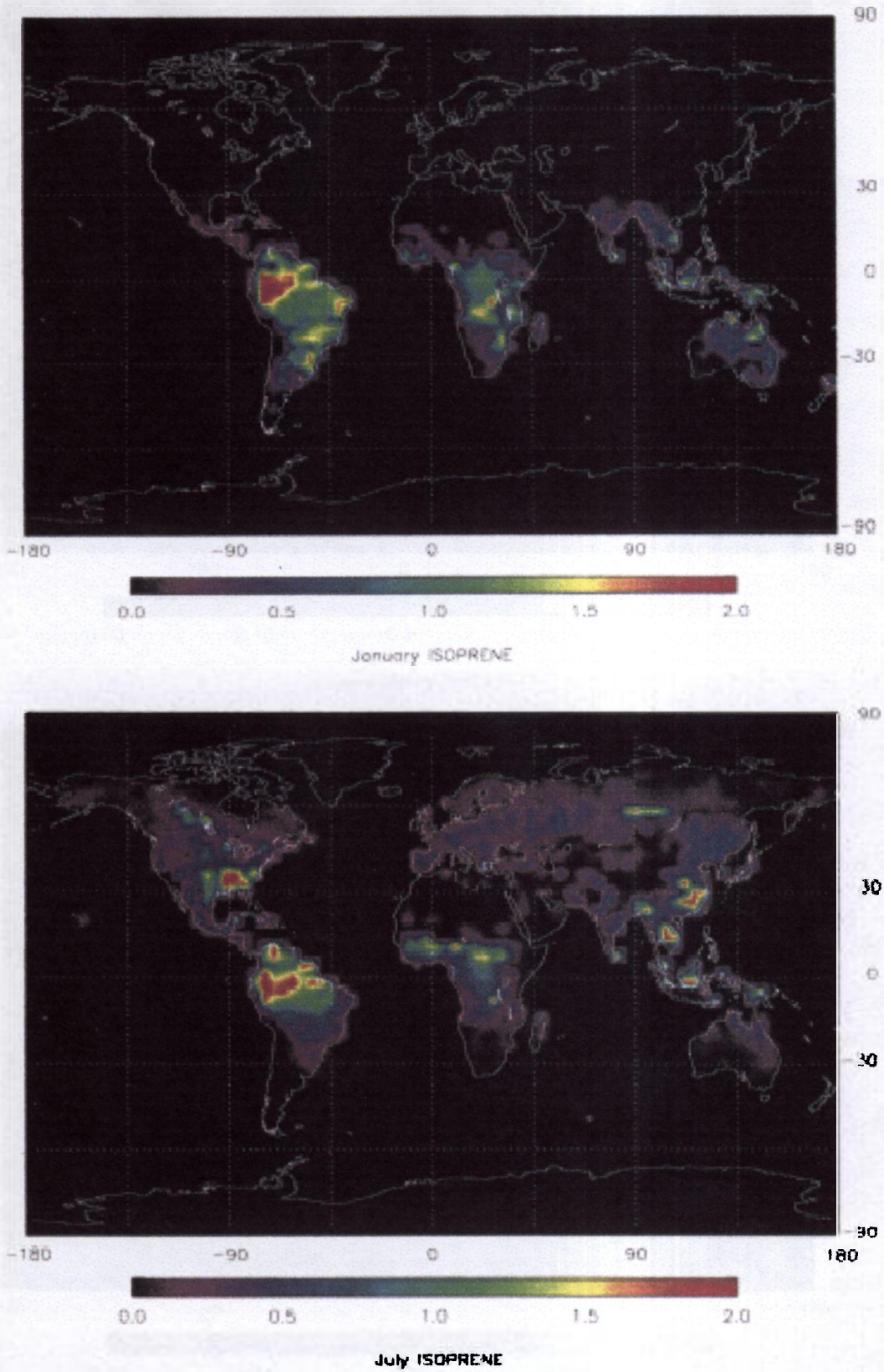


FIGURA 3 - Distribuição Global da emissão de isopreno, em g.C.m⁻².mês⁻¹, estimada para os meses de Janeiro (acima) e Julho (abaixo). (Guenther et al., 1995).

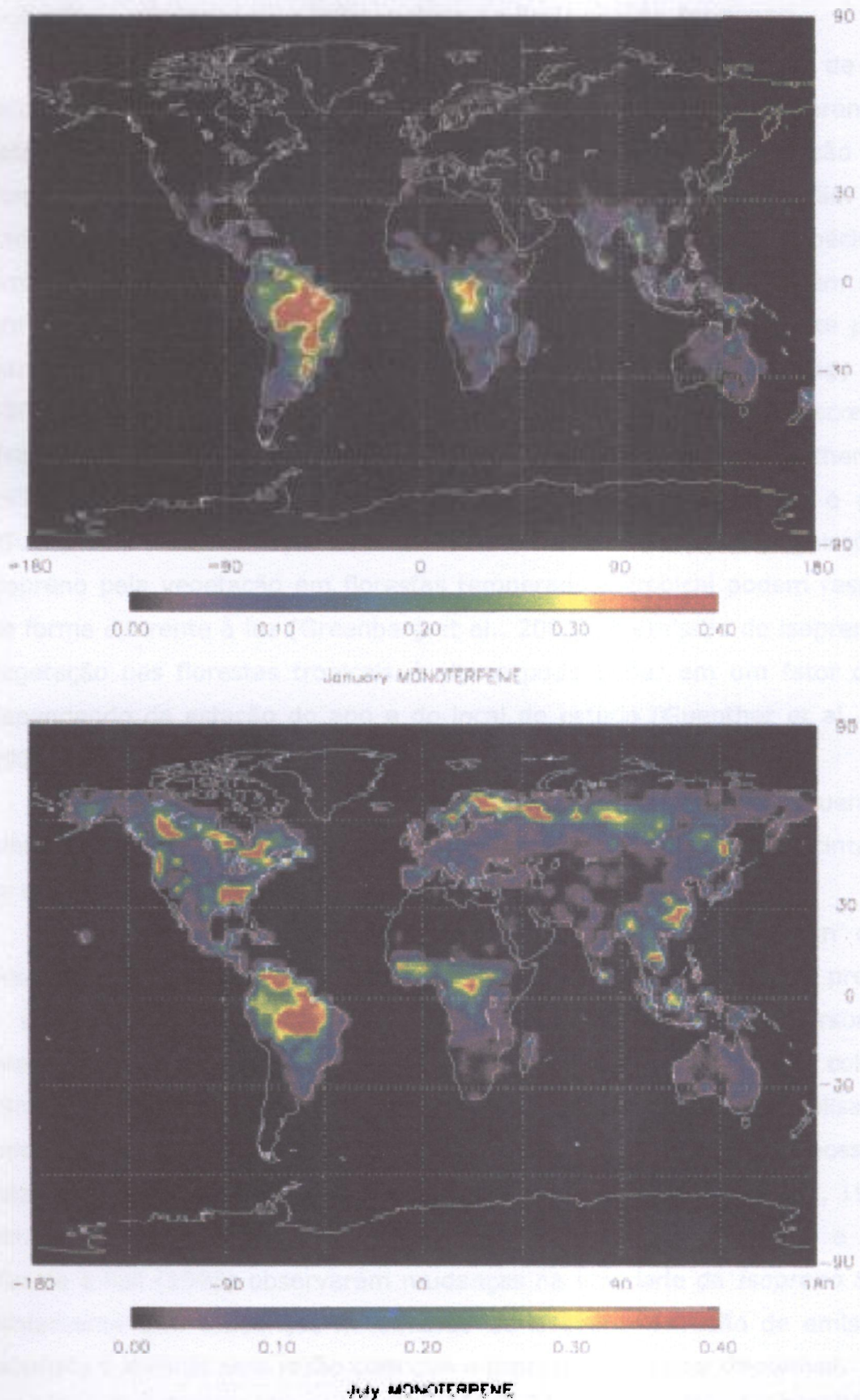


FIGURA 4 - Distribuição Global da emissão dos monoterpenos, g.C.m⁻².mês⁻¹, estimada para os meses de Janeiro (acima) e Julho (abaixo). (Guenther et al., 1995).

1.2.1.2 Fatores que influenciam na Emissão de Isopreno

Um fator importante e ainda desconhecido nos estudos de COVs, principalmente os que serão estudados neste trabalho, como isopreno, é o fato de não se conhecer ao certo quais fatores influenciam a emissão destes compostos nas plantas e quais são os mecanismos de liberação destes compostos, principalmente pelas plantas. Sabe-se que para as espécies que emitem estes compostos, uma fração significativa de carbono recém fixado, em torno de 0,5 a 2% a 30°C em presença de luz é imediatamente perdido para a atmosfera na forma de isopreno (Harley et al., 1999, Harley et al., 1994 e Sharkey et al., 1991). Alguns algoritmos desenvolvidos descrevem a dependência na emissão de isopreno da luz e da temperatura (Guenther et al., 1993) e têm sido utilizados em modelos de emissão regionais e globais (Guenther et al., 1995). Estudos recentes mostram que as emissões de isopreno pela vegetação em florestas temperada e tropical podem responder de forma diferente à luz (Greenberg et al., 2003). A emissão de isopreno pela vegetação nas florestas tropicais é alta e pode variar em um fator de três dependendo da estação do ano e do local de estudo (Guenther et al., 1995, 2000).

Abaixo serão descritos de forma sucinta os fatores que influenciam a emissão destes compostos. Antes, porém, será descrito de forma sucinta quais os mecanismos de formação de isopreno.

Tanto o isopreno como os monoterpenos compartilham de um precursor comum, o pirofosfato de dimetilalila (DMAPP, FIG.5). Este precursor e seu isômero, pirofosfato de isopentenila são também precursores de importantes moléculas biológicas, tais como carotenóides e do colesterol (Sharkey et al. 1991). A última etapa na síntese de isopreno é catalisada por uma enzima chamada de *Isopreno Sintase*. Esta enzima possui pH relativamente alto, requer Mg^{2+} (Schnitzler et al. 1996 e Silver e Fall, 1995), e está localizada dentro dos cloroplastos (Wildermuth e Fall, 1996 e 1998). Kuzma e Fall (1993) observaram mudanças na atividade da *Isopreno Sintase* juntamente com mudanças na emissão de isopreno. A razão de emissão de isopreno é afetada pela razão com que o precursor torna-se disponível.

O principal mecanismo metabólico na formação de DMAPP é via ácido mevalônico (MVA). O mecanismo via MVA é mostrado na FIG.6, que mostra a biosíntese na produção de isopreno e pirofosfato de isopentenila

(IPP). A reação inicia-se no cloroplasto com 3-fosfato gliceraldeído. Em uma fase posterior, o IPP (difosfato de isopentenil) sofre isomerização formando DMAPP (difosfato de dimetilalil). E estes dois difosfato de isopentenil podem sofrer condensação, iniciando uma série de reações produzindo altos níveis de isoprenóides. O IPP é derivado exclusivamente de três moléculas de acetil coenzima A (CoA) pelo mecanismo já bem conhecido partindo do Ácido Mevalônico mostrado na FIG. 7 (Fuentes et al., 2000; McGarvey e Croteau, 1993).

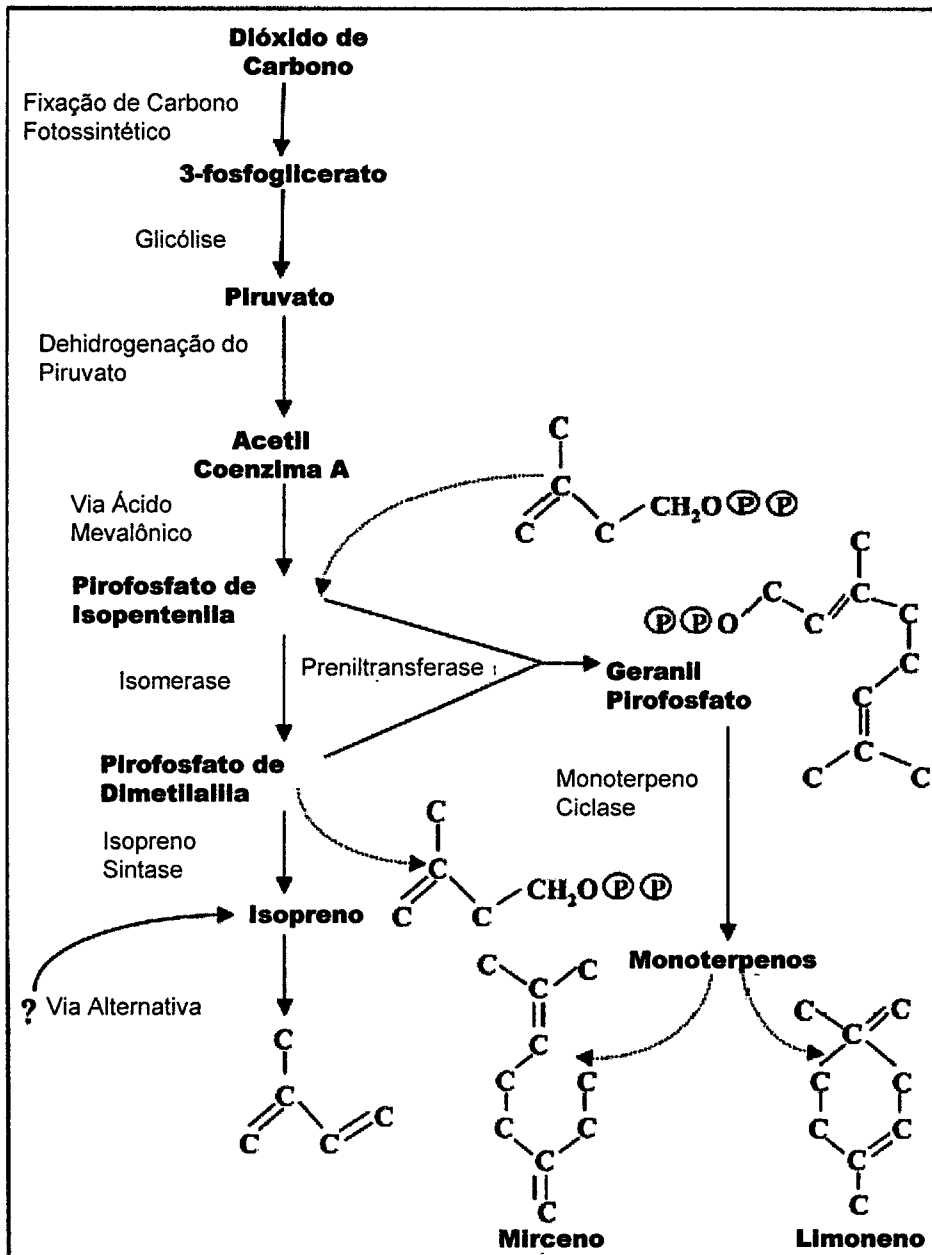


FIGURA 5 - Mecanismo Biosintético para a produção de isopreno e monoterpenos em plantas. (Fuentes et al. 2000)

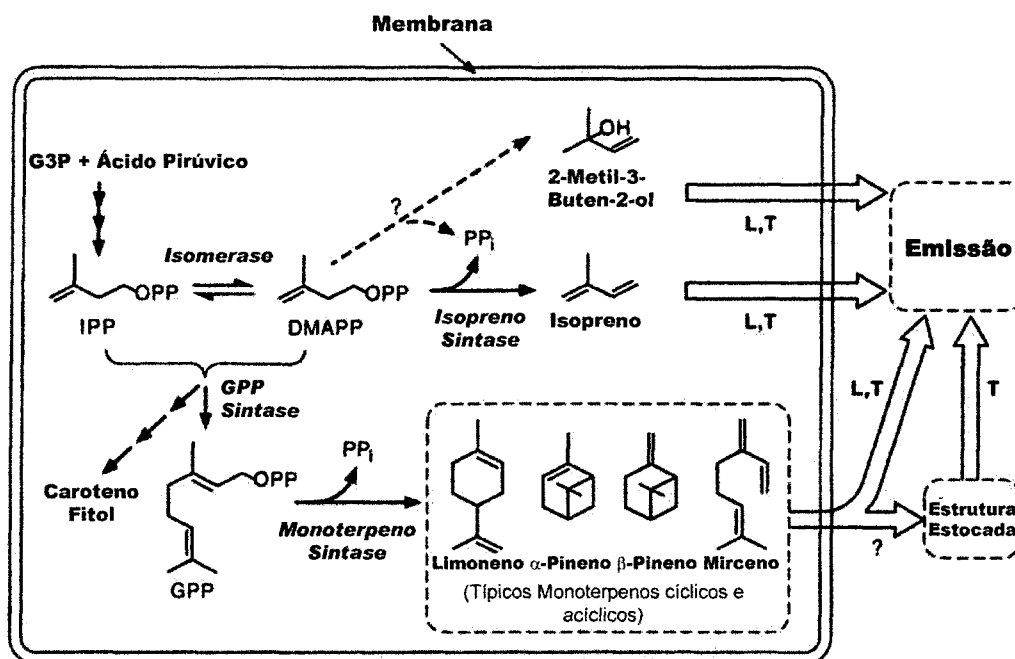


FIGURA 6 - Biossíntese de hemiterpenos (C₅), como o isopreno e monoterpênos (C₁₀) nas organelas das plantas (Fuentes et al., 2000; McGarvey e Croteau, 1993).

O outro meio de formação recentemente estudado destes compostos, não parte do Ácido Mavalônico, mas de gliceraldeído-3-fosfato-ácido pirúvico por Lichtenthaler et al. (1997), mecanismo via formação de 2-deoxylulose 5-phosphate/2-methylerythritol 4-phosphate (MEP), há também outros meios de síntese destes compostos, especialmente durante o metabolismo, mas estes são provavelmente fontes menores de isoprenóides quando comparados aos mecanismos via ácido mevalônico e MEP. O mecanismo via MEP é mostrado na FIG.7.

Os inventários de emissão de isopreno são difíceis de serem realizados, devido ao fato de nem todas as plantas emitirem isopreno, devido à dificuldade de predizer quais plantas irão emitir isopreno e quais não e também devido a quantidade emitida por cada planta.

A fisiologia da síntese do isopreno também inclui um número de parâmetros ambientais, e os mais notáveis são a temperatura e a luz. A dependência da luz e da temperatura na emissão de isopreno também é interpretável no contexto da Isopreno Sintase. Uma vez que a emissão de isopreno é dependente de luz, é possível que a Isopreno Sintase seja uma enzima catalisada por luz, já que muitas enzimas catalisadas por luz foram encontradas em plantas (Dey e Harborne, 1997).

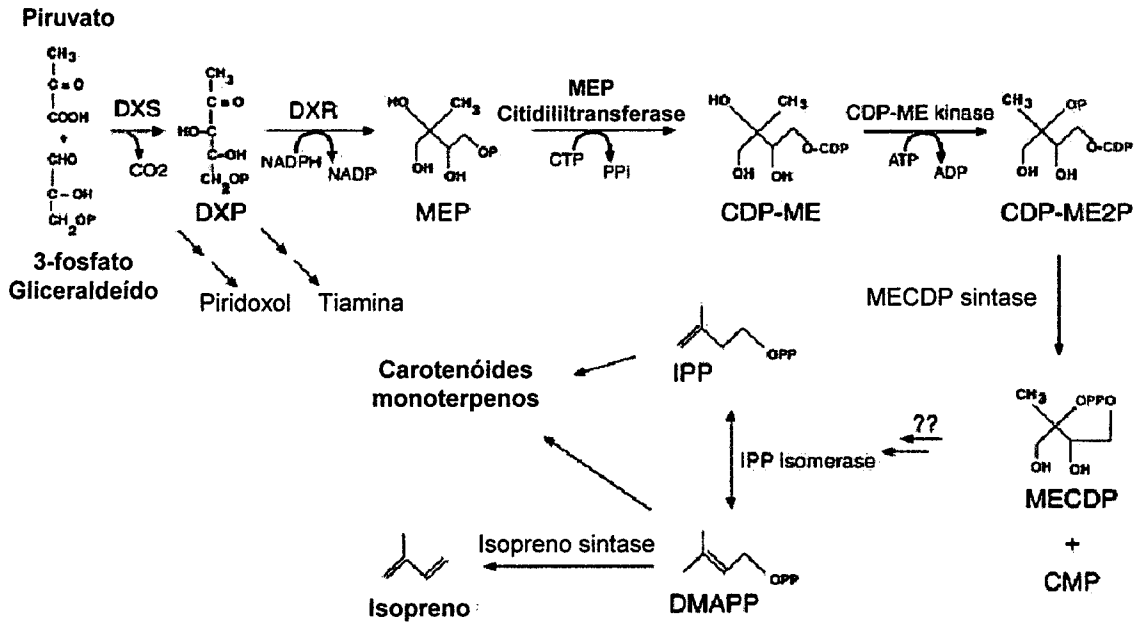


FIGURA 7 - O mecanismo via MEP mostrando a formação de DMAPP como intermediário na formação de isopreno.

A primeira hipótese surgida quanto aos fatores que influenciam na emissão de isopreno, foi de que os CONMs eram emitidos por algumas plantas em resposta à luz, e que as curvas de resposta de luz na emissão de isopreno eram muito semelhantes a da assimilação fotossintética do CO₂ (Sanadze, 1991 e Rasmussen, 1970). Estes resultados indicaram uma ligação entre a produção de isopreno com os processos de fotossíntese, e ironicamente não se conhece ainda detalhes desta ligação.

Não há uma clara base fitogenética nas emissões de isopreno nas plantas. O isopreno é produzido em muitas famílias de plantas, e dentro destas famílias de plantas que contém espécies que emitem isopreno, não são todas as espécies que emitem isopreno. Uma ilustração deste fato é o caso das Oak Tree (genus *Quercus*), tipo de planta muito estudada na América do Norte que são potenciais emissoras de isopreno, mas em muitos lugares da Europa estas espécies não emitem isopreno, e curiosamente muitas destas mais tarde emitem monoterpenos, que também são dependentes de luz (Seufert et al., 1997).

Estudos foram realizados com plantas em câmaras fechadas, controlando-se parâmetros como temperatura, intensidade de luz (PAR, significa radiação fotossinteticamente ativa), fluxo de gás e composição do gás, e, também eram controladas as trocas gasosas, incluindo emissão de

isopreno, absorção de CO_2 e transpiração (Monson e Fall, 1989). Foi verificado neste estudo que a formação de isopreno ocorre essencialmente dentro do reservatório da folha, e embora o isopreno seja liberado através dos poros estomacais, sua emissão não é efetivamente controlada por condutância estomacal. Devido a isso, a emissão de isopreno está ligada a sua produção instantânea e não como acontece nos casos de alguns monoterpenos que são armazenados e depois liberados para a atmosfera, conforme mostra a FIG.8 que tem dois exemplos de estruturas que podem armazenar e emitir os monoterpenos na atmosfera. A FIG.9 mostra o comportamento da emissão de isopreno relacionado com a intensidade de luz (PAR).

Emissão de Monoterpeno

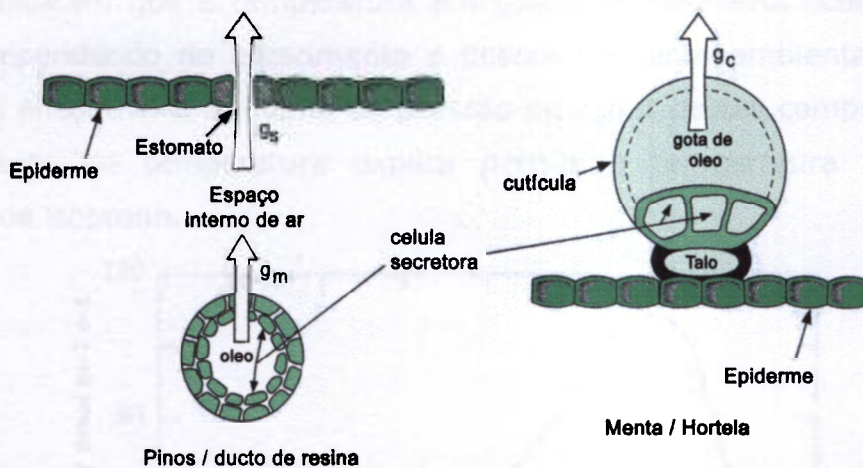


FIGURA 8 - O mecanismo via MEP mostrando a formação de DMAPP como intermediário na formação de isopreno.

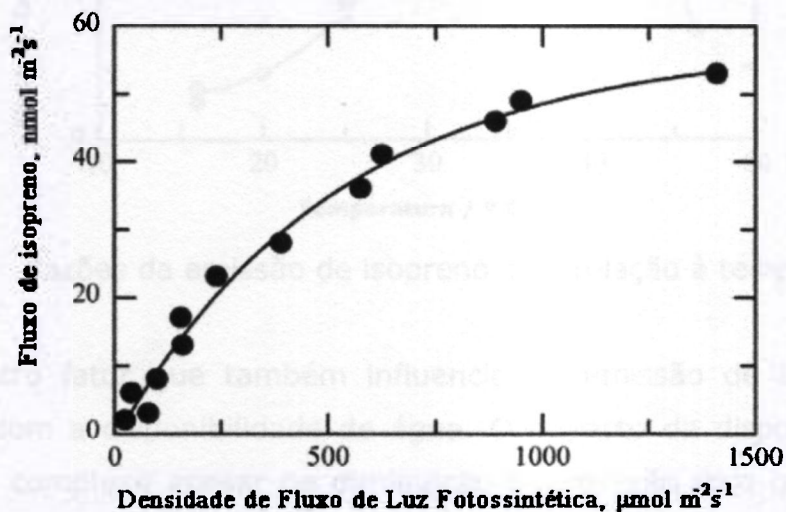


FIGURA 9 - Emissão de isopreno pela oak branca (*Quercus alba*) em função da densidade de fluxo de fótons fotossintéticos. Fluxos são expressos por unidade de área de folha (dados de Harley et al. 1996).

Outro fator importante na emissão de isopreno é a temperatura da folha. A FIG.10 mostra o efeito da temperatura da folha na emissão de isopreno, com um significativo aumento da emissão com o aumento da temperatura até aproximadamente 40°C, onde ocorre um pico máximo de emissão e a partir deste ponto há um declínio rápido da emissão de isopreno. É muito difícil a determinação da temperatura exata destas reações, entretanto, estes tipos de resultados são notáveis, primeiro porque sugerem que a resposta da emissão de isopreno à temperatura possa estar ligada a Isopreno Sintase e segundo porque o declínio da emissão em altas temperaturas é um indicativo da desnaturação de uma enzima ou de danos irreversíveis da membrana (Guenther et al. 1993 e Fall, 1999). Recentes estudos indicam que a temperatura em que este fenômeno ocorre pode ser maior, dependendo do crescimento e desenvolvimento ambiental em que a planta se encontra. O aumento da pressão de vapor destes compostos devido ao aumento de temperatura explica porque a temperatura influencia a emissão de isopreno.

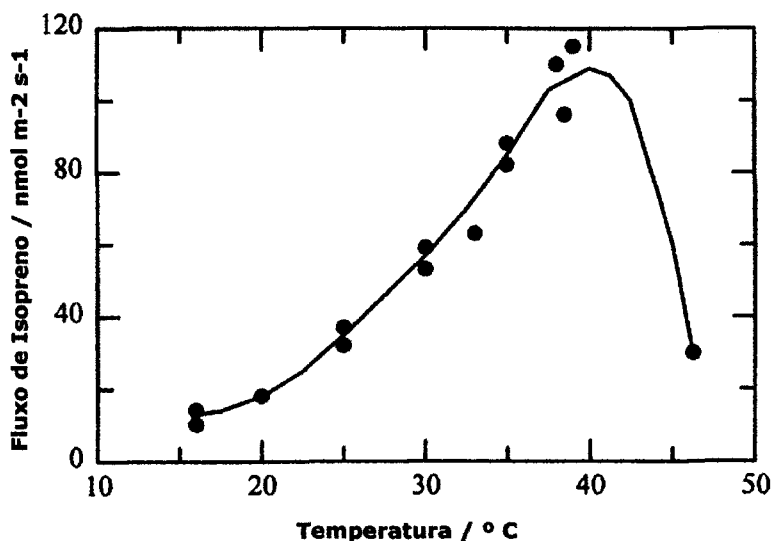


FIGURA 10 - Razões da emissão de isopreno com relação à temperatura.

Outro fator que também influencia na emissão de isopreno está relacionado com a disponibilidade de água. O impacto da disponibilidade de água é mais complexo apesar da diminuição da emissão com o aumento na disponibilidade de água (Lerdau e Keller 1997 e Fang et al. 1996). A transpiração diminui ainda mais e a temperatura da folha aumenta. Já o efeito total do decréscimo de água disponível é freqüentemente acompanhado pelo

aumento na emissão de isopreno por causa do aumento da temperatura da folha. Sob o efeito do stress hídrico as plantas podem apresentar um aumento na atividade basal e apresentar um aumento na emissão de isopreno (Sharkey e Loreto, 1993). Para os monoterpenos a disponibilidade de água não está relacionada a razão de emissão (Lerdau et al. 1994a).

Outro fator crítico que influencia nos fluxos destes compostos é o estado de desenvolvimento em que a planta se encontra. Folhas jovens que ainda estão em fase de crescimento não emitem isopreno, e elas não processam a Isopreno Sintase (Kuzma and Fall 1993). Folhas completamente desenvolvidas, ou maiores que 2-4 semanas, são capazes de emitir isopreno proporcionalmente ao aumento de temperatura que induz a atividade da Isopreno Sintase. Outro fator extremamente importante é a posição da folha na copa da árvore. Se esta se situa em uma área que recebe luz direta, irá emitir mais do que aquelas que estão em áreas sombreadas. A FIG.11 mostra esta dependência.

Em contraste com o isopreno, as folhas que emitem monoterpenos apresentam suas maiores emissões quando as folhas são jovens (Lerdau 1993), devido ao fato de que os monoterpenos atuam como compostos de defesa, já que as folhas jovens correm mais risco de pestes e patogenias (Lerdau et al. 1994b).

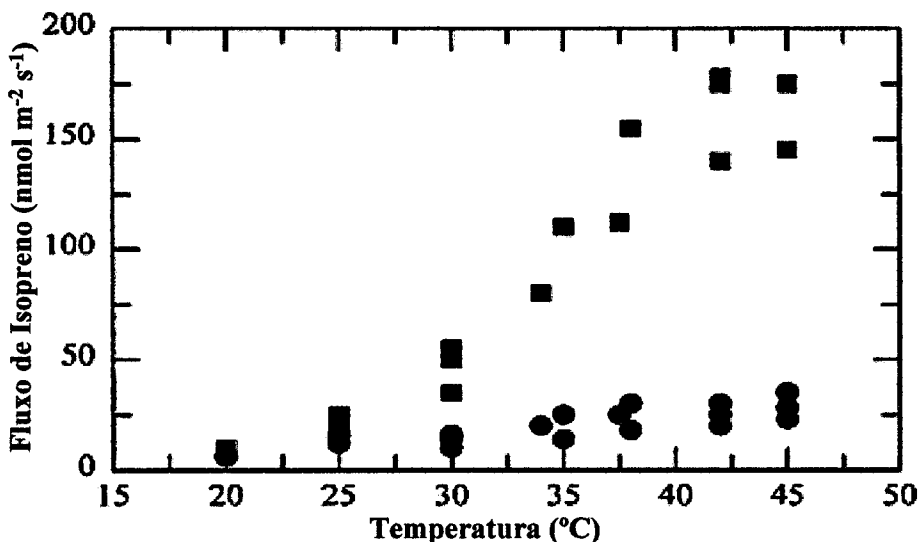


FIGURA 11 - Emissão de isopreno de folhas da *Liquidambar styraciflua* situadas na copa da árvore (quadrado) e dentro da copa, na sombra (redondo). Durante as medidas as folhas foram expostas a luz em torno de $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Harley et al., 1996). Fluxos são expressos por unidade de área.

1.3 Transformações químicas na troposfera

Gases traço e partículas de aerossóis são geralmente emitidos na baixa troposfera, como resultado das atividades humanas e por emissões naturais. As emissões de NO_x , COVs e compostos sulfurosos (que incluem SO_2 e compostos reduzidos de enxofre) levam a uma complexa série de reações químicas e transformações físicas. Esses processos resultam na formação de ozônio em regiões urbanas e rurais (Folkins et al. 2002; Thompson et al., 2003), deposição ácida (Schwart, 1989) e na formação de material particulado secundário (Bidleman, 1988; Odum et al., 1996, 1997; Bonn et al., 2002b), além de contribuírem na capacidade oxidante da atmosfera (formação de radicais livres).

O radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$) domina a química da troposfera durante o dia. A alta reatividade do radical OH relacionado a grande variedade de espécies que levam a oxidação e conversão química da maioria dos constituintes traço que tenham um apreciável tempo de vida físico na troposfera (tempo entre a fonte-transformação-sorvedouro). As cadeias de reações de radicais livres oxidam CH_4 e outros hidrocarbonetos, sendo que espécies como o NO_x (óxidos de nitrogênio) e compostos de enxofre participam das reações, modificando os cursos. Espécies que sobrevivem tanto a perdas físicas quanto a conversões químicas na troposfera (por exemplo, N_2O , CH_4 e CH_3Cl) são transportadas para a estratosfera onde eles produzirão radicais NO_x , HO_x e ClO_x que destroem a camada de ozônio.

À noite, o radical nitrato, NO_3 , age como oxidante dominante na troposfera, embora o NO_3 seja normalmente menos reativo que o radical OH, sua concentração é maior, tendo uma função importante nas transformações químicas da troposfera. O impacto diurno do radical OH e do NO_3 são complementares, porque o OH é gerado fotoquimicamente somente durante o dia, enquanto o NO_3 é gerado por fotólise e pode sobreviver somente a noite.

Os sub capítulos adiante explicarão com alguns detalhes as principais cadeias de reações na troposfera de formação e consumo de radicais livres, de ozônio, de radical nitrato e de CONMs.

1.3.1 Capacidade Oxidante da Atmosfera

A carga total de O_3 , $OH\bullet$, $HO_2\bullet$ e $H_2O_2\bullet$ na atmosfera determina a sua capacidade oxidante. Uma das espécies reativas mais importantes na Troposfera, o radical $OH\bullet$, pode ser formado através de uma reação fotoquímica, ou seja, pela absorção de radiação UV solar. Sua alta reatividade é devido ao tempo de vida do $OH\bullet$ na atmosfera que é de somente 1 (um) segundo. Radicais hidroxila são produzidos quando a radiação UV do sol decompõe o O_3 em uma molécula de oxigênio excitada $O(1D)$ e eventualmente recombina com uma molécula de O_2 para formar o O_3 , formando um ciclo fechado. Entretanto o átomo de oxigênio excitado reage com vapor d'água para formar radicais hidroxila, como mostrado nas reações abaixo.



Uma vez formado, o radical OH é um poderoso oxidante que reage rapidamente com inúmeros poluentes atmosféricos, como por exemplo: CO para formar CO_2 , NO_2 para formar HNO_3 , H_2S para formar SO_2 , SO_2 para formar H_2SO_4 , CH_2O para formar CO , entre outros. A função crucial do OH na transformação de um grande número de gases troposféricos (muitos dos quais são poluentes principais) nas suas formas oxidadas está descrita esquematicamente na FIG.12. Devido a essa função, o OH tem sido conhecido como "Detergente da Atmosfera".

Como o OH é produzido primariamente por reações fotoquímicas e tem um tempo de vida curto, a sua presença na atmosfera em níveis mensuráveis somente é possível durante o dia. À noite, o radical nitrato substitui o OH , e torna-se o principal oxidante na troposfera.

Outros radicais como o radical hidroperoxila ($HO_2\bullet$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) também podem ser formados a partir da fotodissociação de O_3 . Embora a formação de OH ocorra depois da destruição de O_3 (Eq. 1 e 2), reações subsequentes de OH , principalmente com COVs não oxigenados, podem levar à regeneração do O_3 pela conversão de NO a NO_2 .

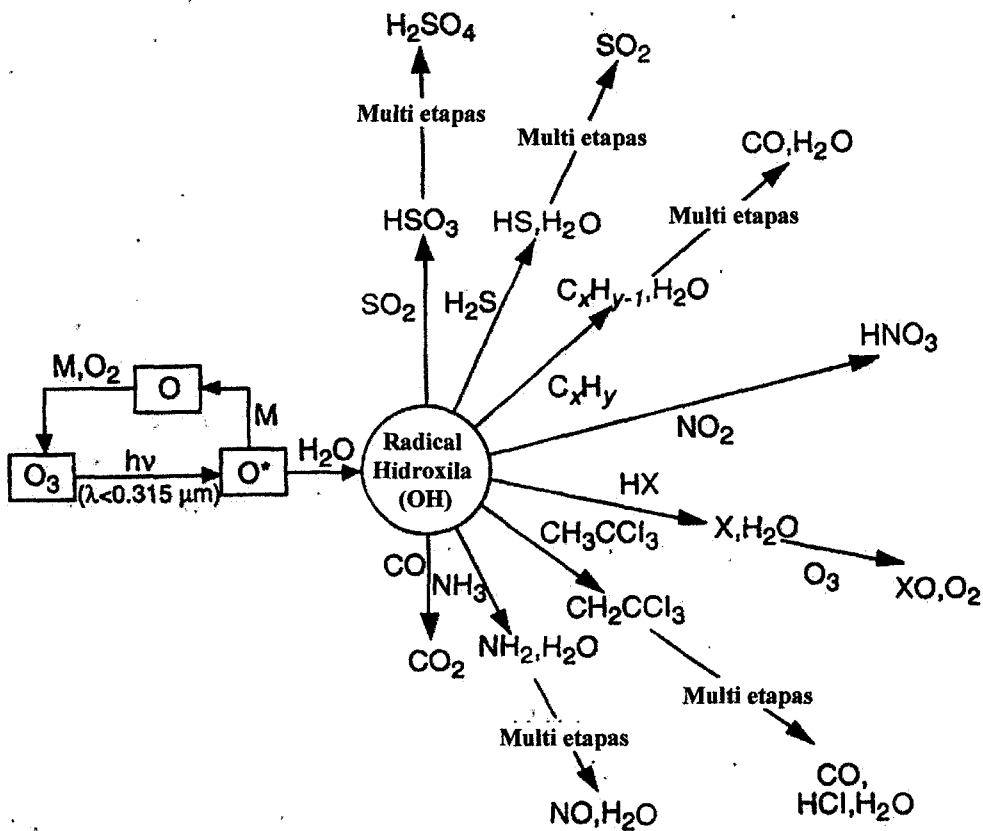
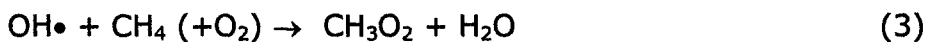
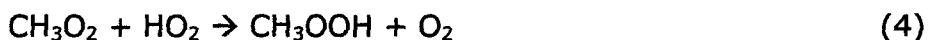


FIGURA 12 - Esquema para ilustrar a função central do radical OH na oxidação de gases traço troposférico.

Como ilustração da série de reações com estes compostos, tomemos o metano como um exemplo de COV. As reações dos outros COVs principais, não oxigenados, emitidos naturalmente em ambientes de florestas, como por exemplo o isopreno e α e β -pineno, (Baldocchi et al., 1995) ou por sua queima, são equivalentes à cadeia de reações abaixo, já que as reações dos radicais OH com muitos COVs reativos apresentam resultados semelhantes, ou seja, convertem radicais OH em radicais HO₂ e radicais peroxi orgânicos:



Nas regiões troposféricas onde concentrações de NO são muito baixas, o radical CH₃O₂ é consumido principalmente pela reação:



O radical metil hidroperóxido (CH₃OOH) pode ser dissolvido em gotas de nuvens e ser removido da troposfera na forma de chuva. Mas se óxidos de nitrogênio estiverem presentes na atmosfera, em concentrações

maiores, um outro caminho de reações pode ser seguido a partir do radical CH_3O_2 , que pode reagir rapidamente com NO , oxidando-o a NO_2 , como mostra a equação 5.



O radical CH_3O formado pode reagir com oxigênio, para formar formaldeído (HCHO).

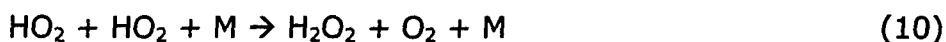


O formaldeído é fotoquimicamente reativo formando outros dois radicais, que entram novamente na cadeia de reações dos radicais HO_x , conforme mostrado nas equações abaixo.



Não apenas os COVs não oxigenados levam ao consumo de OH e a formação de NO_2 e conseqüentemente a formação de O_3 , como também os COVs oxigenados exercem um papel importante na capacidade oxidante da atmosfera (Singh et al., 1995). A FIG.13 mostra a grande variedade de produtos formados a partir de reações entre isopreno e OH , incluindo a reação exemplificada acima na qual destaca-se com um ponto final vermelho no produto final.

Os dados existentes sobre COVs e COSVs (compostos orgânicos semi-voláteis) na atmosfera, principalmente de áreas remotas, são insuficientes para a construção de bons cenários. Particularmente poucas medidas têm sido feitas dos COVs oxigenados (Fuentes et al, 2000). Embora se estime que as florestas e savanas tropicais contribuam com metade da emissão de COVs no mundo (Guenther et al., 1995), poucos dados de campo existem sobre estes compostos na Amazônia.



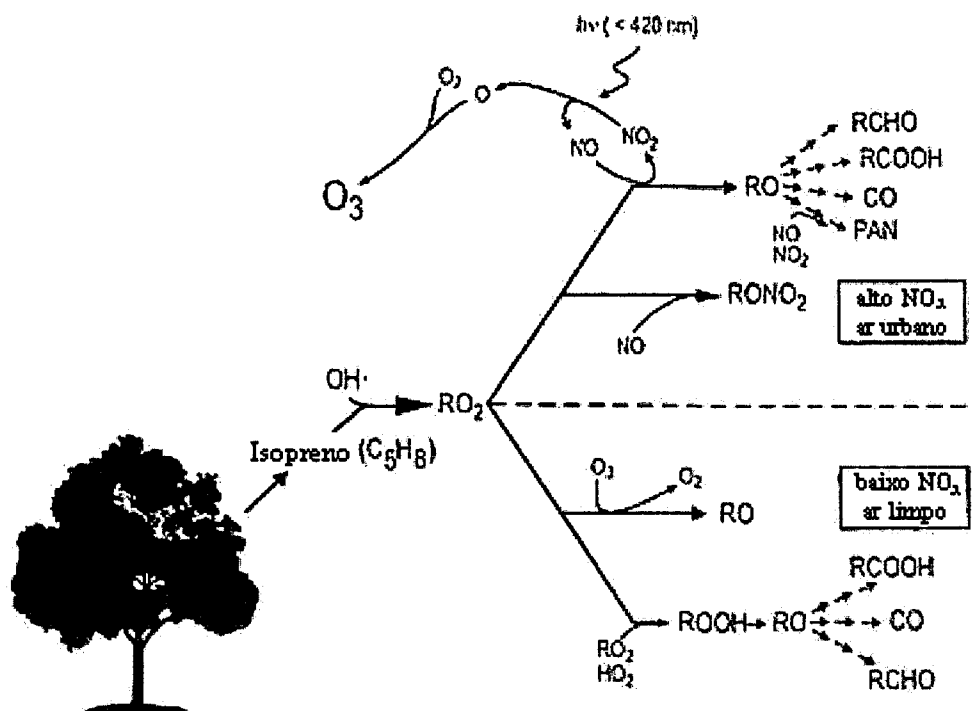


FIGURA 13 - Esquema de reação extremamente simplificado para ilustrar os produtos finais de oxidações de isopreno através do radical OH. A metade superior da figura ilustra a situação de ar poluído, contendo altas concentrações de NO_x e a metade inferior ilustra a situação de ar limpo. (Harley et al., 1999).

1.3.2 A produção e destruição do ozônio troposférico e a importância do NO_x

O ozônio é uma peça fundamental nos estudos da atmosfera. 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 FIG.14 apresenta um esquema simplificado das principais reações envolvidas na regulação das concentrações de ozônio. Moléculas de O_2 e O_3 na estratosfera absorvem radiação ultravioleta com comprimento de onda menor que 290nm, reduzindo significativamente a quantidade de radiação ultravioleta que atinge a superfície terrestre (Brasseur et al., 1999). A redução da concentração de ozônio estratosférico nos últimos anos tem permitido que quantidade maior de radiação ultravioleta seja transmitida à troposfera (Kerr e McElroy, 1993; Madronich et al., 1995;

Kirchhoff et al., 1997), provocando um aumento na taxa de fotodissociação na troposfera (Tang e Madronich, 1995). A principal fonte troposférica de O_3 é a produção fotoquímica através da interação de NO_x e COVs em presença de radiação solar ($\lambda \leq 319\text{nm}$). Além de ser produzido fotoquimicamente na troposfera, o transporte de O_3 oriundo da estratosfera, onde a concentração de O_3 é uma ordem de magnitude maior que na troposfera (Logan, 1985; Roelofs e Lelieveld, 1997).

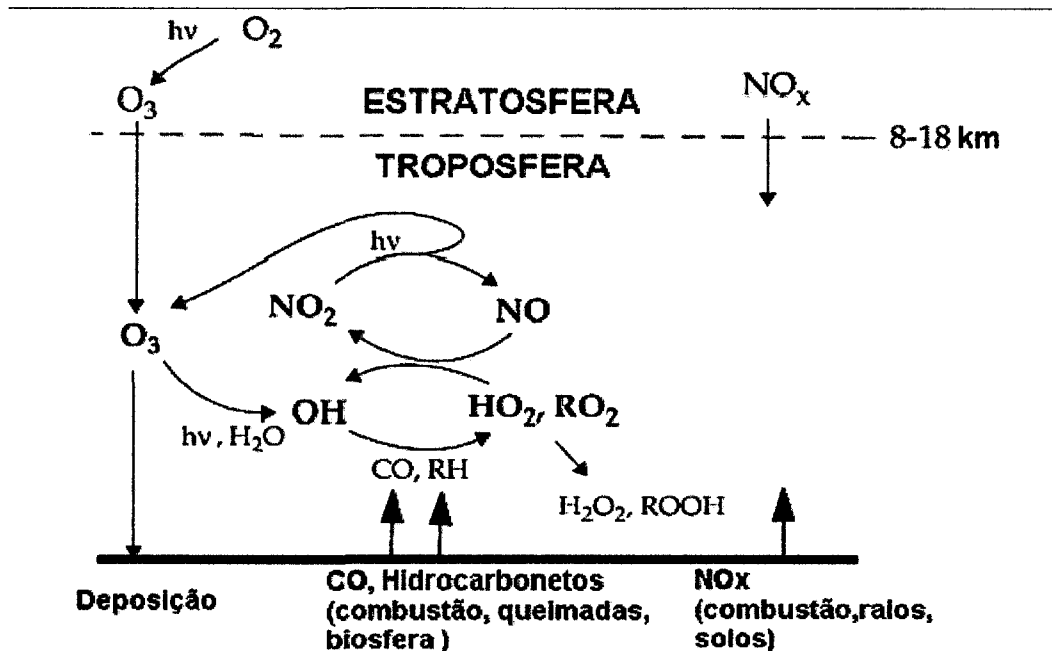


FIGURA 14 - Esquema ilustrando a química do ozônio troposférico, acoplando os ciclos químicos de O_3 , NO_x , HO_x . (RO_2 =radicais peroxi orgânicos) (adaptação de Jacob, 2000).

Muitos COVs são precursores do O_3 . O isopreno e os monoterpenos (α - e β -pineno, d-limoneno, careno, etc.) são emitidos naturalmente por plantas 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 a NO_2 , ou uma outra forma de obtenção de NO_2 . O NO_2 é precursor de O_3 em presença da luz solar e assim como há fontes, há também sorvedouros de ozônio na troposfera.

A produção ou a perda líquida de O_3 são determinadas pela razão $COVs/NO_x$. Se a concentração de NO_x é muito menor que a concentração de

COVs, os radicais formados durante sua oxidação reagem com O_3 ou com outros radicais, diminuindo a produção líquida de O_3 .

Se as concentrações de COVs são menores que NO_x as reações de NO e NO_2 com o radical OH' reduzem a concentração de radicais e desta maneira a produção de O_3 .

Qualquer fator que afete a concentração dos radicais OH', HO_2' ou RO_2' ou o número de moléculas de NO que são convertidas para NO_2 afetará a velocidade de formação de O_3 . Estes fatores incluem fontes ou sumidouros de radicais, sumidouros de NO_x e vias de reação que alterem o número de moléculas de NO convertidas para NO_2 nas vias de oxidação de COVs. As incertezas nos mecanismos oxidativos envolvendo os COVs traduzem-se em incertezas ao avaliar o potencial de formação de ozônio a partir dos COVs.

Embora o ozônio troposférico apresente concentrações em torno de 10% do total de ozônio na atmosfera, a grande maioria das cadeias de oxidações na troposfera não poluída são iniciadas pelo ozônio através da produção de radical OH. Por exemplo, reação do radical OH, mostrado nas equações 1, 2 e 3.

Um diagrama básico das cadeias de reações relacionado com o ozônio é mostrado na FIG.15.

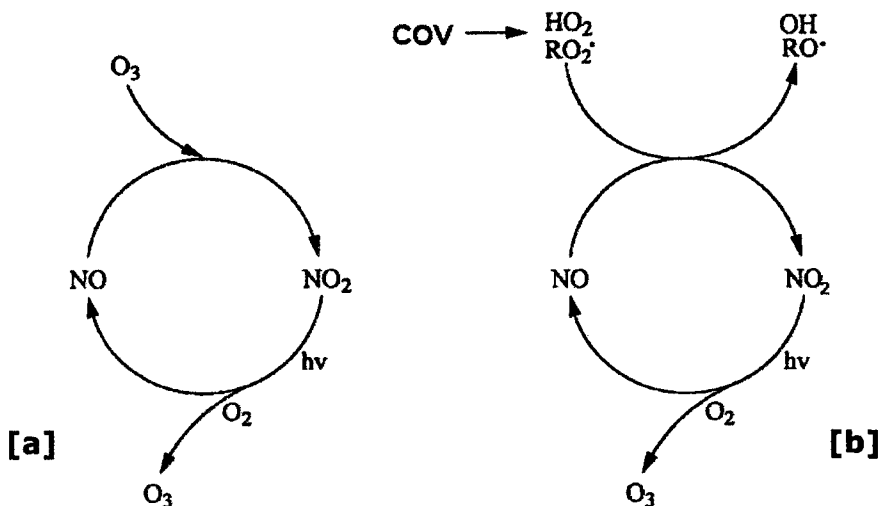


FIGURA 15 - Esquema das reações envolvidas na conversão NO- NO_2 e formação de O_3 em [a] sistema NO- NO_2 - O_3 em ausência de COVs e [b] sistema NO- NO_2 - O_3 na presença de COVs (adaptação de Atkinson, 2000).

Conforme analisado anteriormente, a formação de O_3 depende dos níveis de NO_2 , que serão fotolisados ou consumido em diferentes reações

formando NO, e conseqüentemente formando O₃. Um esquema de reação foi evidenciado por Finlayson-Pitts & Pitts (1993), com o objetivo de mostrar como durante as etapas de reação dos COVs, ocorre a formação de NO₂ e conseqüentemente de O₃. Isto mostra de forma clara a influência dos COVs na formação de O₃. A FIG.16 mostra um esquema geral destas reações. (Finlayson-Pitts and Pitts, 1997).

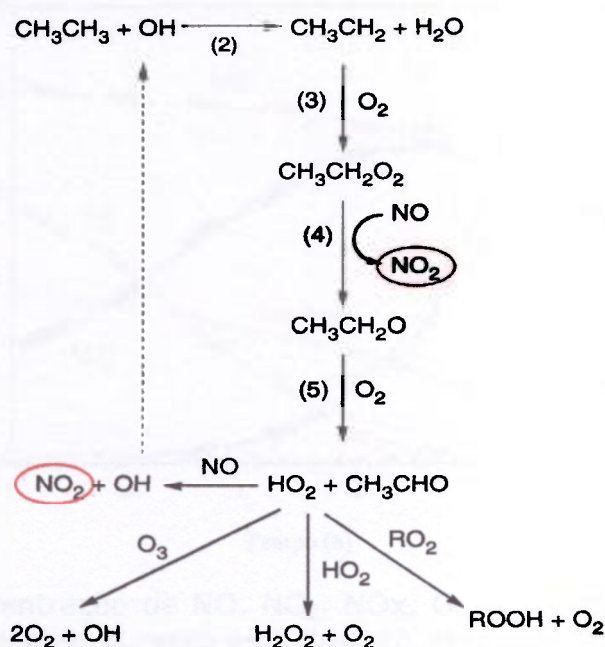


FIGURA 16 - Exemplo do papel de compostos orgânicos na conversão de NO para NO₂. (Finlayson-Pitts and Pitts, 1997)

A Queima de biomassa aumenta a formação de O₃, em grande parte pela emissão de CO e NO_x. Por outro lado o O₃ é consumido pelos terpenos, principalmente aqueles de peso molecular mais alto, por reações de oxidação, não só com o O₃, mas também com os radicais OH e NO (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986). As diferentes oxidações dos diferentes terpenos dependem das condições físicas e químicas atmosféricas, e os estudos, iniciados recentemente, têm-se restringido a simulações laboratoriais (Grosjean, 1995; Hoffmann et al., 1997).

Uma correlação entre COVs, NO, NO₂ e O₃ é apresentada nas FIG.17 e FIG.18 que mostram experimentos em câmara fechada, realizado no Caltech (Hoffmann et al., 1997). Observando-se a FIG.17 e 18, nota-se que inicialmente são colocados na câmara uma concentração inicial de NO e a metade dela de NO₂ (NO_x = NO + NO₂). A partir do acréscimo do composto

orgânico volátil (β -pineno na FIG.17 e isopreno na FIG.18) a concentração de NO diminui e a de NO_2 aumenta, mostrando o papel dos COVs na conversão de NO a NO_2 . O ozônio começa a ser produzido assim que as concentrações de NO e NO_2 se igualam. A partir de altas concentrações de ozônio e NO_2 começa a formar o NO_3 , esta conversão do NO_2 a NO_3 , quando há altas concentrações de O_3 é mostrado também na FIG.17 e 18 (Hoffmann et al., 1997).

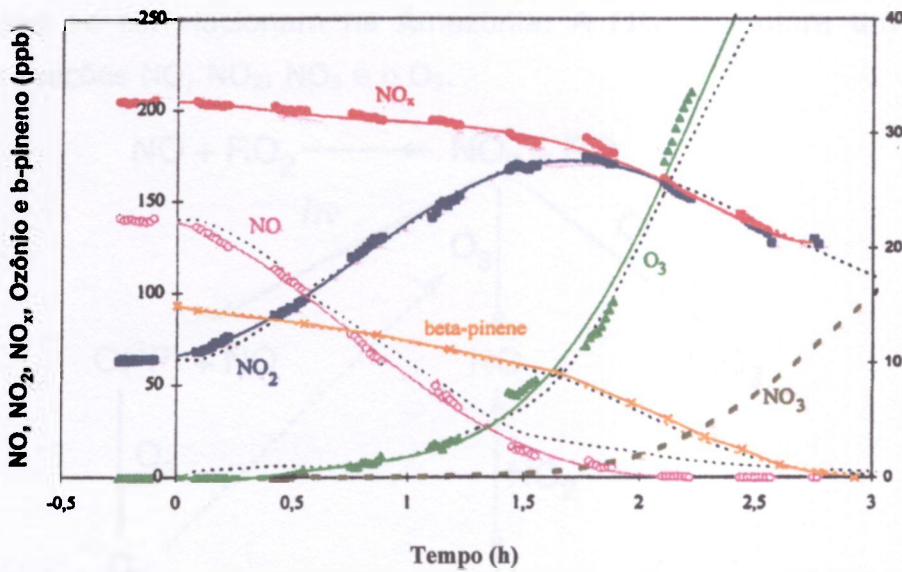


FIGURA 17 - Concentração de NO, NO_2 , NO_x , O_3 , β -pineno e NO_3 medidas e modeladas durante experimento em câmara fechada (Hoffmann et al., 1997).

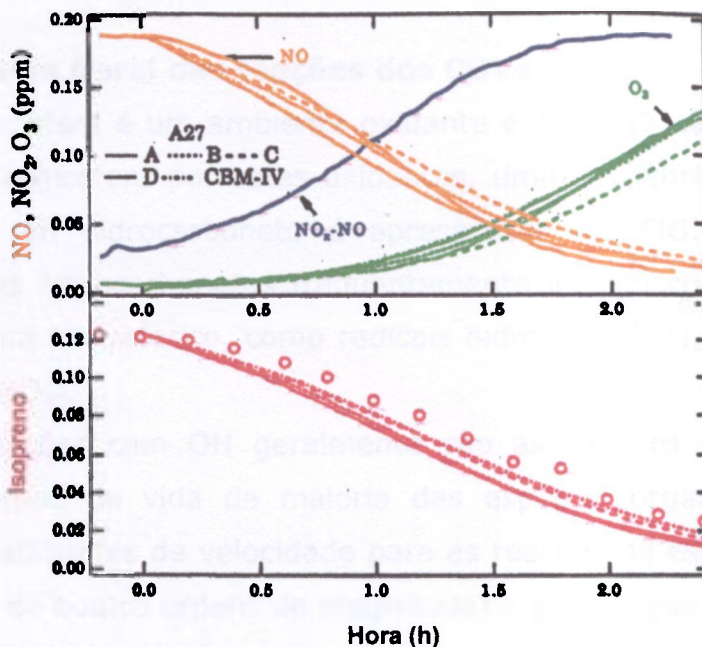


FIGURA 18 - Concentração de NO, NO_2 , NO_x , O_3 , Isopreno e NO_3 medidas e modeladas durante experimento em câmara fechada (Hoffmann et al., 1997).

Nesta câmara fechada pode-se observar como os COVs, NO, NO₂, NO₃ e o O₃ estão correlacionados entre si, no entanto, na atmosfera tropical têm-se condições atmosféricas diferentes que também podem interferir neste conjunto de reações e pouco se conhece sobre a contribuição da Amazônia para os balanços atmosféricos de O₃, seus precursores, seu consumo, sua deposição e sua exportação. Por estas razões é importante o estudo de como estes gases se correlacionam na Amazônia. A FIG.19 mostra um esquema geral das reações NO, NO₂, NO₃ e o O₃.

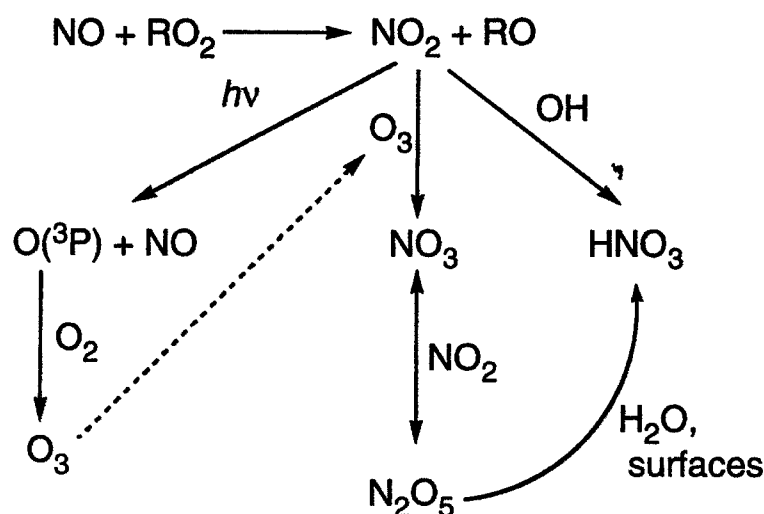


FIGURA 19 - Esquema das reações de formação e consumo de ozônio.

1.3.3 Esquema Geral das reações dos COVs

A atmosfera é um ambiente oxidante e os COVs são gradualmente degradados na atmosfera por estes oxidantes, uma sequência geral de foto-oxidação para um hidrocarboneto é apresentado na FIG.19. As reações atmosféricas dos hidrocarbonetos frequentemente iniciam com o ataque por um forte oxidante atmosférico, como radicais hidroxila (OH·), ozônio (O₃), ou radical nitrato (NO₃).

As reações com OH geralmente são as reações mais rápidas, e controlam o tempo de vida da maioria das espécies orgânicas. A grande variação nos coeficientes de velocidade para as reações de espécies orgânicas com OH (acima de quatro ordens de magnitude) levam a uma grande variação do tempo de vida destas espécies.

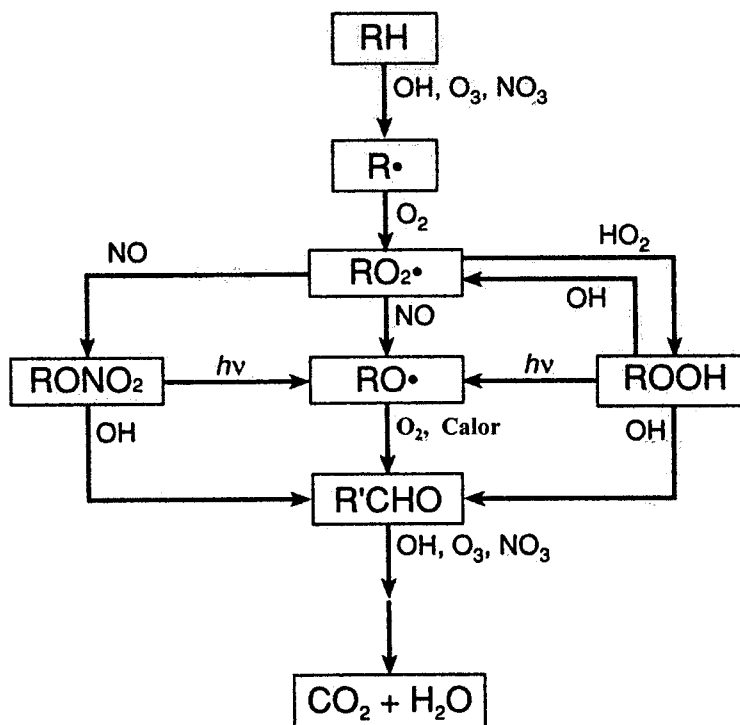
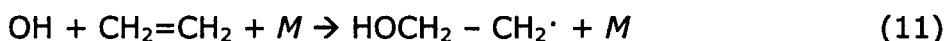
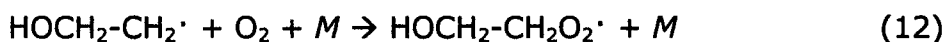


FIGURA 20 - Sequência geral de oxidação de hidrocarbonetos (Brasseur et al., 1999).

As principais reações de OH com hidrocarbonetos insaturados (alcenos e alcinos) ocorrem principalmente via adição de OH na dupla ligação:



que é rapidamente seguida pela adição de O_2 para formar um radical peroxi substituído:



A adição de OH em alcenos é geralmente rápida, limitando o tempo de vida atmosférico para os alcenos. A iniciação da oxidação destas espécies podem também ocorrer via reação com ozônio, mas os mecanismos das reações O_3 -Alceno não são completamente entendidos.

1.4 Influência dos COV no ciclo do carbono e na formação de aerossóis secundários

Os compostos orgânicos voláteis apresentam concentrações atmosféricas que os fazem influenciar no ciclo do carbono. O CO_2 é o gás determinante no ciclo do carbono. No entanto, existe uma parcela minoritária

de carbono transladada através dos compartimentos ambientais sob outras formas químicas, tais como COVs e COSVs, que pode chegar a 8-10% de todo o carbono troposférico. Tais substâncias têm comportamento ambiental, tal como assimilação por água ou pelo solo, bastante diferente do CO₂. Nos dois últimos anos de pesquisas sobre o ciclo do carbono, sabe-se que a Floresta Amazônica não está em estado estacionário, mas sim fixando carbono, isto é, assimilando mais carbono do que eliminando. Em função disto, é fundamental elucidar o papel dos COVs e COSVs no ciclo do carbono na atmosfera.

Os compostos orgânicos presentes na atmosfera estão em equilíbrio entre a fase gasosa e de aerossol (Finizio et al, 1997), e a fase na qual o composto existe na atmosfera pode influenciar significativamente seu processo de remoção e seu tempo de residência (Bidleman, 1988, Odum et al., 1996; Hofmann et al. 1997; Forstner et al., 1997). Alguns COVs são capazes de formar partículas de aerossóis por uma série de reações de oxidação (Wang, 1992). Os produtos da oxidação de COVs se acumulam na fase gasosa até atingir uma concentração crítica, condensando-se na fase de aerossol.

Os COVs e os semi COVs influenciam na formação de partículas de aerossóis orgânicos. Observam-se altas concentrações de aerossóis de natureza orgânica na Amazônia, tanto na estação seca, como na estação chuvosa (Artaxo et al., 1995, 2002). 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 COV e de semi COV na atmosfera, estas reações foram mediadas por O₃ e NO_x.

Lahaniati et al. (1997) publicou que de 10 a 40% do α -pineno pode ser convertido em aerossol como uma função da razão inicial de α -pineno/ozônio e somente 50% da concentração inicial formará pinonaldeído. Hoffman et al., 1997 mostrou que a conversão de gás para partícula é uma rota de degradação comum para mono e sesquiterpenos.

Muitos estudos tem tentado determinar a parcela de aerossóis formado a partir de COVs e quais são os principais COVs que levam a esta

transformação. A FIG.21 apresenta a parcela de cada elemento na formação de partículas finas de aerossóis em área não urbana.

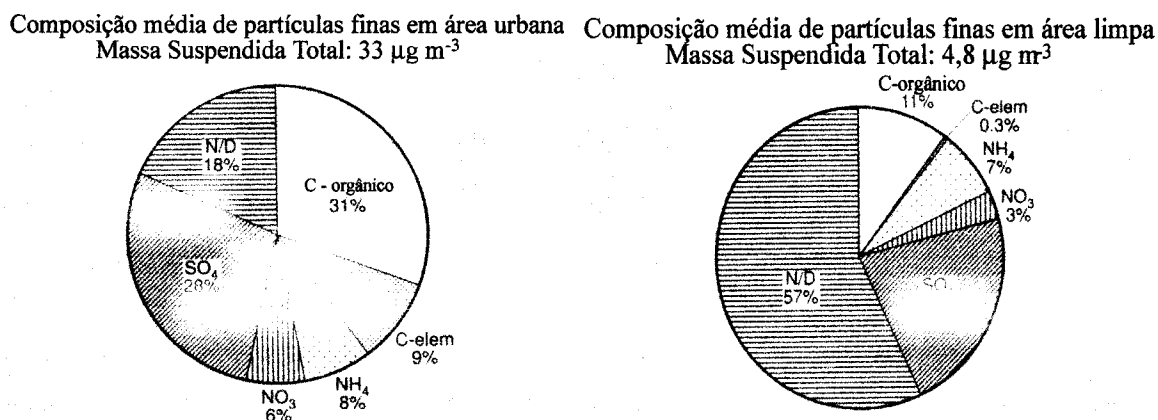


FIGURA 21 - Composição Química Média de partículas finas em regiões remotas (Brosseur et al., 1999). N/D é não determinado.

1.5 Amazonia e o Projeto LBA

A região Amazônica tem sofrido, nas últimas décadas, significativa mudança no padrão de uso da terra, através de um intenso processo de ocupação humana (Nobre et al., 1991, 2001). Estas importantes alterações no uso da terra têm efeitos no balanço de carbono e está alterando significativamente a concentração de gases traço, de partículas de aerossóis e a capacidade oxidante da atmosfera, em largas áreas da Amazônia e fora dela (Artaxo et al., 2001). A floresta Amazônica constitui um reservatório global de carbono onde a biosfera interage intensamente com a atmosfera. Esta interação está sendo alterada pelas mudanças do uso da terra, através de queimadas, desflorestamento, agricultura, reflorestamento e outros processos (Nepstad et al., 1999; 2002). Mudanças no balanço dos processos de respiração e fotossíntese podem estar ocorrendo como resultado de alterações climáticas regionais e globais. Como decorrência destas alterações, foi concebido o Experimento LBA - Experimento de Grande Escala entre a Biosfera-Atmosfera da Amazônia (Nobre et al., 1996), projetado para estudar os processos-chaves que estão alterando o equilíbrio biogeoquímico da região Amazônica.

A Região Amazônica é uma das maiores áreas de Floresta Tropical no mundo. A Bacia Amazônica possui uma área estimada de 6,3 milhões de

quilômetros quadrados, sendo que aproximadamente 5 milhões estão em território brasileiro e o restante dividido entre os países da Bolívia, Colômbia, Equador, Venezuela, Peru, Suriname e Guiana. Esta região é limitada a oeste pela Cordilheira dos Andes (com elevações de até 6000m), 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.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a área da Amazônia Legal no Brasil é de 5.032.925 km², compreendidos pelos estados do Pará, Amazonas, Rondônia, Roraima, Acre e Amapá e parte dos estados do Tocantins, Mato Grosso e Maranhão (FIG.22).

Imagens de satélites analisadas pelo INPE estimam que uma área de 600.000km² foi desmatada até 2000, correspondendo a 15% da área total da Amazônia Brasileira. As regiões que mais sofreram com o desmatamento foram as partes Sul e Leste do Pará (após a construção da rodovia Belém-Brasília) e as partes Norte do Mato Grosso e Sul de Rondônia (devido à rodovia Cuiabá - Porto Velho). A FIG.23 mostra a imagem de satélite da Amazônia legal, destacando as regiões mais afetadas pelo desmatamento e queimadas. As FIG.24 e 25 mostram o incremento na taxa de desmatamento anual nos últimos 10 anos na Amazônia e verifica-se que esta taxa variou de aproximadamente 12.000 km² em 1990-92 a 16.000 - 20.000 km² em 1999-2001 (Nobre, 2002).

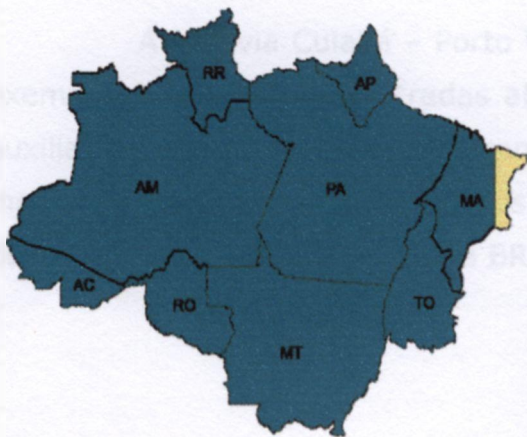


FIGURA 22 - Mapa da Amazônia legal incluindo os Estados que compõem a Amazônia. (IBGE)

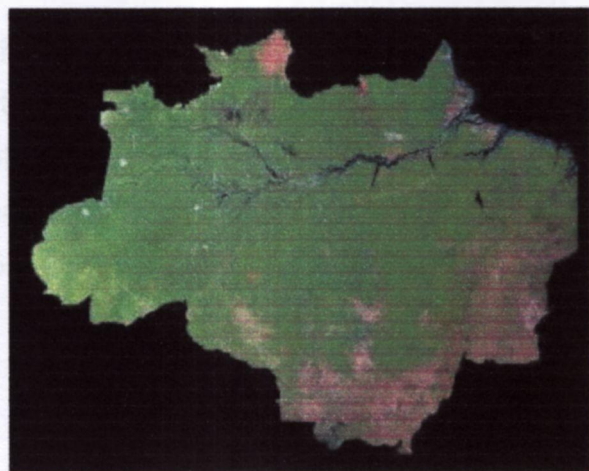


FIGURA 23 - Imagem de Satélite da Amazônia legal.

■ Floresta
■ Desmatamento (EMBRAPA)

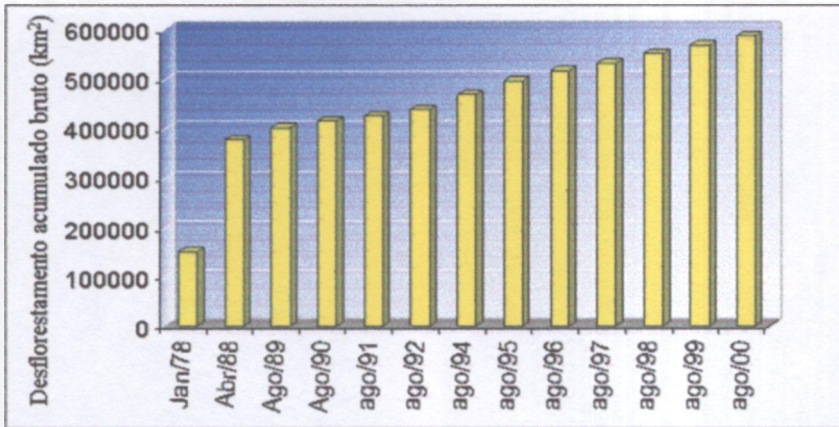


FIGURA 24 - Extensão de desflorestamento acumulado bruto (em km²) de abril de 1988 a agosto de 2000. (CPTEC).

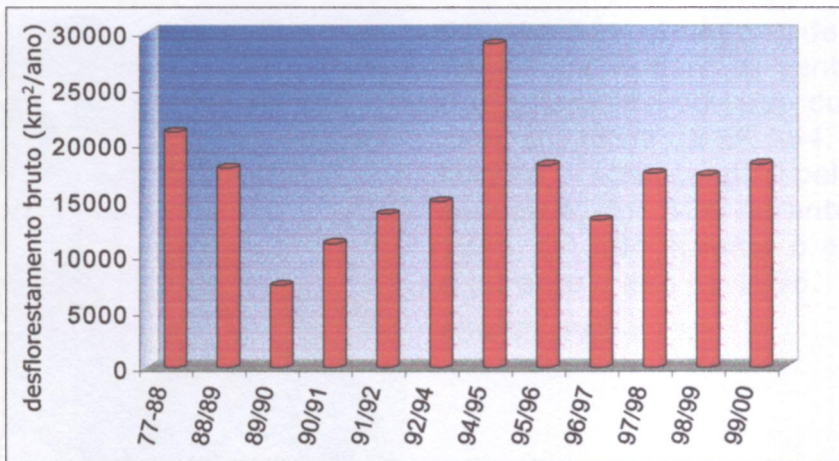


FIGURA 25 - Taxa média de desflorestamento bruto (km² ano⁻¹) de 1988 a 2000. (77-88 = média da década, 94/95 = média do biênio). (CPTEC).

A rodovia Cuiabá - Porto Velho, também chamada de BR 364, é um exemplo de como estas estradas abertas, no meio da floresta, prejudicam e auxiliam no desmatamento descontrolado de reservas florestais. A FIG.26 mostra a imagem de satélite de três períodos distintos, na região de Rondônia, destacando a região em torno da BR 364.

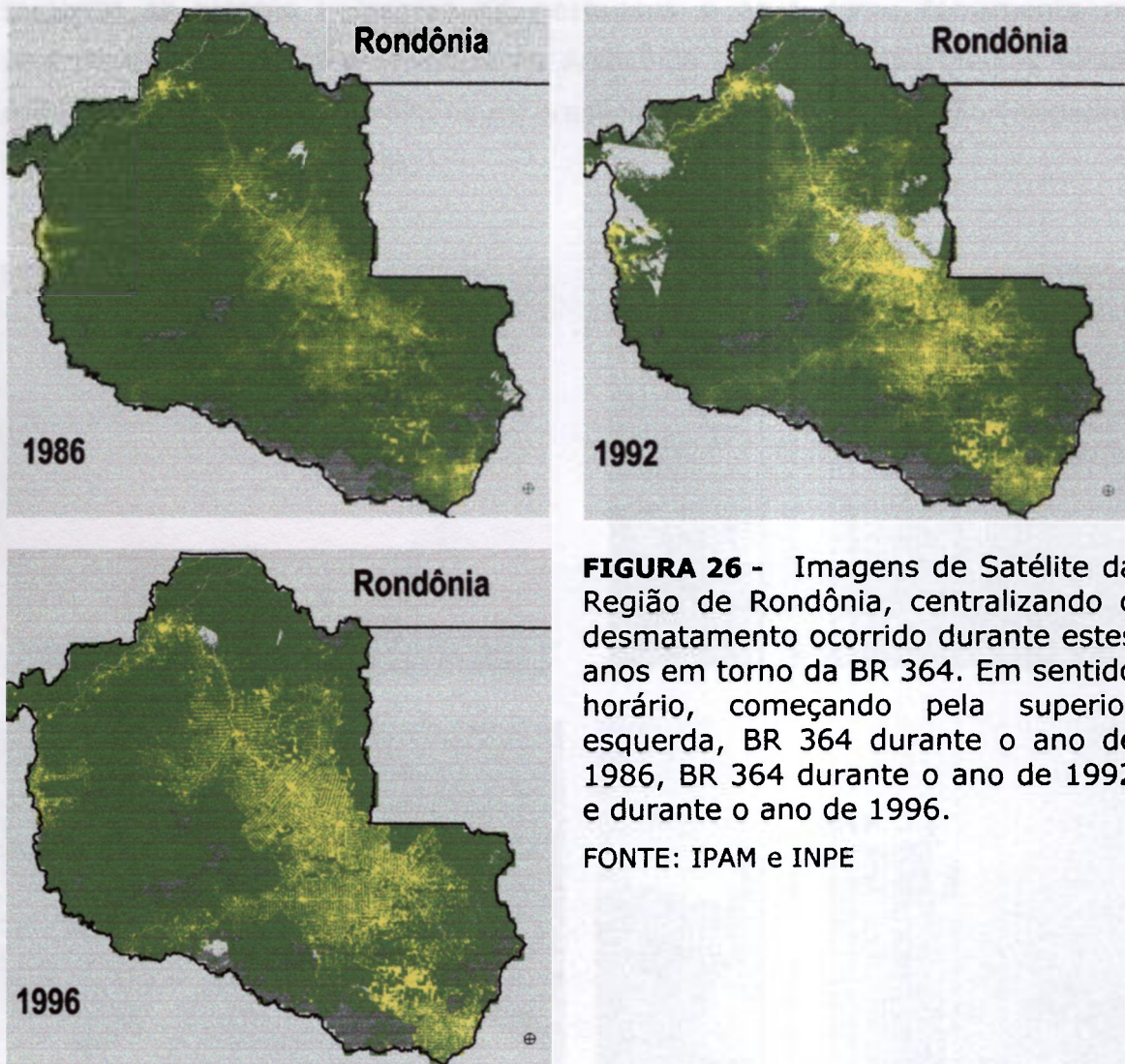


FIGURA 26 - Imagens de Satélite da Região de Rondônia, centralizando o desmatamento ocorrido durante estes anos em torno da BR 364. Em sentido horário, começando pela superior esquerda, BR 364 durante o ano de 1986, BR 364 durante o ano de 1992 e durante o ano de 1996.

FONTE: IPAM e INPE

A vasta extensão da Amazônia e sua posição no trópico conferem à região um forte potencial para influenciar os balanços globais de energia, água e carbono. A variabilidade da precipitação (chuva) sobre as regiões central do Brasil e Amazônica é dominada por um claro ciclo sazonal. Os meses de primavera e verão na Amazônia caracterizam-se por altas taxas de precipitação e são referidos como estação úmida ou chuvosa. A estação seca é característica dos meses de outono e inverno (Nobre et al., 1998), ocorrendo variações anuais em função do El Niño e La Niña.

As queimadas e o desflorestamento associado constituem uma das grandes questões ambientais que o Brasil se defronta atualmente (FIG.26). O fogo é utilizado pelos agricultores da Amazônia para converter florestas em áreas de plantio ou pastagens. Além disso, as queimadas são utilizadas no

combate às plantas invasoras de pastagens e atua como ferramenta no controle de pragas. As queimadas na Amazônia têm também aspectos sócio-culturais relevantes para milhões de brasileiros residentes na região (Nepstad, 1999, 2002; Dias et al., 2002).



FIGURA 27 - Queimadas e desmatamento que ocorrem na região Amazônica.

A FIG.28 apresenta o número de focos de calor medidos entre janeiro de 1999 e maio de 2003, mostrando a variabilidade sazonal das queimadas na região Amazônica. O aumento do número de focos de queimadas na Amazônia é observado a partir do mês de agosto, com o pico maior no mês de setembro. Também é possível observar que durante o ano de 2002 o número de focos de calor foi maior que nos últimos quatro anos.

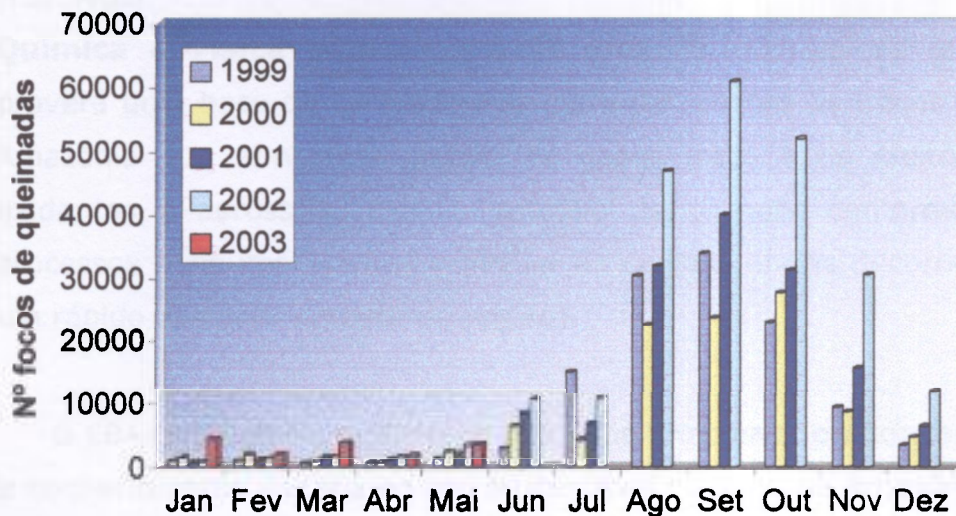


FIGURA 28 - Número de focos de queimadas no Brasil no período de 1999 a 2003 (Fonte: PROARCO).

O LBA foi planejado com o intuito de gerar novos conhecimentos necessários à compreensão do funcionamento climatológico, ecológico, biogeoquímico e hidrológico da Amazônia, como também, 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 está centrado em torno de duas questões principais, abordadas através de pesquisa multidisciplinar, integrando estudos de Ciências Físicas, Químicas, Biológicas e Humanas:

- De que modo a Amazônia funciona, atualmente, como uma entidade regional?
- De que modo as mudanças do uso da terra e do clima afetarão o funcionamento biológico, químico e físico da Amazônia, incluindo sua sustentabilidade e sua influência no clima global?

O LBA aborda uma larga gama de questões com ênfase a observações e análises que ampliarão a base de conhecimentos sobre a Amazônia em cinco áreas estudadas de maneira integrada:

- Sistema Climático
- Armazenamento e Trocas de Carbono
- Biogeoquímica

- Hidrologia
- **Química e Física Atmosférica** (A área de química da atmosfera proverá uma base de conhecimento para determinar as trocas, entre a Amazônia e a atmosfera global, de gases traço e de efeito estufa, oxidantes e aerossóis, com o objetivo de permitir compreender os processos mais importantes e avaliar as conseqüências decorrentes de um rápido desenvolvimento da região).

O LBA tem como um de seus objetivos principais, proporcionar uma base de conhecimentos voltada ao uso sustentável da terra na Amazônia. Para tal, medidas e análises são utilizadas para definir o estado presente do sistema Amazônico e sua resposta a perturbações atuais, complementados com resultados de modelos para proporcionar um entendimento quanto a possíveis mudanças no futuro. Este trabalho faz parte do módulo de Química e Física Atmosférica, contribuindo ao projeto com resultados de medidas de compostos orgânicos voláteis na Amazônia e fornecendo dados a estudos de modelagem da atmosfera e ciclo do carbono.

1.6 Estudos de COVs na Amazônia.

Poucos estudos de COVs foram realizados na Amazônia até hoje. O isopreno é o principal componente entre as emissões biogênicas na Amazônia. Os primeiros trabalhos sobre isopreno foram realizados durante o experimento ABLE-2, que ocorreu em Manaus. Os demais trabalhos foram realizados em Balbina, próximo a Manaus, durante o Experimento LBA-Claire, que ocorreu no ano de 1998. Outras campanhas foram realizadas em Rondônia durante o ano de 1999 e em Santarém, no Pará, em 2000. As publicações decorrentes destes resultados estão listados na TAB.6. Estas medidas na Amazônia mostraram variação diurna na emissão de isopreno, com máximas concentrações no meio do dia (nas maiores temperaturas e radiação solar) e mínimas durante a noite.

TABELA 6 - Concentração ambiente e fluxo de isopreno na Amazônia.

| Local | Período (Estação) | Concentração/ Hora | Fluxo | Referencia |
|--|---|--------------------------------|---|--|
| Reserva Ducke/ AM e Bacia Amazônica. | Jul.-Ago. 1985 (Estação Seca) | 2- 4 ppbv/12H máxima:12ppbv | - | Rasmussen e Khalil, 1988 |
| Reserva Ducke/ AM /Balão | Jul.-Ago. 1985 (Estação Seca) | 2,0 ppbv/dia 1,0 ppbv/noite | 25.000 $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ | Zimmerman et al. 1988 |
| Idem / modelamento Balbina/ AM | Jul.-Ago. 1985 (Estação Seca) Mar. - Abr. 1998 | 2,5 - 3,0 ppbv 4 - 10 ppb | 38 $\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ - | Jacob e Wofsy, 1988 Kesselmeier et al. 2000 |
| Rebio Jarú/RO Torre | Maio 1999 (Estação Seca e Chuvosa) | 9 ppb | - | Kesselmeier et al. 2002 |
| Rebio Jarú/RO Torre | Setembro a Novembro de 1999 (Estação Seca) | 25-30 ppb | - | Kesselmeier et al. 2002 |
| Rebio Jarú/RO Torre | Abril/Maio de 1999 (Estação Chuvosa) | 8 ppb | 3,6 $\mu\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ | Kuhn et al. 2002 |
| Pará / FLONA Tapajós (Km 67) | Julho de 2000 (Final da Estação Chuvosa) | 4-5 ppbv | 2,4 $\text{mgm}^{-2}\text{d}^{-1}$ | Rinne et al.2002 |
| Pará / FLONA Tapajós (Km 67) | Ano de 2002 | 2,2 ppb / média do período | 1.5 $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ / modelo 1 D | Trostdorf et al. 2004 |
| Pará / FLONA Tapajós - Km 83 | Ano de 2002 | 2,5 ppb/ média do período | 0.9 $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ / modelo 1 D | Trostdorf et al. 2004 |
| Pará / FLONA Tapajós - Km 83 | Estação Chuvosa | 1,9 ppb | 2,9 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | NESTE ESTUDO |
| | Estação Seca | 4,1 ppb | 4,0 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | |
| | Total (1 ano) | 2,6 ppb | 3,0 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | |
| Pará / FLONA Tapajós - Km 67 | Estação Chuvosa | 1,8 ppb | 6,5 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | NESTE ESTUDO |
| | Estação Seca | 3,1 ppb | 7,1 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | NESTE ESTUDO |
| | Total (1 ano) | 2,2 ppb | 6,6 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | |
| Rondônia / Rebio Jarú | Estação Chuvosa | 4,5 ppb | 12,6 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | NESTE ESTUDO |
| | Estação Seca | 4,6 ppb | 15,7 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | NESTE ESTUDO |
| | Total (1 ano) | 3,9 ppb | 13,7 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | |
| Rondônia / Pastagem | Estação Chuvosa | 0,8 ppb | 0,26 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | NESTE ESTUDO |
| | Estação Seca | 0,9 ppb | 1,38 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | NESTE ESTUDO |
| | Total (1 ano) | 0,9 ppb | 1,10 $\text{mgC.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ | |

2 OBJETIVO

Este trabalho foi desenvolvido como parte da agenda científica da componente de química atmosférica do Experimento LBA. É o primeiro estudo de medida contínua de COVs, com coletas semanais, pelo período de um ano, e realizado em 4 locais diferentes da Amazônia.

O estudo da variabilidade sazonal de COVs foi importante, pois permitiu uma quantificação das alterações na concentração e fluxo de COVs e os impactos que a mudança no uso da Terra afetam no comportamento dos COVs.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Estabelecer uma metodologia de amostragem e análise de COVs com sensibilidade e precisão necessárias a quantificação de isopreno e medida de fluxo por gradiente.
- Quantificar o isopreno, o principal composto biogênico emitido pela Floresta Amazônica, durante um ano de amostragens semanais e a duas alturas de coleta.
- Determinar o fluxo de isopreno a partir das medidas contínuas de gradiente de concentração na Floresta Nacional de Tapajós, Reserva Biológica do Jarú e Fazenda Nossa Senhora, pelo período de um ano.
- Analisar a influência sazonal na concentração e fluxo de Isopreno.
- Verificar as mudanças no comportamento do isopreno em diferentes locais da Amazônia.
- Comparar o método de medida de fluxo por gradiente com outro método mais preciso, como o método de Vórtices Turbulentos.

3 METODOLOGIA

3.1 Caracterização dos Locais Estudados

Os locais de amostragem deste trabalho foram determinados por viabilidade de equipamentos e também por terem sido lugares pré-estabelecidos para todos os estudos realizados de fluxo de gases traço e principalmente CO₂ da Região Amazônica. Dentre os locais onde o projeto instalou torres de medidas micrometeorológicas, quatro deles foram escolhidos para realizar estas medidas contínuas. Floresta Nacional do Tapajós, no estado do Pará, onde foram utilizadas duas torres de amostragem, uma próximo ao Km 67 da Rodovia Santarém-Cuiabá e outra próximo ao Km 83 desta Rodovia. Os outros dois locais estão no Estado de Rondônia, uma torre na Reserva Biológica do Jarú e outra em área de pastagem, na Fazenda Nossa Senhora, no município de Ouro Preto do Oeste. A escolha destes locais foi influenciada por dois distintos motivos, o primeiro foi devido às diferenças de sistemas ecológicos existentes, sendo dois destes de floresta primária, um na Amazônia ocidental e outro na oriental. Outro ambiente estudado também foi de floresta primária, porém com corte seletivo de madeira, e por último um ambiente de pastagem. A segunda motivação foi realizar medidas de fluxo de isopreno, concomitantemente a medidas de fluxo de CO₂ e parâmetros meteorológicos, necessários para o estudo. Abaixo serão descritos os quatro locais de amostragem e suas principais características.

3.1.1 Floresta Nacional do Tapajós - Pará

A Floresta Nacional do Tapajós (Flona Tapajós) é uma reserva ecológica do IBAMA, tem aproximadamente 600.000 hectares e está localizada a 70 km ao sul de Santarém, margeada a oeste pelo Rio Tapajós e a leste pela Rodovia BR-163, conhecida também como Rodovia Santarém-Cuiabá e intercepta a Transamazônica 180 km ao sul de Santarém (FIG.29 A). Os solos são pobres em nutrientes com baixo conteúdo orgânico. O dossel tipicamente fechado apresenta uma altitude aproximada de 45m, com a presença de árvores que podem ultrapassar seu topo, atingindo 55 m de altitude. A FIG.29 A mostra o mapa da Amazônia destacando em azul as Florestas Nacionais.

O experimento LBA instalou 3 torres de amostragens em ambiente de floresta para medidas de fluxos de gases e uma em área de pastagem, na margem direita da BR-163, em área bastante impactada à direita da FLONA Tapajós. A FIG.29 B mostra detalhadamente a Floresta Nacional do Tapajós indicando a localização das duas torres onde foram realizadas as amostragens deste estudo.

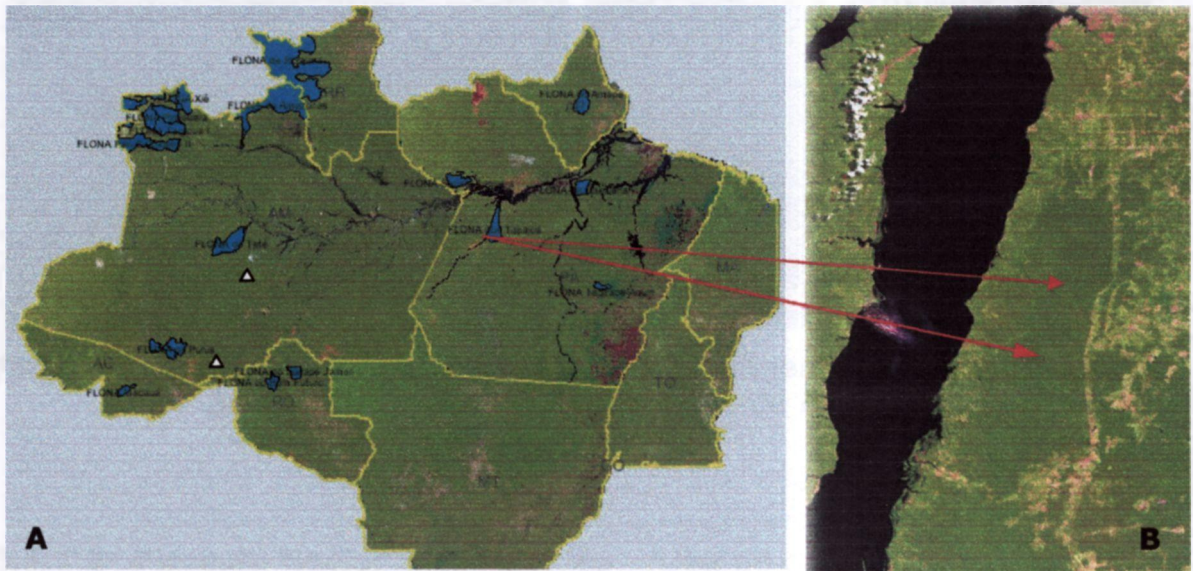


FIGURA 29 - A - Mapa da Amazônia legal, destacando em azul algumas Florestas Nacionais, incluindo a Floresta Nacional do Tapajós, no estado do Pará (IBGE). **B** - Floresta Nacional do Tapajós, destacando as duas torres utilizadas neste projeto (EMBRAPA).

3.1.1.1 Floresta Nacional do Tapajós –Floresta primária – Km 67

Uma das Torres do projeto LBA está localizada numa área de floresta primária preservada, 8 km oeste do km 67 da BR-163 ($2^{\circ} 51, 42' S$, $54^{\circ} 57, 54' W$). As amostras nesta torre foram coletadas a 54 e 64m simultaneamente (aproximadamente 10 e 20 m acima da copa das árvores, respectivamente). As FIG.30 A e FIG.30 B mostram respectivamente a torre de coleta vista de cima das copas e vista por baixo da copa.

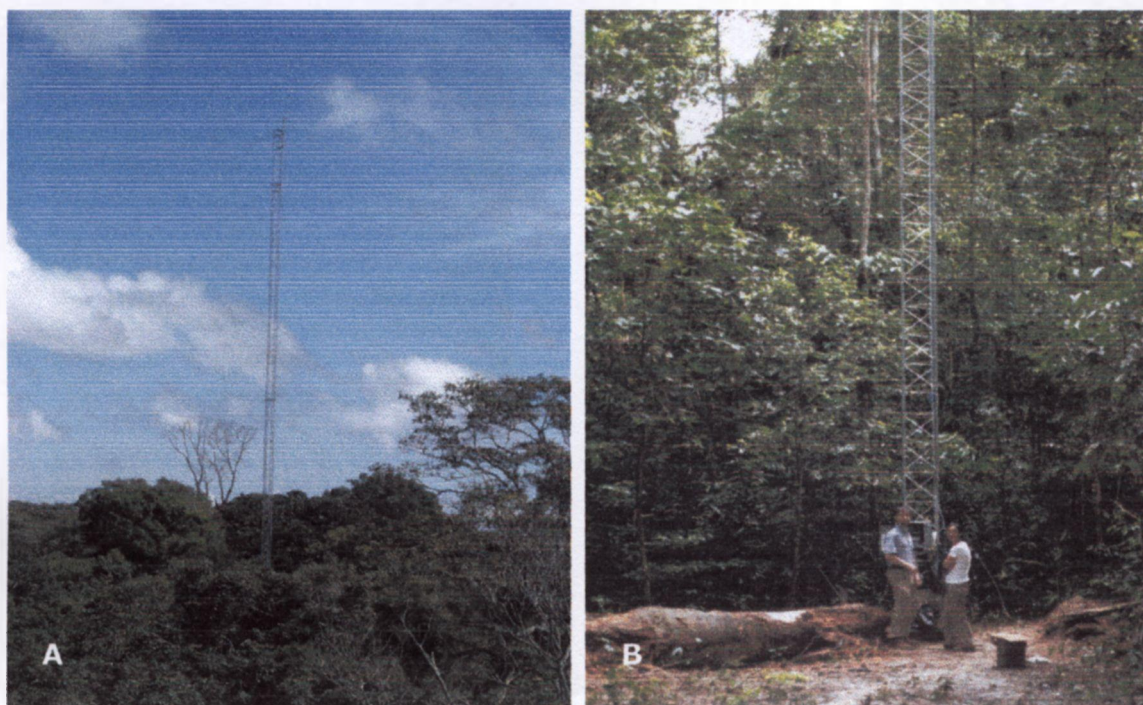


FIGURA 30 - A - Vista Geral da Torre de Amostragem próxima ao Km 67 da Br-163. **B** - Vista da base da Torre de Amostragem próxima ao Km 67 da Br-163.

3.1.1.2 Floresta Nacional do Tapajós –Área de corte seletivo – Km83

Nesta área ocorre um experimento coordenado pelo IBAMA de extração seletiva de madeira em área que era floresta primária ($3^{\circ} 10, 2' S$, $54^{\circ} 58.2' W$), onde são extraídas apenas algumas espécies de árvores. Este experimento vem sendo realizado há alguns anos e o experimento LBA está acompanhando quais mudanças estão ocorrendo no fluxo de CO_2 com o auxílio de equipamentos instalados em duas torres nesta região da FLONA. A FIG.31 A ilustra a torre do Km 83, e a FIG. 31 B mostra os detalhes dos instrumentos utilizados para a medida do fluxo de CO_2 e para o cálculo de fluxo de isopreno no topo da torre e também mostra uma vista geral das copas das arvores que têm altura média de 45m. A torre onde foram realizadas as amostragens está localizada a 5 Km da Br 163 e as amostras foram coletadas a 54 e 64m de altura. As FIG.32 A e FIG.32 B mostram a armazenagem da madeira extraída no local e a imagem de satélite em torno da torre do Km 83, respectivamente.

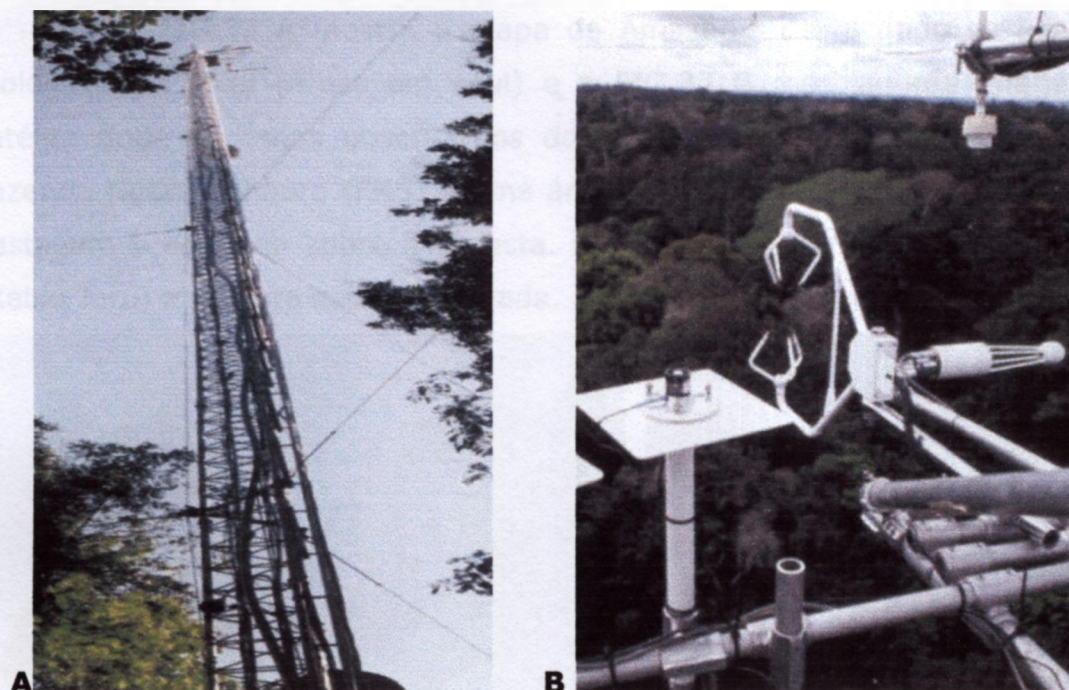


FIGURA 31 - A - Torre do Km 83 da floresta Nacional do Tapajós. B - Vista Geral das copas das árvores de cima da Torre de do Km 83 da BR 163.

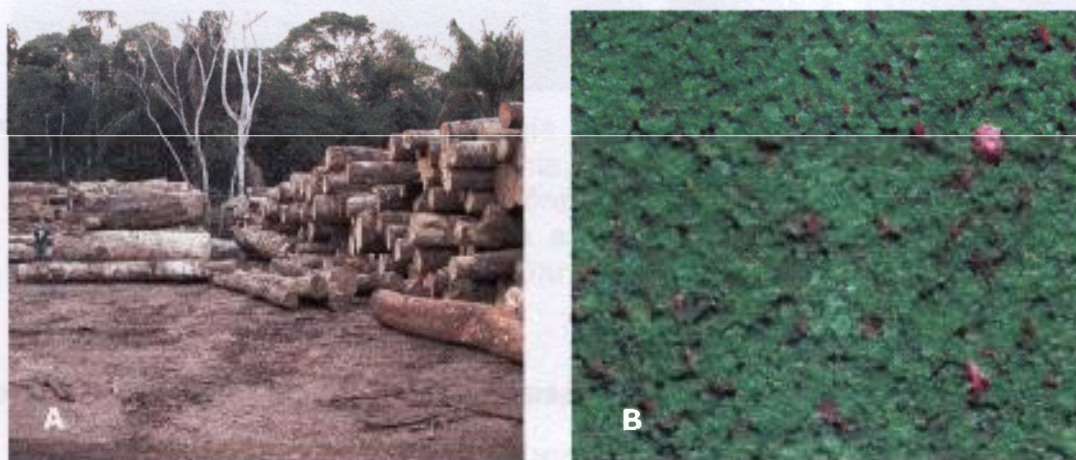


FIGURA 32 - A - Local de estocagem da madeira retirada no Km 83. Cerca de 2 a 3 árvores removidas por hectare. B - Figura da Região em torno da torre do Km 83. O círculo branco mostra o local da torre. As manchas rosas são as clareiras do corte seletivo.

3.1.2 Locais estudados no estado de Rondônia

As amostragens no estado de Rondônia foram realizadas em dois ecossistemas distintos, sendo um em local de pastagem, na Fazenda Nossa Senhora, no município de Ouro Preto do Oeste e outro em floresta primária preservada (Reserva Biológica do Jarú – Rebio Jarú).

A FIG.33 A mostra o mapa da Amazônia destacando as Reservas Biológicas do local (áreas em azul) e a FIG.33 B mostra uma imagem de satélite onde podemos observar os dois locais de estudo. A pastagem na Fazenda Nossa Senhora (FNS) é uma área bastante desmatada e, portanto, a pastagem predomina sobre a floresta. Na área da reserva biológica do Jarú (Rebio Jarú) a floresta está preservada.

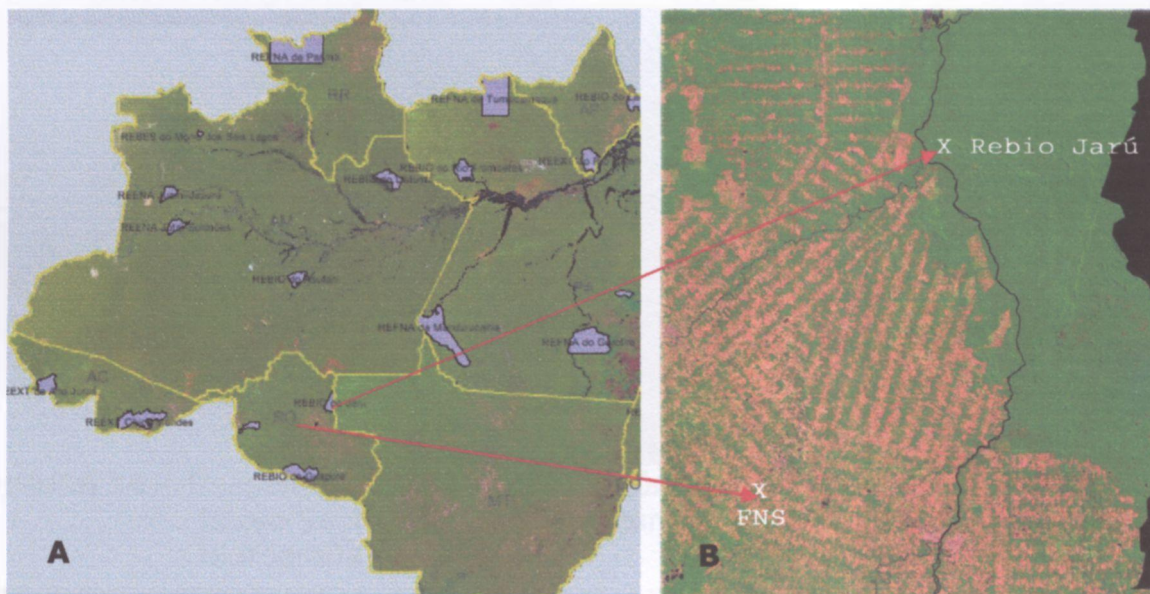


FIGURA 33 - A - Mapa da Amazônia legal, destacando em roxo as Reservas Biológicas da Amazônia, incluindo a Reserva Biológica do Jarú, no estado de Rondônia (IBGE). **B** - Região do estado de Rondônia destacando a área da Fazenda Nossa Senhora e a Reserva Biológica do Jarú.

3.1.2.1 Pastagem - Fazenda Nossa Senhora

A Fazenda Nossa Senhora (FNS) ($10^{\circ}45'S$, $62^{\circ}22'W$) está localizada no município de Ouro Preto do Oeste, a 315 m de altitude, a sudeste da rodovia BR 364, também chamada de Rodovia Cuiabá-Porto Velho, e a 35 km à noroeste de Ji-Paraná (FIG.34). A FNS é parte de uma grande área de pastagem ($>250.000 \text{ km}^2$) que tem como característica, o padrão "espinha de peixe". Isso ocorre devido à conversão do uso da terra de floresta para pastagem, terras de cultura e criação de gado, ocorrida depois da construção da estrada entre Cuiabá e Porto Velho (BR 364) em 1968, a qual atravessou umas das áreas mais férteis da região (Andreae et al., 2002). Durante todo o ano funcionam pequenos fornos na margem da estrada, utilizados para produzir carvão, além de madeireiras que utilizam a queima da

raspa da madeira nos processos de secagem. O fogo foi e continua sendo a principal forma de desflorestamento, e as queimadas são realizadas entre os meses de junho e outubro durante a estação seca. A FIG.35 A mostra a Torre de amostragem de 8 m de altura utilizada na Fazenda e a FIG.35 B mostra as freqüentes queimadas que ocorrem na Região.

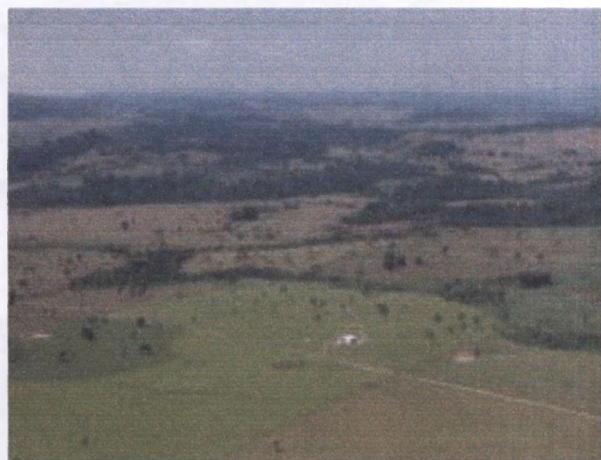


FIGURA 34 - Imagem de satélite de Rondônia e Fotografia área da Fazenda Nossa Senhora. Amarelo: Desmatamento; Verde: Floresta; Azul: Hidrografia

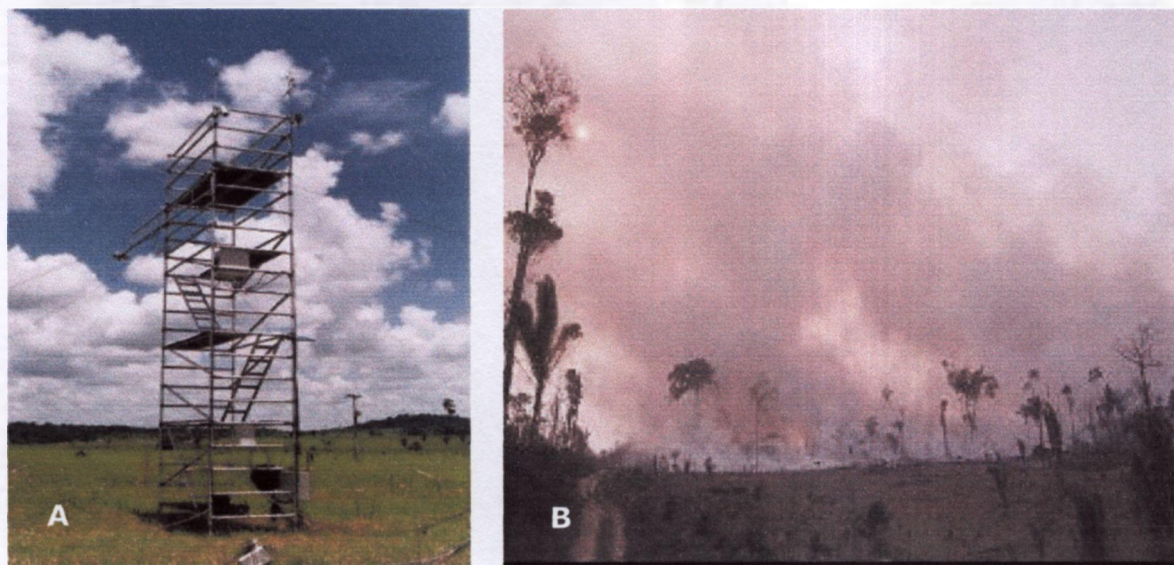


FIGURA 35 - **A** - Torre de amostragem na pastagem e a direita. **B** - Imagem de queimada comum na região ao redor da torre de Amostragem.

3.1.2.2 Reserva Biológica do Jarú (Rebio Jarú)

A Reserva Biológica do Jarú é uma Floresta primária de terra firme, com 268.150 ha, administrada pelo Ibama. A reserva está localizada 100 Km

ao norte de Ji-Paraná. A direção predominante do vento é de nordeste para sudoeste, fazendo com que, a maior parte do tempo, as massas de ar venham de áreas da floresta preservada. A Reserva é delimitada no lado esquerdo pelo Rio Machado, onde na outra margem deste rio a área vem sendo explorada nos últimos 25 anos.

As árvores têm a altura média de 35 metros, sendo que algumas atingem até 45 metros. A torre de amostragem tem 60 metros de altura, situada nas coordenadas de $10^{\circ}04'55''\text{S}$, $61^{\circ}55'48''\text{W}$, a 500m da margem direita do rio e seu acesso apenas é possível à pé por uma trilha na floresta. A FIG. 36 A mostra a Torre da Rebio Jarú vista de cima e FIG. 36 B mostra a base da Torre.



FIGURA 36 - A - Vista de cima da Torre de Amostragem na Rebio Jarú. **B -** Foto da Torre vista pela base

O experimento teve de ser interrompido em Novembro de 2002 devido à invasão de grileiros, nos limites da Reserva, promovendo um aumento da área desmatada que avançou até 300 metros da torre de amostragem, conforme pode ser visto nas FIG. 37 A. Um foco de queimada observado da torre de amostragem é mostrado da FIG.37 B.



FIGURA 37 - A - Área desmatada próxima da torre de amostragem. B - Foco de queimada observado da torre de amostragem.

3.1.3 Região ao Norte de Manaus – Campanha Aérea

Durante o período de 16 de junho a 25 de julho de 2001, foi realizado o experimento **LBA/CLAIRE 2001** (Cooperative LBA Airborne Regional Experiment 2001). Este experimento foi coordenado pelos pesquisadores Meinrat A. Andreae (Instituto Max Planck - Mainz) e Paulo Artaxo (Instituto de Física da USP), sendo realizado em dois locais fixos e dois móveis. Os locais fixos foram: um localizado no laboratório de Limnologia ($1^{\circ} 55.20' S 59^{\circ} 28,07' W$) na Usina Hidrelétrica de Balbina (UHE Balbina), 180 Km ao norte de Manaus e outro na ZF2, reserva Florestal de Cuieiras a 50 Km ao norte de Manaus (FIG. 38 B). Nos dois pontos móveis foram realizadas medidas com avião e barco na região ao norte de Manaus como pode ser visto na FIG. 38 A.

Os experimentos realizados com avião (FIG. 38 C), foram desenvolvidos através de vôos num raio de 100 Km ao redor da cidade de Manaus em diferentes altitudes, com a finalidade de se estudar os perfis dos principais gases e constituintes atmosféricos, através de medidas de fluxos de CO_2 , NO_x , CO, partículas por cm^3 , black carbon, nefelômetro e amostragem de COVs. Os COVs foram amostrados pelo IPEN utilizando canisters e pelo Instituto Max Planck (Alemanha) e Instituto Sull' Inquinamento Atmosférico

Del C.N.R.(Itália) utilizando tubos adsorventes. Posteriormente foram comparados os dados para validação dos diferentes métodos de amostragem e análise (Kuhn et al, 2002).



FIGURA 38 - A -Imagem de satélite do estado do Amazonas, vôos realizados dentro da área em vermelho (IBGE), **B** -foto sobre a torre da Reserva Florestal de Cuieiras, **C** -avião Bandeirantes do INPE.

A região estudada apresenta uma vegetação constituída basicamente por florestas naturais (Floresta Tropical Densa) com poucas áreas desmatadas, apresentando um grande número de espécies de valor comercial. As principais características da cobertura vegetal são a uniformidade do dossel, a existência de árvores altas (aproximadamente 40 m) e a grande diversidade de espécies vegetais. Os solos da região são pobres em nutrientes e possuem elevada acidez com baixa fertilidade natural. Devido às características destes solos, o uso e o manejo agrícola nesta região são bastante restritos.

3.2 Amostragem

Inicialmente, optou-se pela utilização de tubos de adsorção para a amostragem dos compostos orgânicos voláteis. O método de amostragem baseou-se na adsorção dos COVs em material adsorvente, contido em um tubo de aço inox.

A escolha do material adsorvente depende muito dos compostos a serem analisados. Como o interesse era a determinação do isopreno e monoterpenos, optou-se pela utilização do Carbosieve SIII para a adsorção do isopreno e Tenax TA para a adsorção dos monoterpenos. Esta metodologia foi desenvolvida pelo grupo do Dr. Alex Guenther (Greenberg, 1999) e transferida para o Laboratório de Química Atmosférica - IPEN. O Tenax TA é um polímero poroso cujo nome científico é 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide, muito utilizado, pois apresenta ótimas propriedades, entre elas a alta estabilidade térmica (350°C) e a faixa de compostos adsorvidos entre C₇ e C₂₆. O Carbosieve SIII é uma peneira molecular e é normalmente utilizado para a amostragem de compostos orgânicos de baixo peso molecular, altamente voláteis (bp-60-80°C), não polares e de alta estabilidade térmica (400°C).

Para a montagem do tubo, o material adsorvente foi colocado em tubos feitos de aço inox 304, sendo que foram utilizados 200 mg de carbosieve SIII e 200 mg de Tenax TA. Foi utilizada uma tela de aço inox de 100 mesh para conter o material e esta era fixada no tubo com uma mola também de aço inoxidável, conforme mostra a FIG.39.

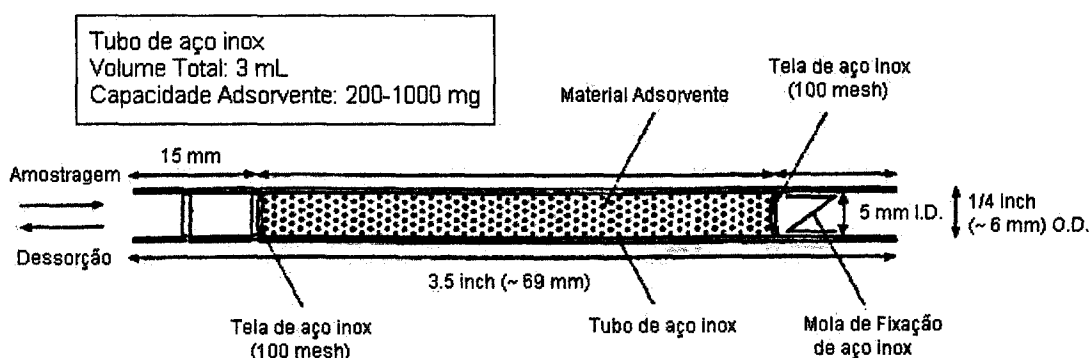


FIGURA 39 - Tubo de adsorção contendo os materiais adsorvente: Tenax TA e Carbosieve SIII.

A amostra de ar era passada primeiramente pelo Tenax TA e depois pelo Carbosieve SIII.

As amostras foram coletadas passando-se um volume conhecido de ar (3L) através do material adsorvente, controlando-se a vazão e o tempo de amostragem (30 min). O sistema utilizado para controlar a vazão foi desenvolvido pelo pesquisador Jim Greemberg do NCAR. As FIG. 40 e 41 mostram respectivamente o esquema de amostragem e a foto do sistema que foi montado aos pés da torre de Santarém, durante uma campanha intensiva em Santarém em Abril de 2001.

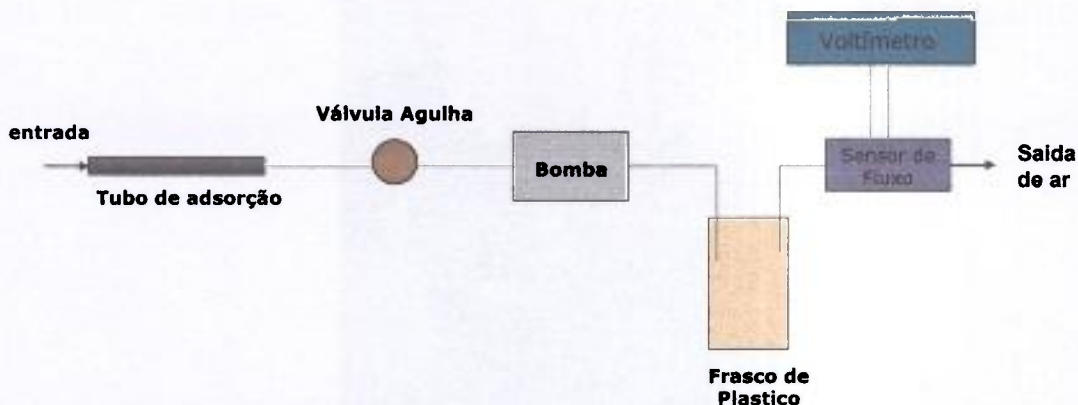


FIGURA 40 - Esquema do sistema de amostragem de ar em tubos adsorventes, desenvolvido pelo NCAR.



FIGURA 41 - Foto do sistema de amostragem de ar em tubo adsorvente, montado na torre de Santarém.

Depois da amostragem, os tubos foram lacrados e congelados, até a análise realizada no Laboratório de Química Atmosférica do IPEN.

A segunda metodologia de amostragem utilizada neste trabalho foi através de canisters, que são globos em aço inoxidável, eletropolidos internamente para garantir uma propriedade de não reatividade em seus interiores. Os canisters utilizados têm capacidade de 6 litros a pressão atmosférica. Eles são limpos por um sistema comercial da Xontech (FIG.42),

que tem como princípio a utilização de vácuo, aquecimento (120 °C) e vapor de água (método de limpeza da EPA – Environmental Protection Agency). O procedimento de limpeza adotado foi a utilização de quatro ciclos, sendo 2 ciclos de lavagens com água e dois ciclos de lavagem a seco intercalados. Cada ciclo tem duração de uma hora, sendo que no último, o sistema automaticamente finaliza a operação fazendo alto-vácuo no canister, deixando-o pronto para a amostragem.



FIGURA 42 - Sistema de lavagem de canister da Xontech.

Inicialmente a amostragem era feita apenas abrindo-se a válvula do canister, que demora em torno de 30 a 120s. Esta metodologia tem a vantagem de evitar interferência da amostra de ar no sistema de amostragem, no entanto, tem a desvantagem de representar uma coleta instantânea. Com o objetivo de coletar as amostras em 30min, optou-se por adaptar o sistema utilizado para amostragem de tubos, como mostra a FIG.43.

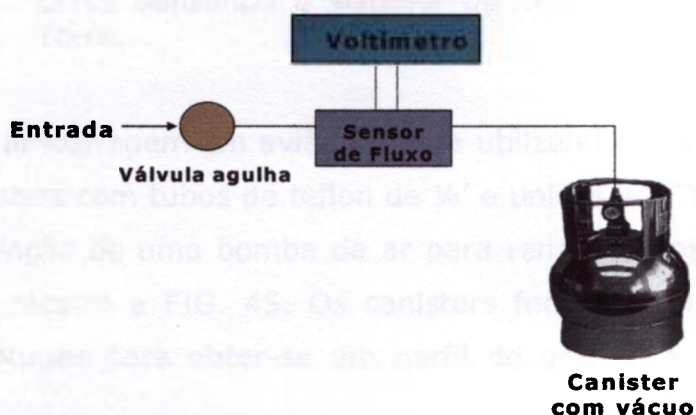


FIGURA 43 - Esquema do sistema de amostragem de ar adaptado para canister.

Tanto na amostragem em canister quanto na amostragem em tubos adsorventes foram utilizados tubos de teflon de ¼' de diâmetro interno para cada altura amostrada. Foram utilizados filtros de teflon de 1µm de poro para evitar a deposição de material particulado nas paredes do tubo e causar adsorção dos gases. As amostragens nos Km 67 e Km 83 foram realizadas ao pé da torre, inicialmente conectando os finais destes tubos de teflon diretamente ao canister, e posteriormente o sistema de controle de vazão foi colocado entre o tubo e o canister. Na Rebio Jarú o tubo possuía apenas 5 metros, pois a amostragem era feita em cima da torre, a 60 e 50 metros de altura. e na pastagem o tubo tinha 3 metros, pois a coleta foi realizada a 3 e 8 metros de altura (FIG.44 A e B).

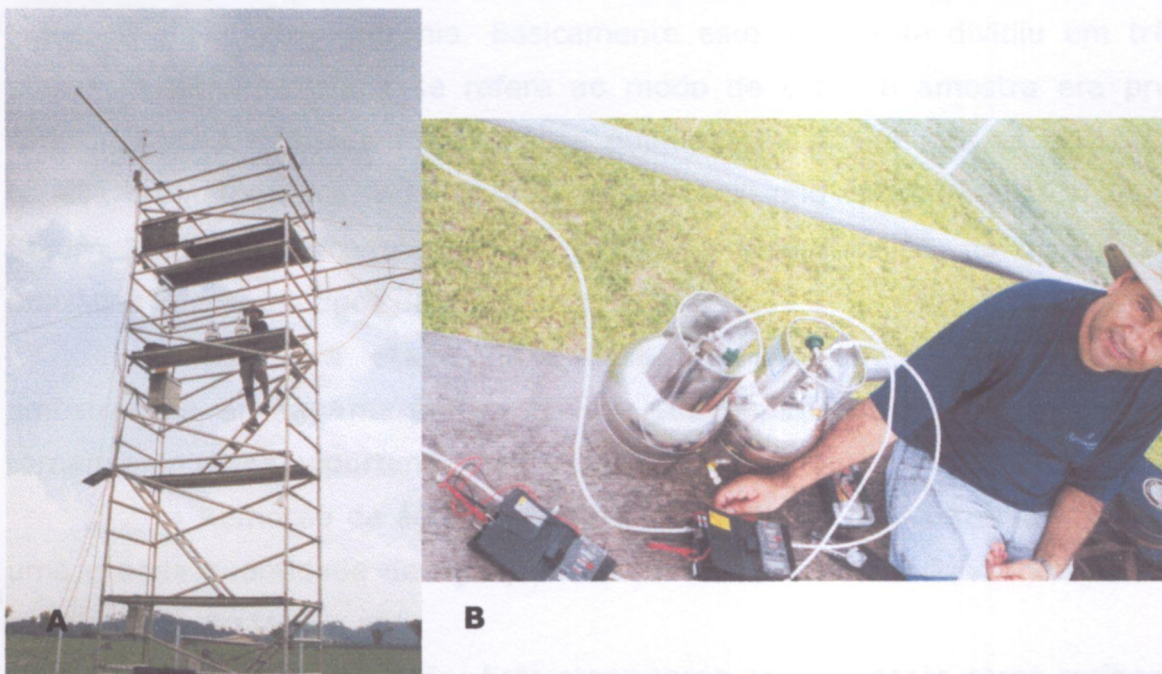


FIGURA 44 - A - Torre da pastagem em Rondônia. B - Esquema de coleta de COVs utilizando o sistema de controle de fluxo, em cima da Torre.

A amostragem em avião foi feita utilizando-se uma ligação em série de seis canisters com tubos de teflon de ¼' e uniões em "T" de aço inoxidável, com a instalação de uma bomba de ar para renovar constantemente o ar no tubo, como mostra a FIG. 45. Os canisters foram abertos um por vez, em distintas altitudes para obter-se um perfil do gradiente de concentração de isopreno.

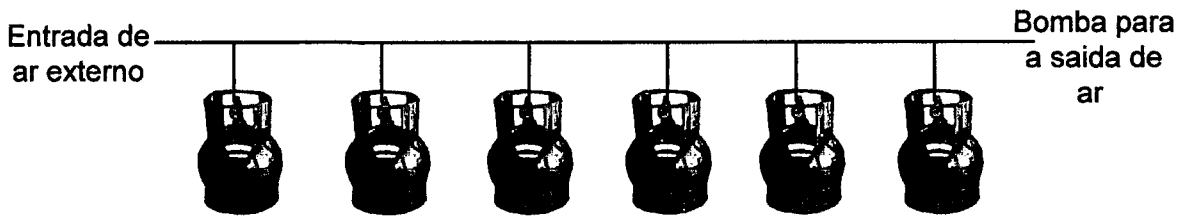


FIGURA 45 - Sistema de amostragem de seis canisters em série amostrados no avião ao redor de Manaus.

3.3 Análise de COVs

Foram realizados estudos dos diversos parâmetros envolvidos na análise dos COVs, com o objetivo de adequar um método ideal para as amostras de ar da Amazônia. 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 VARIAN 3800/Saturn 2000 e a terceira etapa foi relativa a quantificação, no qual foram utilizados diferentes tipos de detectores.

A **primeira etapa** da análise consistiu em pré-concentrar as amostras de ar da Amazônia antes de sua separação. Diferentes fatores tornam esta etapa importante, entre elas estão:

- **Remoção de água:** As amostras coletadas na Amazônia possuem uma grande quantidade de água, por causa da umidade relativa da Floresta ser alta durante todo o ano.

- **Pré-concentração:** Esta etapa torna-se importante como melhoria na quantificação dos COVs devido à baixa concentração destes no ambiente (de algumas partes por bilhão a partes por trilhão).

A primeira etapa da análise foi à remoção da água, com objetivo de proteger a coluna cromatográfica, prevenir a saturação do pré-concentrador com água, evitar variações no tempo de retenção dos compostos e evitar a perda de sensibilidade do espectrômetro de massas. Para isto, foi desenvolvido um sistema de remoção de água utilizando se um "dedo frio" imerso em um reservatório refratário, com a mistura de gelo seco, álcool e água (em torno de -20°C).

Após a passagem da amostra pelo "dedo frio", esta seguia para a entrada do cromatógrafo, através de um tubo de aço inox de 1/8' de 30cm a

150°C, para evitar perdas devido à condensação ou adsorção dos compostos na linha de entrada até o pré-concentrador. A pré-concentração, além de propiciar a análise de uma quantidade maior de analito, também atua na remoção de N₂ e O₂, enquanto retém os COVs que serão injetados.

Na pré-concentração, a amostra passa por um tubo de aço inox de 1/8' de 9 cm de comprimento e empacotado com perolas de vidro de 60/80 mesh. Estas são silanizadas para evitar a adsorção dos compostos no vidro. Durante a passagem da amostra pelo tubo pré-concentrador, este está imerso em nitrogênio líquido, a uma temperatura de -180°C. Para o controle da quantidade de amostra a ser analisada, foi utilizado um controlador de fluxo instalado na saída do pré-concentrador e após este, uma bomba de vácuo para promover a passagem da amostra pelo sistema. Foi utilizado um fluxo constante de 50 mL.min⁻¹, e uma válvula solenóide para iniciar e finalizar a etapa de injeção do volume a ser analisado (5 minutos) O volume total das amostras analisadas foram de 250mL. A FIG.46 mostra um esquema desta etapa.

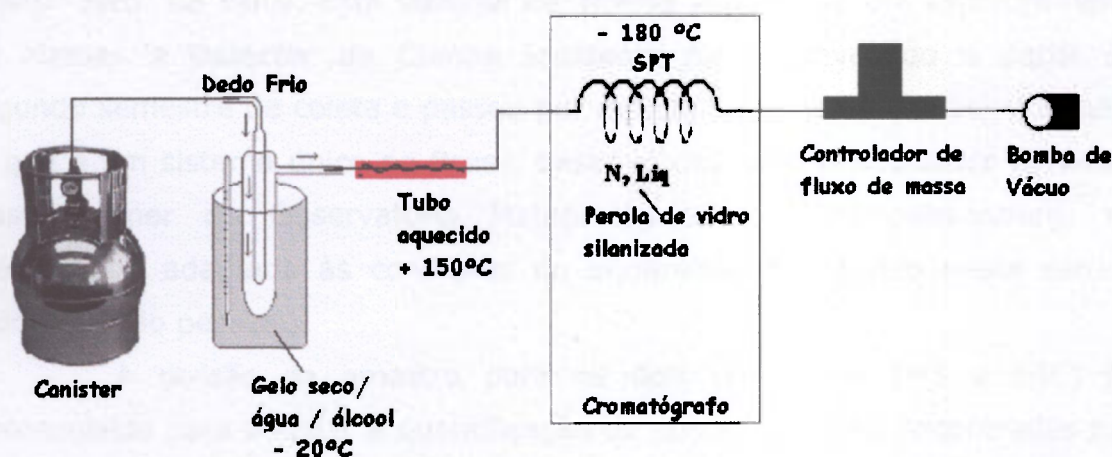


FIGURA 46 - Esquema da remoção de água e pré-concentração das amostras de ar da Amazônia.

Após a pré-concentração, uma válvula de 10 vias colocava a amostra retida, em linha com a coluna cromatográfica. Neste momento a amostra era dessorvida termicamente a 200°C (aquecimento em 20s) e carregada pelo gás de arraste Hélio, com um fluxo de 2,2 mL.min⁻¹, até a coluna cromatográfica durante 2 min.

A **segunda etapa** da análise de COVs é a separação dos compostos que constituem o ar da Amazônia. Métodos de separação em Cromatografia

Gasosa utilizam 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.

As moléculas que ficaram condensadas no pré-concentrador foram conduzidas para a coluna pelo gás de arraste (He). A coluna utilizada foi uma DB-1 (não polar), com 60m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno e 1,0 μm de espessura de fase estacionária. Após otimização da metodologia analítica, chegou-se ao seguinte conjunto de condições de separação:

- Programação do forno: -50°C durante os 2min em que a amostra é arrastada para a coluna, e exercendo um papel de criofocagem. A partir de então a coluna é aquecida a $6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 200°C .

- Fluxo do gás de arraste (He): $2,2 \text{ mL.min}^{-1}$.

Após a separação dos compostos na coluna cromatográfica, a amostra foi dividida para dois detectores diferentes. Uma parte foi enviada para o espectrômetro de Massas (MS – SATURN 2000) e outra para o Detector de Ionização de Chama (DIC), utilizando-se uma conexão em "T" de volume morto "zero" da Valco. Este sistema de análise simultânea em Espectrômetro de Massas e Detector de Chama Ionizante foi desenvolvido a partir do segundo semestre de coleta e passou por muitos testes antes de ser utilizado, já que é um sistema único no Brasil, desenvolvido pelo pesquisador Christian Plass-Duelmer do Observatório Meteorológico de Hohenpeissenberg, na Alemanha e adaptado às condições do equipamento utilizado neste estudo (comunicação pessoal).

A divisão da amostra para os dois detectores (MS e DIC) foi desenvolvida para ampliar a quantificação de outras espécies encontradas nas amostras da Amazônia. 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. Para a divisão da amostra não sofrer influencia da presença de vácuo no detector de massas e pressão atmosférica no DIC, foram utilizados tubos de sílica sem fase estacionaria com diferentes diâmetros internos. O tubo para o espectrômetro de massas possuía 0,1 mm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento e para o detector de ionização de chama foi colocado um tubo de 25 cm de comprimento e 0,32mm

de diâmetro interno. Este procedimento compensou as diferenças existentes na pressão em cada detector.

A **terceira etapa** da análise foi a identificação e quantificação dos COVs. A identificação dos COVs foi possível através do espectrômetro de massas da Varian (SATURN 2000) que possui câmara de fragmentação do tipo "íon trap". 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 da White Martins.

O DIC é operado a 300°C, utilizando hidrogênio como combustível e ar sintético como comburente. O fluxo de hidrogênio utilizado foi de 30mm⁻¹, o fluxo de ar sintético foi de 300 mLmin⁻¹ e o gás "Make up" (complementação do fluxo da coluna capilar para a empacotada) utilizado neste trabalho foi o nitrogênio, a um fluxo de 28 ml min⁻¹.

Este sistema é totalmente automatizado e operado pelo "Software Star Chromatography Workstation" (version 5.41, VARIAN).

3.4 Identificação e Quantificação

Como explicado anteriormente, a identificação dos compostos presentes na amostra foi feita com o espectrômetro de massas. Através de sua biblioteca, comparou-se os resultados da fragmentação de um determinado composto na amostra, com a biblioteca, chegando assim ao composto identificado.

Alguns compostos, como o isopreno e os principais monoterpenos, foram injetados no equipamento com padrões puros da Aldrich, a fim de conhecer a fragmentação destes compostos nas condições do equipamento e para eliminar qualquer dúvida que tenha ainda restado quanto à identificação destes compostos. Após ter o conhecimento dos tempos de retenção dos compostos de interesse torna-se necessário sua quantificação.

A quantificação dos COVs foi realizada com a utilização de curvas de calibração de padrões certificados. Todos os gases especiais utilizados foram

preparados em nitrogênio e certificados pela White Martins. Diferentes padrões foram utilizados para quantificar os COVs, o principal padrão utilizado foi a mistura gasosa de isopreno e canfeno, em nitrogênio.

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.

3.5 Cálculo de fluxo de isopreno

Após a determinação das concentrações de isopreno, calculou-se o fluxo pelo Método Gradiente para os diferentes locais. O Método Gradiente é baseado na suposição de que o fluxo pode ser parametrizado, em analogia a difusão molecular, através do gradiente vertical do composto em questão e de um coeficiente de turbulência, K_c , mostrado na equação abaixo.

$$F_x = K_c (\partial C / \partial z) \quad (13)$$

onde $\partial C / \partial z$ é o gradiente de concentração do gás pela altura, F_x é o fluxo vertical ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e K_c é o coeficiente de turbulência ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). E é considerada análoga a difusão molecular e esta suposição parece ser razoável em alguns casos, mas não em todos. Estes casos correspondem a situações em que a superfície do terreno é muito irregular e quando as condições do vento são instáveis.

Há dois meios de se calcular o K_c . O método direto é chamado de Método da Razão de Bowen Modificado (Thom, 1975), no qual requer medidas precisas de gradientes de outros gases (por ex., H_2O , CO_2), e do fluxo deles medido diretamente pelo Método de Vórtices turbulentos ("Eddy Correlation"), com esses dados são calculados os K_c e este poderá ser utilizado no cálculo de fluxo de outro gás. Este método permite medir fluxo de gases traço sem aplicar a correção de estabilidade. Pelo fato destes gradientes serem pequenos, um grande erro pode ser introduzido no coeficiente de turbulência (Rinne et al, 2000). Além disso, assim como o gradiente tende a zero com o fluxo, o coeficiente de turbulência não é bem definido nestas condições pelo Método da Razão de Bowen Modificado.

Um outro método para se obter o coeficiente de turbulência é utilizando a Relação Universal Fluxo-Gradiente (Fuentes et al, 1996). Neste método é possível determinar o coeficiente de turbulência sem precisar medir gradiente de outros gases, utilizando a teoria de similaridade de Monin Obukhov (Stull, 1988; Garratt, 1994) e pela fórmula de estabilidade de Businger Dyer (Businger et al., 1971; Dyer, 1974).

A medida de fluxo-gradiente expressa a densidade de fluxo ($\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) como o produto da difusividade de turbulência K_c ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) e a derivada da concentração pela altura $\partial C/\partial z$. Dentro da camada da superfície, a relação fluxo-gradiente ou teoria-K são equivalentes para descrever o fluxo em termos da Similaridade de Monin-Obukhov (Kaimal e Finnigan, 1994), como mostra a equação abaixo:

$$F_x = -K_c \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{u_* k (z-d)}{\phi_h} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (14)$$

Onde, ϕ_h é a função diabática de calor, u_* é a velocidade de fricção em m.s^{-1} (derivada do fluxo de momento), k é a constante de Von Kármán (igual a 0,4), z é a altura em que é realizada a coleta, em metros e o d é a altura até onde a turbulência entra na copa das árvores ($2/3$ da altura da copa, em metros). Os fluxos podem ser calculados também pela forma integrada da equação 14 (Fuentes et al., 1996), como mostra a equação abaixo:

$$F_x = - \frac{ku_*(C_{x2} - C_{x1})}{\ln\left(\frac{z_2 - d}{z_1 - d}\right) + \psi_{h1} - \psi_{h2}} \quad (15)$$

Onde, C_{x1} e C_{x2} são as concentrações de hidrocarbonetos (mg.m^{-3}) medidos nas alturas z_1 e z_2 , e ψ_{h1} e ψ_{h2} são a forma integrada da função de estabilidade Monin-Obukhov para calor (ϕ_h) para cada altura (z_1 e z_2), chamada de função de correção adiabática escalar. Sob condições atmosféricas estáveis ($0,02 \leq \zeta \leq 1$), a função de correção adiabática escalar é dada por (Hicks, 1976):

$$\psi_h = -5\zeta \quad (16)$$

E sob condições instáveis ($-1 \leq \zeta \leq 0$), ψ_h é dado por (Paulson, 1970):

$$\psi_h = 2 \ln\left(\frac{1+x^2}{2}\right) \quad (17)$$

Onde $x=(1-16\zeta)^{1/4}$ e ζ é :

$$\zeta = \frac{z-d}{L} \quad (18)$$

E L é o comprimento de Obukhov, em metros, dado por:

$$L = -\frac{u_*^3 T}{kgH} \quad (19)$$

Onde k é a constante de Von Kármán, que é igual a 0,4, que representa a razão entre a altura de mistura turbulenta efetiva e a distância da superfície, e é considerado o mesmo para todas as propriedades do ar; g é a aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$), T é a temperatura (K) e H é o fluxo de calor sensível ($m.K.s^{-1}$).

A quebra da teoria de similaridade na subcamada de rugosidade (RSL) leva a uma falha da forma clássica de ϕ_h dados pela equação 20 e 21 (kaimal e Finnigan, 1994). A magnitude da quebra da teoria de similaridade pode ser avaliada através da comparação entre ϕ_h e a função adiabática medida dentro da subcamada (ϕ_h^*), dados por:

$$\phi_h^* = \frac{u_* k(z-d)}{\overline{w'c'}} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (20)$$

onde $\overline{w'c'}$ é uma estimativa independente do fluxo, neste caso, é o fluxo medido pelo Método de Vórtices Turbulentos ($\mu g.m^{-2}.s^{-1}$). No estudo realizado por Simpson (1998), ϕ_h^* foi calculado como:

$$\phi_h^* = \frac{F_x \phi_h}{\overline{w'c'}} \quad (21)$$

A magnitude no qual a teoria de similaridade subestima o fluxo na subcamada de rugosidade é expressa como um fator de correção γ , que significa a correção que deve ser aplicada na teoria de similaridade do fluxo.

$$\gamma = \frac{\phi_h}{\phi_h^*} = \frac{\overline{w'c'}}{F_x} \quad (22)$$

Muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de determinar médias dos fatores de correção γ nas subcamadas de rugosidade, dependendo dos valores de altura medida (z) normalizada com a altura das

copas (h_c), ou seja, z/h_c . Garratt, 1978 encontrou γ de $1,65 \pm 0,1$ para z/h_c entre 1,4 e 1,9 e Simpson et al., 1998 encontrou γ de 1,50(1,30-1,65) e 1,60 (1,55-1,65) para z/h_c de 1,4 -1,6 e 1,2 - 1,4, respectivamente, na fase pré-senescencia e 1,40 (0,95-1,45) e 1,80 (1,20-1,90) para z/h_c de 1,4 -1,6 e 1,2 - 1,4, respectivamente, na fase pós-senescencia. Neste trabalho utilizou-se uma correção média de γ de 1,6.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Duas campanhas intensivas foram realizadas, com a participação de outros grupos de pesquisa na área de compostos orgânicos voláteis, que foram determinantes na definição da metodologia adotada neste trabalho. Conforme descrito no capítulo de metodologia, inicialmente a amostragem foi realizada utilizando-se tubos de adsorção. No entanto, nos resultados obtidos com esta metodologia, foi observada uma ausência de coerência nos perfis diurnos, em função do perfil esperado e conhecido de outros trabalhos. Esta dúvida gerou a realização de uma campanha de intercomparação com o grupo de química atmosférica coordenado pelo pesquisador Alex Guenther do NCAR (National Center of Atmospheric Research), em Abril de 2001 na Floresta Nacional do Tapajós. Nesta etapa inicial foram realizadas aproximadamente 192 análises que posteriormente foram descartadas, devido a validade e coerência dos resultados.

O experimento foi planejado para testar a reprodutibilidade e exatidão das medidas de isopreno utilizando-se os tubos de adsorção. Para tal, foram coletados em paralelo, inúmeros tubos do IPEN e do NCAR e de duplicatas entre si (IPEN/IPEN), aproximadamente 80 tubos, além da medida de isopreno utilizando o analisador rápido de isopreno (FIS).

No dia 20/04/2001, foram realizadas 10 amostragens em duplicata (IPEN/IPEN), utilizando-se dois tubos em paralelo para cada altura amostrada. Nas FIG.47 A e B são apresentados os resultados destas duplicatas, onde são mostrados problemas de reprodutibilidade. As concentrações, em alguns casos, tiveram uma variação maior que 100%, como por exemplo, nos horários das 8:30, 9:30 e 10:30 h, na amostragem a 54m de altura. Observa-se que a falta de concordância entre as duplicatas compromete a confiabilidade dos resultados, e também, devido a impossibilidade de realização de mais de uma análise por amostra, a reprodutibilidade é prejudicada.

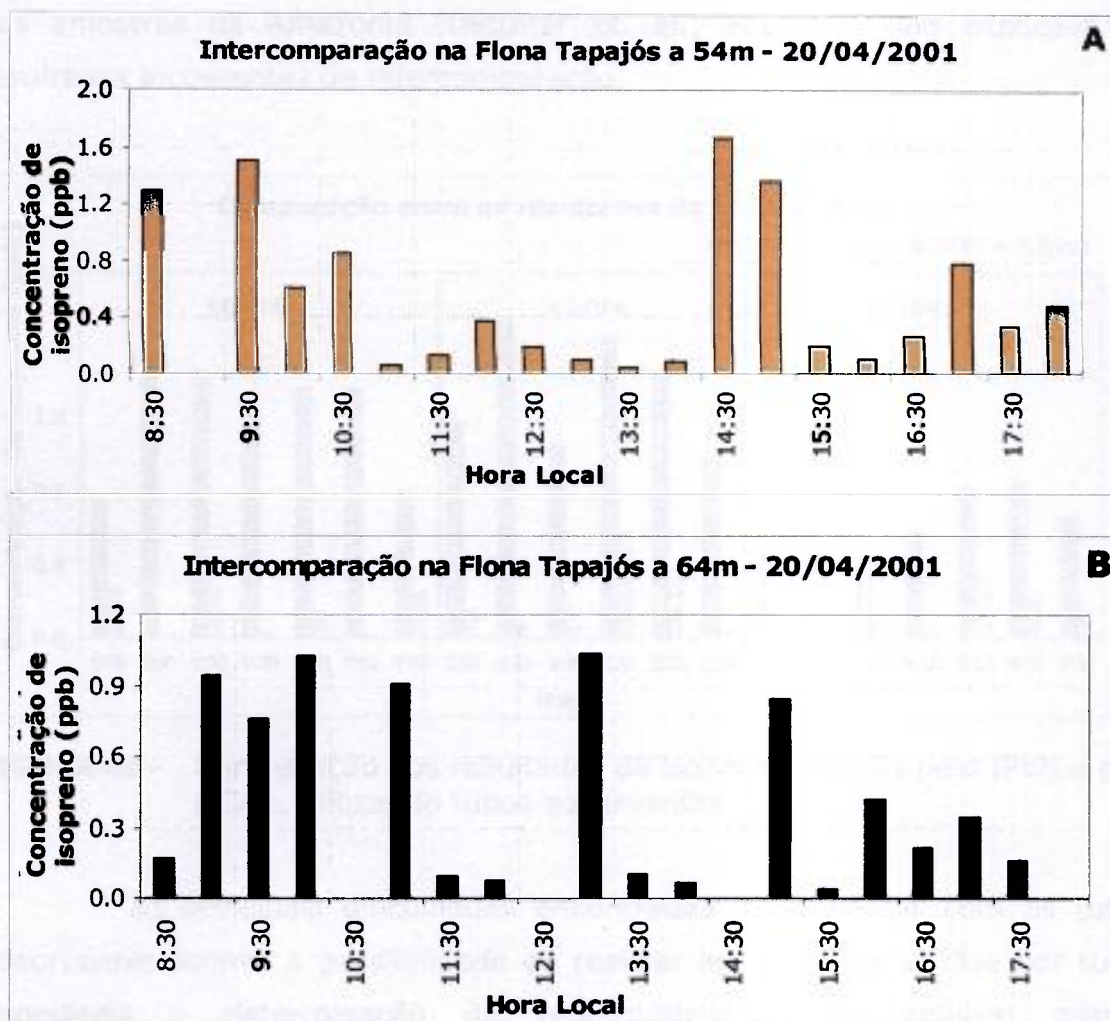


FIGURA 47 - Concentração de isopreno nos tubos de adsorção do IPEN, em duplicata, a cada hora a 54 m (A) e a 64 m (B) de altura.

Na FIG.48 é apresentada a comparação dos resultados das concentrações de isopreno analisadas no IPEN com os tubos analisados no NCAR, para os três dias de amostragem, na torre do Km 83. Pode-se observar que os resultados obtidos pelo IPEN foram bem menores que os resultados obtidos pelo NCAR. Os tubos do NCAR são comprados diretamente do fabricante, e os tubos do IPEN foram confeccionados pelo próprio laboratório. No entanto, nos tubos do NCAR, também, foram encontrados problemas na reprodutibilidade das duplicatas. Após este experimento concluiu-se que, a técnica de amostragem deveria ser alterada, a fim de obter resultados precisos para serem aplicados nos cálculos de fluxo por gradiente, que depende diretamente da diferença entre as duas concentrações.

Um trabalho publicado mostrou haver problemas do uso do carbosieve SIII, em ambiente de umidade relativa alta, que era a realidade

das amostras da Amazônia (Dettmer et. al., 2000), o que explicava os resultados incoerentes da intercomparação.

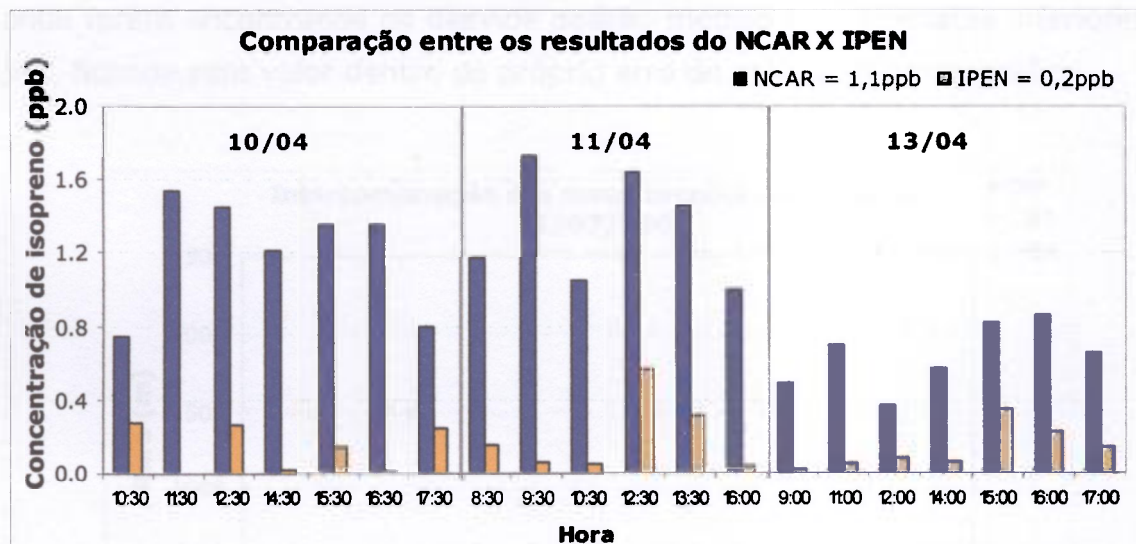


FIGURA 48 - Comparação dos resultados de isopreno obtidos pelo IPEN e pelo NCAR, utilizando tubos adsorventes.

As principais dificuldades encontradas ao trabalhar com os tubos adsorventes foram: a possibilidade de realizar apenas uma análise por tubo, impedindo a determinação da reprodutibilidade da análise; perdas imensuráveis na adsorção e dessorção dos compostos orgânicos de interesse no material adsorvente; alta umidade relativa na Amazônia; e problemas com a escolha de material adsorvente.

Uma alternativa encontrada para os tubos de adsorção foi a utilização de canisters. Foi realizada uma campanha de avião, durante o experimento LBA/CLAIRE 2001, entre os meses de junho e julho de 2001, onde três grupos de pesquisa realizaram medidas de isopreno. Esta campanha possibilitou realizar uma comparação entre os resultados obtidos pelo IPEN, com a utilização de canisters, e os resultados obtidos por outros dois grupos de pesquisa, do Instituto Max Planck (MPI - Alemanha) e Instituto Sull' Inquinamento Atmosférico Del C.N.R.(Itália) que utilizaram tubos de adsorção. Os resultados mostraram concordância entre os resultados encontrados pelos dois grupos de pesquisas e os deste trabalho, utilizando o canister, conforme pode ser observado na FIG 49. Nesta campanha foram realizadas em torno de 48 amostragens e 144 análises.

A partir desta campanha, foi adotada a metodologia de amostragem com a utilização de canister para a determinação de isopreno. Na TAB.7, são apresentados os resultados de testes de reprodutibilidade com os canisters, onde foram encontrados os desvios padrão médios nas triplicatas inferiores a 5%, ficando este valor dentro do próprio erro do método cromatográfico.

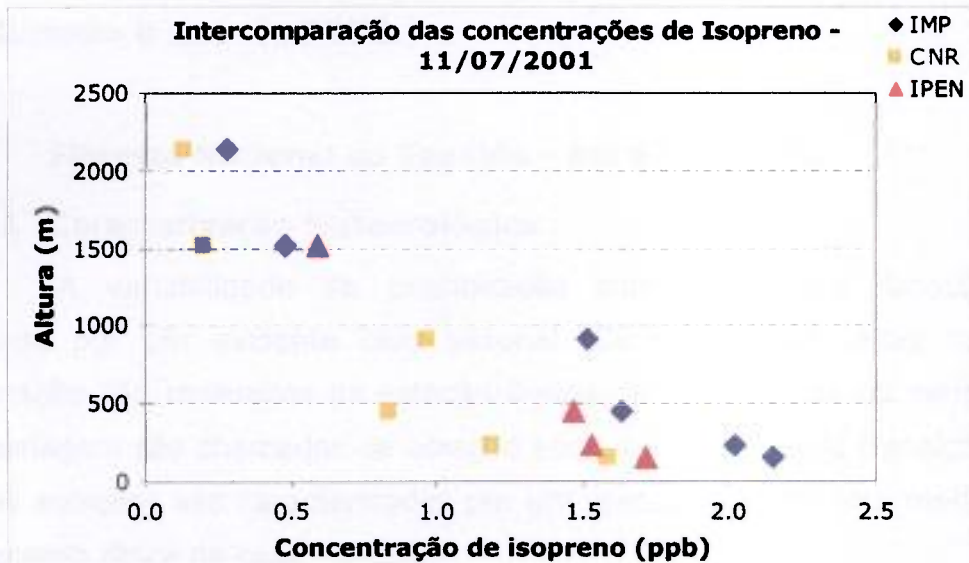


FIGURA 49 - Intercomparação dos resultados de isopreno obtidos pelo IPEN, pelo MPI e pelo CNR.

TABELA 7 - Resultados de testes de reprodutibilidade com os canisters. Áreas de isopreno realizadas em triplicata.

| Área de Isopreno – análise 1 (Counts) | Área de Isopreno – análise 2 (Counts) | Área de Isopreno – análise 3 (Counts) | Área média | Desvio Padrão (±%) |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------|
| 11125 | 11084 | 11012 | 11074 | 0,5 |
| 204409 | 220153 | 219762 | 219958 | 4,1 |
| 341974 | 354810 | 341910 | 341942 | 2,2 |
| 155188 | 152066 | 149758 | 152337 | 1,8 |
| 218208 | 203113 | 194322 | 205214 | 5,9 |
| 361710 | 373123 | 374620 | 369818 | 1,9 |
| 144745 | 144266 | 145286 | 144766 | 0,4 |
| 135439 | 131089 | 131487 | 132672 | 1,8 |
| 208914 | 195572 | 202425 | 202304 | 3,3 |
| 143803 | 141774 | 151537 | 145705 | 3.5 |

Uma das desvantagens na utilização de canisters é a necessidade de serem analisados com rapidez. Em uma amostra confinada no canister, por

estar nas condições em que se encontrava na atmosfera, suas reações continuam acontecendo. Por esta razão, assim que o canister é coletado, ele é enviado, via aérea, para o Laboratório e analisado imediatamente. Isto gera um custo bastante elevado.

4.1 Estudo contínuo de concentração e fluxo de isopreno durante o ano de 2002.

4.1.1 Floresta Nacional do Tapajós – km 67 e km 83.

4.1.1.1 Caracterização Meteorológica

A variabilidade da precipitação sobre a região Amazônica é dominada por um evidente ciclo sazonal. Os meses com altas taxas de precipitação são chamados de estação úmida ou chuvosa. Já os períodos de forte estiagem são chamados de estação seca. Os períodos de transição entre as duas estações são caracterizados por um comportamento intermediário na pluviometria típica de cada estação.

Um melhor entendimento sobre o efeito da sazonalidade nas concentrações e nos fluxos de isopreno pode ser obtido pelas FIG.50 a FIG.52 que mostram uma caracterização do ponto de vista meteorológico da FLONA Tapajós. A primeira etapa é determinar as estações em cada local estudado, a partir do gráfico de pluviometria. A pluviometria da FLONA Tapajós é apresentada como a soma da precipitação semanal de dezembro de 2001 a dezembro de 2002, medida na torre do Km 67 (FIG.50).

Observando a FIG.50, nota-se claramente a distinção entre os períodos chuvoso, seco e a transição entre ambos. A estação chuvosa foi determinada entre os meses de janeiro a maio, com precipitação total de 1214mm. A estação de transição entre a estação chuvosa e seca foi determinada entre os meses de junho e julho. Este período é marcado por pequenos intervalos sem chuva e de chuvas fracas, com precipitação total de 134mm. A estação seca foi determinada entre os meses de agosto a outubro, onde poucos dias choveram. A precipitação total acumulada nesta estação foi de 38mm. Observa-se que a pluviometria apresenta grande sazonalidade, onde as estações seca e transição apresentam uma precipitação acumulada na ordem de 10% da observada na estação chuvosa. Portanto é de se esperar

que o ecossistema apresente uma grande variação em seu funcionamento no decorrer do ano.

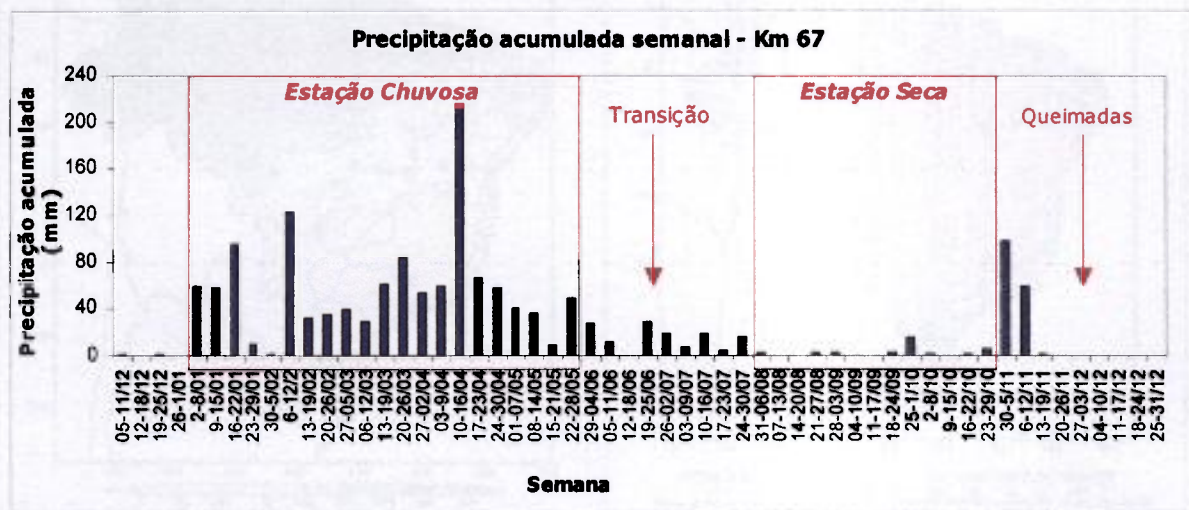


FIGURA 50 - Precipitação Acumulada Semanal entre o período de dezembro de 2001 a dezembro de 2002 no Km 67.

No mês de Abril de 2002 ocorreram chuvas acima da média histórica em diversos locais da Amazônia, inclusive no estado do Pará. Neste mês choveu muito mais do que a média de precipitação para o mês de abril, entre os anos de 1961 a 1991, conforme é apresentada na FIG.51 B. Na FIG.51 A é mostrada a climatologia de precipitação para o Brasil, contendo medidas integradas de chuva entre 1960 e 1991 (INPE) e também a anomalia de precipitação para o Brasil, durante o mês de abril de 2002, destacando-se a Região de Santarém (FIG. 51 B). Esta medida da anomalia é a diferença entre a média da climatologia para esta região, no período de 1961 a 1991, e o verificado em Abril de 2002.

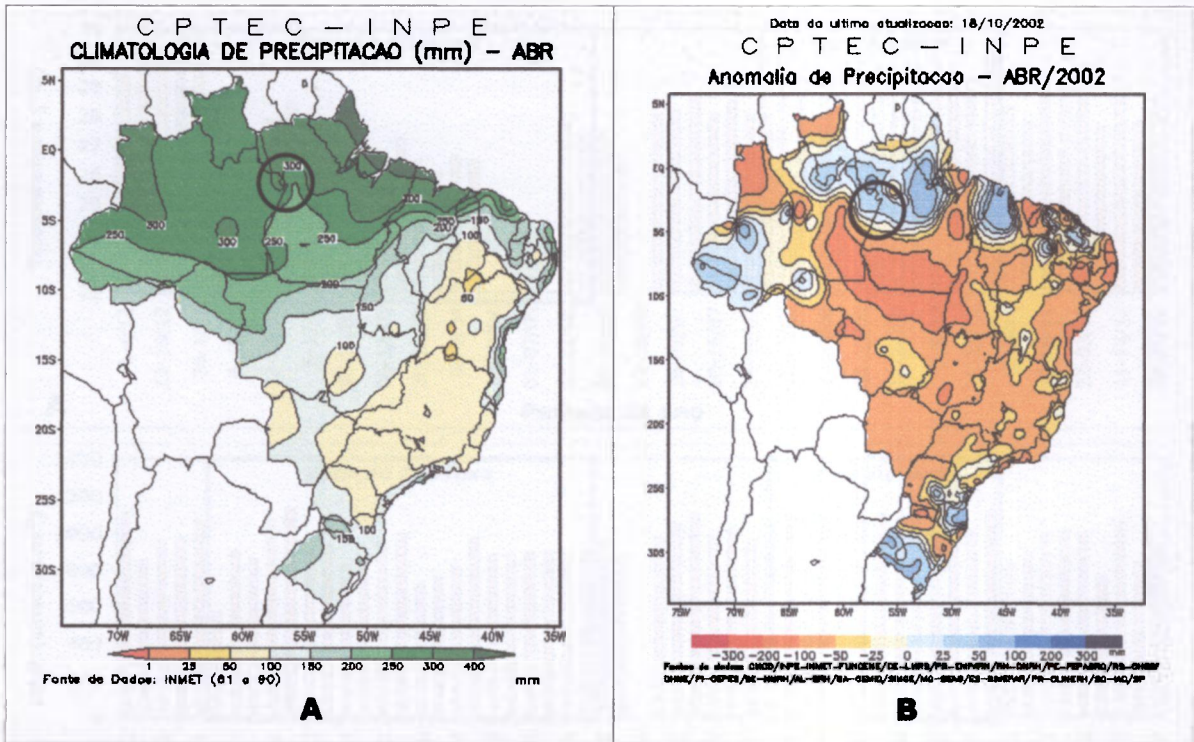


FIGURA 51 - A - Gráfico da precipitação média para o mês de abril entre os anos de 1961 até 1991 e **B** - gráfico da anomalia de precipitação no mês de abril de 2002. (Climanálise, INPE).

Outros parâmetros meteorológicos influenciam no padrão de sazonalidade das concentrações e dos fluxos de isopreno, como: temperatura e Radiação Fotossinteticamente Ativa (PAR). Na FIG.52 são mostradas as variações de parâmetros meteorológicos durante todo o período estudado. As FIG.52A, B, C e D mostram a variação de temperatura, a PAR, o u^* (velocidade de fricção) e o Fluxo de Calor Sensível, respectivamente, durante o período de dezembro de 2001 a dezembro de 2002 no Km 67.

Durante a estação seca, os parâmetros permanecem mais estáveis do que durante a estação chuvosa. A temperatura e a PAR são maiores na estação seca, como esperado. Na estação chuvosa, existe grande variabilidade de um dia para o outro devido à presença inconstante de nuvens na troposfera e da própria variabilidade em suas características. Por exemplo, quando a nuvem é densa e convectiva, ela causará uma diminuição na temperatura devido a menor quantidade de radiação que chega à superfície e a convecção que promove trocas de massas de ar de cima para baixo e vice e versa. Por outro lado, na estação seca, com a ausência de nuvens a maior parte do tempo, as condições meteorológicas são mais estáveis.

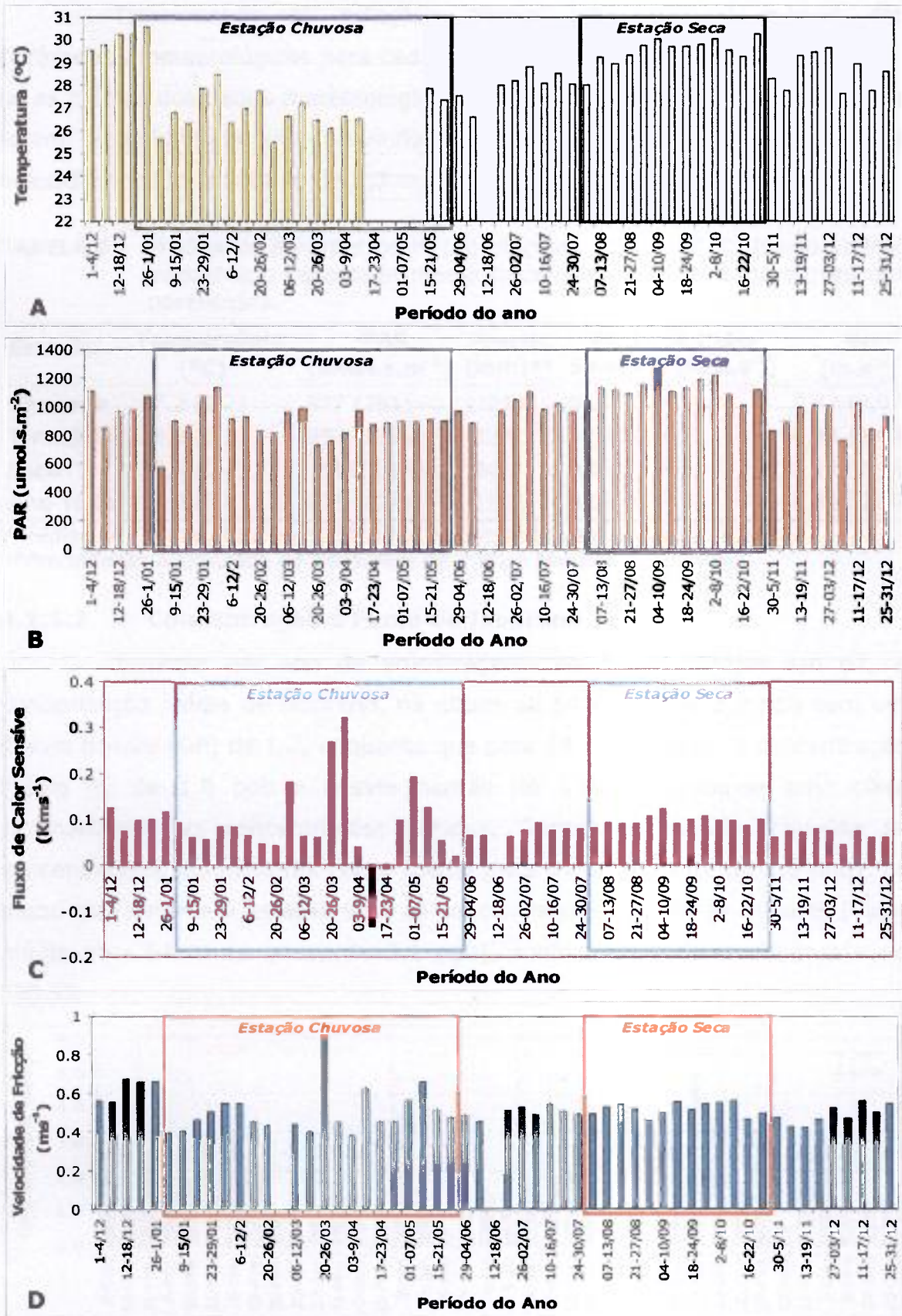


FIGURA 52 - Média Semanal de **A** - Temperatura; **B** - PAR; **C** - Fluxo de Calor Sensível e **D** - Velocidade de Fricção entre o período de Dezembro de 2001 a Dezembro de 2002 no Km 67.

Determinada as estações, foram calculadas as médias dos parâmetros meteorológicos para cada estação no Km 67. Na TAB.8 apresenta-se as médias dos dados meteorológicos por estação, para o Km 67. Os ventos foram predominantemente provindos das direções leste e noroeste, a uma velocidade média em torno de $2,7 \text{ m.s}^{-1}$.

TABELA 8 - Médias de Parâmetros Meteorológicos do Km 67. O desvio padrão encontrado para cada média calculada é apresentado dentro dos parênteses.

| Estação | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)* | PAR ($\mu\text{mol.s.m}^{-2}$) | Precip. (mm)** | Fluxo de Calor Sensível (K.m.s^{-1}) | u^* (m.s^{-1}) |
|-----------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------|---|-----------------------------|
| Chuvosa | 27,2 (0,2) | 877 (281) | 1214 | 0,07 (0,08) | 0,47 (0,07) |
| Transição | 28,3 (0,3) | 952 (319) | 134 | 0,07 (0,03) | 0,48 (0,08) |
| Seca | 30,0 (0,4) | 1051 (398) | 38 | 0,09 (0,05) | 0,47 (0,06) |
| Ano Todo | 28,3 (1,4) | 973 (134) | 1546 | 0,09 (0,06) | 0,52 (0,09) |

* Médias de Temperatura entre 11:00 e 16:00h (intervalo de amostragem).

**Precipitação Acumulada de Dezembro de 2001 a Dezembro de 2002.

4.1.1.2 Concentração e Fluxo de Isopreno

Durante um ano de amostragens, na Flona Tapajós Km 67, a concentração média de isopreno, na altura de 54 m, foi de 2,2 ppb com um desvio padrão (DP) de 1,2, enquanto que para 64 m de altura, a concentração média foi de 1,8 ppb e desvio padrão de 1,0. Observou-se uma clara sazonalidade nas concentrações obtidas. Durante a estação chuvosa as concentrações são menores (valor médio para 54 m de altura de 1,8 ppb), ao passo que durante a estação seca as concentrações tornam-se maiores (valor médio para 54 m de altura de 3,1 ppb), conforme pode ser observado na FIG.53.

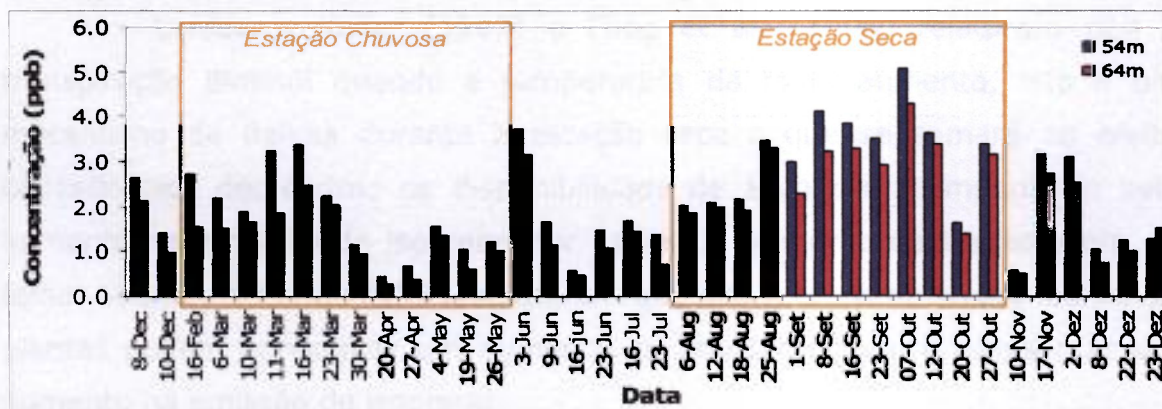


FIGURA 53 - Concentração de Isopreno entre o período de Dezembro de 2001 a Dezembro de 2002 no Km 67.

Na Flona Tapajós Km 83, a concentração média de isopreno, na altura de 54 m, foi de 2,6 ppb com um desvio padrão (DP) de 1,4, enquanto que para 64 m de altura, a concentração média foi de 2,4 ppb e desvio padrão de 1,4. Na FIG. 54 é mostrada a variação da concentração de isopreno durante todo o período amostrado.

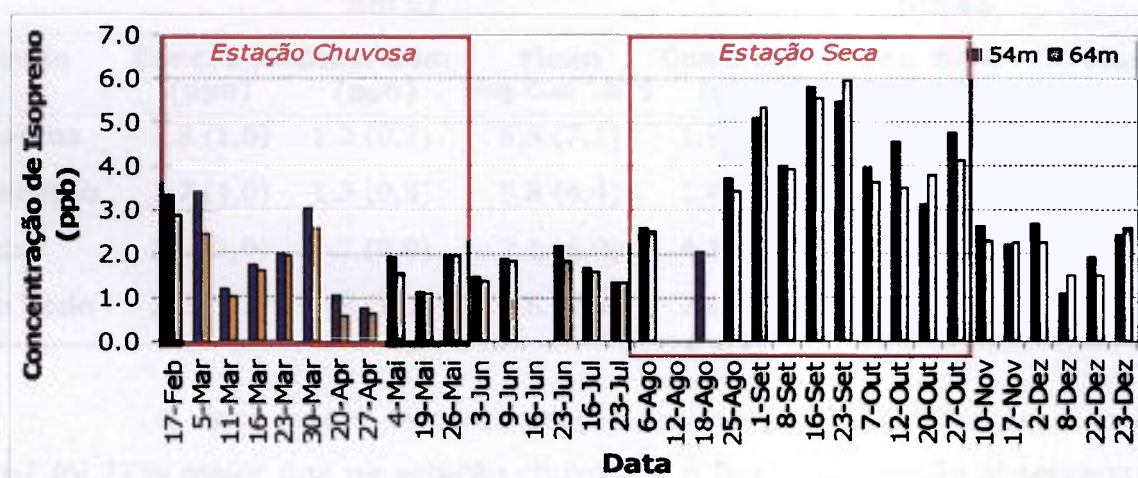


FIGURA 54 - Concentração de Isopreno entre o período de Dezembro de 2001 a Dezembro de 2002 no Km 83.

Além dos fatores bem conhecidos pela comunidade científica como sendo determinante para o controle da emissão do isopreno, observa-se que existe um mecanismo de resposta à diminuição de disponibilidade de água na estação seca e uma das consequências é uma maior emissão de isopreno. Durante a estação de transição e início da estação seca não é observado este aumento, o que induz a supor que a planta demora um certo tempo para ter este tipo de resposta.

Lerdau e Keller (1997) e Fang et al. (1996) relataram que a transpiração diminui quando a temperatura da folha aumenta, isto é um mecanismo de defesa durante a estação seca e que se somará ao efeito causado pelo decréscimo da disponibilidade de água ser acompanhado pelo aumento na emissão de isopreno por causa do aumento da temperatura da folha. Sharkey e Loreto (1993) relataram que sob o efeito do stress hídrico as plantas podem apresentar um aumento na atividade basal e apresentar um aumento na emissão de isopreno.

A TAB.9 mostra todas as médias de concentrações encontradas para a altura de 54m e 64m (10 e 20 metros acima da copa das árvores,

respectivamente) para as diferentes estações do ano e também mostra as médias de fluxo de isopreno para as diferentes estações. Os resultados consolidados mostram a clara tendência de maior emissão na seca.

TABELA 9 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes estações, nas duas alturas e Fluxo de isopreno nos Km 67 e 83.

| Estação | Km 67 | | | Km 83 | | |
|------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------|--------------------|---|
| | Conc. 54m (ppb) | Conc. 64m (ppb) | Fluxo (mg.C.m ⁻² .h ⁻¹) | Conc. 54m (ppb) | Conc. 64m (ppb) | Fluxo (mg.C.m ⁻² .h ⁻¹) |
| Chuvosa | 1,8 (1,0) | 1,3 (0,7) | 6,5 (7,1) | 1,9 (0,9) | 1,7 (0,8) | 2,9 (2,6) |
| Transição | 1,7 (1,0) | 1,3 (0,9) | 5,8 (4,4) | 1,4 (0,8) | 1,3 (0,8) | 1,3 (1,7) |
| Seca | 3,1 (1,0) | 2,7 (0,9) | 7,1 (6,0) | 4,1 (1,2) | 4,2 (1,1) | 4,0 (5,0) |
| Ano Todo | 2,2 (1,2) | 1,8 (1,0) | 6,6 (5,4) | 2,6 (1,4) | 2,4 (1,4) | 3,0 (3,7) |

O valor médio da concentração de isopreno na estação seca no Km 67 foi 77% maior que na estação chuvosa e o fluxo de emissão observado foi 10% maior. É importante salientar que estes valores foram encontrados nas amostras coletadas semanalmente no meio do dia (13:00 – 14:00h) quando a radiação solar e a temperatura atingem seu maior valor. Portanto estes resultados não representam uma média diária, mas sim um valor médio do pico de emissão do dia. Durante a noite não existe emissão de isopreno, em função da ausência de radiação solar fotossinteticamente ativa. Nas FIG.55 e 56 pode-se observar os perfis diários médios do fluxo de isopreno determinados nas estações chuvosa e seca, respectivamente, determinados pela técnica dos vórtices turbulentos, utilizando um analisador rápido de isopreno. Estas medidas foram realizadas pelo grupo do NCAR coordenado pelo Dr. Alex Guenther, durante um período de estação chuvosa (Abril de 2001) e outro de estação seca (Outubro de 2003).

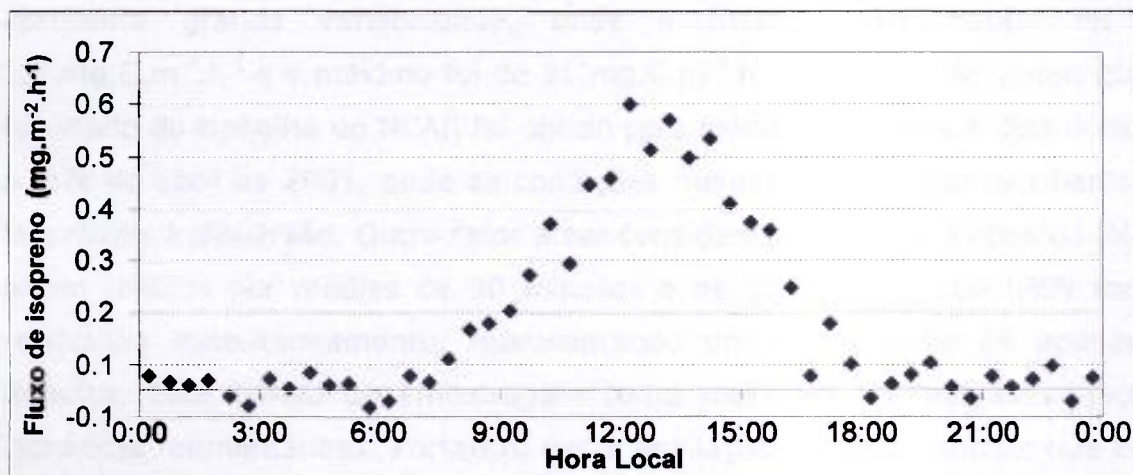


FIGURA 55 - Média de quatro dias de medida de fluxo de isopreno, pela técnica de vórtice turbulento, na FLONA Tapajós Km 67, durante Abril de 2001.

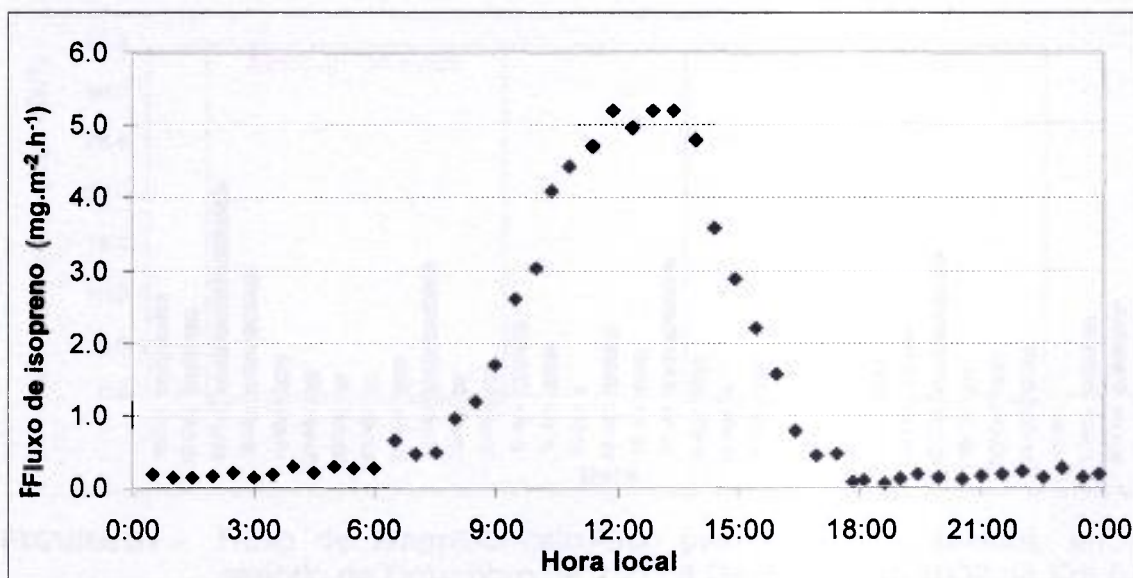


FIGURA 56 - Media de oito dias de medida de fluxo de isopreno, pela técnica de vórtice turbulento, na FLONA Tapajós Km 67, durante Outubro de 2003.

O período em que foram realizadas as medidas de fluxo de isopreno durante a estação chuvosa, foi um período com chuvas diárias, condições bastante favoráveis a dispersão, resultando em concentrações mais baixas na atmosfera. Comparando os valores médios obtidos na estação chuvosa de 2002 deste trabalho, de $6,5 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (IPEN) com $0,6 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (NCAR) no horário de máxima radiação, para abril de 2001, durante a estação chuvosa, deve-se considerar que existe uma grande variação. O valor obtido neste trabalho representa uma média de toda a estação chuvosa de 2002, que

apresenta grande variabilidade, onde o menor valor obtido foi de $1,5 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e o máximo foi de $21 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (FIG. 57), ao passo que o resultado do trabalho do NCAR foi obtido pela média de apenas 4 dias durante o mês de abril de 2001, onde as condições meteorológicas estavam bastante favoráveis à dispersão. Outro fator a ser considerado é que os dados do NCAR foram obtidos por médias de 30 minutos e as amostragens do IPEN foram realizadas instantaneamente, representando um valor médio de apenas 2 minutos. Este tempo de amostragem torna muito susceptível às variações climáticas momentâneas. Portanto, nesta avaliação pode-se concluir que para um trabalho de determinação de fluxo preciso, é necessária haver amostragens de no mínimo 30 minutos e por um longo período de amostragem, a fim de obter um valor que represente uma média por estação.

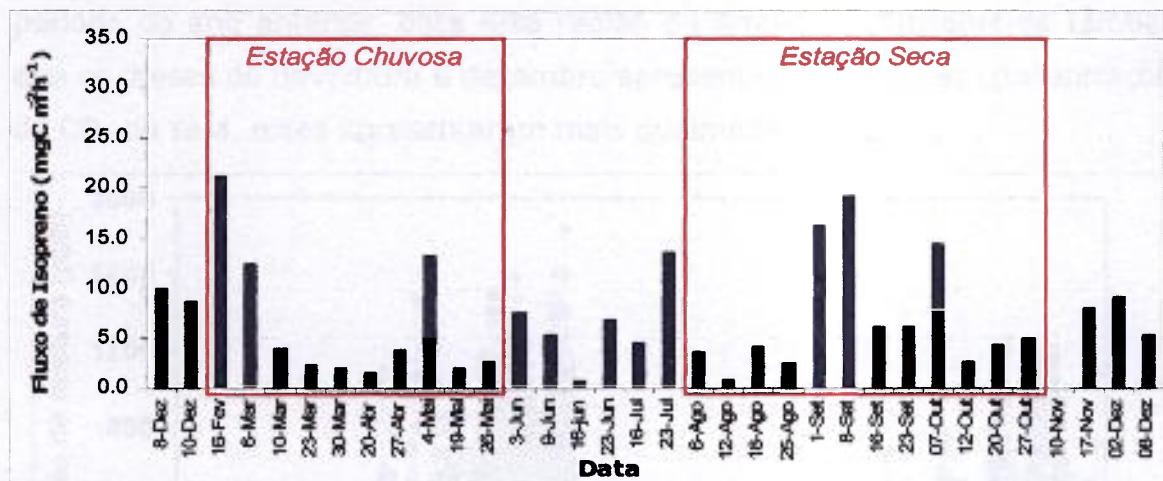


FIGURA 57 - Fluxo de Isopreno calculado pelo Método Gradiente, entre o período de Dezembro de 2001 a Dezembro de 2002 no Km 67.

Ao comparar os resultados obtidos pelo NCAR, durante os oito dias de estação seca em outubro de 2003, nota-se que o valor máximo no meio do dia é quase 10 vezes maior que o da estação chuvosa. Observando o valor médio, para estação seca, encontrado neste trabalho de $7,1 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (TAB.9) e comparando com o determinado pelo grupo do NCAR em oito dias de campanha ($6,0 \text{ mg.C.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) (FIG.56), pode-se concluir que os resultados estão próximos, provavelmente pelo fato deste período ter-se iniciado as amostragens de 30 minutos, ficando, portanto, a média do IPEN para a estação seca de 2002, próxima a média do NCAR, durante a estação seca de 2003. Pode-se concluir que a técnica de fluxo por gradiente, quando se utiliza

seu valor médio por estação apresenta concordância com os dados obtidos pela técnica de vórtice turbulento.

Durante a estação seca ocorre um aumento da capacidade oxidante da atmosfera devido às queimadas que promovem um aumento de ozônio na atmosfera. Espera-se que o tempo de vida do isopreno seja menor neste período. Este fator levaria a um resultado de fluxo por gradiente menor que o real. Na FIG. 58 pode-se observar a série temporal do monóxido de carbono medido no Km 67, da Flona Tapajós. Nota-se pelas concentrações de CO, que é um ótimo traçador de queimadas, que o período de queimadas ocorre durante os meses de agosto a dezembro. No entanto no ano de 2002, fica evidente que as queimadas ocorreram em menor intensidade, em razão da concentração de CO ter sido a metade da concentração obtida no mesmo período do ano anterior, para esta região da Amazônia. Observa-se também que os meses de novembro e dezembro apresentam as maiores concentrações de CO, ou seja, estes apresentaram mais queimadas.

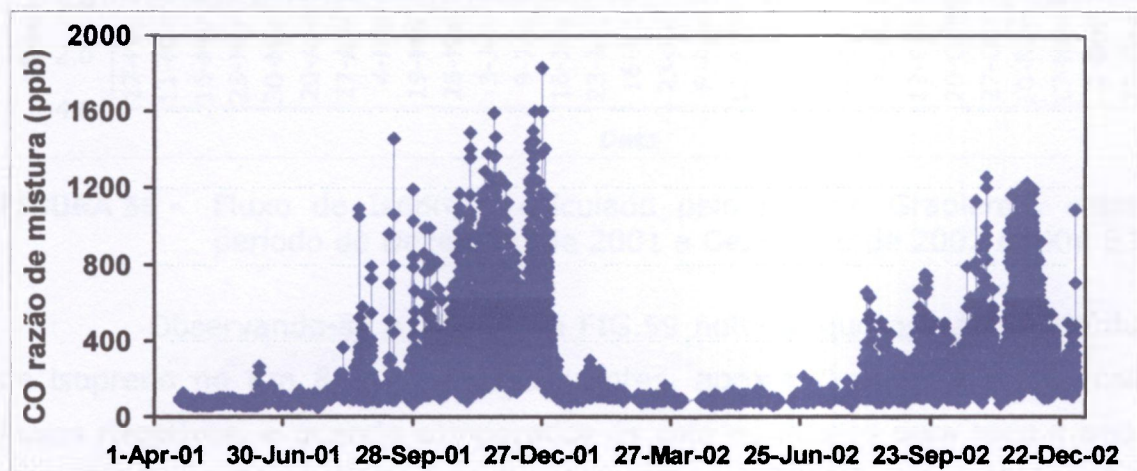


FIGURA 58 - Série temporal do CO medido na Flona Tapajós no Km 67 pelo Dr. William Munger do grupo de Harvard.

Comparando os valores de fluxo de isopreno medidos no Km 67 (FIG. 57) com os medidos no Km 83 (FIG.59), observa-se que o Km 67 (floresta primária) apresentou fluxos de isopreno maiores do que o Km 83 (de 40 a 70% maior). Como o cálculo utilizado para a obtenção do fluxo de isopreno considera a turbulência da atmosfera no momento da coleta, estes resultados variam muito, mesmo em amostras coletadas no mesmo dia, uma vez que a atmosfera não é uma constante; tanto a emissão de isopreno quanto a conservação deste composto na atmosfera e a turbulência são alterados rapidamente por qualquer modificação nas condições da atmosfera,

como por exemplo um aumento momentâneo na velocidade do vento. Nem sempre concentrações altas de isopreno representam altos fluxos de isopreno, isso porque a presença de altas concentrações de isopreno não ocorre sempre por causa de uma forte emissão de isopreno no momento da coleta, mas às vezes pelo fato da velocidade de vento e/ou turbulência estarem baixas, pois estas geram uma menor dispersão destes compostos e conseqüentemente uma maior concentração de isopreno na atmosfera.

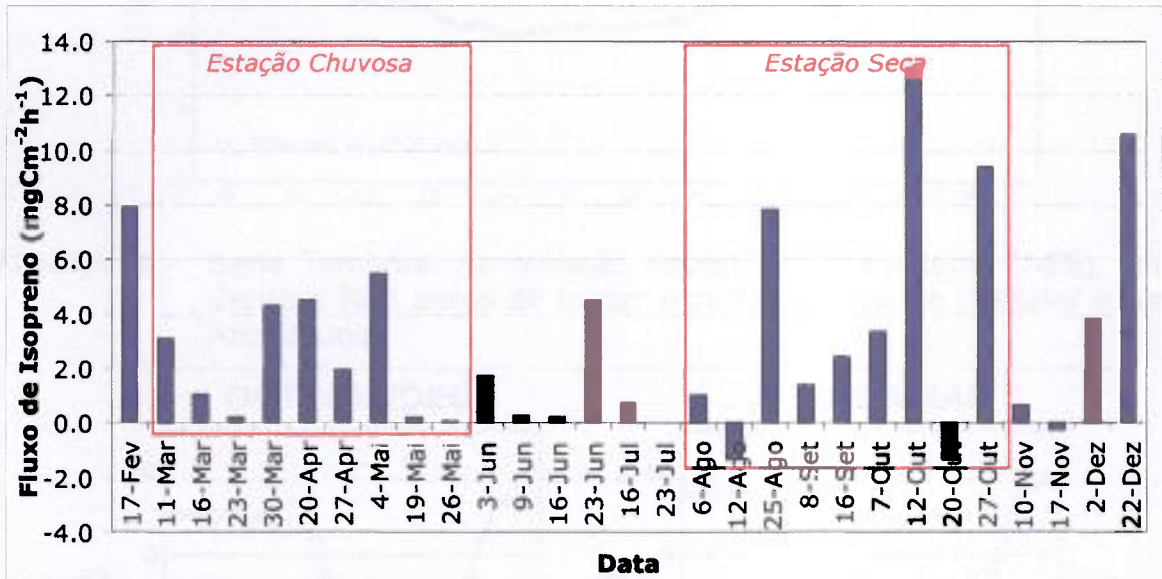


FIGURA 59 - Fluxo de Isopreno calculado pelo Método Gradiente, entre o período de Dezembro de 2001 a Dezembro de 2002 no Km 83.

Observando-se a TAB.9 e a FIG.59 nota-se que os valores de fluxo de isopreno no Km 83 são bem diferentes, apresentando em alguns casos fluxos negativos, e quando comparados os valores médios para todo o ano, o fluxo do Km 67 é aproximadamente o dobro do Km 83 (6,6 e 3,0 mg.C.m⁻².h⁻¹, respectivamente). Considerando que o Km 83 é uma floresta perturbada pela derrubada de árvores, pode-se supor que esta perturbação promova a diminuição da emissão de isopreno. De duas a três árvores por hectare são removidas e isto representa 5 toneladas de carbono removido, que na prática representam a morte de em média 15 toneladas de madeira por hectare, no processo de corte e remoção da árvore derrubada. Os resultados de medidas de fluxo de CO₂ no Km 83, que iniciaram antes do experimento de corte seletivo de madeira e continuam até a atualidade, mostram uma alteração na fotossíntese com o manejo da floresta. Na FIG.60 e FIG.61 pode se observar que a fixação de carbono era maior antes de iniciar o corte seletivo de

madeira. Outros parâmetros também indicam a diminuição da fotossíntese, o que também irá promover uma diminuição na emissão de isopreno no Km 83.

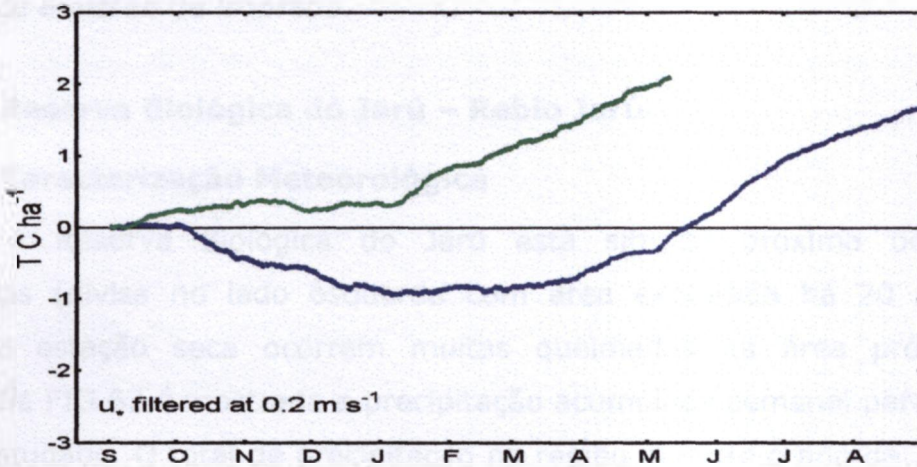


FIGURA 60 - Série Temporal da emissão líquida do ecossistema (NEE), em Verde a NEE antes de iniciar o corte seletivo de madeira e em Azul depois.

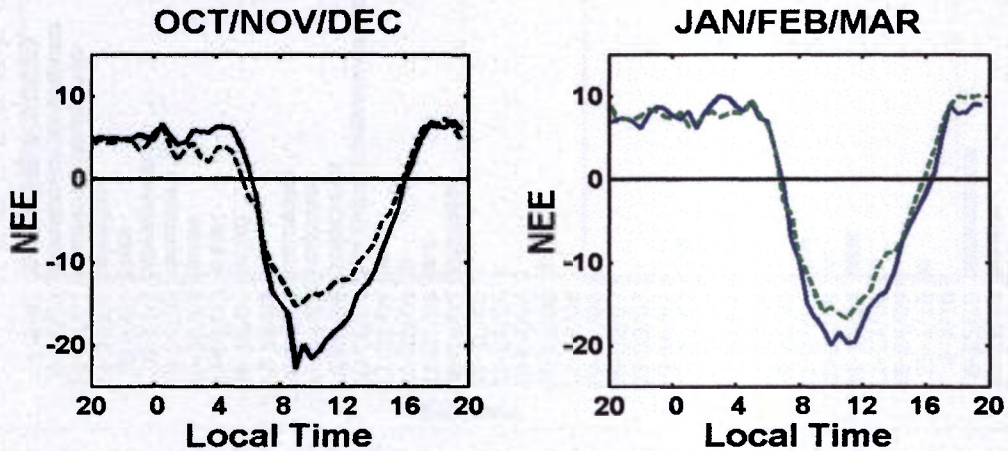


FIGURA 61 - Variação média diária da emissão líquida do ecossistema (NEE), em Verde a NEE antes de iniciar o corte seletivo de madeira e em Azul depois. No lado esquerdo durante a estação chuvosa e no direito durante a estação seca.

Outro fator que pode estar contribuindo na diferença entre o fluxo de isopreno nos locais estudados, na Flona tapajós, é a diversidade de espécies na floresta e a variação na capacidade de emissão de isopreno para cada espécie. Como existem poucos levantamento de emissão de isopreno por espécie de planta para cada uma destas localidades, esta conclusão torna-se difícil, principalmente pelo fato da floresta ter uma grande biodiversidade.

A área representada no estudo de torre (65 metros de altura) é em torno de 1 Km ao seu redor, portanto variações nas espécies em torno de

cada torre irão gerar resultados diferenciados. Por este motivo torna-se necessário um grande número de locais estudados para se ter um valor mediano de emissão de isopreno.

4.1.2 Reserva Biológica do Jarú – Rebio Jarú.

4.1.2.1 Caracterização Meteorológica

A Reserva Biológica do Jarú está situada próxima de áreas desmatadas (divisa no lado esquerdo com área explorada há 20 anos) e durante a estação seca ocorrem muitas queimadas na área próxima a Reserva. Na FIG.62 é mostrada a precipitação acumulada semanal para todo o período estudado. O total de precipitação na região durante o ano de 2002 foi de 1554mm.

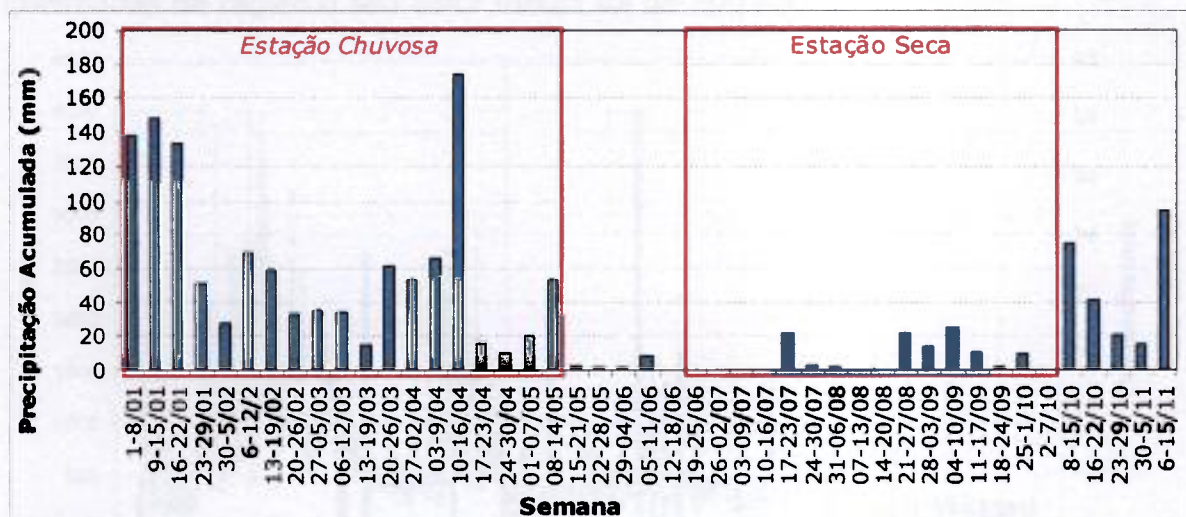


FIGURA 62 - Precipitação Acumulada Semanal durante o ano de 2002 na Rebio Jarú.

Observando a FIG.62, nota-se que a estação chuvosa foi determinada entre 1º de janeiro a 15 de maio, com precipitação acumulada de 1195 mm. A estação de transição entre a chuvosa e a Seca (trans. C-S), que se caracteriza por chuvas esparsas foi determinada entre os dias 16 de maio e 18 de junho com uma pluviometria acumulada de 11 mm. Durante toda a estação seca, que foi determinada entre 19 de junho a sete de outubro, a precipitação acumulada foi de 105 mm. A estação de transição entre a estação seca e chuvosa (trans. S-C) foi determinada no período entre os dias oito de outubro a cinco de novembro, com precipitação de 150 mm. A estação chuvosa de 2002/2003 iniciou-se dois meses antes na Rebio Jarú quando

comparado com a Flona Tapajós, outra diferença observada foi uma transição entre a estação chuvosa e seca menor.

Pode-se observar na FIG.63 as concentrações de CO medidas durante a estação seca de 2002. A primeira etapa do gráfico é caracterizada pela ocorrência intensa de queimadas, onde a concentração máxima de CO atinge 4 ppm. Este período já havia começado antes do início das medições e se estendeu até o dia sete de outubro. Na segunda etapa começam as chuvas esparsas que reduzem bastante as queimadas, no entanto ainda há a presença de focos de queimadas, este período foi caracterizado como sendo de transição entre a estação chuvosa e a seca. No terceiro período marcado no gráfico as chuvas são frequentes e abundantes e a concentração de CO neste período é típica do encontrado na estação chuvosa, pela falta de fontes de queimadas na região e seu valor médio foi de 200 ppb.

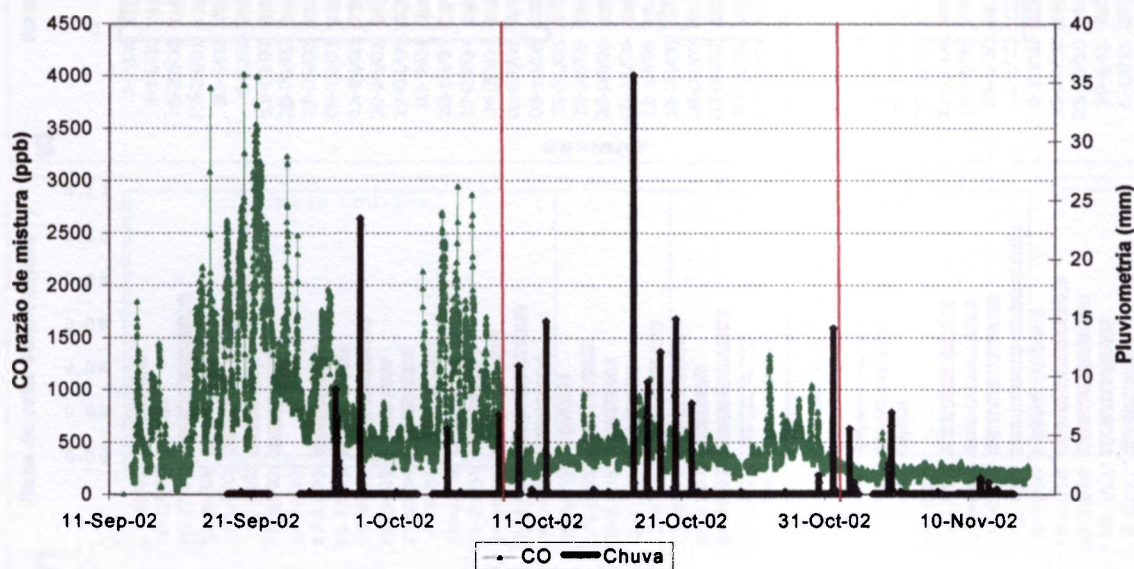


FIGURA 63 - Concentração de Monóxido de Carbono (CO) e a precipitação durante os meses de setembro de 2002 a novembro de 2002.

Os outros parâmetros meteorológicos que influenciam no padrão de sazonalidade das concentrações e dos fluxos de isopreno são mostrados nas figuras de variação de temperatura (FIG. 64A), de Radiação Líquida (FIG. 64B), da velocidade de fricção (u^*) (FIG. 64C) e do Fluxo de Calor Sensível (FIG. 64D), durante o ano de 2002.

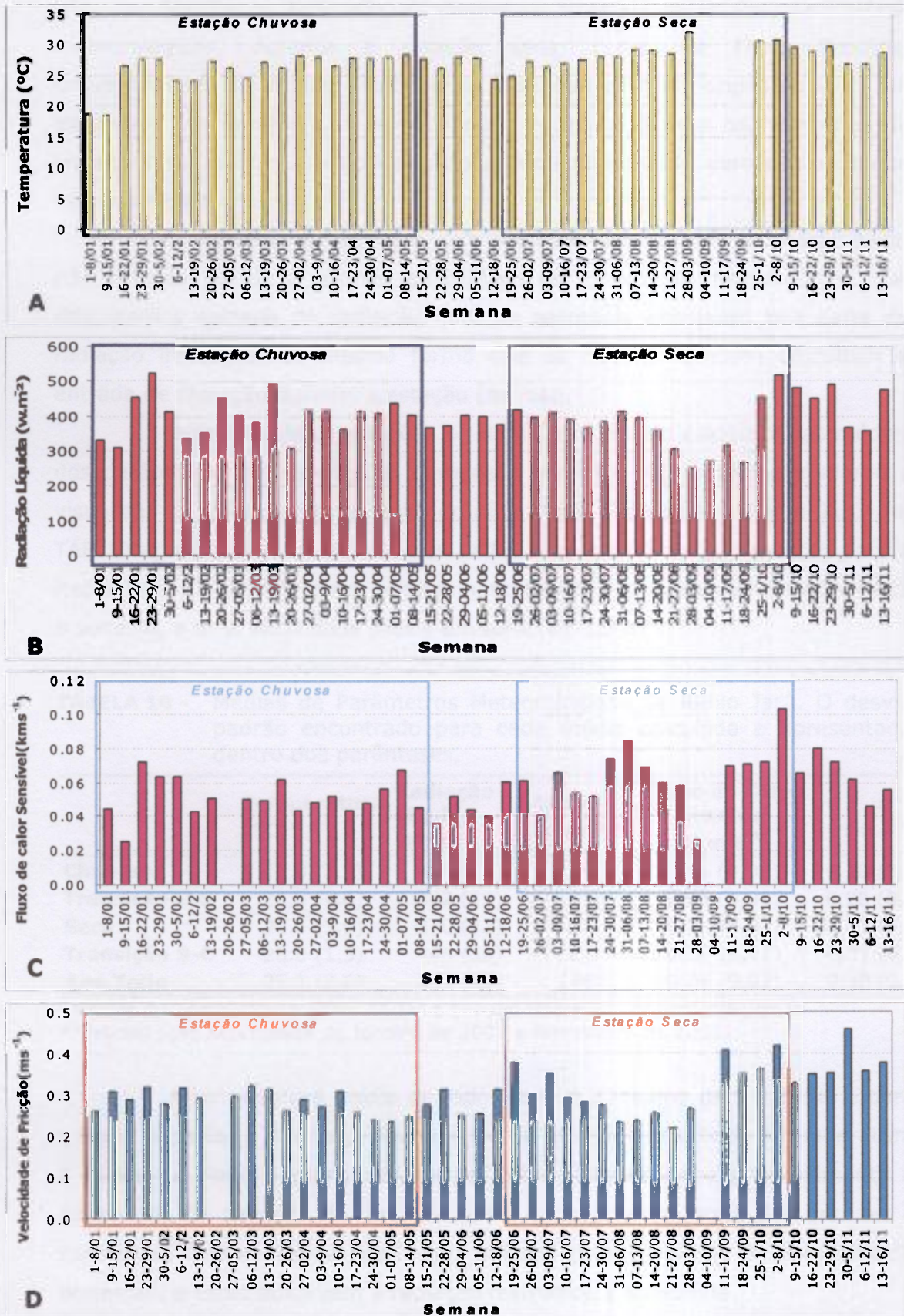


FIGURA 64 - Média Semanal de **A** - Temperatura; **B** - Radiação Líquida; **C** - Fluxo de Calor Sensível e **D**: Velocidade de Fricção durante o ano de 2002 na Rebio Jarú.

Na Rebio Jarú não é observada a estabilidade dos parâmetros meteorológicos, durante a estação seca, como na Flona Tapajós. Diferentemente da região estudada no Pará que existem longos períodos de estiagem, em Rondônia, o período seco é marcado pelo aparecimento de tempestades rápidas provocadas pelo grande número de aerossóis emitidos nas queimadas.

O aumento da radiação, que era esperado durante a estação seca, não ocorreu devido a grande quantidade de queimadas nesta época, que dificultam a entrada de radiação, pois os aerossóis absorvem boa parte da radiação incidente, da mesma forma que as nuvens também dificultam a entrada de radiação durante a estação chuvosa.

Determinada as estações na Rebio Jarú, foram calculadas as médias dos parâmetros meteorológicos para cada estação. Estas médias ajudarão a visualizar se existe uma variação entre a Flona Tapajós e a Rebio Jarú. Na TAB.10 apresenta-se as médias dos dados meteorológicos por estação para a Rebio Jarú. Os ventos foram predominantemente provindos das direções leste e sudeste, a uma velocidade média em torno de $1,9 \text{ m.s}^{-1}$.

TABELA 10 - Médias de Parâmetros Meteorológicos da Rebio Jarú. O desvio padrão encontrado para cada média calculada é apresentado dentro dos parênteses.

| | Temperatura (°C)* | Radiação Líquida (W.m ⁻²) | Chuva (mm)** | Fluxo de Calor Sensível (K.m.s ⁻¹) | u* (m.s ⁻¹) |
|----------------------|----------------------|---|-----------------|--|----------------------------|
| Chuvosa | 26,0 (2,9) | 400 (58) | 1195 | 0,05 (0,02) | 0,28 (0,03) |
| Transição C-S | 26,8 (1,6) | 382 (17) | 11 | 0,05 (0,01) | 0,28 (0,03) |
| Seca | 28,4 (1,9) | 370 (72) | 105 | 0,06 (0,02) | 0,31 (0,07) |
| Transição S-C | 28,8 (1,3) | 446 (56) | 150 | 0,07 (0,01) | 0,37 (0,06) |
| Ano Todo | 27,1 (2,6) | 392 (63) | 1460 | 0,06 (0,02) | 0,30 (0,05) |

*Médias de Temperatura entre 11:00 e 16:00h (intervalo de amostragem).

**Precipitação Acumulada de Janeiro de 2002 a Novembro de 2002.

A temperatura média de todo o ano é a mesma para a Rebio e para a Flona Tapajós. A diferença encontra-se na estação seca, onde a temperatura é maior na Flona Tapajós do que na Rebio. Isto se deve principalmente a dificuldade de chegada da radiação até a superfície em razão das grandes e constantes queimadas da região que lançam grande volume de aerossóis na atmosfera e estes absorvem a radiação resfriando a superfície.

4.1.2.2 Concentração e Fluxo de Isopreno

Durante um ano de amostragens na Rebio Jarú, a concentração média de isopreno, na altura de 50 m, foi de 3,9 ppb, com um desvio padrão (DP) de 2,0, enquanto que para 60 m de altura, a concentração média foi de 3,5 ppb e desvio padrão de 2,0. A FIG. 65 mostra a variação da concentração de isopreno durante o ano de 2002, nas alturas de 50 e 60m e a TAB.11 mostra todas as médias de concentrações e fluxos de isopreno encontradas na Rebio Jarú.

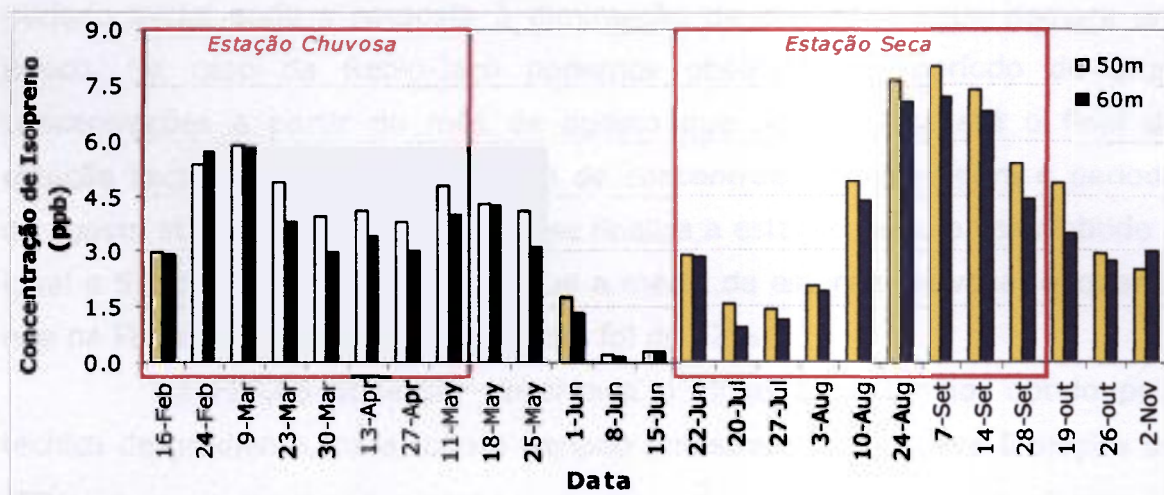


FIGURA 65 - Concentração de Isopreno durante o ano de 2002 na Rebio Jarú.

TABELA 11 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes estações, nas duas alturas e Fluxo médio na Rebio Jarú.

| Estação | Conc. 50m (ppb) | Conc. 60m (ppb) | Fluxo (mg.C.m ⁻² .s ⁻¹) |
|---------------|-----------------|-----------------|--|
| Chuvosa | 4,5 (0,9) | 4,0 (1,2) | 12,6 (14,6) |
| Transição C/S | 2,1 (2,0) | 1,8 (1,8) | 8,6 (11,4) |
| Seca | 4,6 (2,7) | 4,0 (2,5) | 15,7 (8,9) |
| Transição S/C | 3,4 (1,2) | 3,0 (0,5) | 6,8 (14,8) |
| Ano Todo | 3,9 (2,1) | 3,5 (2,0) | 13,7 (13,7) |

A média da concentração de isopreno na estação seca (25/07 a 28/09) é aproximadamente a mesma da observada na estação chuvosa, diferentemente da observada na Flona Tapajós. No entanto, existem fatores importantes a serem analisados. O primeiro é a presença marcante de queimadas em Rondônia, enquanto que a região em que se encontra a Flona

Tapajós é menos impactada com queimadas. As queimadas vão promover um aumento da capacidade oxidante da atmosfera com o aumento da concentração de ozônio e de radicais hidroxilas, e assim a meia vida do isopreno ficará diminuída, o que resultará em uma concentração média observada menor. A presença de grande concentração de aerossóis também irá promover uma redução da radiação, que por sua vez poderá diminuir a fotossíntese e assim diminuir a emissão de isopreno.

Outro fator já observado na estação seca na Flona Tapajós é um período inicial onde a resposta à diminuição da oferta de água demora um pouco. No caso da Rebio-Jarú podemos observar um período de altas concentrações a partir do mês de agosto que se prolonga até o final da estação seca. Considerando a média de concentração apenas para o período de agosto até 7 de outubro, quando se finaliza a estação seca, o valor obtido é igual a 5,9 ppb, que é 31% maior que a média da estação chuvosa, enquanto que na Flona Tapajós o aumento médio foi de 72%.

Na FIG.66 pode ser observada o Fluxo de Isopreno, obtido pela técnica de gradiente, para todo o período amostrado na Reserva Biológica do Jarú.

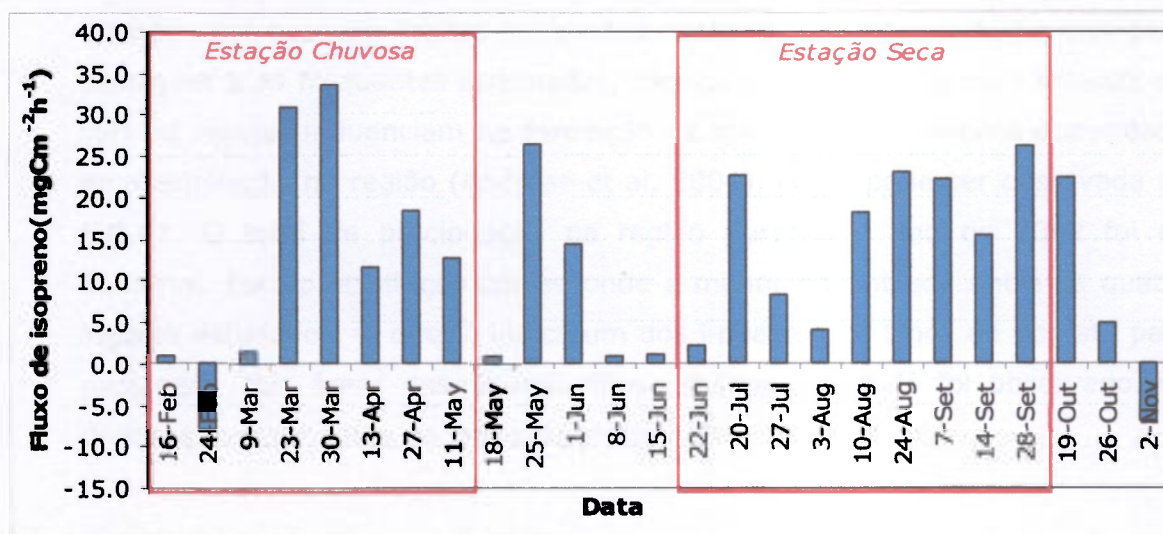


FIGURA 66 - Fluxo de Isopreno durante o ano de 2002 na Rebio Jarú.

A média do fluxo de isopreno para todo o período estudado foi de 13,7 mg.C.m⁻².h⁻¹. O fluxo médio observado na Rebio Jarú durante a estação seca foi de 15,7 mg.C.m⁻².h⁻¹, sendo 25% maior que na estação chuvosa (12,6 mg.C.m⁻².h⁻¹), enquanto que na Flona Tapajós a média entre os dois locais estudados foi 20% maior para a estação seca. No entanto, a grandeza

das concentrações e dos fluxos de isopreno observados na Rebio Jarú é maior que a observada na Flona Tapajós. Isto pode ser devido ao fato de existirem um maior número de espécies emissoras de isopreno na Rebio Jarú do que na Flona Tapajós. Em artigo recém publicado de Harley (2004) sobre estudos de emissão de isopreno por espécies na Amazônia mostrou que na Rebio Jarú (57% - 7 espécies) existem mais espécies emissoras de isopreno que na Flona Tapajós (42% - 26 espécies). A limitação deste tipo de trabalho está no número de espécies estudadas em relação ao número de espécies existentes naquele ambiente. No entanto, apesar de poucas espécies terem sido estudadas na Rebio Jarú, este resultado está em concordância com os resultados encontrados neste trabalho.

Este estudo foi interrompido em novembro na Rebio Jarú, devido a invasão de grileiros, nos limites da Reserva, promovendo um aumento da área desmatada que avançou até 300 metros da torre de amostragem, quando então a torre foi necessariamente desmontada.

4.1.3 Fazenda Nossa Senhora – FNS.

4.1.3.1 Caracterização Meteorológica

A Fazenda Nossa Senhora é uma área de pastagem e durante a estação seca ocorrem muitas queimadas nesta região. A troca de floresta para pastagem e as frequentes queimadas, técnica ainda utilizada para limpeza do solo na região, influenciam na formação de nuvens, diminuindo a quantidade de precipitação na região (Andreae et al, 2004), como pode ser observada na FIG.67. O total de precipitação na região durante o ano de 2002 foi de 1008mm. Esta precipitação corresponde a menor encontrada entre os quatro lugares estudados. O que já indica um dos impactos da troca de floresta para pastagem. Nas áreas desmatadas chove menos, como já foi observado em diversos experimentos ao longo do projeto LBA.

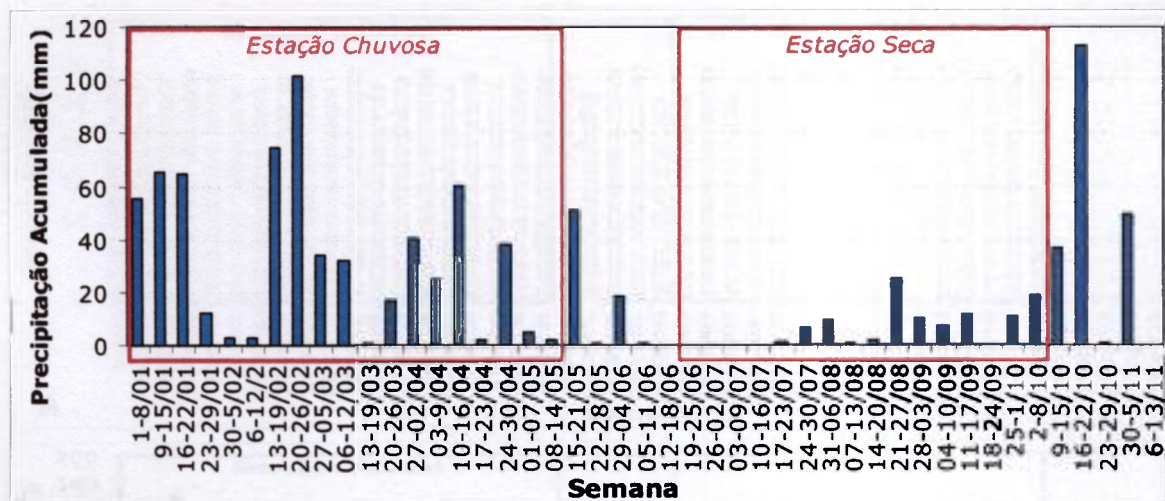


FIGURA 67 - Precipitação Acumulada Semanal durante o ano de 2002 na pastagem - FNS, estado de Rondônia.

Observando a FIG.67, nota-se que a estação chuvosa foi determinada entre 1º de janeiro a 15 de maio, igual a Rebio Jarú, com precipitação acumulada de 636mm. A estação de transição entre a chuvosa e a seca (trans. C-S), que se caracteriza por chuvas esparsas, foi determinada entre os dias 12 de maio e 18 de junho com uma pluviometria acumulada de 72mm. A estação seca foi determinada entre 19 de junho a sete de outubro com precipitação acumulada de 101mm. A estação de transição entre a estação seca e chuvosa foi determinada entre os meses de oito de outubro a 20 de novembro (período até onde foi medido apenas), com precipitação total de 199mm.

Os outros parâmetros meteorológicos que influenciam no padrão de sazonalidade das concentrações e dos fluxos de isopreno são mostrados nas figuras de variação de temperatura (FIG. 68A), da Radiação Líquida (FIG. 68B), do Fluxo de Calor Sensível (FIG. 68C) e da velocidade de fricção (u^*) (FIG. 68D) durante o ano de 2002.

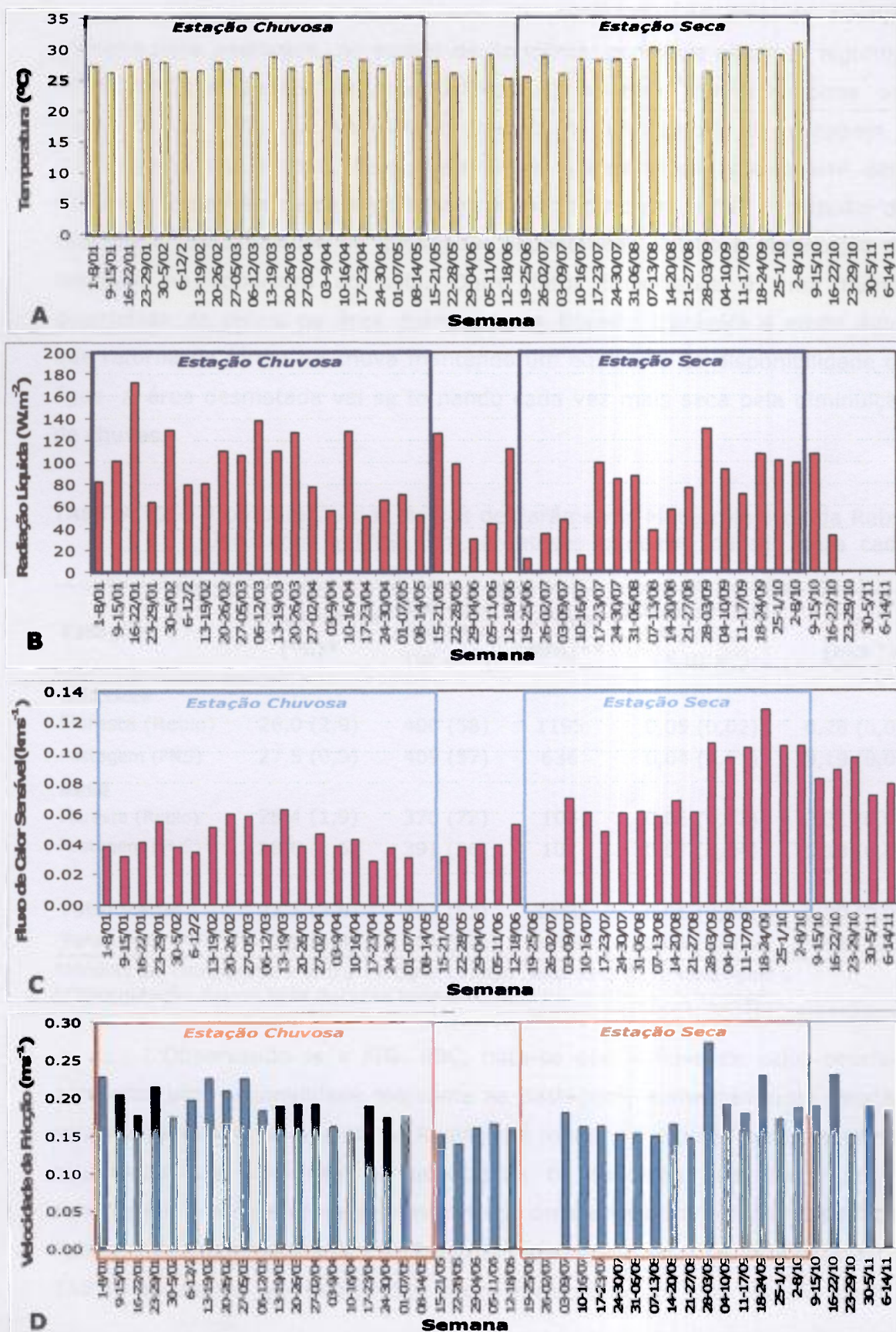


FIGURA 68 - Média Semanal de **A** - Temperatura; **B** - PAR; **C** - Fluxo de Calor Sensível e **D** - Velocidade de Fricção durante o ano de 2002, na pastagem na FNS.

Comparando-se as variáveis meteorológicas do sitio de floresta primaria para pastagem, no estado de Rondônia, podemos observar algumas diferenças que afetam na produtividade do sistema, conforme pode ser observado na TAB. 12. Na estação chuvosa a temperatura na pastagem é 1,5°C acima da floresta. Este aumento da temperatura, que ocorre pela substituição de floresta para pastagem, é apontado como sendo o causador de uma maior probabilidade de queimadas espontâneas devido à diminuição da umidade na cobertura do solo. Outro fator importante é uma menor quantidade de chuva na área desmatada. A floresta transpira e emite água que retorna na forma de chuva mantendo um equilíbrio da disponibilidade de água. A área desmatada vai se tornando cada vez mais seca pela diminuição de chuvas.

TABELA 12 - Comparação das Médias de Parâmetros Meteorológicos da Rebio Jarú com a FNS. Em parênteses o desvio padrão para cada média.

| Estação | Temperatura (°C)* | Radiação Líquida (W.m ⁻²) | Chuva (mm)** | Fluxo de Calor Sensível (K.m.s ⁻¹) | u* (m.s ⁻¹) |
|--------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------|--|-------------------------|
| Chuvosa | | | | | |
| Floresta (Rebio) | 26,0 (2,9) | 400 (58) | 1195 | 0,05 (0,02) | 0,28 (0,03) |
| Pastagem (FNS) | 27,5 (0,9) | 409 (57) | 636 | 0,04 (0,01) | 0,19 (0,02) |
| Seca | | | | | |
| Floresta (Rebio) | 28,4 (1,9) | 370 (72) | 105 | 0,06 (0,02) | 0,31 (0,07) |
| Pastagem (FNS) | 28,6 (1,6) | 391 (26) | 101 | 0,07 (0,04) | 0,18 (0,03) |
| Total Rebio | 27,1 (2,6) | 392 (63) | 1460 | 0,06 (0,02) | 0,30 (0,05) |
| Total FNS | 27,9 (1,4) | 401 (48) | 1008 | 0,06 (0,03) | 0,18 (0,03) |

*Médias de Temperatura entre 11:00 e 16:00h (intervalo de amostragem).

**Precipitação Acumulada durante toda a campanha continua de isopreno.

Observando-se a FIG. 68C, nota-se que o fluxo de calor sensível apresenta uma sazonalidade marcante na pastagem; aumentando na estação seca e diminuindo na chuvosa. A Radiação é menor na estação seca, devido às queimadas, que diminuem a quantidade de radiação que chega até a superfície e a temperatura é praticamente constante durante todo o período. Foram calculadas médias dos parâmetros meteorológicos para cada estação. A TAB.13 apresenta as médias dos dados meteorológicos por estação para a

FNS. Os ventos predominantes foram provindos das direções leste e sudeste, a uma velocidade média em torno de $4,3 \text{ m.s}^{-1}$.

TABELA 13 - Médias de Parâmetros Meteorológicos da FNS. O desvio padrão encontrado para cada média calculada é apresentado dentro dos parênteses.

| | Temperatura (°C)* | Radiação Líquida (W.m ⁻²) | Chuva (mm)* * | Fluxo de Calor Sensível (K.m.s ⁻¹) | u* (m.s ⁻¹) |
|------------|----------------------|---|---------------------|---|----------------------------|
| Chuvosa | 27,5 (0,9) | 409 (57) | 636 | 0,04 (0,01) | 0,19 (0,02) |
| Trans. C-S | 27,4 (1,7) | 371 (31) | 72 | 0,04 (0,01) | 0,16 (0,01) |
| Seca | 28,6 (1,6) | 391 (26) | 101 | 0,07 (0,04) | 0,18 (0,03) |
| Trans. S-C | - | 483 (48) | 199 | 0,08 (0,01) | 0,19 (0,03) |
| Total | 27,9 (1,4) | 401 (48) | 1008 | 0,06 (0,03) | 0,18 (0,03) |

*Médias de Temperatura entre 11:00 e 16:00h (intervalo de amostragem).

**Precipitação Acumulada durante toda a campanha continua de isopreno.

4.1.3.2 Concentração e Fluxo de Isopreno

Durante um ano de amostragens na Fazenda Nossa Senhora, a concentração média de isopreno, na altura de 3 m, foi de 1,2 ppb, com um desvio padrão (DP) de 0,8, enquanto que para 8 m de altura, a concentração média foi de 1,1 ppb e desvio padrão de 0,9. A FIG. 69 mostra a variação da concentração de isopreno durante o ano de 2002, nas alturas de 3 e 8m.

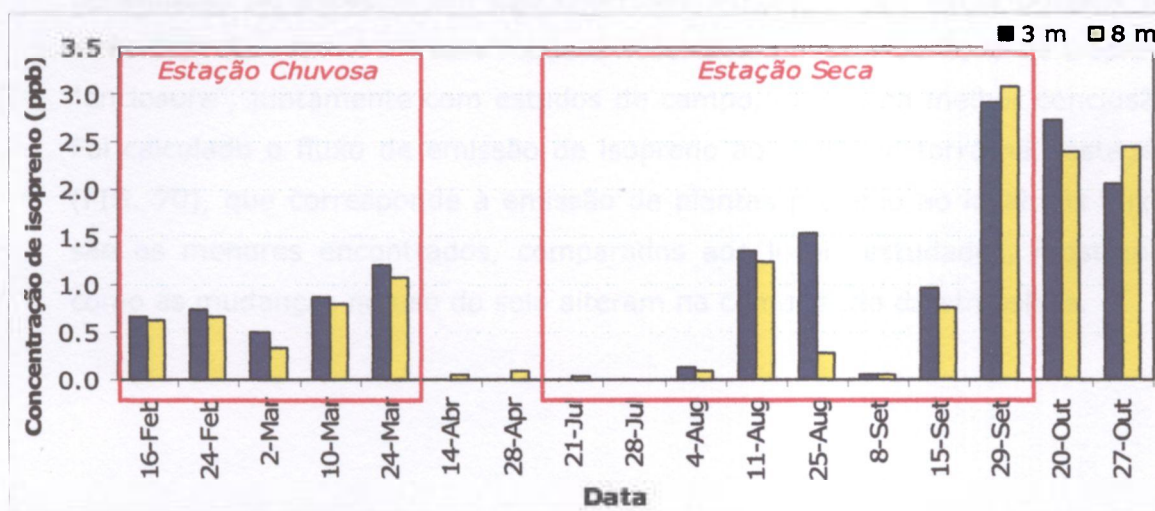


FIGURA 69 - Concentração de Isopreno durante o ano de 2002 na FNS (Pasto).

Observou-se que as concentrações obtidas na estação seca são maiores que durante a estação chuvosa (TAB.14). Este padrão já foi observado nos demais locais como uma resposta do sistema à diminuição da disponibilidade de água. O valor médio tanto na concentração a 3m quanto a 8m foram os menores encontrados nos locais estudados. Isto mostra que o impacto na composição da atmosfera, em relação à concentração de isopreno, é significativo, pois este é o maior reagente químico do radical hidroxila em ambientes naturais, portanto haverá um impacto na concentração de outras espécies químicas, como o aumento da concentração de espécies oxidadas e diminuição das reduzidas, como por exemplo o par NO/NO₂.

TABELA 14 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes estações, nas duas alturas na FNS.

| Estação | Conc. 3m (ppb) | Conc. 8m (ppb) | Fluxo (mgC/m²h) |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Chuvosa | 0,80 (0,27) | 0,70 (0,27) | 0,26 (0,17) |
| Transição C/S | < LD | 0,08 (0,02) | -0,21 (0,06) |
| Seca | 0,87 (1,04) | 0,80 (1,1) | 1,38 (2,32) |
| Transição S/C | 2,39 (0,47) | 2,42 (0,03) | 2,82 (6,17) |
| Ano Todo | 0,93 (0,94) | 0,88 (0,96) | 1,10 (2,82) |

As concentrações obtidas na FNS são oriundas, na sua maioria, de emissão de áreas de floresta próximas ao Pasto, pois, os estudos preliminares de emissão de espécies em pastagem não indicaram que estas possam ser emissoras de isopreno. Desse modo é necessário estudos de fluxo de isopreno "enclosure", juntamente com estudos de campo, para uma melhor conclusão. Foi calculado o fluxo de emissão de isopreno ao redor da torre na pastagem (FIG. 70), que corresponde à emissão de plantas próximo ao local. Os fluxos são os menores encontrados, comparados aos locais estudados, mostrando como as mudanças no uso do solo alteram na composição da atmosfera.

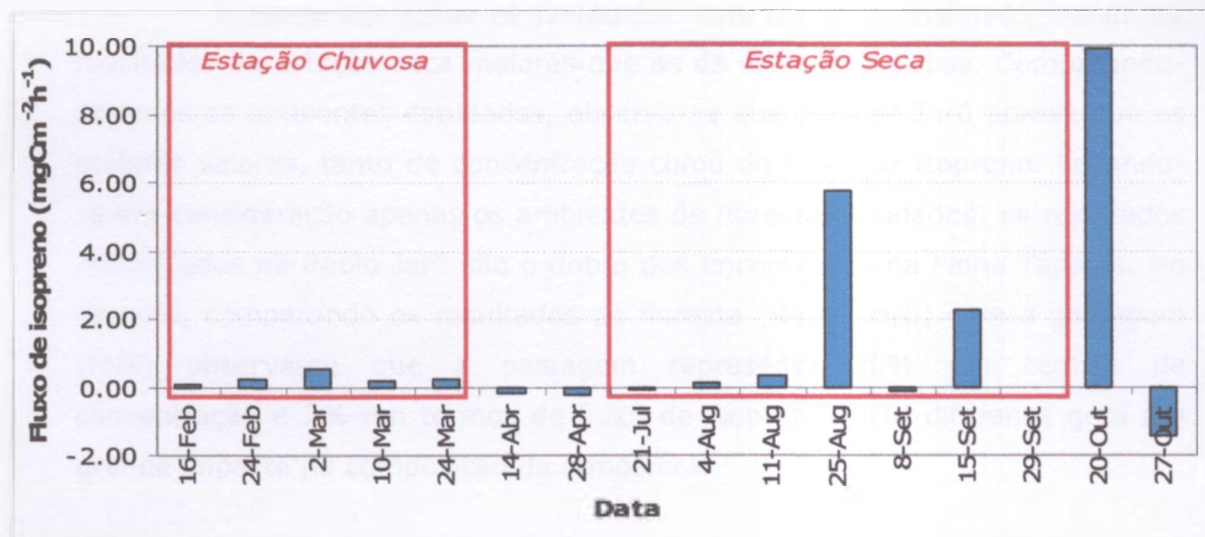


FIGURA 70 - Fluxo de Isopreno durante o ano de 2002 na FNS (Pasto).

4.1.4 Comparação entre os diferentes locais estudados

Nas TAB. 8 e 9 são apresentados todos os resultados médios obtidos nos quatro locais estudados.

TABELA 15 - Concentrações médias de isopreno para as diferentes localidades estudadas na menor altura.

| Local de estudo | Estação Chuvosa (ppb) | Estação Seca (ppb) | Total (ppb) |
|-----------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| FLONA - Km 67 | 1,8 (1,0) | 3,1 (1,0) | 2,2 (1,2) |
| FLONA - Km 83 | 1,9 (0,9) | 4,1 (1,2) | 2,6 (1,4) |
| Rebio Jarú | 4,5 (0,9) | 4,6 (2,7) | 3,9 (2,1) |
| FNS (Pasto) | 0,8 (0,3) | 0,9 (1,0) | 0,9 (0,94) |

TABELA 16 - Fluxos médios de isopreno para as diferentes localidades estudadas.

| Local de estudo | Estação Chuvosa (mg.C.m ⁻² h ⁻¹) | Estação Seca (mg.C.m ⁻² h ⁻¹) | Total (mg.C.m ⁻² h ⁻¹) |
|-----------------|--|---|--|
| FLONA - Km 67 | 6,5 (7,1) | 7,1 (6,0) | 6,6 (5,4) |
| FLONA - Km 83 | 2,9 (2,6) | 4,0 (5,0) | 3,0 (3,7) |
| Rebio Jarú | 12,6 (14,6) | 15,7 (8,9) | 13,7 (13,7) |
| FNS (Pasto) | 0,26 (0,17) | 1,38 (2,32) | 1,10 (2,82) |

Nota-se em todos os resultados uma clara sazonalidade, sendo os resultados da estação seca maiores que os da estação chuvosa. Comparando-se todos os ambientes estudados, observa-se que a Rebio Jarú apresentou os maiores valores, tanto de concentração como de fluxo de isopreno. Levando-se em consideração apenas os ambientes de floresta estudados, os resultados encontrados na Rebio Jarú são o dobro dos encontrados na Flona Tapajós. No entanto, comparando os resultados da floresta (Rebio Jarú) com a pastagem (FNS) observa-se que a pastagem representa 20% em termos de concentração e 2% em termos de fluxo de isopreno. Esta diferença gera um grande impacto na composição da atmosfera.

4.2 Campanha Intensiva de Intercomparação de Fluxo de Isopreno – 2003 – FLONA Tapajós

Uma campanha intensiva de medidas de fluxo de isopreno foi realizada na Flona Tapajós próximo ao Km 67, com a participação do IPEN (LQA) e do NCAR, no período de 23 a 27 de outubro de 2003, com a finalidade de comparar os valores de fluxo de isopreno obtidos pelo Método Gradiente, aplicado neste presente trabalho. Também foi utilizado o método obtido por fluxo de vórtice turbulento (Eddy Correlation) cujo método, em torre, que oferece o menor erro em medidas diurnas, atualmente, para cálculo de fluxo. Para a determinação do fluxo por vórtice turbulento foi utilizado um Analisador Rápido de Isopreno (FIS - Fast Isoprene Analyzer) que mede o isopreno 10 vezes por segundo (em hertz). As coletas foram realizadas utilizando canister na torre do Km 67, conforme descrito nos itens 3.1.1 e 3.2 da metodologia.

Com o objetivo de traçar um perfil diário, durante o dia 26 de outubro, foram realizadas coletas e medidas, iniciando-se às 9:00 h e finalizando às 16:00 h, totalizando 16 coletas (8 horários diferentes) durante 30 minutos de amostragem cada. Os dados de concentração de isopreno para o perfil diário são mostrados na FIG. 71.

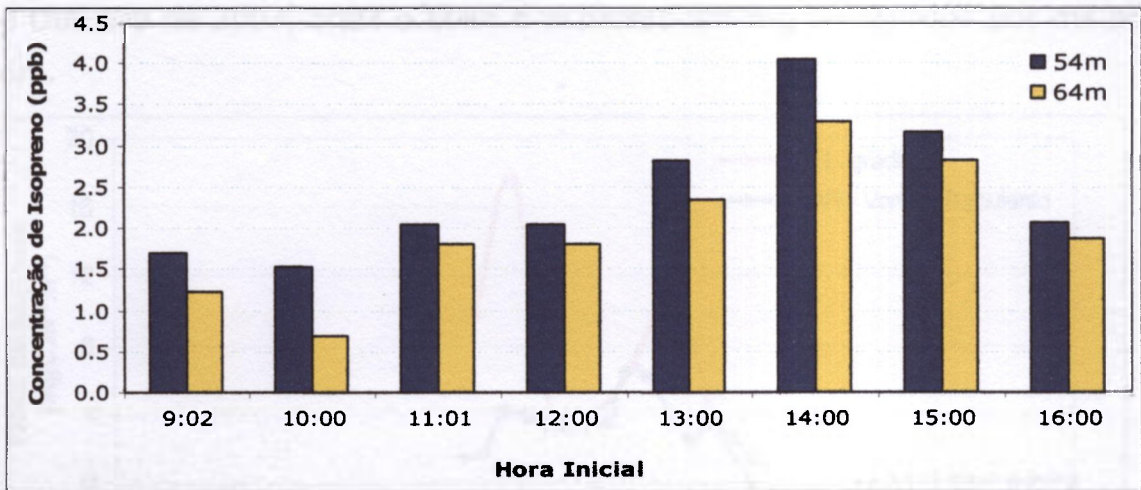


FIGURA 71 - Concentração de Isopreno no decorrer do dia 26 de outubro.

Como pode ser observado na FIG.71, as maiores concentrações de isopreno são obtidas no período das 14:00 as 14:30 h, devido às condições meteorológicas que favorecem o aumento na concentração de isopreno. Pode-se observar na FIG. 74 que tanto a PAR como a Temperatura aumentam neste horário, como também o fluxo de calor sensível e a velocidade de fricção, que fazem parte do calculo de fluxo (FIG.73).

A média de concentração de isopreno das 13:00 as 15:30 h é de 3,3 ppb a 54m e de 2,8 ppb a 64m, comparando com a concentração média durante o mês de outubro de 2002 (13:00 as 14:00 h) que foi de 3,4ppb e 3,0ppb para 54 e 64m, respectivamente, pode se concluir que na média, as concentrações estão próximas nestes dois anos estudados, para a mesma estação do ano, mostrando que o resultado médio encontrado no ano anterior está na mesma faixa encontrada no ano seguinte.

As concentrações de isopreno não são comparadas com os resultados do NCAR, pelo fato de os dados obtidos pelo FIS não fornecerem dados de concentração direta, pois, causado por problemas de importação, foi impossibilitado ao NCAR ter em mãos um padrão de isopreno a tempo e conseqüentemente construir a curva de calibração no campo (Counts de isopreno X Concentração de isopreno), para sua quantificação. Sendo assim, só foi possível a comparação entre os fluxos de isopreno, pois este necessita apenas da contagem relativa dos counts em relação ao anemômetro sônico. A comparação do fluxo de isopreno do IPEN (Método por gradiente) e do NCAR (Método dos vórtices turbulentos) são mostrados na FIG.72 para o dia de 26

de Outubro de 2003, onde o fluxo é expresso em mg de carbono por m² por hora.

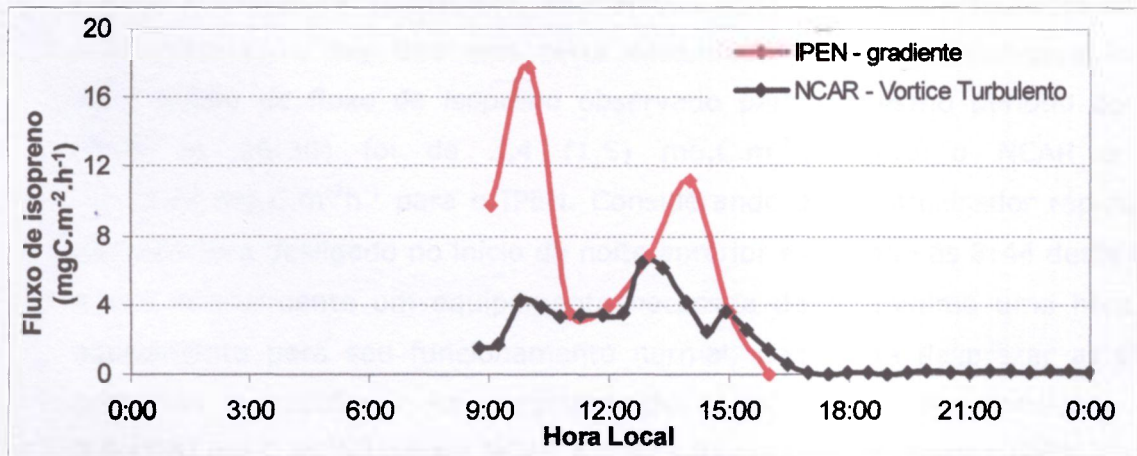


FIGURA 72 - Perfil diário para o fluxo de isopreno obtidos pelo NCAR (Método de Vórtice Turbulento) e pelo IPEN (Método Gradiente), no dia 26 de outubro de 2003 na FLONA Tapajós - Km 67.

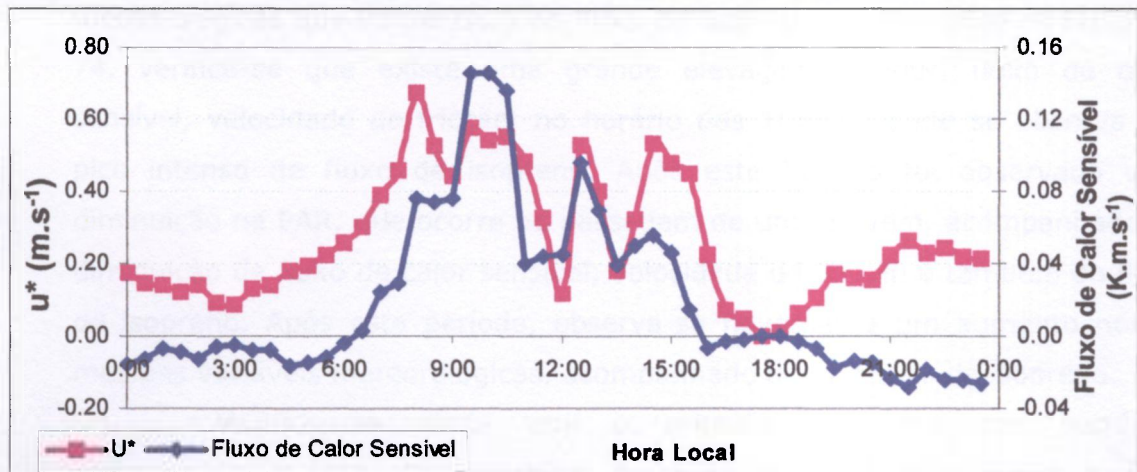


FIGURA 73 - Variação de Temperatura e Radiação Fotossinteticamente Ativa no dia 26 de outubro na FLONA Tapajós - Km 67.

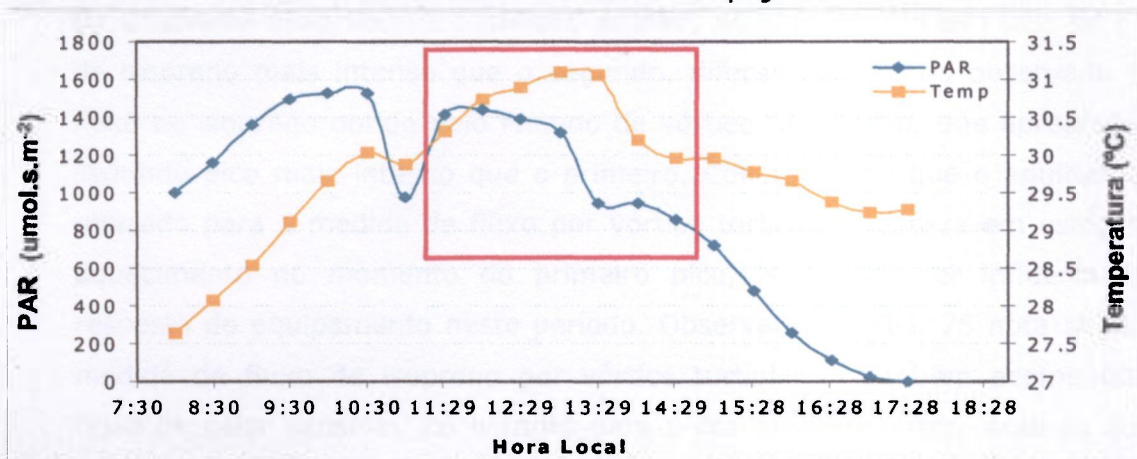


FIGURA 74 - Variação de Temperatura e Radiação Fotossinteticamente Ativa no dia 26 de outubro na FLONA Tapajós - Km 67.

Os intervalos de amostragem utilizados pelo NCAR não foram os mesmos utilizados pelo IPEN. Enquanto a amostragem do IPEN foi realizada em um intervalo de 30 minutos, as medidas do NCAR foram integradas de 20 a 24 minutos, o que traz uma certa dificuldade para a intercomparação. O valor médio de fluxo de isopreno observado para o mesmo período do dia (9:00 as 16:30) foi de 3,4 (1,5) $\text{mg.C.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ para o NCAR e de 7,1 (5,6) $\text{mg.C.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ para o IPEN. Considerando que o analisador rápido de isopreno fora desligado no início da noite anterior e religado às 8:44 deste dia, e que normalmente um equipamento necessita de no mínimo uma hora de aquecimento para seu funcionamento normal, decidiu-se desprezar as duas primeiras medidas na comparação, ficando as médias em 3,5 (1,6) $\text{mg.C.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ para o NCAR e 4,9 (3,8) $\text{mg.C.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ para o IPEN.

Para verificar a coerência nos dois primeiros resultados encontrados pelo IPEN, foi realizado um estudo da inter-relação das variáveis meteorológicas que influenciam no fluxo de isopreno. Observando as FIG.73 e 74, verifica-se que existe uma grande elevação da PAR, fluxo de calor sensível, velocidade de fricção, no horário das 10:00h, onde se observa um pico intenso de fluxo de isopreno. Após este horário foi observado uma diminuição na PAR, que ocorre na passagem de uma nuvem, acompanhado de diminuição de fluxo de calor sensível, velocidade de fricção e também do fluxo de isopreno. Após este período, observa-se novamente um aumento nestas mesmas variáveis meteorológicas, acompanhado do aumento de isopreno.

Verificou-se ainda que o primeiro aumento das variáveis meteorológicas (PAR, Temperatura, fluxo de calor sensível e u^*) é mais intenso que o segundo aumento, e nos fluxos de isopreno obtidos pela técnica de Gradiente observou-se o mesmo padrão, ou seja, o primeiro pico de fluxo de isopreno mais intenso que o segundo, diferentemente do observado pelo fluxo de isopreno obtido pelo Método de vórtice turbulento, que apresentou o segundo pico mais intenso que o primeiro. Considerando que o equipamento utilizado para a medida de fluxo por vórtice turbulento estava em estágio de aquecimento no momento do primeiro pico, isso pode ter influenciado a resposta do equipamento neste período. Observando a FIG. 75 nota-se que a medida de fluxo de isopreno por vórtice turbulento também acompanha o fluxo de calor sensível, no entanto para o dia 26 de outubro, nota-se que o

primeiro pico de fluxo por vórtice turbulento não acompanha o aumento de fluxo de calor sensível como verificado nos demais dias.

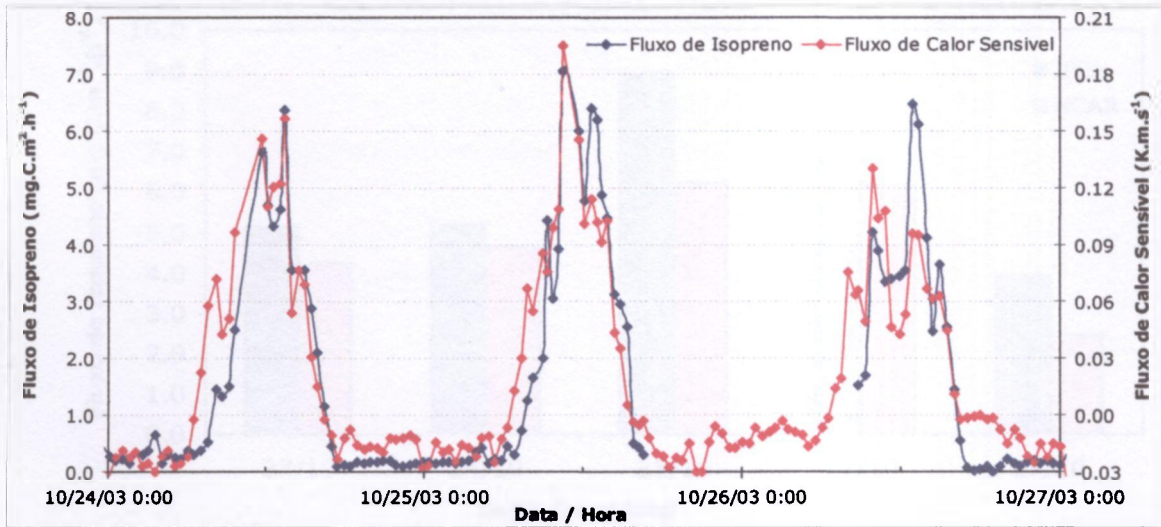


FIGURA 75 - Série temporal de fluxo de calor sensível e de fluxo de isopreno obtido pelo método de vórtice turbulento, entre os dias 24 e 26 de outubro de 2003.

Durante toda a campanha de intercomparação (dias 23 e 27 de outubro) foram realizadas medidas no meio do dia, sempre entre 13:00 e 13:30h. Os resultados de concentração neste período são apresentados na FIG.76.

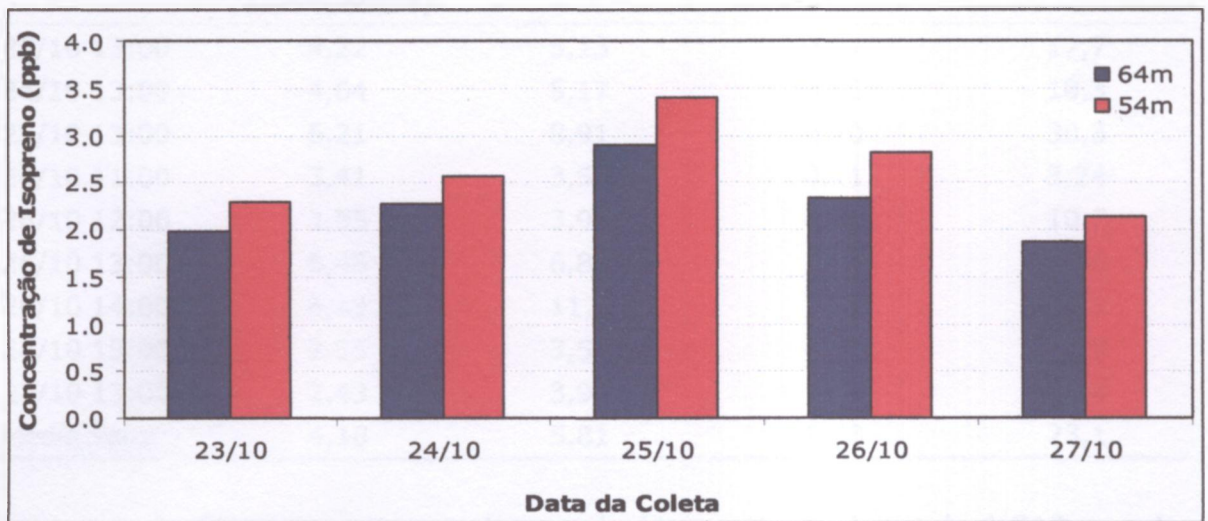


FIGURA 76 - Concentração de Isopreno coletadas das 13:00 as 13:30 entre os dias 23 e 27 de outubro na FLONA Tapajós - Km 67.

As concentrações de isopreno no meio do dia apresentaram uma média de 2,6 ppb (0,5) a 54m e 2,3 ppb (0,4) a 64m e o dia 26 de outubro

escolhido para a realização do perfil diário apresentou concentrações muito semelhantes a media diária (2,3 e 2,8ppb a 64 e 54m).

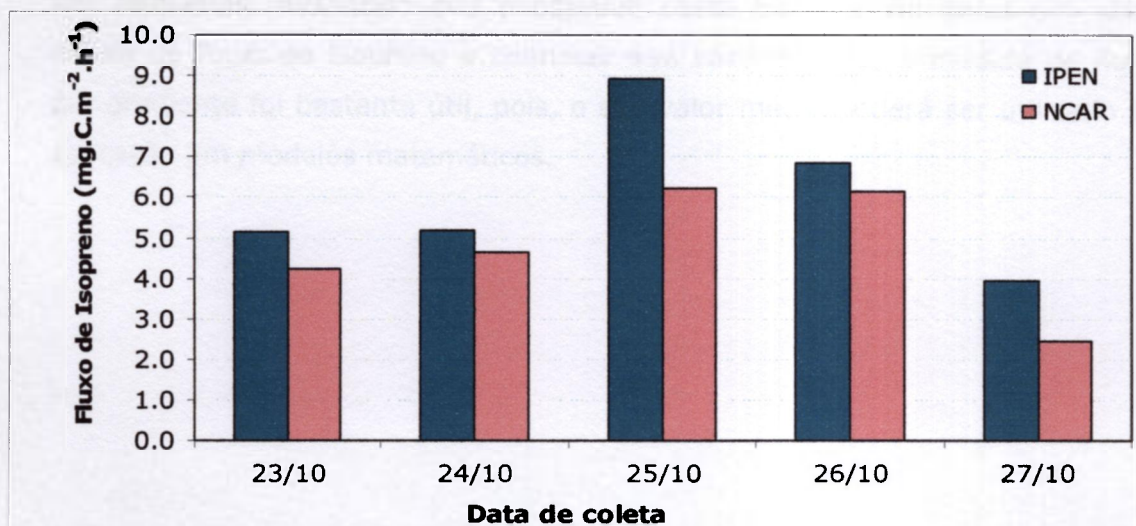


FIGURA 77 - Fluxo de Isopreno das 13:00 as 13:30 entre os dias 23 e 27 de outubro na FLONA Tapajós - Km 67, pelo IPEN e pelo NCAR.

TABELA 17 - Comparação entre os fluxos de isopreno obtidos entre o Método dos Vórtices Turbulentos (NCAR) e Método de Gradiente (IPEN), durante outubro de 2003.

| Data | Fluxo (Método dos Vórtices Turbulentos) | Fluxo (Método Gradiente) | Diferença entre os Fluxos de Isopreno | Diferença em % |
|-------------|---|--------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 23/10 13:00 | 4,22 | 5,13 | 0,91 | 17,7 |
| 24/10 13:00 | 4,64 | 5,17 | 0,53 | 10,3 |
| 25/10 13:00 | 6,21 | 8,91 | 2,70 | 30,3 |
| 26/10 11:00 | 3,41 | 3,52 | 0,11 | 3,24 |
| 26/10 12:00 | 3,55 | 3,97 | 0,43 | 10,7 |
| 26/10 13:00 | 6,48 | 6,85 | 0,37 | 5,46 |
| 26/10 14:00 | 4,13 | 11,2 | 7,06 | 63,1 |
| 26/10 15:00 | 2,55 | 3,59 | 1,03 | 28,9 |
| 27/10 13:00 | 2,43 | 3,94 | 1,51 | 38,4 |
| Média Total | 4,18 | 5,81 | 1,63 | 23,1 |

A diferença entre os fluxos de isopreno obtidos pelo NCAR e pelo IPEN são mostrados na TAB.17. Observa-se na TAB.17 que a variação média do fluxo de isopreno durante os dias de intercomparação foi de 23,1%, havendo dias em que a diferença foi de 3%, como o dia 26/10 as 11:00 e diferenças muito alta como no dia 26/10 de 63,1%. Uma diferença já era esperada pelo fato dos intervalos de amostragens entre o IPEN e o NCAR não

coincidirem. Considerando que as concentrações de isopreno são muito baixas, da ordem de 0 a 5 ppb, as variações observadas quantitativamente são pequenas. Avaliando que o objetivo deste trabalho foi gerar um valor médio de fluxo de isopreno e conhecer sua sazonalidade, a medida de fluxo por gradiente foi bastante útil, pois, o seu valor médio poderá ser utilizado na aplicação em modelos matemáticos.

5 CONCLUSÃO

As principais dificuldades encontradas em trabalhar com os tubos de adsorção foram: ausência de possibilidade de realizar réplicas das amostras, impedindo a determinação da reprodutibilidade da análise; perdas imensuráveis na adsorção e dessorção dos compostos orgânicos de interesse no material adsorvente; presença de contaminantes oriundos do próprio material adsorvente; perdas por vazamento devido às inúmeras conexões no sistema tanto na etapa de amostragem como de introdução de amostra no cromatografo e problemas com a escolha de material adsorvente apropriados para o ambiente da Amazônia.

As vantagens encontradas na utilização do canister foram: a possibilidade de realizar réplicas nas análises cromatográficas; reprodutibilidade nas análises das amostras, utilizando 3 a 5 réplicas, apresentaram desvios padrão médios inferiores a 5%; a exatidão encontrada mostrou-se satisfatória na comparação com dois grupos de pesquisa Europeus.

Observa-se que a pluviometria apresenta uma sazonalidade acentuada nas regiões estudadas da Amazônia, onde as estações seca e transição apresentam uma precipitação acumulada na ordem de 10% da observada na estação chuvosa, fazendo com que o ecossistema responda a esta variação em seu funcionamento no decorrer do ano.

Os resultados consolidados mostram uma clara sazonalidade e uma forte tendência de maior emissão na seca. Além dos fatores bem conhecidos pela comunidade científica como sendo determinante para o controle da emissão do isopreno, como a temperatura e radiação, observa-se que existe um mecanismo de reação à diminuição de disponibilidade de água na estação seca e uma das consequências é uma maior emissão de isopreno.

O valor médio da concentração de isopreno, no meio do dia, na estação seca foi de 72% e 50% maiores que na estação chuvosa nos Km 67 e Km 83, respectivamente, e os fluxos de emissão de isopreno observados foram de 10% e 30% maiores para o Km 67 e Km 83, respectivamente. Comparando-se todos os ambientes estudados, observa-se que a Rebio Jarú apresentou os maiores valores, tanto de concentração como de fluxo de isopreno. Levando-se em consideração apenas os ambientes de floresta

estudados, os resultados encontrados na Rebio Jarú são o dobro dos encontrados na Flona Tapajós, no entanto, comparando os resultados da floresta (Rebio Jarú) com a pastagem (FNS) observa-se que a pastagem representa 20% em termos de concentração e 2% em termos de fluxo de isopreno. Esta diferença gera um grande impacto na composição da atmosfera.

O estudo de intercomparação do método de medida de fluxo por gradiente com o método de vórtice turbulento mostrou uma diferença de 23% entre os resultados de fluxo obtidos pelos dois métodos, mesmo considerando as diferenças nos intervalos de amostragens. A técnica se mostrou de grande utilidade para a obtenção de valores médios, possibilitando a aplicação destes valores médios em modelos matemáticos. No entanto, como medida pontual, apresentou discordâncias importantes com o método de vórtice turbulento.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho apontou questões importantes com relação a estudos para a obtenção de valores médios de emissão de compostos orgânicos voláteis, tais como: campanhas de amostragens integrando períodos de no mínimo de 30 minutos de amostragem, no decorrer do dia para a obtenção de médias diárias, e por vários dias consecutivos nas diferentes estações do ano.

Estudo dos compostos orgânicos voláteis oxigenados, tanto os emitidos diretamente pelas plantas, como os formados a partir da oxidação do isopreno. Este grupo de compostos ainda é uma incógnita sobre seu papel no ciclo do carbono e na química da atmosfera.

Estudo contínuo de longa duração da emissão dos monoterpenos nos diferentes ambientes da Amazônia.

Extensão dos estudos de emissão de COVs para diferentes ambientes, como por exemplo em áreas alagadas, monoculturas e ambientes de pastagem e de floresta em outras regiões da Amazônia.

Realizar campanhas de estudo de concentração e fluxo de isopreno em paralelo com outros gases, tais como ozônio, NO_x e CO com o objetivo de entender as consequências das alterações de sua concentração na composição da atmosfera e as relações entre os gases e o isopreno.

Campanhas de medidas de fluxo com técnicas mais sofisticadas que a técnica de medida de fluxo por gradiente.

Realização de estudos por espécies de plantas quanto a emissão de COVs e realização de mapeamento das principais espécies existentes na Amazônia e porcentagem por área estudada.

A unificação de resultados de todos os compostos de carbono para uma estimativa de cada tipo de classe de compostos dentro do ciclo do carbono e estudo de previsões quanto às alterações no ciclo do carbono com as alterações no uso da terra na Amazônia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREAE, M. O., ROSENFELD, D., ARTAXO, P., COSTA, A.A., FRANK, G.P., LONGO, K.M. e SILVA-DIAS, M.A.F. Smoking rain clouds over the Amazon. *Science*, v. 303, p. 1337-1342, 2004.

ANDREAE, M. O. E CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, v. 276, p. 1052-1058, 1997.

AREY, J., CORCHNOY, S.B., ATKINSON, R. Emission of linalool from Valencia orange blossoms and its observation in ambient air. *Atmosp. Environ.*, v.25A, p. 1377-1381, 1991.

ARTAXO, P., MARTINS, J.V., YAMASOE, M.A, PROCÓPIO, A.S., PAULIQUEVIS, T.M., ANDREAE, M.O., GUYON, P., GATTI, L.V., CORDOVA A.M. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia. *J. Geophys. Res.*, v. 107, D20, p. 8081 - 8095, doi:10.1029/2001JD000666, 2002.

ARTAXO, P. The atmospheric component of biogeochemical cycles in the Amazon basin, In: McClain, M.E., Victória, R., Richey, J.E. *The biogeochemistry of the Amazon basin*. Oxford University Press, 2001. p. 42-52.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmosp. Environ.*, v. 34, p. 2063-2101, 2000.

ATKINSON, R., Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review, *Atmos. Environ.*, v. 24(A), p. 1-41, 1990.

AYERS, G. E GILLETT, R. Isoprene emissions from vegetation and hydrocarbon emissions from bushfires in tropical Australia, *J. Atmos. Chem.*, v. 7, p. 177-190, 1988.

BALDOCCHI, D.D. E HARLEY, P.C. Scaling carbon dioxide and water vapor exchange from leaf to canopy in a deciduous forest: Model testing and application, *Plant Cell Environ.*, v. 18, p. 1157-1173, 1995.

BIDLEMAN, T.F. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Techn.*, v. 22, p. 361-367, 1988.

BOND, D.W. STEIGER, S., ZHANG, R., TIE, X., ORVILLE, R.E. The importance of NO_x production by lightning in the tropics. *Atmosp. Environ.*, v. 36, p. 1509-1519, 2002.

BONN, B. E MOORTGAT, G.K. New particle formation during α - and β -pinene oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapor: particle size distribution studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 183-196, 2002.

BONN, B., SCHUSTER, G., MOORTGAT, G. K., Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpenes ozonolysis. **J. Phys. Chem.**, A, v. 106, p. 2869-2881, 2002.

BUSINGER, J.A., WYNGAARD, J.C., IZUMI, Y., BRADLEY, E.F. Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. **J. Atmos. Sci.**, v. 28, p. 181-189, 1971.

CARTER, W.P.L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. **J. Air Was. Manag. Assoc.**, v. 44, p. 881-899, 1994.

CPTEC. Mapas disponíveis no site em: <<http://www.cptec.inpe.br/>>

CICCIOLI, P., CECINATO, A., BRANCALEONE, E., FRATTONI, M., LIBERTI, A., use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar hydrocarbons involved in photochemical smog pollution, **J. of High Resol. Chromatog. and Commun.** 15, 75-84, 1992.

CICCIOLI, P. VOCs and Air Pollution. In: BLOEMEN, H. J. e BURN, J. **Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment**. Published by Blackie and Academic & Professional, United Kingdom, 1993.

CICCIOLLI, P.; CECINATO, A. Advanced methods for the evolution of atmospheric pollutants relevant to photochemical smog and dry deposition - In: **Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling**; John Wiley & Sons, Inc., 1992.

CONRAD, R. Soil microbial processes and the cycling of atmospheric trace gases. **Phil. Trans. R. Soc.** London Ser. A. 351, 219-230, 1995.

DETTMER, K., KNOBLOCH, T., ENGEWALD, W. Stability of reactive low boiling hydrocarbons on carbon based adsorbents typically used for adsorptive enrichment and thermal desorption. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.366, p. 70-78, 2000.

DYER, A.J. A review of flux profile relations. **Boundary-Layer Meteorol.**, v. 1, p. 363-372. 1974.

EICHSTAEDTER, G., SCHUERMANN, W., STEINBRECHER, R., E ZIEGLER, H. Diurnal cycles of soil and needle monoterpene emission rates and simultaneous gradient measurements of monoterpene concentrations in the stem region and above a Norway spruce canop. In: **EUROTRAC symposium 92**, The Hague, Netherlands, 1992.

Embrapa - Mapas disponíveis na pagina da internet da EMBRAPA: Monitoramento por Satélite <<http://www.cnpm.embrapa.br/>>

FALL, R. Biogenic Emissions of Volatile Organic Compounds from Higher Plants. In: Hewitt, C.N., **Reactive hydrocarbons in the Atmosphere**. San Diego, (Ed.) Editores: Academic Press, USA, 1999a. p. 41-155.

FALL, R., KARL, T., HANSEL, A., JORDAN, A. E LINDINGER, W. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: On-line analysis by protontransfer-reaction mass spectrometry, **J. Geophys. Res.**, v. 104(D13), 15, p. 963-15,974, 1999b.

FANG, C., MONSON, R.K. E COWLING, E.B. Isoprene emission, photosynthesis and growth in sweetgum (*Liquidambar styraci- flua*) seedlings exposed to short- and long-term drying cycles. **Tree Physiol.**, v. 16, p. 441-446, 1996.

FEHSENFELD, F., CALVERT, J., FALL, R., GOLDAN, P., GUENTHER, A., HEWITT, C.N., LAMB, B., LIU, S., TRAINER, M., WESTBERG, H., ZIMMERMAN, P. Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, DC. v. 6, n. 4, p. 389-430. 1992.

FINIZIO, A., MACKAY, D., BIDLEMAN, T. E HARNER, T. Octanol- air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. **Atmosp. Environ.**, v. 31, p. 2289-2296, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B. e PITTS, J.N., Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. **Science.**, v. 276, p. 1045-1052, 1997.

FINLAYSON - PITTS e J. N. PITTS, J.R. Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation. Scientific and Regulatory Implications. **Air & Waste**, v.43, p. 1091, 1993.

FINLAYSON-PITTS, B. e PITTS, J.N. Fundamentals and Experimental Techniques, **Atmos. Chem.** John Wiley & Sons, INC., USA, 1986.

FOLKINS, I., BRAUN, C., THOMPSON, A.M., WITTE, J. Tropical ozone as an indicator of deep convection. **J. Geophys. Res.**, v.107, D13, doi. 101029/2001JD001178, 2002.

FORSTNER, H.J.L., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition. **Environ. Sci. Tec.**, v. 31, p. 1345-1358, 1997.

FUENTES, J.D., LERDAU, M., ATKINSON, R., BALDOCCHI, D., BOTTENHEIM, J.W., CICCHIOLI, P., LAMB, B., GERON, C., GU, L., GUENTHER, A., SHARKEY, T.D., STOCKWELL, W. Biogenic emissions in the atmospheric boundary layer: A review, **B. Am. Meteorol. Soc.**, v. 81, p. 1537-1575, 2000.

FUENTES, J.D., WANG, D., NEUMANN, H.H., GILLESPIE, T.J., DEN HARTOG, G., DANN, T.F. Ambient biogenic hydrocarbons and isoprene emissions from a mixed deciduous forest. **J. Atmos. Chem.**, V. 25, p. 67-95, 1996.

GARRATT, J.R. The Atmospheric Boundary Layer, 1st paperback edition with corrections. Cambridge University Press, Cambridge, 316 pp., 1994

GARRATT, J. R. Flux-Gradient Relationships Above Tall Vegetation, **Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.**, v. 104, p. 199-211, 1978.

GREENBERG, J.P., GUENTHER, A., HARLEY, P., OTTER, L., VEENENDAAL, E.M., HEWITT, C.N., JAMES, A.E. E OWENS, S.M. Eddy flux and leaf-level measurements of Biogenic VOC emissions from mopane woodland of Botswana. **J. Geophys. Res.**, v.108 (D13), 8466, oi:10.1029/2002JD002317, 2003.

GREENBERG, J.P., GUENTHER, A., ZIMMERMAN, P., BAUGH, W., GERON, C., DAVIS, K., HELMIG, D., KLINGER, L.F. Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. **Atmosp. Environ.**, v. 33, p. 855-867. 1999.

GROSJEAN, D. Atmospheric Chemistry of Biogenic Hydrocarbons: Relevance to the Amazon. **Química Nova**, v.8, 2, p. 184-201, 1995.

GUENTHER, A., GERON, C., PIERCE, T., LAMB, B., HARLEY, P., FALL, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. **Atmosp. Environ.**, v. 34, p. 2205-2230, 2000.

GUENTHER, A. Modeling biogenic volatile organic compound emissions to the atmosphere. In: Hewitt, C.N. **Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere**. San Diego, (Ed.) Editores: Academic Press, USA, 1999, p. 41-94.

GUENTHER, A., GREENBERG J., HARLEY P., HELMIG D., KLINGER L., VIERLING L., ZIMMERMAN P., GERON C. Leaf, branch, stand, and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from U.S. woodlands. **Tree Physiol**, v. 16, p. 17-24, 1996a.

GUENTHER, A., OTTER, L., ZIMMERMAN P., GREENBERG, J., SCHOLE, R., SCHOLE, M., Biogenic hydrocarbon emissions from southern African savannas. **J. Geophys Res.**, v. 101:25859-25865, 1996b.

GUENTHER, A., HEWITT, C. N., ERICKSON, D., FALL, R., GERON, C., GRAEDEL, T., HARLEY, P., KLINGER, L., LERDAU, M., MCKAY, W. A., PIERCE, T., SCHOLE, B., STEINBRECHER, R., TALLAMRAJU, R., TAYLOR, J., ZIMMERMAN, P.A. Global model of natural volatile organic compound emissions. **J. Geophys. Res.**, v. 100, p. 8.873-8.892, 1995.

GUENTHER, A., ZIMMERMAN, P., MONSON, R., FALL, R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluation and sensitivity analysis., **J. Geophys Res.**, v. 98, p. 12609-12617, 1993.

HAAGEN-SMIT, A. e FOX, M. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. **Indust. Eng. Chem.** v. 48, p. 1484-1487, 1956.

HARLEY, P., VASCONCELLOS, P., VIERLING, L., PINHEIRO, C.C.D.S., GREENBERG, J., GUENTHER, A., KLINGER, L., ALMEIDA, S., NEILL, D., BAKER, T., PHILLIPS, O., MAHLI, Y. Variation in potential for isoprene emissions among Neotropical forest sites, in press **Global Change Biology** Manuscript Number: GCB 02-328, 2004.

- HARLEY, P., OTTER, L., GUENTHER, A., GREENBERG, J. Micrometeorological and leaf-level measurements of isoprene emissions from a southern African savanna, **J. Geophys. Res.**, v. 108, 8468, doi:10.1029/2002JD002592, 2003.
- HARLEY, P.C., MONSON, R.K. E LERDAU, M.T. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants, **Oecologia**, v. 118, p. 109–123, 1999.
- HARLEY P, GUENTHER A, ZIMMERMAN P. Effects of light, temperature and canopy position on net photosynthesis and isoprene emission from sweetgum (*Liquidambar styraciflua* L.) leaves. **Tree Physiol.**, v. 16, p.25-32, 1996.
- HARLEY, P.C., LITVAK, M.E., SHARKEY, T.D. E MONSON, R.K. Isoprene emission from velvet bean leaves: Interactions among nitrogen availability, growth photon flux density, and leaf development, **Plant Physiol.**, v. 105, p. 279– 285, 1994.
- HEWITT, C.N., E STREET, R.A. A quantitative assessment of the emission of non-methane hydrocarbon compounds from the biosphere to the atmosphere in the U.K.: present knowledge and uncertainties. **Atmos. Environ.**, v. 26A, p. 3069-3077, 1992.
- HICKS, B.B. Wind Profile Relationships from the Wangara Experiment, **Quart. J. Roy Meteorol. Soc.**, v. 102, p. 535–551, 1976.
- HOBBS, P.V. **Introduction to Atmospheric chemistry**, Cambridge University Press, 2000.
- HOFFMANN, T., ODUM, J.R., BOWMAN, F., COLLINS, D., KLOCKOW, D., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. **J. Atmosp. Chem.**, v. 26, p. 189-222, 1997.
- HÖGSTRÖM, U. Non-dimensional wind and temperature profiles in the atmospheric surface layer: a re-evaluation. **Boundary-Layer Meteorol.**, v. 42, p. 55–78. 1988.
- IBGE. Mapas disponíveis na pagina da internet do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em: <<http://www.ibge.gov.br/>>
- INPE. Mapas disponíveis na pagina da internet do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em: <<http://www.cptec.inpe.br>>
- JACOB, D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 2131-2159, 2000.
- JACOB, D. J. e WOFSY., S.C. Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest. **J. Geophys. Res.**, v. 93, p. 1477-1486, 1988.
- JANSON, R. Monoterpene concentrations in and above forest of Scots pine. **J. Atmosp. Chem.**, v. 14, p. 385-394, 1992.

- KAIMAL, J.C. e FINNIGAN, J. **J. Atmosf. Boundary Layer Flows**, Oxford University Press, New York, 289 pp., 1994.
- KERR, J.B. e MCELROY, C.T. Evidence for large upward trends of ultraviolet-B radiation linked to ozone depletion. **Science**, v. 262, p. 1032-1034, 1993.
- KESSELMEIER, J., KUHN, U., ROTTENBERGER, S., BIESENTHAL, T., WOLF, A., SCHEBESKE, G., ANDREAE, M.O., CICCIOI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., OLIVA, S.T., BOTELHO, M.L., SILVA, C.M.A., TAVARES, T.M. Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondonia (Amazonia). **J. Geophys. Res.**, v. 10.1029/2000JD000267, 2002.
- KESSELMEIER, J., KUHN, U. WOLF, A., ANDREAE, M.O., CICCIOI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., GUENTHER, A., GREENBERG, J., VASCONCELLOS, P. OLIVA, T. TAVARES, T. ARTAXO, P. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 4063-4072, 2000.
- KIRCHHOFF, V.W.J.H., CASICCIA S, C.A.R., E ZAMORANO B, F., The Ozone Hole over Punta Arenas, Chile, **J. Geophys. Res.**, v. 102, p. 8945-8953, 1997.
- KLINGER, L., ZIMMERMAN, P., GREENBERG, J., HEIDT, L., E GUENTHER, A. Carbon trace gas fluxes along a successional gradient in the Hudson Bay lowland, **J. Geophys. Res.**, v. 99, p. 1469-1494, 1993.
- KUZMA, J. E FALL, R. Leaf isoprene emission rate is dependent on leaf development and the level of isoprene synthase. **Plant Physiol.**, v. 101, p. 435-440, 1993.
- KUHN, U., DINDORF, T., SCHEBESKE, G., BIESENTHAL, T., THIELMANN, A., GANZVELD, L., ROBERTS, G., SCIARE, J., WELLING, M., CICCIOI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., LLOYD, J., KOLLE, O., STEFANI, P., CORRADI, C., VALENTINI, R., FISCH, G., GERMANO, T., GATTI, L.V., SILVA-DIAS, M.A., ARTAXO, P., NOBRE, A. D., MEIXNER, F., ANDREAE, M.O., KESSELMEIER, J. Concentration Profiles of Volatile Organic Compounds and Other Reactive Trace Gases over Amazônia: Aircraft Measurements during LBA-CLAIRE 2001. In: **2ª CONFERENCIA CIENTIFICA INTERNACIONAL DO LBA**, 2002, Manaus, Apresentações disponível em: <<http://lba.cptec.inpe.br/lba-conf-manaus02-en/results.html>>
- LAHANIATI, M., NANOS, CH., KODINARI, C., NICCOLIN, B., PETRUCCI, G., PETRUCCI, G. A., E KOTZIAS, D. Formation of aerosols in the gas phase ozonolysis of alpha-pinene. In: The oxidizing capacity of the atmosphere. Proceedings of the 7th **European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants**. (B. Larsen, B. Versino, and Angeletti, eds.), EUR Report EUR 17482. European Commission-DGXII, Brussels, Belgium, pp. 542-546, 1997
- LAMB, B., GAY, D., WESTBERG, H., PIERCE, T. A. biogenic hydrocarbon emission inventory for the US using a simple forest canopy model. **Atmosf. Environ.**, v. 27, p. 1673-1690, 1993.

LAMB, B., WESTBURG, H., ALLWINE, G. E QUARLES, T. Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. **J. Geophys. Res.**, v. 90, p. 2380-2390, 1985.

LERDAU, M. e KELLER, M. Controls on isoprene emission from trees in a subtropical dry forest. **Plant. Cell. Environ.**, v. 20, p. 569-578, 1997.

LERDAU, M., LITVAK, M. E MONSON, R. Plant chemical defense: Monoterpenes and the growth-differentiation balance hypothesis. **Trends Ecol. Evol.**, v. 9, p. 58-61, 1994a.

LERDAU, M., DILTS, S., WESTBERG, H., LAMB, B. E ALLWINE, G. Monoterpene emission from ponderosa pine. **J. Geophys. Res.**, v. 99, p. 16.609-16.615, 1994b.

LERDAU, M. **Ecological controls over monoterpene emissions from conifers**. Ph.D. thesis, Stanford University, 108 pp. University Microfilms Dissertation Services, <<http://www.umi.com/hp/Support/DServices/>>, 1993.

LOGAN, J.A., Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. **J. Geop. Res.**, v. 90, p. 10463-10482, 1985.

SILVA DIAS, M.A.F., RUTLEDGE, S., KABAT, P., SILVA DIAS, P.L., NOBRE, C., FISCH, G., DOLMAN, A.J., ZIPSE, E., GARSTANG, M., MANZI, A., FUENTE, J. D., ROCHA, H., MARENGO, J., PLANA-FATTORI, A., SÁ, L., ALVALÁ, R., ANDREA, M. O., ARTAXO, P., GIELOW, R., GATTI, L.V. "Clouds and rain processes in a biosphere atmosphere interaction context in the Amazon Region", **J. Geophys. Res.**, v107 D20, 8072, doi:10.1029/2001JD000335, 2002.

MADRONICH, S., MCKENZIE, R.L., CALDWELL, M.M., BJOKRN, L.O. CHANGES in ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. **Ambio**, v. 24, p. 143-152, 1995.

MCGARVEY, D, CROTEAU, R. Terpenoid metabolism. **Plant cell**, v. 7, p. 1015- 1026, 1993.

MONSON, R.K., E FALL, R. Isoprene emission from aspen leaves. **Plant Physiol.**, v. 90, p. 267-274, 1989.

NEPSTAD, D. C., MOUTINHO, P., DIAS-FILHO, M. B., DAVIDSON, E., CARDINOT, G.MARKEWITZ, D., FIGUEIREDO, R., VIANNA, N., CHAMBERS, J., RAY, D., GUERREIROS, J. B., LEFEBVRE, P., STERNBERG, L., MOREIRA, M., BARROS, L., ISHIDA, F. Y., TOHLVER, I., BELK, E., KALIF, K., SCHWALBE, K. The effects of partial throughfall exclusion on canopy processes, aboveground production, and biogeochemistry of an Amazon forest. **J. Geophys. Res.**, v. 107, D20, 8085, doi:10.1029/2001JD000360, 2002.

NEPSTAD, D.C., VERISSIMO, A., ALENCAR, A., NOBRE, C., LIMA, E., LEFEBVRE, P., SCHLESINGER, P., POTTER, C., MOUTNHO, P., MENDOZA, E., COCHRANE, M., BROOKS, V. Large scale impoverishment of Amazonian forests by logging and fire. **Nature**, v. 398, p. 505-508, 1999.

NOBRE, C.A. **Amazonia in the Global System**. In: International LBA Scientific Conference, 7-10, July, Manaus, AM, Brazil, 2002.

NOBRE, C.A., WICKLAND, D.E., KABAT, P. LBA Atmospheric Chemistry: Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. **IGBP Global Change Newsletter LBA - Special Issue**, 01-08, 2001.

NOBRE, C.A., DOLMAN, A.J., GASH, J.H.C., JACOB, D.J., JANETOS, A.C., KABAT, P., KELLER, M., MARENGO, J.A., MCNEAL, R.J., MELILLO, J., SELLERS, P.J., WICKLAND, D.E., WOFYSY, S.C., HUTJES, R.W.A. The Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). **Concise Experimental Plan**. INPE, C. Paulista, SP, Brazil, 1996.

NOBRE, C.A., SELLERS, P.J., SHUKLA, J. Amazonian deforestation and regional climate change. **J. Climate**, v. 4, p. 957-987, 1991.

ODUM, J.R., JUNGKAMP, T.P.W., GRIN, R.J., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. **Science**, v. 276, p. 96-99, 1997.

ODUM, J.R., HOFFMANN, T., BOWMAN, F., COLLINS, D., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, p. 2580-2585, 1996.

OHTA, K. Diurnal and seasonal variations in isoprene emission from live oak. **J. Geochem.**, v. 19, p. 269-274, 1986.

PAULSON, C. A. The Mathematical Representation of Wind Speed and Temperature Profiles in the Unstable Atmospheric Surface Layer. **J. Appl. Meteorol.**, v. 9, p. 857-861, 1970.

PLACET, M, MANN, C.O., GILBERT, R.O., NIEFER M.J. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review. **Atmos Environ.**, v. 34 12-14, p. 2183-2204, 2000.

RAMUSSEN, R.A. e KHALIL, M.A.K. Isoprene over the Amazon Basin. **J. Geophys. Res.**, v. 93, NO. D2., p. 1417-1421, 1988.

RASMUSSEN, R.A. Isoprene: identified as a forest-type emission to the atmosphere. **Environ. Sci. Technol.**, v. 4, p. 667-671, 1970.

RINNE, H.J.I., GUENTHER, A., GREENBERG, J.P. E HARLEY, P.C. Isoprene and monoterpenes fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 2421-2416, 2002.

RINNE, J., TUOVINEN, J.P., LAURILA, T., HAKOLA, H., AURELA, M., HYPÉN, H. Measurement of hydrocarbon fluxes by a gradient method above a northern boreal forest. **Agric. For. Meteorol.**, v. 102, p. 25-37, 2000.

- ROELOFS, G.J. E LELIEVELD, J. Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transports on tropospheric O₃ levels. *Tellus*, v. B 49, p. 38-55, 1997.
- RUDOLPH, J. Biogenic sources of atmospheric alkenes and acetylene. In: HELAS, G.G., SLANINA, J. E STEINBRECHER, R. ***Biogenic volatile Organic Carbon Compounds in the Atmosphere***, p.53-65. SPB Academic publishing: Amsterdam, 1997.
- SANADZE, G.A. Emission of organic matters by leaves of Robinia pseudoacacia L. *Sovsh Acad Nauk GSSR* 19:83, 1957.
- SAWYER, R.F., HARLEY, R.A., CADLE, S.H., NORBECK, J.M., SLOTT, R., BRAVO, H.A. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. ***Atmos. Environ.***, v. 34, p. 2161-2181, 2000.
- SCHNITZLER, J. P., ARENZ, R., STEINBRECHER, R., E LEHNING, A. Characterization of an isoprene synthase from leaves of *Quercus petraea* (Mattuschka) Liebl. ***Botanica Acta***, v. 109, p. 216-221, 1996.
- SEINFELD, J.H. e PANDIS, S.N. ***Atmospheric Chemistry and Physics***, Ed John Wiley & Sons Inc., New York, 1998.
- SEUFERT, G., BARTZIS, J., BOMBOI, T., CICCIOLOI, P., CIESLIK, R., FOSTER, P., HEWITT, C.N., KESSELMEIR, J., KOTZIAS, D., LENZ, R., MANES, F., PEREZ PASTOR, R., STEINBRECHER, R., TORRES, L., VALENTINI, R., E VERSINO, B., An overview of the Casteporziano experiments, ***Atmos. Environ.***, v. 31(S1), p. 5-18, 1007.
- SHARKEY, T. D. e LORETO, F. Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves, ***Oecologie***, v. 95, p. 328-333, 1993.
- SHARKEY, T., LORETO, F. e DELWICHE, C. The biochemistry of isoprene emission from leaves. In: SHARKEY, T., HOLLAND, E. AND MOONEY, H. ***Trace gas emissions by plants***. Academic Press, San Diego, 1991.p. 153 - 184.
- SHAW, R., CRITTENDEN, A., STEVENS, R., CRONN, D., E TITOV, V. Ambient concentrations of hydrocarbons from conifers en atmospheric gases and aerosol particles measured en Soviet Georgia. ***Environ. Sci. Technol.***, v. 17, p. 389-395, 1983.
- SILVER, G. M., AND FALL, R., Characterization of aspen isoprene synthase, an enzyme responsible for leaf isoprene emission to the atmosphere. ***J. Biol. Chem.***, v. 270, p. 13010-13016, 1995.
- SIMPSON, I.J., THURTELL, G.W., NEUMANN, H.H., DEN HARTOG, G., EDWARDS, G.C. The validity of similarity theory in the roughness sublayer above forests. ***Boundary-Layer Meteorol.***, v. 87, p. 69-99, 1998.
- SINGH, H.B., KANAKIDOU, M., CRUTZEN, P.J. E JACOB, D.J. High concentrations and photochemical path of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. ***Nature***, v. 378, p. 50-54, 1995.

SINGH, H. B., E ZIMMERMAN, P. R. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: NRIAGU, J. O. **Gaseous Pollutans: Characterization and Cycling.**, Wiley- Interscience: New York, 1992. p. 177-235.

STULL, R. **An introduction to Boundary Layer Meteorology.** Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1988.

TANG, X. E MADRONICH, S. Effects of increased solar ultraviolet radiation on tropospheric composition and air quality. **Ambio**, v. 24, p. 188-190, 1995.

THOM, A.S., STEWART, J.B., OLIVER, H.R., E GASH, J.H.C. Comparison of Aerodynamic and Energy Budget Estimates of Fluxes over a Pine Forest. **Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.**, v. 101, p. 93-105, 1975.

THOMPSON, A.M., WITTE, J.C., MCPETERS, R.D., OLTMANS, S.J., SCHMIDLIN, F.J., LOGAN, J.A., FUJIWARA, M., KIRCHHOFF, V.W.J.H., POSNY, F., COETZEE, G.J.R., HOEGGER, B., KAWAKAMI, S., OGAWA, T., JOHNSON, B.J., VÖMEL, H., LABOW, G. Southern Hemisphere Additional Ozonesondes (SHADOZ) 1998-2000 tropical ozone climatology 1. Comparison with Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) and ground-based measurements. **J. Geophys. Res.**, v. 108, D2, 8238, doi: 10.1029/2001JD000967, 2003.

TROSTDORF, C. R., GATTI, L. V., YAMAZAKI, A., POTOSNAK, M. J., GUENTHER, A., MARTINS, W. C. E MUNGER, J.W. Seasonal Cycles of isoprene concentrations in the Amazonian Rainforest. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v.4, pp. 1247 – 1268, <www.atmos-chem-phys.org/acpd/4/1247/>

WANG, S.-C., PAULSON, S.E., GROSJEAN, D., FLAGAN, R.C., SEINFELD, J.H. Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NO_x systems-1., Outdoor smog chamber studies of C7- and C8- hydrocarbons, **Atmosph. Environ.**, v. 26A, p. 403 – 420, 1992.

WENT, F.W. Blue hazes in the atmosphere. **Nature**, v. 187, p. 641-643, 1960.

WILDERMUTH, M. C., E FALL, R. Biochemical characterization of stromal and thylakoid-bound isoforms of isoprene synthase in willow chloroplasts. **Plant Physiol.**, v. 116, p. 1111-1123, 1998.

WILDERMUTH, M. C., E FALL, R. Light-dependent isoprene emission. Characterization of a thylakoid-bound isoprene synthase in *Salix discolor*. **Plant Physiol.**, v. 112, p. 171-182, 1996.

WINER, A.M., AREY, J., ATKINSON, R., ASCHMENN, S.M., LONG, W.D., MORRISON, C.L., OLSZYK, D.M. Emission rates of organics from vegetation in California's central valley. **Atmosph. Environ.**, v.26A, p. 2647-2659, 1992.

YOKOUCHI, Y., AMBE, Y. Diurnal variation of atmospheric isoprene and monoterpene in the atmosphere of a pine forest. **J. Geophys. Res.**, v. 93 (D4), p. 3751-3759, 1988.

ZIMMERMAN, P. **Determination of emission rates of hydrocarbons from indigenous species of vegetation in the Tampa/St.** Petersburg, Florida

area. Appendix C, Tampa Bay Area Photochemical Study, EPA 904/9-77-028 U.S. Environmental Protection Agency, Region IV, Atlanta, GA, 1979.

ZIMMERMAN, P.R., GREENBERG, J.P. E WESTBERG, C.E. Measurements of Atmospheric Hydrocarbons and Biogenic Emission Fluxes in Amazon Boundary Layer. **J. Geophys. Res.**, v. 93(D2), p. 1407-1416, 1988.

ANEXO A

Seasonal cycles of isoprene concentrations in the Amazonian rainforest

C. R. Trostorf¹, L. V. Gatti¹, A. Yamazaki¹, M. J. Potosnak², A. Guenther²,
W. C. Martins³, and J. W. Munger⁴

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, Brazil

²NCAR – Atmospheric Chemistry Division, Boulder, CO, USA

³Universidade Federal do Para, Santarém, Brazil

⁴Harvard University, Dept. of Earth and Planetary Sciences, Oxford, USA

Received: 3 October 2003 – Accepted: 24 February 2004 – Published: 2 March 2004

Correspondence to: C. R. Trostorf (crtrost@ipen.br)

1291

Abstract

Tropical forests are an important global source of volatile organic compounds (VOCs) and other atmospheric trace gases. The high biodiversity in tropical rainforests complicates the extrapolation of biogenic volatile organic compound (BVOC) emissions from leaf-level measurements to landscape and regional or global scales. In Amazônia, a significant fraction of the carbon emitted from the biosphere to the atmosphere is emitted in the form of BVOCs, and the knowledge of these emissions is important to our understanding of tropical and global atmospheric chemistry and carbon cycling. As part of the Large scale Biosphere-atmosphere experiment in Amazônia (LBA), VOC concentrations were measured at two sites near Santarém, Para State, Brazil. The two sites are located in the National Forest of Tapajós, the first corresponding to primary forest and the second to a forest, that was selectively logged. The samples were collected simultaneously at heights of 65 and 55 m (20 and 10 m above forest canopy, respectively). The average isoprene mixing ratio was 2.2–2.5 ppb at the two sites and the standard deviations within a site ranged from 1 to 1.2 ppb. A strong seasonality of isoprene mixing ratio was observed and associated with the wet and dry seasons. The lowest mixing ratios were found during the transition between the wet to dry season, while at the start of the biomass burning season the mixing ratios increase. A qualitative analysis of a one dimensional model demonstrates that the seasonal cycle in concentrations reflects changes in isoprene production by the ecosystem, not changes in boundary layer dynamics or chemistry. The magnitude of the cycle indicates that the physiological capacity of the ecosystem to emit isoprene may depend on water availability although phenological changes could also contribute to the observed variations. A simple 1-D model that assumes mean daytime isoprene fluxes of $1.5 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and $0.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ scaled by an algorithm depending on precipitation at the primary forest and selectively logged sites, respectively, is able to reproduce the observed vertical gradients.

1292

1 Introduction

Large quantities of volatile organic compounds (VOCs) are emitted into the troposphere from anthropogenic and biogenic sources (Guenther et al., 1995). Global estimates indicate that about 1800 Tg of volatile organic compounds are emitted per year into the atmosphere. Methane is emitted into the atmosphere from both biogenic (natural wetlands) and anthropogenic (domestic ruminants, rice paddies, etc) sources. 510 million Tg yr⁻¹ of methane are emitted into atmosphere, with 220 million Tg yr⁻¹ emitted by anthropogenic sources. Large quantities of non-methane organic compounds (NMOC), including isoprene (2-methyl-1,3-butadiene), a series of C₁₀H₁₆ monoterpenes, C₁₅H₂₄ sesquiterpenes, and oxygenated VOCs (methanol, linalool) are also emitted into the atmosphere. Isoprene is emitted at an estimated rate of about 500 Tg yr⁻¹ with an additional 130 Tg yr⁻¹ of monoterpenes. Guenther et al. (1995) estimate that the global emission of biogenic NMOCs is seven times larger than total anthropogenic emission.

Most biogenic VOCs are emitted from vegetation. Went (1960) was the first to propose that natural emissions of VOCs from trees and other vegetation could have a significant effect on the chemistry of the atmosphere. Often half or more of the biogenic VOCs consist of isoprene (2-methyl-1,3-butadiene) and monoterpenes (e.g. α -pinene, β -pinene, limonene). These compounds are highly reactive in the atmosphere and have short tropospheric lifetimes (~1 h for isoprene). The presence of C=C double bonds in isoprene and monoterpenes makes these compounds highly susceptible to attack by OH, O₃ and NO₃ (Seinfeld and Pandis, 1998). These compounds play an important role in atmospheric chemistry because they contribute to the photochemical production of ozone and the oxidation capacity of the atmosphere. They can also be a source of organic aerosols and contribute to the global carbon cycle. In tropical forest areas, where the concentrations of biogenic VOC are high, the effect of VOC emissions on ozone and OH concentration becomes significant. In the presence of NO_x, hydrocarbons tend to shift the NO to NO₂ balance towards NO₂, thus increasing ozone production, if sufficient NO_x is available (Seinfeld and Pandis, 1998; Atkinson,

1293

2000). Depending on atmospheric conditions, the degradation of biogenic VOCs can lead to various end-product combinations. The common products of isoprene degradation include formaldehyde, methacrolein and methyl-vinyl-ketone (Seinfeld and Pandis, 1998). Products of α -pinene, which is often the most common monoterpene in the air, include pinonaldehyde, formaldehyde and acetone (Hakola et al., 1994; Nozière et al., 1999).

On a global scale, the largest biogenic VOC emissions are predicted to occur in the tropics with isoprene being the dominant compound emitted, and tropical rainforests are estimated to be the major source of atmospheric VOCs (Guenther et al., 1995; Zimmerman et al., 1988), due to the combination of high temperatures and large biomass densities. Emissions of isoprene from plants are known to be both light and temperature dependent, and monoterpene emissions are dependent on temperature (Guenther et al., 1991). However, it has been shown that some Mediterranean and tropical plants emit monoterpenes in light and temperature dependent fashion directly from recently fixed carbon (Staudt and Seufert, 1995; Loreto et al., 1996; Kuhn et al., 2001). Seasonal changes in leaf age and leaf biomass density are also expected to influence seasonal variations in BVOC emissions and concentrations (Guenther et al., 1999).

There is a general understanding of the processes driving seasonal variations in isoprene emissions from temperate landscapes (Goldstein et al., 1995; Monson et al., 1994) but very little is known about tropical regions. The few tropical observations that have been reported indicate that seasonal isoprene variations are larger than can be explained by the small seasonal variations in temperature, light and foliage (Guenther et al., 1999; Stefani et al., 2000; Kesselmeier et al., 2002). In this manuscript, we describe the first record of weekly isoprene concentration observations over an annual cycle at a tropical landscape and present an algorithm based on precipitation for predicting seasonal variations in isoprene emissions from tropical landscapes.

1294

2 Experimental

2.0.1 Site description

The sampling was performed as part of the Large-scale Biosphere atmosphere experiment in Amazonia from December, 2001 through December, 2002 at two sites in the Tapajós National Forest, Pará, Brazil. The first site is located about 7 km west of the Santarém-Cuiabá road (BR-163) at 67 km south of Santarém (2°51.42' S, 54°57.54' W) and is referred to here as site KM67. This site is primary rainforest, with closed canopy structure and emergent trees at a height of about 45 m. The samples were collected simultaneously from two heights of the tower at 54 and 64 m using a Teflon tube and a pumping system. The second site is about 4 km from the Santarém-Cuiabá road (BR-163) at 83 km south of Santarém (3° 10,2' S, 54° 58.2' W) and is referred to here as site KM87. This site is a forest where a selective logging project occurred in 2001. The samples were also collected on the tower simultaneously at heights of 54 and 64 m using a Teflon tube. Figure 1 shows the map of Amazonia and the two sampling locations.

2.0.2 VOCs sampling

The samples were collected into stainless steel canisters of 6L volume (BRC/Rasmussen). The canisters were cleaned prior to sampling with a Canister Cleaning System (XonTech, Model 960) during a 4 hour cycle that consisted of 2 moist air cycles (2 h) and 2 dry air cycles (2 h). During the last cycle, the high vacuum pump reduced the pressure in the system to below 10 mtorr. The VOCs were sampled one time per week for each level and in each site. The sample time was between 11:00 am until 02:00 pm, during the period of February to November 2002 at KM83 and December 2001 to November 2002 at KM67. After collection, the samples were sent to the Atmospheric Chemistry Laboratory (LQA) at IPEN ("Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares") in São Paulo, and then analyzed by GC/MS and GC/FID within 2–3 days

1295

after sampling.

2.0.3 VOCs analysis

The samples were analyzed with a VARIAN Gas Chromatograph (VARIAN 3600) equipped with a flame ionization detector (FID) and a coupled VARIAN Mass Spectrometer (VARIAN Saturn 2000). The flame ionization detector is used for optimum sensitivity of the VOC species in parallel with a mass selective detection system (GC/MS) for optimum peak identification. The canisters are connected to the analysis system by a sample transfer line heated to 200°C. To concentrate the sample, an aliquot of the air inside the canister is transferred onto a trap immersed in liquid nitrogen with a flow rate of 50 ml min⁻¹ for 5 min, giving a total sample volume of 250 ml. The cryogenic preconcentration unit (a stainless steel tube filled with glass beads) is cooled by liquid nitrogen to -180°C, and is thermally desorbed at 200°C for 2 min and injected onto a non-polar DB-1 column (60 m×0,32 mm ID) with a helium carrier gas stream at 2.2 ml min⁻¹. The GC column oven is heated at 6°C min⁻¹ from -50°C to 200°C. At the end of the chromatographic column the flow was split, introducing 50% of the flow into the MS systems and 50% into the FID. The FID system is operated at 300°C and is supplied with nitrogen make up gas at 29 ml min⁻¹, hydrogen flow at 30 ml min⁻¹ and 300 ml min⁻¹ of compressed air flow. The MS system uses an ion trap detector and the system is fully automated and operated by Star Chromatography Workstation Software (version 5.41, VARIAN).

Isoprene quantification was performed by isoprene primary standard (White Martins S.A., Brazil). The range of the calibration curve used was 5 different concentrations between 0.25 ppb and 3.0 ppb. Studies were conducted initially to demonstrate the repeatability of this procedure. The limit of detection (defined as the blank signal plus a signal-to-noise ratio of three) was 0.04 ppb. All the samples were analyzed three times and the reproducibility of the data generally shows a relative standard deviations of about 4% of the concentration range.

1296

3 Trace gas concentrations

3.1 Primary forest at Tapajós – KM67

The annual precipitation in Tapajós is typically about 2000 mm (Rinne, 2002). The monthly precipitation rates for both sites, Tapajós KM67 and KM83, are shown in Fig. 2. During the period of December 2001 to October 2002 there was a total of 1392 mm of precipitation. The best way to understand the variability of isoprene concentration during this period was to divide it into three seasons: wet, transition and dry season. This division was determined by monthly rain accumulation. The dry season is the period that shows the lowest level of rain, starts in August, and finishes in December. The total dry season precipitation at this station was 42 mm. The wet season is usually between January and May and the transition season occurred during June and July. The transition is characterized by irregular rains, with lower frequency and intensity compared to the wet season. Table 1 shows general meteorological conditions during the dry, transitional and wet seasons at KM67. The mean daytime temperature in Tapajós was almost 28°C; winds were dominant from the E and NE directions with an average of speed about 2.7 m s⁻¹. PAR and temperature were higher in the dry season than in the wet season (Saleska et al., 2004).

The average ozone mixing ratio during the period of maximum radiation (14:00–16:00 LT) in the wet season was 11 ppb. The dry season is when biomass burning occurs. The average mixing ratio correlates with regional biomass burning. The ozone mixing ratio during the dry season without regional biomass burning (August–September) was around 15 ppb, which is close to the wet season value. During December 2001, the average O₃ mixing ratio was 37 ppb during the period of radiation maximum. The 2001 biomass burning season was more intense compared to the 2002 dry season (November–December) when the average O₃ mixing ratio was 26 ppb. A similar pattern was observed for CO mixing ratios. During 2001, the average CO mixing ratios in the wet and dry season without and with biomass burning were 84, 142 and 355 ppb, respectively. In 2002, the average CO mixing ratios in the wet and dry

1297

season without biomass burning were 105 and 146 ppb, respectively. The biomass burning season occurs during October, November and December, with the more intense period in October and November. But burning begins in August in the western part of the Amazon, and transport will bring some plumes to Tapajós.

Isoprene was the dominant VOC identified by GC/MS and quantified by FID. The isoprene mixing ratio above the canopy at Tapajós KM67 throughout the year is shown in Fig. 3. The mean mixing ratios of isoprene, with standard deviations in parentheses, were 2.2 ppb (1.0) at 54 m and 1.7 ppb (0.9) at 64 m (Table 2). The average decrease in isoprene with height was 41 ppt m⁻¹.

3.2 Forest with selective logging at Tapajós - KM83

The precipitation at this site between February and August 2002 was 960 mm. The precipitation during August was only 2 mm. Table 3 shows the general meteorological conditions in the wet and transition seasons, with August representing the “dry season”. The dominant daytime winds were from the E and NE directions during this period, with a wind speed of about 2.8 m s⁻¹. PAR was generally higher in August than during the wet season. The sampling period for this site was between February and December 2002. The isoprene mixing ratios above the canopy at Tapajós KM83 during the campaign are shown in Fig. 3. The average mixing ratio of the isoprene and standard deviations (in parentheses) was 2.5 ppb (1.2) at 54 m and 2.2 ppb (1.2) at 64 m (Table 4). The peak isoprene mixing ratio was about 5.1 ppb and the minimum isoprene mixing ratio was 0.6 ppb. The average decrease in isoprene with height was 20 ppt m⁻¹.

4 Isoprene emissions

Guenther et al. (1995) estimated that midday isoprene fluxes from Amazonian rainforests ranged from about 3 to 7 mg m⁻²h⁻¹. In the Tapajós region, the Guenther et

al. (1993, 1995) model predicts that emissions should be about 30% higher in the dry season due to higher temperature and light levels. We have developed an additional algorithm to relate isoprene emission to precipitation rates:

$$E_p = 2 - 1.5[P_3/P_{3\max}] \quad (1)$$

5 where E_p is a normalized isoprene emission activity factor, P_3 is the average precipitation rate of the past three months and $P_{3\max}$ is the maximum 3 month precipitation rate. The dimensionless factor E_p is an empirical correction to the basal emission rate used in standard models to predict leaf level isoprene emissions. The application of this factor is analogous to the approach used to account for temporal variations of the
10 basal emission rate due to previous temperature regimes (Geron et al., 2000). The functional form of E_p was chosen to match the observed changes in isoprene concentrations. The algorithm was used to predict weekly variations in isoprene emissions at the Tapajos primary forest site. We combined these isoprene flux estimates with a one dimensional box model to predict boundary layer isoprene concentrations (Jacob and Wofsy, 1988) and surface concentrations using surface to boundary layer average ratios reported by Guenther et al. (1996). The box model balances surface production with storage in the boundary layer and chemical losses. The approach requires knowledge of boundary layer height and isoprene loss rates. Because NO_x levels are low in remote tropical ecosystems, simple HO_x chemistry is assumed. In this study
20 we consider one scenario where the boundary layer height and chemical loss rates are constant and another where boundary layer heights are higher in the dry season (1200–1600 m compared to 500–1000 m, D. Fitzgerald, personal communication) and chemical loss is greater in the dry season due to elevated NO_x and ozone associated with biomass burning. The constant boundary layer height and loss rate scenario is shown as a solid line in Fig. 3. The model results assuming increasing boundary layers and isoprene loss rates in the dry season are shown as a dashed line in Fig. 3. Although there is considerable scatter, the large seasonal variation predicted using Eq. (1) fits the observed pattern reasonably well. The agreement is improved when higher boundary layer and chemical loss rates are assumed for the dry season. It is

1299

likely that the seasonal variations in isoprene emission rates are driven by changes in the physiological capacity of the ecosystem to emit isoprene and that this is related to water availability. It is also possible that the changes are at least partly due to phenological variations. Additional studies are needed to determine this and to improve the
5 preliminary algorithm given in Eq. (1).

5 Summary and conclusions

Isoprene is an important chemical species in the tropical tropospheric boundary layer but the spatial distribution and seasonal variations are not well known. We observed similar isoprene concentrations at two sites in the Tapajos National Forest in the eastern Amazon basin. At KM67, the mean isoprene mixing ratios were 2.2 ppb and 1.7 ppb, at 54 and 64 m, respectively. At KM83, the mean isoprene mixing ratios were 2.5 ppb and 2.2 ppb, at 54 and 64 m, respectively. The small difference between concentrations at KM67 and KM83 is not significant within the range of uncertainty. However, the concentration at both sites showed significant seasonal variability, with higher
15 isoprene concentrations during dry season. Analysis of a one dimensional budget of isoprene concentrations reveals that this cycle was driven by changes in ecosystem isoprene production. The changes observed cannot be explained by well-established algorithms that account for temperature and light. Guenther et al. (1999) observed a similar pattern of higher isoprene emissions during periods of lower water availability at a tropical forest site in the Congo, Africa and suggested that water status regulates the seasonal variations in the capacity to emit isoprene from tropical ecosystems. This is the most likely cause of the observed seasonal patterns in the Tapajos Forest but we cannot yet rule out phenological changes with season.

Acknowledgements. This study was carried out as part of the Large-Scale Biosphere-
25 Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA). We thank the Brazilian agency CNPq for financial support and the scholar ship. We are grateful to S. D. Miller, S. Saleska, S. Wofsy, and M. Goulden for providing meteorological data and to A. M. Cordova Leal, Angelica Pretto for

assistance during sampling and analysis. The National Center for Atmospheric Research is sponsored by the National Science Foundation.

Edited by: M. Kanakidou

5 References

- Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.* 34, 2063–2101, 2000.
- Geron, C., Guenther, A., Sharkey, T. and Arnts, R. R.: Temporal variability in basal isoprene emission factor, *Tree Physiology*, 20, 12, 799–805, 2000.
- Goldstein, A. H., Daube, B. C., Munger, J. W., and Wofsy, S. C.: Automated in situ monitoring of atmospheric non-methane hydrocarbon concentrations and gradients, *J. Atmos. Chem.*, 21, 43–59, 1995.
- Guenther, A., Baugh, B., Brasseur, G., Greenberg, J., Harley, P., Klinger, L., Serca, D., and Vierling, L.: Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain, *J. Geophys. Res.*, 104, D23, 30 609–30 624, 1999.
- 15 Guenther, A., Greenberg, J., Harley, P., Helmig, D., Klinger, L., Vierling, L., Zimmerman, P., and Geron, C.: Leaf, branch, stand and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from US woodlands, *Tree Physiology*, 16, 17–24, 1996.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W.A., Pierce, T.; Scholes, B., Seinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 5, 8873–8892, 1995.
- 20 Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene rate variability: model evaluations and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res.*, 98, D7, 12 609–12 617, 1993.
- 25 Guenther, A., Monson, R. K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with Eucalyptus and emission rate algorithm developmente, *J. Geophys. Res.*, 96, 10 799–10 808, 1991
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S. M., and Atkinson, R.: Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.*, 18, 75–102, 1994.
- 30

1301

- Jacob, D. and Wofsy, S.: Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, 93, 1477–1486, 1988.
- 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., and Tavares, T. M.: Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondônia (Amazonia), *J. Geophys. Res.*, 107, D20, 8053, doi:10.1029/2000JD000267, 2002.
- 5 Kuhn, U., Rottenberg, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Tavares, T. M., and Kesselmeier, J.: Isoprene and monoterpene emissions of Amazonian tree species during the wet season: Direct and indirect investigations on controlling environmental functions, *J. Geophys. Res.*, 107, D20, 8071–8084, doi:10.1029/2001JD000978, 2002.
- 10 Loreto, F., Ciccioli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., M. Fabozzi, C., and Tricoli, D.: Evidence of the protosynthetic origin of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* L leaves by ¹³C labeling, *Plant Physiol.*, 110, 1317–1322, 1996.
- 15 Monson, R. K., Harley, P. C., Litvak, M. E., Wildermuth, M., Guenther, A. B., and Zimmerman, P. R.: Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emission from aspen leaves, *Oecologia* 99, 260–270, 1994.
- Nozière, B., Barnes, I., and Becher, K. H.: Product study and mechanisms of the reactions of α -pinene and pinaldehyde with OH radicals, *J. Geophys. Res.*, 104, 23 645–23 656, 1999.
- 20 Rinne, H. J. I., Guenther, A. B., Greenberg, J. P., and Harley, P. C.: Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature, *Atmos. Environ.* 36, 2421–2426, 2002.
- Saleska, S. R., Miller, S. D., Matross, D. M., Goulden, M. L., Wofsy, S. C., Rocha, H. R., Camargo, P. B., Crill, P., Daube, B. C., Freitas, H. C., Hutyra, L., Keller, M., Kirchhoff, V., Menton, M., Munger, J. W., Pyle, E. H., Rice, A. H., and Silva, H.: Carbon in Amazon forests: unexpected seasonal fluxes and disturbance-induced losses, *Science*, 302, 1554–1557, 2003.
- 25 Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, USA, 49–124, 1998.
- 30 Staudt, M. and Seufert, G.: Light-dependent emission of monoterpenes by holm oak (*Quercus ilex* L), *Naturwissenschaften*, 82, 89–92, 1995.
- Stefani, P., Valentini, R., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Nobre, A., and De Araujo, A.:

1302

Preliminary assessment of VOC fluxes from a primary rain forest performed at the LBA site in Manaus, in Proceedings of the First LBA Scientific Conference, edited by Artaxo, P., and Keller, M., 106, MCT, Belem, Brazil, 2000.

Went, F. W.: Blue hazes in the atmosphere, *Nature* 187, 641–643, 1960.

5. Zimmerman, P. R., Greenberg, J. P., and Westberg, C. E.: Measurements of Atmospheric Hydrocarbons and Biogenic Emission Fluxes in Amazon Boundary Layer, *J. Geophys. Res.*, 93, D2, 1407–1416, 1988.

1303

Table 1. Average meteorological conditions and their standard deviations (in parenthesis) calculated during dry, wet and transition season for KM67.

| Season * | Temperature (°C)* | PAR ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)* | Wind speed – 64 m* (m s^{-1}) | Wind direction* | Rain (mm) |
|------------|----------------------|--|---|--------------------|--------------|
| Wet | 26 (1) | 817 (342) | 2.2 (0.8) | E–NE | 1221 |
| Transition | 29 (1) | 1176 (173) | 2.8 (0.7) | E–NE | 127 |
| Dry | 30 (1) | 1159 (213) | 2.8 (0.7) | E–NE | 42 |

* Average values performed before and after the sampling interval (11:00–14:00).

1304

Table 2. Mean isoprene concentration and their standard deviations (in parenthesis) calculated during dry, wet and transition season in Floresta Nacional do Tapajos at 54 m and 64 m for KM67.

| Season | Isoprene conc. at 54 m (ppb) | Isoprene Conc. at 64 m (ppb) |
|------------|------------------------------|------------------------------|
| Wet | 1.9 (1.2) | 1.3 (0.8) |
| Transition | 1.4 (0.5) | 1.0 (0.4) |
| Dry | 2.8 (0.9) | 2.5 (0.8) |

1305

Table 3. Average meteorological conditions and their standard deviations (in parenthesis) calculated during dry, wet and transition season at KM83.

| Season * | Temperature (°C)* | PAR ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)* | Wind speed – 64 m* (m s^{-1}) | Wind direction* | Rain (mm) |
|------------|----------------------|--|---|--------------------|--------------|
| Wet | 30 (3) | 768 (262) | 2.8 (0.5) | E-NE | 721 |
| Transition | 32 (1) | 1050 (146) | 2.9 (0.8) | E-NE | 235 |
| Dry | 33 (1) | 1177 (88) | 2.8 (0.8) | E-NE | 11 |

* Average values performed before and after the sampling interval (11:00–14:00).

1306

Table 4. Mean isoprene concentration (mixing ratio) and their standard deviations (in parenthesis) calculated during dry, wet and transition season in Floresta Nacional do Tapajós at 54 m and 64 m for KM83.

| Season | Isoprene conc. at 54 m (ppb) | Isoprene Conc. at 64 m (ppb) |
|------------|------------------------------|------------------------------|
| Wet | 2.1 (1.3) | 1.8 (1.0) |
| Transition | 1.7 (0.3) | 1.3 (0.8) |
| Dry | 3.3 (1.0) | 2.2 (1.2) |

1307



Fig. 1. Map of the Amazon Basin showing location of the National Forest of the Tapajós at 67 km and 83 km.

1308

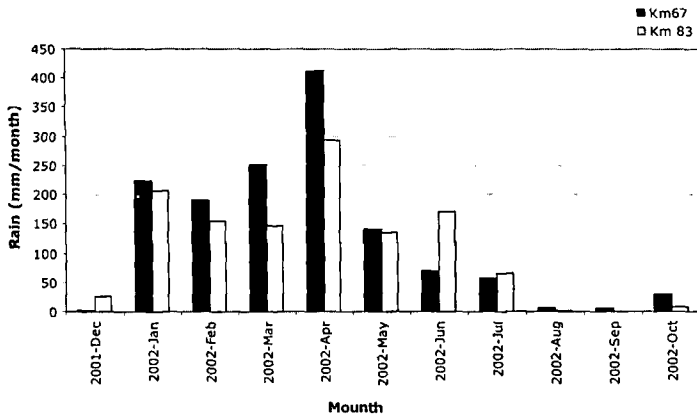


Fig. 2. Cumulative monthly rain at Tapajós KM67 (black) and KM83 (White).

1309

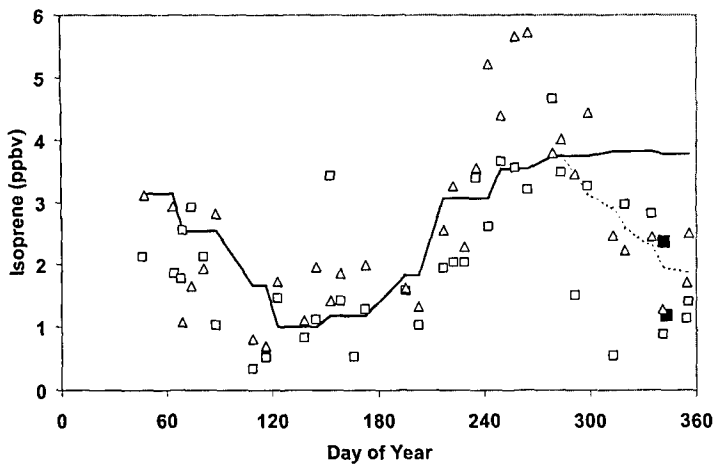


Fig. 3. Average isoprene mixing ratio observed in Floresta Nacional do Tapajós at KM67 (2001: solid squares; 2002: open squares) and KM83 (2002: open triangles) and the fit obtained using the model described in the text assuming a constant mixed boundary layer height (solid line) and a variable mixed boundary layer height (dashed line).

1310