



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DOUTORADO EM SOCIEDADE,
NATUREZA E DESENVOLVIMENTO

ESTUDO SOBRE A CONCENTRAÇÃO E FLUXO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS EM
TEMPO REAL EM UMA FLORESTA PRIMÁRIA NA
FLONA DO TAPAJÓS, AMAZÔNIA CENTRAL

SARAH SUELY ALVES BATALHA

Santarém, Pará
Janeiro, 2019

SARAH SUELY ALVES BATALHA

**ESTUDO SOBRE A CONCENTRAÇÃO E FLUXO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS EM
TEMPO REAL EM UMA FLORESTA PRIMÁRIA NA
FLONA DO TAPAJÓS, AMAZÔNIA CENTRAL**

Orientador: Dr. Julio Tóta Da Silva

Tese apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, como requisito para obtenção do título de *Doutora em Ciências* pelo Programa de Pós-Graduação Sociedade, Natureza e Desenvolvimento.

Linha de Pesquisa: **Recursos naturais, biodiversidade e bioprospecção na Amazônia.**

**Santarém, Pará
Janeiro, 2019**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIGI/UFOPA

B328e Batalha, Sarah Suely Alves

Estudo sobre a concentração e fluxo de compostos orgânicos voláteis biogênicos em tempo real em uma floresta primária na flona do Tapajós, Amazônia Central / Sarah Suely Alves Batalha. – Santarém, 2019.

93 fls.: il.

Inclui bibliografias.

Orientador: Julio Tóta da Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento.

1. Amazônia - floresta. 2. Química atmosférica. 3. Hidrocarbonetos. I. Silva, Julio Tóta da, *orient.* II. Título.

CDD: 23 ed. 333.9509115

Bibliotecário - Documentalista: Giselle Pinheiro – CRB/2 596

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Julio Tóta da Silva (PPGSND/Ufopa)
Presidente da banca - Orientador

Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos (PPGSND/Ufopa)
Interno ao Programa

Prof. Dr. Lauro Euclides Soares Barata (PPGSND/Ufopa)
Interno ao Programa

Prof. Dr. José Mauro Sousa de Moura (PPGSND/Ufopa)
Interno ao Programa

Profa. Dra. Rosa Helena Veras Mourão (PPGRNA/Ufopa)
Externo ao Programa

Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira (PPGSAQ/Ufopa)
Externo ao Programa

Dedico aqueles que sempre foram meu alicerce e minha fortaleza. A este ninho de amor que me conduziu aos caminhos trilhados até agora: minha família. Aos meus pais, Margarida e Sebastião; aos meus irmãos, Márcia, Marta e Samuel; e aos meus sobrinhos Samuel e Pedro.

AGRADECIMENTO

À força superior divina, meu adorado Deus por ser meu refúgio e consolo em todos os momentos.

À Universidade Federal do Oeste do Pará (Ufopa) e ao Programa de Pós-graduação em Sociedade, Natureza e Desenvolvimento (PPGSND) pela formação.

À Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas do Pará (FAPESPA) pelo financiamento da bolsa de doutorado e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa do estágio doutoral sanduíche.

À Universidade da Califórnia em Irvine (UC Irvine, EUA), em especial ao Laboratório de Aerossóis Ultrafinos (*Ultrafines Aerosol Laboratory*) e ao Laboratório de Ciência do Sistema Terrestre (*Earth System Science Laboratory*) pelos treinamentos e pela oportunidade única de vivências e aprendizagem.

Ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) e ao Núcleo de Apoio à Pesquisa no Pará do Instituto Nacional de Pesquisas na Amazônia (NAPPA/INPA) na cidade de Santarém, pelo apoio logístico nas idas à Flona do Tapajós, onde a pesquisa foi realizada.

Ao meu orientador, Dr. Julio Tóta da Silva, por todo apoio, aprendizado e oportunidades que me foram concedidas. Agradeço pela confiança e por me mostrar que eu poderia ir além do que eu imaginava.

Ao meu supervisor no estágio sanduíche, Dr. James Smith pela recepção na Califórnia. Obrigada por me integrar e proporcionar momentos tão especiais em seu grupo de pesquisas. À sua doce esposa Sra. Cathy Smith. Muito obrigada por me fazer sentir tão acolhida.

Ao meu co-supervisor, Dr. Alex Guenther pela paciência nos treinamentos, pelas discussões enriquecedoras e pelo carinho e entusiasmo com que o senhor compartilha o conhecimento com os estudantes.

Aos colegas das equipes internacionais e multidisciplinares dos laboratórios da UCI, em especial às amigas Beatriz e Lingyu Li pela parceria e enriquecedora experiência de troca de conhecimentos.

Ao corpo docente do PPGSND pelas aulas e esforços para o crescimento do programa.

Aos técnicos do PPGSND, PROPPIT e DFC da Ufopa, em especial ao Euclides, Nara, Cláudio e Maísa.

Aos funcionários do INPA, Jorge, Elizangela, Kleber, Geni, por todo apoio nas atividades de campo.

Aos amigos e colegas de trabalho Jeong-Hoo, Eliane e Raoni por todo apoio no campo e nas discussões científicas. Vocês me fizeram crescer.

Aos colegas da turma de doutorado 2014 pelas vivências no decorrer das disciplinas.

À amiga Erbena pelo acolhimento e parceria e à Gilcideya, que se tornou como irmã e faz parte da família de amigos que se formou em Santarém.

Às queridas amigas-irmãs Glauce e Ana Carla, que me fazem amadurecer a cada dia como profissional e como ser humano.

Aos amigos Lucival, César, Ana Lúcia e Gabriel. Amigos e vizinhos que se tornaram família na minha caminhada. E a todos os amigos leais que permaneceram sendo meu apoio incondicional.

Ao meu Amor Breno, pelo companheirismo e parceria nos últimos meses desta caminhada. Obrigada por ser apoio e motivação a cada dia.

Aos meus familiares e amigos pelo amor, torcida e compreensão pelas minhas ausências. Saibam que sempre os levo em meu coração onde quer que eu vá.

*Eu estou entre aqueles que pensam que a
ciência é de uma grande beleza.*

Marie Curie

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xix
1. INTRODUÇÃO	21
1.1. Questões e Hipóteses	32
1.2. Objetivos	32
2. MATERIAL E MÉTODOS	33
2.1. Área em estudo	33
2.2. Medidas realizadas no sítio	35
2.3. Processamento dos dados	43
2.4. Preenchimento de dados e imputação multivariada	47
2.5. Análise dos dados	49
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1. Características climáticas da região em estudo	50
3.2. Concentração e emissão de COVBs	53
4. CONCLUSÕES	70
5. RECOMENDAÇÕES SOBRE TRABALHOS FUTUROS	71
REFERÊNCIAS	72
ANEXOS	80

RESUMO

Estudo sobre a concentração e fluxo de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos em tempo real em uma floresta primária na Flona do Tapajós, Amazônia Central

Estima-se que 90% da emissão anual de Compostos Orgânicos Voláteis para a atmosfera é de origem biogênica (COVBs). Os COVBs funcionam como um “combustível” que mantém em funcionamento a fotoquímica oxidativa nos processos atmosféricos (KOPPMANN, 2007). Os recentes estudos sobre a química atmosférica em florestas tropicais demonstram que a caracterização dos compostos orgânicos é desafiada pelas dificuldades de medidas e análises. Isto ocorre devido as dificuldades na implementação de uma logística para pesquisas no centro das florestas, bem como a alta variabilidade e reatividade de gases e partículas químicas orgânicas emitidas pela vegetação para a atmosfera. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi medir a concentração e os fluxos de COVBs em uma floresta primária na Floresta Nacional do Tapajós em tempo real. A área em estudo localiza-se na base de pesquisas do km 67 da Rodovia Cuiabá-Santarém. A campanha ocorreu no mês de junho de 2014, correspondente ao período de transição entre as duas estações predominantes na região: chuvosa e seca. Foram aplicados os métodos de razão de mistura e a covariância dos vórtices turbulentos (*Eddy Covariance* – EC). Utilizou-se para essas medidas, pela primeira vez em uma floresta tropical amazônica, um analisador de massas por transferência de próton e tempo de voo (PTR-TOF-MS, sigla em inglês), que, devido a sua alta resolução, consegue identificar compostos na atmosfera em nível ppt_v, bem como possibilita separar íons isobáricos. Foram identificados 51 compostos de carbono no intervalo de massa de íons protonados de 33,034 a 137,132. Por serem compostos predominantes do metabolismo das plantas, o foco nas análises de turbulência foram os terpenóides isopreno (massa 69) e monoterpenos (massa 137). As médias das concentrações diárias foram 1.4 ppb_v para isopreno e 0.18 ppb_v para monoterpenos, com máximas de 4.1 ppb_v para isopreno e 0.55 ppb_v para monoterpenos. Ocorreu expressiva emissão de monoterpenos em relação a proporção de isopreno, com máxima 1,4959 mg.m⁻².h⁻¹, o que correspondeu a um terço da emissão de isopreno (4,3854 mg.m⁻².h⁻¹). As variáveis meteorológicas mais significativas para emissão dos COVBs foram temperatura, fluxo do calor sensível e velocidade de fricção do vento. Com isso, os dados apresentados nesta pesquisa para a região em estudo expressaram a importância do fluxo turbulento como fator determinante para a interação biosfera-atmosfera.

Palavras-chave: Amazônia. Química atmosférica. COV. COVB. Hidrocarbonetos. Fluxo turbulento.

ABSTRACT

Study about the concentration and flow of Biogenic Volatile Organic Compounds in real time at an old-growth forest at Tapajos National Forest, Central Amazon

It is estimated that 90% of the annual emission of Biogenic Volatile Organic Compounds (BCOVs) into the atmosphere is of biogenic origin. BVOCs play as a "fuel" that keeps oxidative photochemistry in operation in the atmospheric processes (KOPPMANN, 2007). Recent studies about atmospheric chemistry in tropical forests show that the characterization of organic compounds is challenged due the difficulties of measurements and analyzes. This is due to the difficulties in implementing research logistics at forest centers as well as the high variability and reactivity of organic gases and organic particles emitted by the vegetation to the atmosphere. Thus, our aim was to measure the concentration and flows of BVOCs in an old-growth forest in the Tapajos National Forest in real time. The study area is in the research site of km 67 of the Cuiabá-Santarém Highway. The campaign took place in June 2014, corresponding to the transition period between the two predominant seasons in the region: rainy and dry. The mixing ratio and Eddy Covariance (EC) methods were applied. To these measurements, for the first time in an Amazon rainforest, a proton-transfer-time-of-flight mass analyzer (PTR-TOF-MS) was runned, which, due its high resolution, has been able to identify compounds in the atmosphere at the ppt_v level, as well as it can to separate isobaric ions. We identified 51 carbon compounds in the protonated ion mass range from 33.034 to 137.132. The focus on the turbulence analyzes were isoprene (mass 69) and monoterpenes (mass 137) terpenoids, because they are predominant compounds of the plant metabolism. The daily concentration averages were 1.4 ppb_v of isoprene and 0.18 ppb_v of monoterpenes, with maximums of 4.1 ppb_v of isoprene and 0.55 ppb_v of monoterpenes. There was a significant emission of monoterpenes in relation to the proportion of isoprene, with a maximum of 1.4959 mg.m⁻².h⁻¹, which corresponded to one-third of the isoprene emission (4.384 mg.m⁻².h⁻¹). The most significant meteorological variables for the emission of BVOCs were temperature, sensible heat flux and wind friction velocity. Thus, the data presented in this research for the study region expressed the importance of the turbulent flow as a determining factor for the Biosphere-Atmosphere interaction.

Keywords: Amazon. Atmospheric chemistry. VOC. BVOC. Hydrocarbons. Eddy Covariance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação transversal vertical da Terra e troposfera mostrando a Camada Limite Atmosférica (CLA) como a porção mais baixa da troposfera.	p. 24
Figura 2	Formação de nuvens cúmulos na fronteira setentrional entre a Floresta Nacional do Tapajós e o campo de plantação de grãos (Amazônia Central, Brasil).	p. 25
Figura 3	Classificação e fontes de emissão dos Compostos Orgânicos Voláteis.	p. 26
Figura 4	Aspectos gerais dos vários processos que determinam o destino de COVs na atmosfera.	p. 27
Figura 5	Radicais orgânicos e produtos na foto-oxidação de um COV.	p. 29
Figura 6	Estimativas de desmatamento na Amazônia Legal Brasileira segundo dados do projeto PRODES.	p. 30
Figura 7	(a) Localização geográfica do sítio experimental no km 67, com destaque à sua proximidade a outra torre de medidas micrometeorológicas do Projeto LBA, no km 83. Destaque também para a rodovia BR-163, ao lado direito da Flona do Tapajós e o rio Tapajós, à esquerda. (b) Visão da torre micrometeorológica que emerge do dossel da floresta. (c) Abrigo para instalação de equipamentos conectados à torre.	p. 34
Figura 8	Desenho esquemático do sítio experimental localizado no km-67 da BR-163, na Flona do Tapajós, onde ocorreu a campanha de medidas de amostras de ar para análise de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos.	p. 38
Figura 9	Sítio experimental de pesquisa localizado na Flona do Tapajós: (a) torre de fluxo; (b) anemômetro sônico 3-D Campbell CSAT-3, com destaque à entrada das amostras acoplada ao equipamento; (c) interior do abrigo com os equipamentos conectados ao tubo de transferência das amostras para o PTR-ToF-MS.	p. 39
Figura 10	Analizador de massas. À esquerda, imagem do instrumento PTR-ToF-MS e computador para aquisição e análise dos dados e à direita tela de controle por toque do próprio equipamento.	p. 40
Figura 11	(a) Desenho esquemático do PTR-TOF-MS. Da esquerda para a direita, consiste: na fonte de íon de cavidade catódica, na câmara de tubo de desvio do PTR, em seguida o sistema de lentes de transferência e, por último o espectrômetro de massa do tipo tempo de voo. (b) Sistema PTR-ToF-MS utilizado na campanha.	p. 41

Figura 12	Funcionamento interno e caminhos da reação que ocorrem no PTR-TOF-MS.	p. 42
Figura 13	Total de espectro de massas salvo em um ciclo de 5 minutos no arquivo em formato HDF5.	p. 44
Figura 14	Correlação cruzada da velocidade vertical do vento e concentração os compostos iônicos de fluxos recorrentes (m/z 69, 81, 137) detectados no PTR-TOF-MS durante a campanha	p. 45
Figura 15	Principais passos utilizados na imputação multivariada, onde mice (<i>multivariate imputation by chained equation</i>) é o tipo de imputação multivariada utilizada como exemplo, mids (<i>multiply imputed dataset</i>) é a multiplicação do conjunto de dados imputados, mira (<i>multiply imputed repeated analysis</i>) é a repetição da análise imputada multiplicada e mipo (<i>multiple imputed pooled outcomes</i>) são os vários resultados agrupados imputados.	p. 47
Figura 16	Dados mensais de 25 anos da região em estudo. Acima representa a temperatura média e abaixo a precipitação acumulada mensal. Os boxes plotes em azul representam a série histórica e a linha vermelha, no gráfico de temperatura, e as barras cinzas no de precipitação representam os dados de 2014.	p. 50
Figura 17	Distribuição e ciclo diário da temperatura observados na torre do km 67 da Floresta Nacional do Tapajós nos 16 dias de campanha.	p. 52
Figura 18	Gráficos da variabilidade diária de isopreno em 16 dias de campanha. (a) Concentração de isopreno em ppb_v em 24 horas; (b) concentração de isopreno em $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ao longo dos 16 dias de campanha; (c) fluxo de isopreno em ppb_v em 24 horas; (d) fluxo de isopreno em $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ao longo dos 16 dias de campanha.	p. 58
Figura 19	Variabilidade diária de monoterpenos em 16 dias de campanha. (a) Concentração de monoterpenos em ppb_v em 24 horas; (b) concentração de monoterpenos em ppb_v ao longo dos 16 dias de campanha; (c) fluxo de monoterpenos em $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ em 24 horas; (d) fluxo de monoterpenos em $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ao longo dos 16 dias de campanha.	p. 60
Figura 20	Dispersão do fluxo de isopreno e monoterpenos emitidos na Floresta Nacional do Tapajós.	p. 62
Figura 21	Correlograma da concentração e fluxo de isopreno e monoterpenos 81 e 137 com as variáveis meteorológicas que a apresentaram maior correlação entre si no período estudado.	p. 64

Figura 22	Anemograma da frequência das distribuições percentuais da direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.	p. 65
Figura 23	Temperatura pela direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.	p. 66
Figura 24	(a) Concentração, expressa em razão de mistura, e (b) fluxo de Isopreno pela direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.	p. 68
Figura 25	(a) Concentração expressa em razão de mistura e (b) fluxo de Monoterpenos pela direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.	p. 69
Figura 26	Espectro de massas da medida iniciada às 15h do dia 3 de Junho de 2014.	p. 84
Figura 27	Demonstrativo da tabela de dados brutos gerados em toda a campanha do Projeto TUFFS com a detecção de 124 íons. Processamento dos dados realizado no software IGOR Pro 6.12.	p. 85
Figura 28	Leitura do cromatograma e processamento dos dados medidos no PTR-ToF-MS programados no software IDL.	p. 86
Figura 29	Gráficos de normalização e redimensionamento do espectro de massa dos dados medidos às 15h do dia 3 de junho de 2014. Na amostra, à esquerda identifica-se 21 picos individuais normalizados. Os picos individuais envolvem a forma do pico real (linha azul) que é recuperada suavizando o percentil 0,1 da intensidade relativa de todos os 21 picos (linha marrom, pouco visível porque sobreposta pela linha azul). O gráfico à direita mostra a forma do pico real (como no gráfico à esquerda) junto com um pico de exemplo detectado em m/z 59.049. A resolução de massa calculada (FWHM – sigla do inglês) e as frações de sinal esperadas dentro e fora dos limites ± 2 e $\pm 4\sigma$ estão marcadas na área de plotagem. 86,4% do sinal total é esperado dentro do limite de $\pm 2\sigma$. Um pequeno arco é mostrado na extremidade esquerda, portanto, 1,9 % do sinal é detectado fora do limite $+ 4\sigma$.	p. 87
Figura 30	Gráficos de validação da calibração do PTR-ToF-MS realizada no dia 3 de Junho de 2014, tomando como referência o íon 69 m/z correspondente ao isopreno. A calibração ocorria no intervalo de tempo de 30 minutos, quando se passava uma mistura de gás padrão de COVs (metanol, acetaldeído, acetona, isopreno, metacroleína, Metilvinilcetona, benzeno, tolueno, alfa-pineno, 1,2,3-	p. 88

Triclorobenzeno) em fluxo controlado para a variação decrescente a cada 5 minutos de concentrações de 1 a 0 ppb.

- | | | |
|-----------|---|-------|
| Figura 31 | Variabilidade dos ciclos diários de razão de mistura e fluxo de isopreno (69 m/z) e monoterpenos (137 m/z) para os 16 dias medidos. | p. 89 |
| Figura 32 | Medidas de parâmetros ambientais, razão de mistura e fluxos medidos acima do dossel da Floresta Nacional do Tapajós (FNT) para os 16 dias de campanha. Gráficos feitos a partir do conjunto de dados não imputados. O primeiro gráfico superior apresenta os dados do fluxo do calor sensível. No Segundo gráfico são apresentados dois parâmetros, a temperatura (laranja) e a velocidade de fricção do vento (azul). No terceiro gráfico são mostrados os fluxos de isopreno (azul) e monoterpenos (vermelho). No último gráfico inferior estão as razões de mistura de isopreno (verde) e monoterpenos (azul claro). | p. 90 |
| Figura 33 | Correlograma para explicação sobre as associações entre concentração e fluxo de isopreno e monoterpenos 81 e 137 com as variáveis meteorológicas que a apresentaram maior correlação entre si no período estudado. | p. 91 |
| Figura 34 | Variação do fluxo de calor sensível e do fluxo de isopreno ao longo do dia a partir do conjunto de dados dos 16 dias de campanha. | p. 92 |
| Figura 35 | Variação da velocidade de fricção do vento e do fluxo de isopreno ao longo do dia a partir do conjunto de dados dos 16 dias de campanha. | p. 93 |

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Instrumentos, constituintes atmosféricos e variáveis medidas na torre micrometeorológica instalada no km 67 da Flona do Tapajós no âmbito do Projeto LBA.	p. 36
Tabela 2	Fórmulas empíricas e médias de concentração dos íons protonados de COVs identificados no período da campanha	p. 53
Tabela 3	Comparação das medidas diretas de isopreno e monoterpenos em diferentes regiões de floresta Amazônica.	p. 55
Tabela 4	Estatística descritiva de razão de mistura COVBs (ppb _v) e fluxos (mg m ⁻² hr ⁻¹) medidos pelo sistema PTR-ToF-MS, 30 metros acima do dossel da floresta baseado nas médias de concentrações a cada 30 minutos durante 16 dias de junho de 2014.	p. 56
Tabela 5	Fórmulas empíricas e médias de concentração de todos os íons protonados de COVs identificados no período da campanha.	p. 81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABP – Aerossol Biogênico Primário

AL - Atmosfera Livre

AOS – Aerossol Orgânico Secundário (AOSs)

BDMEP – Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa

BEIS – *Biogenic Emission Inventory System*

COV – Composto Orgânico Volátil

COVB – Composto Orgânico Volátil Biogênico

EC - *Eddy-Covariance*

Flona – Floresta Nacional

GOAmazon – *Green Ocean Amazon*

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IDL – *Interactive Data Language*

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*

LBA – *Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia*

MAR – *Missing at Random*

MEGAN - *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*

MICE - *Multivariate imputation by chained equation*

MIDS - *Multiply imputed dataset*

MIPO – *Multiple imputed pooled outcomes*

MIRA – *Multiply imputed repeated analysis*

NCN - Núcleo de Condensação de Nuvens

NEE – *Net Ecosystem Exchange*

NG – Núcleo de Gelo

PFA – Perfluoroalcóóxido

PMM – *Predictive Mean Matching*

PRODES – Projeto de Desflorestamento da Amazônia

PTFE – Politetrafluoretileno

PTR-ToF-MS – *Proton Transfer Reaction System - Time of Flight - Mass Spectrometer*

SNUC – Sistema Nacional de Unidade de Conservação da Natureza

LISTA DE SÍMBOLOS

c – calor específico

$C_{12}H_{18}O_3$ – Ácido jasmônico

$C_2H_3NO_5$ – Nitrato de peroxiacetila

C_2H_4 – Etileno

$C_7H_6O_3$ – Ácido salicílico

C_nH_{2n} – Alcenos

C_nH_{2n+2} – Alcanos

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

cps – *counts per second*

Da – Dalton

Gb - *Gigabyte*

Gt - Giga tonelada

H – Calor sensível

H₃O⁺ - Hidroxônio

ha - Hectare

HDF5 - *Hierarchical Data Format*

HNO₂ – Ácido nitroso

HNO₃ – Ácido nítrico

hPa – Hectopascal

Hz - Hertz

$h\nu$ – radiação solar

K – Kelvin

kHz - Quilohertz

km – Quilômetro

m – Metro

m/z – Razão carga-massa

mbar – Milibar

mg – Miligrama

mm – Milímetros

N₂ – Gás nitrogênio

nmol – Nanomol

NO – Óxido nítrico

NO₂ – Dióxido de nitrogênio

NO_x e NO_y – Radicais de nitrato

NPA – Nitrato de peroxiacetila

O₂ – Gás oxigênio

O₃ – Gás ozônio

OH⁻ – Hidroxila

Pa – Pascal

ppb – Parte por bilhão

ppt – Parte por trilhão

s – Segundo

sccm – *standard cubic centimeters per minute*

SD – *Standard Deviation*

T – Temperatura

u – Componente de velocidade do vento zonal

u – Unidade de massa atômica

u* - Velocidade de fricção do vento

v – Componente de velocidade do vento meridional

w - Componente de velocidade do vento vertical

ρ – Densidade do ar

1. INTRODUÇÃO

As florestas tropicais úmidas são facilmente identificadas por sua densa vegetação, árvores de grande porte, alta biodiversidade e elevado índice pluviométrico. Estão localizadas entre os trópicos, próximo a linha do Equador, sendo a Amazônia a principal e maior floresta do mundo com estas características. Com área florestal de cerca de 6.8×10^8 ha (INPE, 2018), a floresta amazônica pode ser classificada como floresta de terra firme, várzea, igapó e florestas litorâneas (mangues) (PIRES e PRANCE, 1985). Em toda Bacia Amazônica, a estrutura fisiográfica varia em um gradiente, ao qual coincide com variações na fertilidade do solo e geologia, mostrando-se fortemente relacionada às variações e condições edafoclimáticas (QUESADA *et al.*, 2012).

Considerando o eixo leste a oeste, destaca-se principalmente a bacia hidrográfica do rio Amazonas, cuja história remonta a era paleozoica, estendendo-se, atualmente, por nove países (FERREIRA e SALATI, 2005). Seguindo uma transversal norte a sul, os limites são, respectivamente, os contrafortes cristalinos do escudo das Guianas e o escudo do Brasil, ambos formados, em sua maioria, por rochas antigas do período arqueano (BRAGA, 2008). De acordo com o Sistema de Classificação de Solos do Brasil (SANTOS, 2013), observa-se na Amazônia a predominância de solos do tipo latossolo amarelo, ácidos e de textura areno-argilosa.

Além de toda essa diversidade na sua formação hídrica e geomorfológica, a Amazônia também é considerada um *hotspot* para a biodiversidade. Abrigando cerca de 15.000 espécies de árvores (STEEGE, 2015), ela funciona como um poderoso reservatório de carbono em todo o sistema terrestre (IPCC, 2007; BACCINI, 2012; NOGUEIRA, 2018), podendo liberar grandes quantidades de gases quando impactada por estressores degradantes, o que pode intensificar as mudanças climáticas (SEPPÄLÄ, BUCK e KATILA, 2009).

Na década de 80, em seus experimentos em florestas da bacia amazônica, Wofsy, Harriss e Kaplan (1988) constataram altas concentrações de emissões noturnas de CO₂, que, no entanto, eram equilibradas com a elevada capacidade de absorção do mesmo gás pela floresta durante o dia. Desde então, uma série de estudos e experimentos voltados à compreensão dessa dinâmica pulsante de respiração ecossistêmica da Amazônia foi realizado. Em destaque, estão aqueles desenvolvidos no âmbito do Programa LBA (sigla do inglês para *Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia* ou Experimento de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia). Este grande experimento científico – liderado pelo Brasil, com colaboração internacional e em vigência nos dias atuais – tem por objetivo entender a Amazônia como um ecossistema completo, a partir de observações de suas partes componentes,

compreendendo as dinâmicas de mudanças do uso e cobertura do solo, construindo um entendimento em escala regional a partir de medições locais (KELLER *et al.*, 2009).

Em um estudo sobre regiões tropicais através de três continentes, Saatchi *et al.* (2011) estimaram que na América Latina há um estoque de 49% de todo o carbono de florestas tropicais do planeta proveniente da biomassa acima do solo, sendo a Amazônia a floresta que mais contribui para esse estoque.

Na Amazônia central, Tota *et al.* (2008) e Tota *et al.* (2012) apresentaram valores significativos para a taxa de transporte noturno de CO₂ na floresta e, também, reforçaram a importância de se considerar os gradientes escalares horizontal e vertical nas investigações sobre o transporte de gases na floresta, influenciado pelas microcirculações acima e abaixo do dossel.

Saleska *et al.* (2003) comprovaram pela primeira vez, por meio de dados de turbulência medidos em campo, informações que não apontam a predominância do sequestro de carbono por uma floresta primária na Amazônia. Neste trabalho, as emissões de carbono, calculadas através da troca líquida ecossistêmica (*Net Ecosystem Exchange* – NEE) foram na ordem de 250 kg C. ha⁻¹.mês⁻¹, predominando a emissão por cerca de nove meses, coincidindo com o período chuvoso e ocorrendo absorção nos quatro meses mais secos na região.

Além do potencial nas emissões diretas de carbono, os processos metabólicos da matéria orgânica acima do solo e da vegetação da floresta – associados à variáveis ambientais de temperatura, radiação e umidade, etc. – fazem da Amazônia um expressivo bioma quanto a emissão de gases traço, aerossóis orgânicos e vapor d'água para a atmosfera (GREENBERG, GUENTHER *et al.*, 2004; ARTAXO *et al.*, 2005; KOURTCHEV *et al.*, 2016). Um exemplo disso, são os particulados como os Aerossóis Orgânicos Secundários (AOSs), formados a partir da oxidação de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVBs), e Aerossóis Biogênicos Primários (ABPs) provenientes de fragmentos de plantas ou esporos de fungos (PÖSCHL *et al.*, 2010).

Na atmosfera, os AOSs são potenciais formadores de Núcleos de Condensação de Nuvens (NCNs) e Núcleos de Gelo (NG), que em baixas concentrações e condições de altas temperaturas, radiação solar e umidade induzem a formação de nuvens, precipitação e deposição úmida de gases e partículas sobre a bacia amazônica (KAUFMAN e KOREN, 2006). Dessa forma, os mecanismos e interações entre a biosfera-atmosfera são pontos chaves na compreensão das características climatológicas da região, bem como a influência e importância para o clima global (NOBRE *et al.*, 2009; MARTIN *et al.*, 2016).

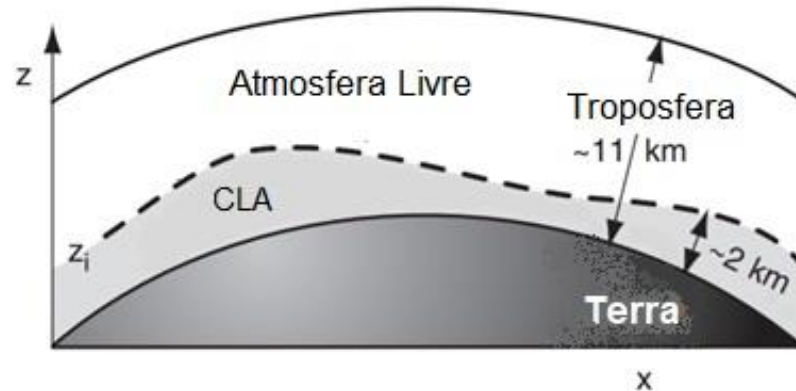
Em termos de composição química gasosa, a atmosfera terrestre contém substâncias predominantes – Nitrogênio, N_2 (~78%) e Oxigênio, O_2 (~ 21%) –, porém, especialmente na troposfera, há inúmeros constituintes na fração traço, dentre os quais: o Ozônio (O_3), os radicais hidroxila ($OH^\cdot$), radicais de nitrato (NO_x e NO_y) e compostos derivados de carbono orgânico e não orgânico (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 2000). De todas as camadas da atmosfera, sob o ponto de vista da Meteorologia, a troposfera é a camada mais importante. Segundo Varejão-Silva (2006), por ser a camada mais próxima da superfície e, conseqüentemente por ela aquecida diretamente, na troposfera concentra-se cerca de 75% da massa total da atmosfera e quase todo o seu vapor d'água, fato este que lhe torna o ambiente natural de praticamente todas as nuvens e dos fenômenos meteorológicos.

De forma geral, para todas as regiões do planeta, a temperatura do ar diminui na troposfera podendo chegar a uma taxa de $6,5\text{ }^\circ\text{C km}^{-1}$ conforme se eleva a altitude até uma altura cerca de 11 km. Este processo, chamado de taxa de lapso adiabático, ocorre devido ao aquecimento da superfície terrestre pela luz solar, e conseqüente aquecimento das massas de ar mais próximas a esta superfície (AHRENS, JACKSON e JACKSON, 2009) e é explicado por três fenômenos: condução, convecção e transferência radiativa. É importante destacar que as variações verticais de temperatura são valores médios que podem diferir da média por região, estação do ano e condições especificamente locais, como acontece em regiões próximas à linha do Equador, que devido a alta incidência de radiação e aquecimento solar, ocorre a ascensão do ar e a formação de muitas nuvens e de chuva (REBOITA *et al.*, 2012).

É necessário compreender que apesar da intensa e contínua interação da troposfera com a superfície terrestre não há um limite físico de qualquer espécie na atmosfera. O que ocorre, entretanto, são variações de certas propriedades que se apresentam de forma acentuada de uma camada para outra. No entanto, a variação entre elas é sempre gradual.

Quando se considera o efeito que a superfície terrestre provoca no movimento do ar, divide-se a troposfera em duas regiões (Figura 1): a primeira é denominada Camada Limite Atmosférica (CLA), justaposta à superfície da Terra, cuja rugosidade natural, que provoca atrito, afeta profundamente o escoamento do ar; a segunda é conhecida como Atmosfera Livre (AL), mais acima, onde se admite que o escoamento não sofre a influência direta da presença da superfície (STULL, 1988), sendo que esta não é considerada objeto em discussão desta pesquisa.

Figura 1 – Representação transversal vertical da Terra e troposfera mostrando a Camada Limite Atmosférica (CLA) como a porção mais baixa da troposfera.



Fonte: Adaptado de Stull (2011).

Na CLA o vento é fortemente influenciado pelo gradiente de pressão e pela presença da superfície terrestre e seus limites ocupam em torno de 10-20% da troposfera, cerca de 1 a 2 km (STULL, 2006).

A turbulência ocorre quando há superposição de redemoinhos que interagem não linearmente para criar movimentos aleatórios e caóticos. Tudo isto ocorre intrinsicamente dentro da camada limite atmosférica. Devido sua complexidade e por ser pouco compreendida em algumas regiões, a turbulência vem sendo objeto de estudos, principalmente em regiões na floresta tropical amazônica.

Quando os fluxos contêm redemoinhos irregulares de muitos tamanhos sobrepostos, o fluxo é considerado turbulento e esta turbulência pode ser gerada mecanicamente, termicamente e inercialmente (STULL, 2006). A turbulência térmica (ou convectiva) consiste em plumas de ar quente que sobe (ascendente) e ar frio que desce (descendente) em direção ao solo devido as forças de flutuação. Mais acima, na CLA, identificam-se regiões de interseção com plumas de cerca de 100 metros de diâmetro e, conforme há o aumento da umidade, os topos das térmicas formam nuvens cumulus (Figura 2), típicas em regiões de baixa latitude e alta umidade.

Figura 2 – Formação de nuvens cúmulos na fronteira setentrional entre a Floresta Nacional do Tapajós e o campo de plantação de grãos (Amazônia Central, Brasil).



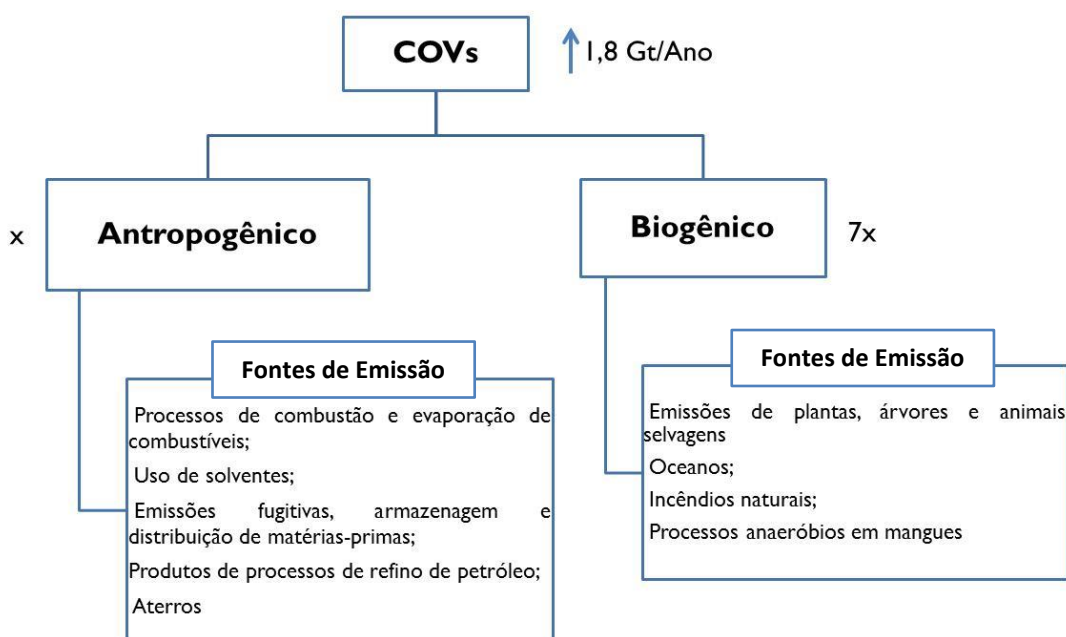
Pöschl *et al.*, (2010) e Martin *et al.*, (2016) associam a formação de nuvens na Amazônia com os aerossóis orgânicos formados a partir da alta reatividade de COVBs. Segundo estes autores, os compostos podem ser convertidos a compostos secundários menos reativos, que por sua vez contribuem para a formação de aerossóis orgânicos secundários, formadores dos Núcleos de Condensação de Nuvens (NCN).

Os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) estão envolvidos no ciclo do carbono em um grupo de hidrocarbonetos identificados no nível de gases traço com pressão de vapor maior que 10 Pa a 25°C, ponto de ebulição de até 260 °C a pressão atmosférica, e 15 ou menos átomos de carbono (WILLIAMS e KOPPMANN, 2007).

Um dos primeiros trabalhos de identificação desse grupo de compostos ocorreu em meados do século XX, quando a poluição do ar na cidade de Los Angeles motivou estudos sobre a identificação da composição química de poluentes, bem como a avaliação dos produtos gerados por eles na atmosfera (HAAGEN-SMIT, 1952). Embora estas primeiras medidas tenham sido direcionadas para a identificação dos hidrocarbonetos poluentes, existe uma gama de possibilidades de estudos sobre esses gases, visto que eles são identificados conforme sua fonte de emissão, que pode ser biogênica ou antropogênica. Estima-se que anualmente sejam emitidos

cerca de 1,8 Gt de COVs para a atmosfera, dos quais a emissão dos compostos de origem biogênica é sete vezes maior do que os de fontes antrópicas (GUENTHER *et al.*, 1995; 2002; 2006). Na Figura 3, apresenta-se um resumo sobre a classificação dos COVs, suas respectivas fontes e os valores em proporção do que é demandado para a atmosfera conforme a fonte de emissão.

Figura 3 – Classificação e fontes de emissão dos Compostos Orgânicos Voláteis.



Fonte: Adaptado de Guenther *et al.*, (1995), Sawyer *et al.* (2000), Placet *et al.* (2000), Guenther (2002), Guenther *et al.* (2006).

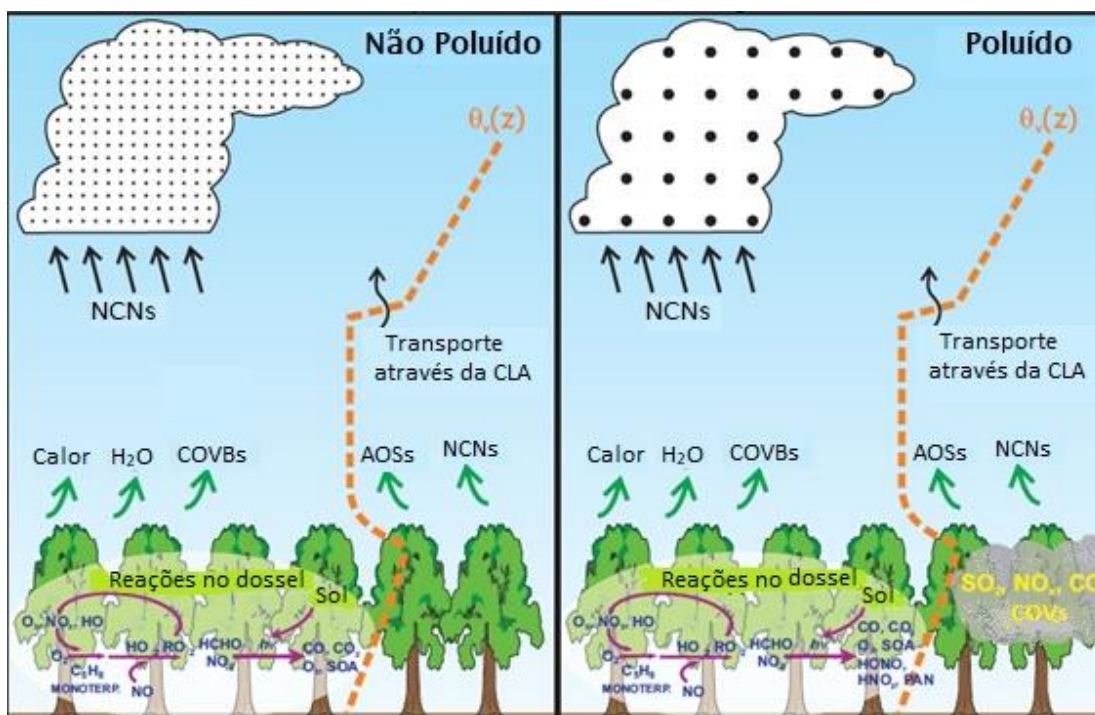
Os Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVBs) desempenham importante papel nas dinâmicas ecológicas, no ciclo do carbono e na interação biosfera-atmosfera como um todo. Nas relações ecológicas, por exemplo, as plantas executam um mecanismo de defesa que impede o crescimento de pragas através de interações vantajosas com organismos benéficos por meio da liberação de composto orgânicos voláteis (KESSLER e BALDWIN, 2001).

Em um estudo sobre a distribuição filogenética da atividade indutora de resistência em espécies angiospérmicas, foi testada a produção fito-hormonal relacionada à defesa, identificando etileno (C_2H_4), ácido jasmônico ($C_{12}H_{18}O_3$) e ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) como principais marcadores (SCHMELZ *et al.*, 2009). Invertebrados desenvolvem aspectos de

senalização olfativa a partir de compostos orgânicos (KRIEGER e BREER, 1999). Em colônias de formigas-vermelhas ceifadoras (*Pogonomyrmex barbatus*), por exemplo, a comunicação e a divisão de tarefas ocorrem através da liberação de compostos orgânicos voláteis; as forrageiras têm proporções mais elevadas de alcanos (C_nH_{2n+2}) a alcenos (C_nH_{2n}) e alcanos ramificados nos seus perfis de hidrocarbonetos cuticulares (GREENE e GORDON, 2003).

Na atmosfera, os COVBs funcionam como um “combustível” que mantém em funcionamento a fotoquímica oxidativa (KOPPMANN, 2007). No ciclo do carbono, os COVBs, como precursores e produtos de outras unidades da atmosfera ainda são pouco estudados. Na figura 4, explica-se parte dessa dinâmica na interação ecossistêmica, mostrando os caminhos físicos e químicos das unidades formadas no dossel e transportadas até a base das nuvens.

Figura 4 – Aspectos gerais dos vários processos que determinam o destino de COVs na atmosfera.

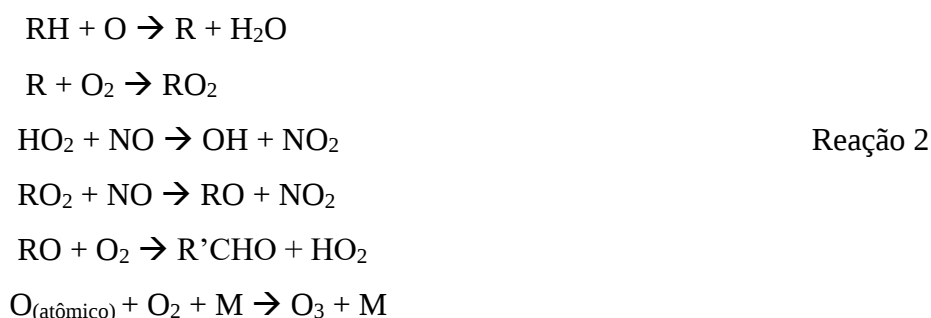


Fonte: Adaptado de Projeto GOAmazon (2014).

Neste esquema apresentado no Projeto *Green Ocean Amazon* (2014), em áreas de vegetação de ambientes não poluídos, os compostos biogênicos reagem com os radicais hidroxila ($OH^\bullet$), ozônio (O_3) e radicais de nitrato (NO_x e NO_y) em ambiente com baixo óxido

nítrico (NO), conduzindo à formação de radicais livres (RO₂), monóxido de carbono (CO) e aerossóis orgânicos secundários (AOSs). Por outro lado, em ambientes que sofrem influência urbana, os COVBs são submetidos a altos níveis de NO e compostos antropogênicos, levando à formação de oxidantes, os ácidos nítrico (HNO₃) e nitroso (HNO₂), nitratos de peroxiacetila (NPA, C₂H₃NO₅) e AOSs que podem estar revestidos com ácidos.

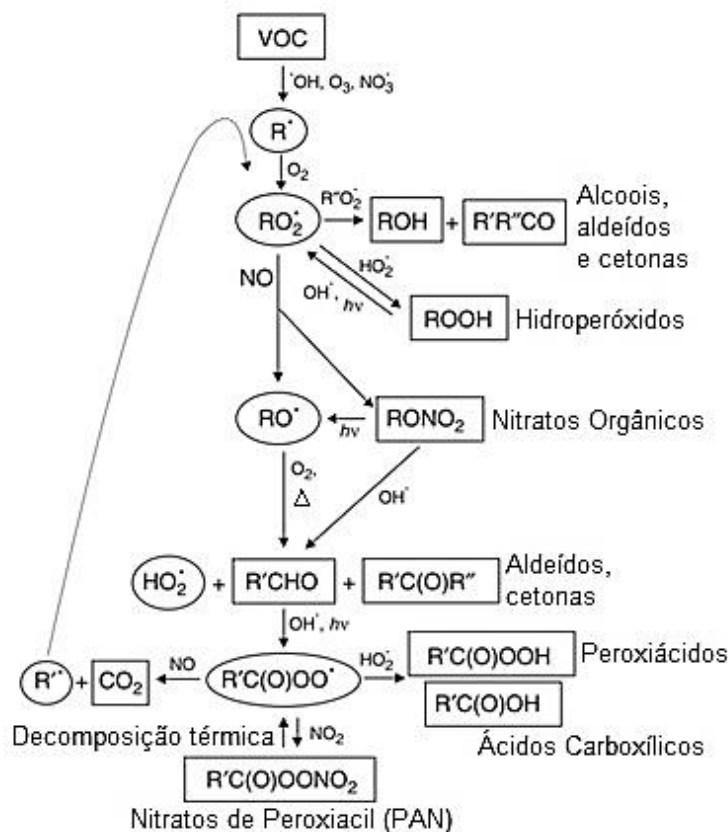
Os COVs e os radicais NO_x são extremamente importantes na formação de O₃ troposférico, pois as reações de dissociação do NO₂ (Equação 1) junto a radiação solar conduzem ao surgimento de O₃ (Equação 1b), enquanto que a degradação dos COVs (Equação 2) leva à formação de radicais alcóxi (RO₂), hidroxila (OH[•]) e hidroperóxido (HO₂), que reagem com o NO, convertendo-o em NO₂ (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR, 2000).



Onde $h\nu$ é a radiação solar, RH pode ser CO, CH₄ ou um COV, R'CHO é o aldeído e M representa moléculas inertes, em geral o N₂.

Os mecanismos da foto-oxidação de um COV (Figura 5) conduzem à formação de HO₂[•] e RO₂[•] (radicais alquilperóxi), de forma que ambas as espécies oxidam o NO a NO₂ para produzir moléculas de O₃ e carbonila, sendo estas mesmas carbonilas COVs altamente reativos que serão fotolizados ou atacados por radicais OH[•] para produzir mais radicais peróxidos consequentemente mais ozônio.

Figura 5 – Radicais orgânicos e produtos na foto-oxidação de um COV.



Fonte: Adaptado de Blake e Blake (2002).

A vegetação é a principal fonte de emissão de COVs na atmosfera e estas emissões são provenientes principalmente de folhas e espinhos, enquanto o restante provém de outras partes da planta, como tecidos da haste, corticais, raízes e sistemas reprodutores do vegetal (GUENTHER, 2002). De acordo com Fowler *et al.* (2009), os COVBs são emitidos por quase todas as plantas, sendo que nas plantas superiores (plantas que possuem vasos condutores de seiva), as emissões variam de zero a 10-20% do carbono fixado pela fotossíntese.

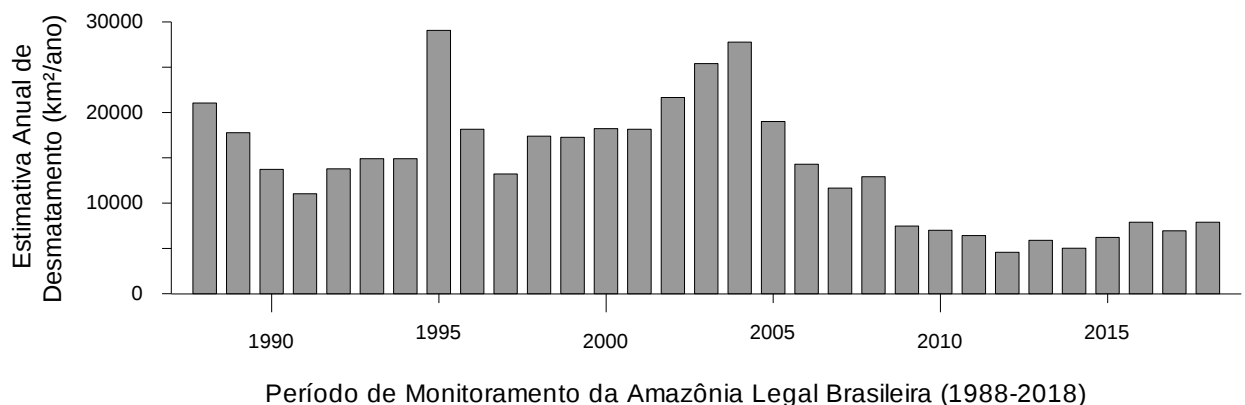
Os modelos de emissão de COVBs vigentes – como o Sistema de Inventário de Emissão Biogênica (*Biogenic Emission Inventory System* – BEIS) (PIERCE *et al.*, 1998) e o Modelo de Emissões de gases e aerossóis da Natureza (*Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature* – MEGAN) (GUENTHER *et al.*, 2006) – têm identificado que as maiores emissões provêm dos trópicos. Assim, considera-se que, em escala global, as florestas tropicais são as que mais contribuem para a emissão desses compostos.

Essas regiões vêm sofrendo constantes pressões. Os modelos de previsão climática apontam secas mais prolongadas e severas na região amazônica (MARENGO *et al.*, 2008;

IPCC, 2014; LONGO *et al.*, 2018) e estas previsões vêm se confirmando ao se observar eventos de intensas secas das últimas décadas como as que ocorreram em 2005, 2010, 2015 e 2016. A ocorrência desses cenários trará consequências para a diversidade ecossistêmica e capacidade de resiliência da floresta amazônica. Prevê-se a perda de mais de 20% da biomassa em aproximadamente 50 anos e uma região de cerca de 1,8 milhões de km² pode experimentar perda de biomassa e regimes de secas críticos até o ano de 2100 (LONGO *et al.*, 2018).

Além das alterações climáticas previstas, a floresta vem sendo submetida a fortes pressões no uso e ocupação do solo, principalmente por intervenções antrópicas, como desmatamentos e queimadas (FEARNSIDE, 2006). Ao final da década de 80 e em toda a década de 90, as taxas de desmatamento na Amazônia brasileira alcançaram níveis críticos, chegando ao máximo de 29.059 km².ano⁻¹ de área desmatada no ano de 1995 (INPE, 2018), conforme Figura 6.

Figura 6 – Estimativas de desmatamento na Amazônia Legal Brasileira segundo dados do projeto PRODES.



Fonte: INPE (2018).

No início dos anos 2000, houve uma série medidas no campo das políticas ambientais que favoreceram a redução das taxas de desmatamento, dentre estas medidas, pode-se citar a criação do Sistema Nacional de Unidade de Conservação da Natureza (SNUC, Lei nº 9.985/2000), que serviu para organizar e uniformizar os instrumentos de proteção em unidades de conservação (MOURA, 2016). Porém, em 2012, foram implementadas alterações no código florestal brasileiro, que trouxeram mudanças significativas no que tange a flexibilização da obrigatoriedade de recomposição de áreas de preservação permanente (PIRES e SAVIAN, 2016). Este período coincide com novos aumentos das taxas de desmatamento. Tão logo após a reformulação do novo código florestal, as estimativas de desmatamento aumentaram nos anos de 2013, 2015, 2016 e 2018, evidenciando aumento em média de 20% a cada ano em comparação aos anos que os antecederam, conforme o apresentado no gráfico anterior da Figura 6.

Dada a contribuição dos COVBs para a formação de nuvens e consequentemente na precipitação pluvial na Amazônia, as forçantes de impacto sobre a floresta (como os desmatamentos, as queimadas, urbanização, avanço da fronteira agrícola) tornam-se cada vez mais ameaças degradantes que podem influenciar nas mudanças climáticas em nível local, regional e global. Dessa forma, estudos que comprovem o papel da floresta e confirmem sua importância na interação biosfera-atmosfera, por meio da investigação da composição química da camada limite logo acima desta, além de promover a compreensão dos mecanismos de interação no sistema terrestre são imperativos para a validação de modelos e para o suporte à tomada de decisões sobre o uso sustentável em regiões de floresta tropical. Com isso, nesta pesquisa apresentam-se as primeiras medidas e análise química instantâneas *in situ* de COVBs a nível ecossistêmico associadas ao fluxo turbulento em uma região de floresta amazônica.

1.1. Questões e Hipóteses

Questões

- Qual a variabilidade e concentração das espécies químicas orgânicas e seus respectivos fluxos que compõem a atmosfera em uma floresta tropical?
- Como fatores abióticos interferem na emissão de COVBs da vegetação para a atmosfera?
- Quais são os fluxos turbulentos de COVBs em um ecossistema de floresta primária na Amazônia e o que eles representam na dinâmica entre superfície-atmosfera?

Hipóteses

- Uma região de floresta tropical úmida possui consideráveis trocas gasosas de compostos orgânicos voláteis entre biosfera e atmosfera.
- A floresta reage dinamicamente com fatores ambientais e em sua interação com a atmosfera imediatamente acima do dossel.
- A floresta modula sua interação com a atmosfera, por isso sua importância biológica.
- Em uma escala temporal curta, os COVBs podem ser usados como indicadores de conservação para áreas florestais.

1.2 Objetivos

Geral

Estudar a concentração e os fluxos de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVBs) através de medidas em tempo real em uma floresta primária na Floresta Nacional do Tapajós.

Específicos

- Avaliar as concentrações de COVBs em escala temporal extremamente rápida;
- Identificar e quantificar espécies químicas de COVBs emitidos pela Floresta Nacional do Tapajós e relacionar às variáveis ambientais;
- Quantificar as variações do ciclo diário das concentrações e dos fluxos de COVBs através da aplicação do método de covariância de vórtices turbulentos (*Eddy-Covariance*) associado a um sensor de medida direta (PTR-ToF-MS).

2. MATERIAL E MÉTODOS

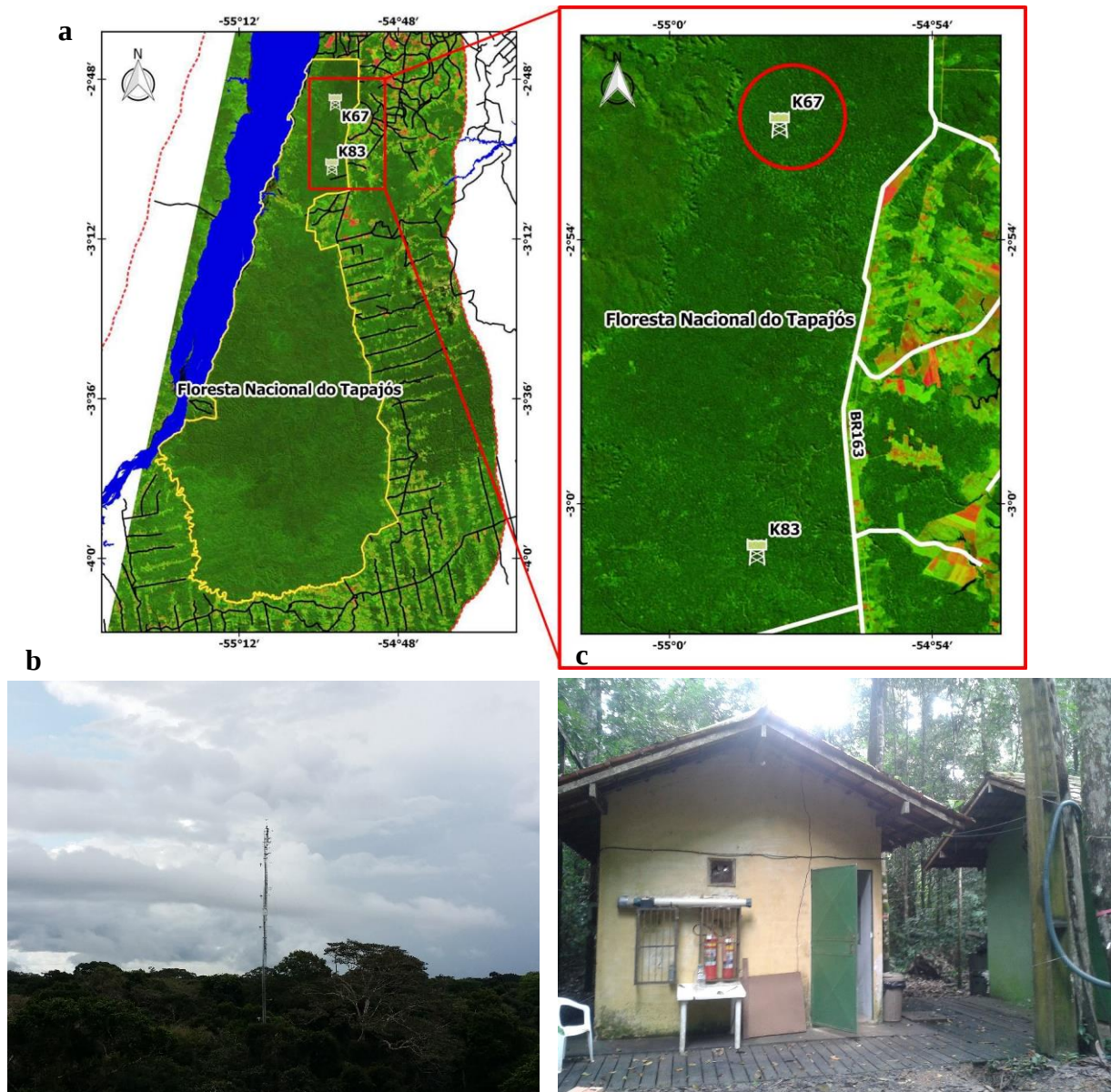
2.1. Área em estudo

As medidas foram realizadas em uma torre micrometeorológica instalada na Floresta Nacional (Flona) do Tapajós (02° 51' S, 54°58' W), à altura do km 67 da Rodovia Cuiabá-Santarém (BR-163), em um dos sítios experimentais construídos nos anos 2000 no âmbito do projeto *Large Scale Biosphere Atmosphere* (LBA). O sítio contém estrutura para instalação de equipamentos, como abrigo seguro e energia elétrica fornecida por um gerador (Figura 7); nele ocorrem medidas contínuas de fluxos turbulentos, balanço de carbono, além de parâmetros biométricos, dados bem descritos por Saleska *et al.* (2003), Hutrya *et al.* (2007) e Tota *et al.* (2008). Estas medidas dão suporte a trabalhos de modelagem que visam explicar processos do clima regional e o papel da Amazônia no sistema terrestre.

A torre está situada ao norte da Flona, em uma região central de ecossistema predominante de floresta primária tropical úmida com dossel fechado de aproximadamente 40 metros de altura, podendo chegar até 55 metros com algumas árvores emergentes (STARK *et al.*, 2012). A oeste do sítio experimental encontra-se o rio Tapajós (cerca de 14 km da torre) e a leste a rodovia BR-163 (cerca de 10 km da torre), seguida de extensa área de plantação de soja. Ao Norte, os municípios de Belterra, Mojuí dos Campos e Santarém (maior centro urbano da região) e ao sul, os municípios de Placas e Rurópolis.

A Flona do Tapajós foi criada pelo Decreto nº 73.684, em fevereiro de 1974 e devido sua biodiversidade, é considerada uma importante unidade de conservação da região norte do Brasil, abrigando pesquisas científicas e didáticas no bioma Amazônia, mantendo-se em destaque entre as unidades de conservação com maior volume de pesquisas no Brasil (IBAMA, 2004). Embora seu caráter de unidade de conservação deve-se a garantir medidas protetivas mais rigorosas, a Flona vem sofrendo com as pressões do uso do solo no seu entorno. Uma Lei Federal de 2012 reduziu os limites da unidade de conservação em 17.671 hectares (ha), sendo que a área atual da Flona do Tapajós é de 527.319 ha, abrangendo o território dos municípios de Rurópolis, Placas e Belterra, na região Oeste do estado do Pará (BRASIL, 2012).

Figura 7 – (a) Localização geográfica do sítio experimental no km 67, com destaque à sua proximidade a outra torre de medidas micrometeorológicas do Projeto LBA, no km 83. Destaque também para a rodovia BR-163, ao lado direito da Flona do Tapajós e o rio Tapajós, à esquerda. (b) Visão da torre micrometeorológica que emerge do dossel da floresta. (c) Abrigo para instalação de equipamentos conectados à torre.



2.2. Medidas realizadas no sítio

Para esta pesquisa, foi realizada uma única campanha, em junho de 2014, período de transição entre as estações chuvosa e seca na Flona do Tapajós, Amazônia central oriental. No decorrer do ano de 2014, os equipamentos de medições contínuas da torre, mantidos pelo Projeto LBA, não estavam em operação, funcionando apenas os equipamentos utilizados neste trabalho.

Um dos entraves para a realização da pesquisa foi o funcionamento dos instrumentos de forma contínua para as medidas de fluxo turbulento. Sendo assim, a melhor observação de ciclos diários das emissões, ocorreu entre os dias 1 a 16 de junho, quando não houve grandes problemas de manutenção dos equipamentos, havendo apenas algumas falhas decorrentes de falta de energia elétrica e pausas para calibração dos equipamentos.

A torre onde foram realizadas as medidas é uma estrutura triangular vazada de 67 metros de altura, sustentada em uma plataforma de concreto e estabilizada por cabos de aço fixos ao solo. Ela é dividida em seções de 46 centímetros e nela são instalados conjuntos completos de medidas fixas micrometeorológicas, conforme apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Instrumentos, constituintes atmosféricos e variáveis medidas na torre micrometeorológica instalada no km 67 da Flona do Tapajós no âmbito do Projeto LBA.

Instrumento instalado na torre	Variável/ Taxa de amostragem	Altura (m)
020-C (Campbell Scientific, Inc.)	Direção do vento	64
010-C (Campbell Scientific, Inc.)	Perfil vertical da velocidade do vento	64; 50; 38; 31
SOC710 (Surface Optics Corp.)	Imagem hiper-espectral do dossel (<i>hyperspectral camera</i>)	65
RGB Phenocam	Imagem do dossel (<i>webcam</i>)	65
Agricultural Digital Camera (ADC), Tetracam Inc.	Bandas do verde, vermelho e infravermelho próximo	65
NR-Lite (Kipp&Zonen).	Radiação líquida	67
LI-190 SB (LI-COR, Inc.)	Radiação fotossinteticamente ativa (incidente)	67
LI-190 SB (LI-COR, Inc.)	Radiação fotossinteticamente ativa (refletida)	67; 15
LI-6262 (LI-COR, Inc.)	Perfil vertical de CO ₂ e H ₂ O	62; 55; 53; 40; 24; 11; 3; 0
Termistor customizado (30k) *	Perfil vertical da temperatura do ar*	62; 55; 53; 40; 24; 11; 3; 0,9
CSAT-3 (Campbell Scientific, Inc.) *	Velocidade do vento (u, v, w) *	58; 47
LI-6262 (LI-COR, Inc.)	Densidade molar de CO ₂ e H ₂ O	58; 47
Edgetech 200M*	Higrômetro*	58; 47
Edgetech 200M electronics	Base do higrômetro	59
Customizada	Caixa do sistema de fluxos #1	55
Edgetech 200M electronics	Base do higrômetro	47
Customizada	Caixa do sistema de fluxos #2	45
TB4 (Campbell Scientific, Inc.)	Chuva	42
Customizada	Caixa do sistema de perfil vertical de CO ₂ e H ₂ O	23

* Instrumentos e variáveis utilizadas neste estudo.

Os dados da série histórica de medidas na torre foram solicitados ao escritório da atual administração do Projeto LBA e, embora estes não estejam em foco nesta pesquisa, o conjunto de informações foi utilizado neste trabalho com a finalidade de compreender o comportamento climatológico da região em estudo, bem como correlacionar as variáveis meteorológicas históricas disponíveis para o mês da campanha com os dados medidos de COVs.

Para efeito de comparação das características climáticas da região, utilizou-se também dados meteorológicos de séries históricas mensais de precipitação acumulada e temperatura, disponibilizados no Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP) do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Os dados utilizados do INMET são da torre localizada nas coordenadas 02° 37' S, 54° 57' W, no município de Belterra, distante cerca de 24 km da torre de medidas deste trabalho.

Os dados de concentração de COVBs foram coletados em um analisador de massas por transferência de próton e tempo de voo (*Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer*, PTR-ToF-MS), desenvolvido pela *Ionicon Analytik®*, modelo 8000. O equipamento foi instalado no abrigo (Figura 7.c) localizado no site de pesquisas da Flona do Tapajós.

As concentrações, expressas em razão de mistura, dos compostos foram medidas no PTR-ToF-MS através de uma entrada de amostras instalada na torre a 60 metros em relação ao solo. A entrada das amostras foi instalada próxima ao anemômetro sônico.

As amostras de ar entraram por um tubo de PFA (Perfluoroalcóóxido), no qual havia um filtro com suporte de PFA e membrana de PTFE (Politetrafluoretileno), com tamanho de poro de 2 µm, a fim de evitar a entrada de material particulado. Os filtros foram trocados a cada semana para evitar possíveis obstruções. A taxa de amostragem foi de 40 L. min⁻¹ de ar percorridos através de um tubo de 100 metros de comprimento, desde a entrada da amostra até o sensor. O tubo de fluxo do PTR-ToF-MS foi mantido em toda a campanha a uma temperatura de 120 °C, a uma tensão de 600V e pressão de 2,2 - 2,4 hPa seguindo metodologia de Park *et al.* (2013).

A estrutura no sítio experimental de pesquisas bem como o esquema em funcionamento na campanha podem ser melhor compreendidos nas Figuras 8 e 9.

Figura 8 – Desenho esquemático do sítio experimental localizado no km-67 da BR-163, na Flona do Tapajós, onde ocorreu a campanha de medidas de amostras de ar para análise de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos.

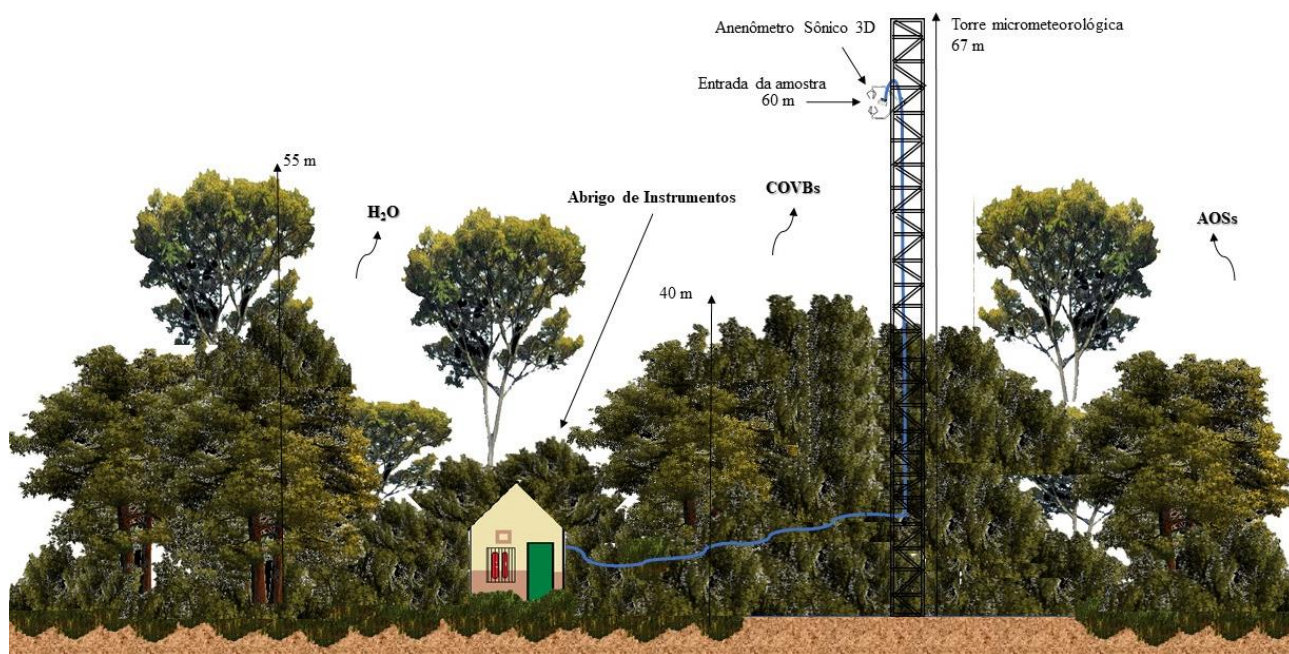


Figura 9 – Sítio experimental de pesquisa localizado na Flona do Tapajós: (a) torre de fluxo; (b) anemômetro sônico 3-D Campbell CSAT-3, com destaque à entrada das amostras acoplada ao equipamento; (c) interior do abrigo com os equipamentos conectados ao tubo de transferência das amostras para o PTR-ToF-MS.



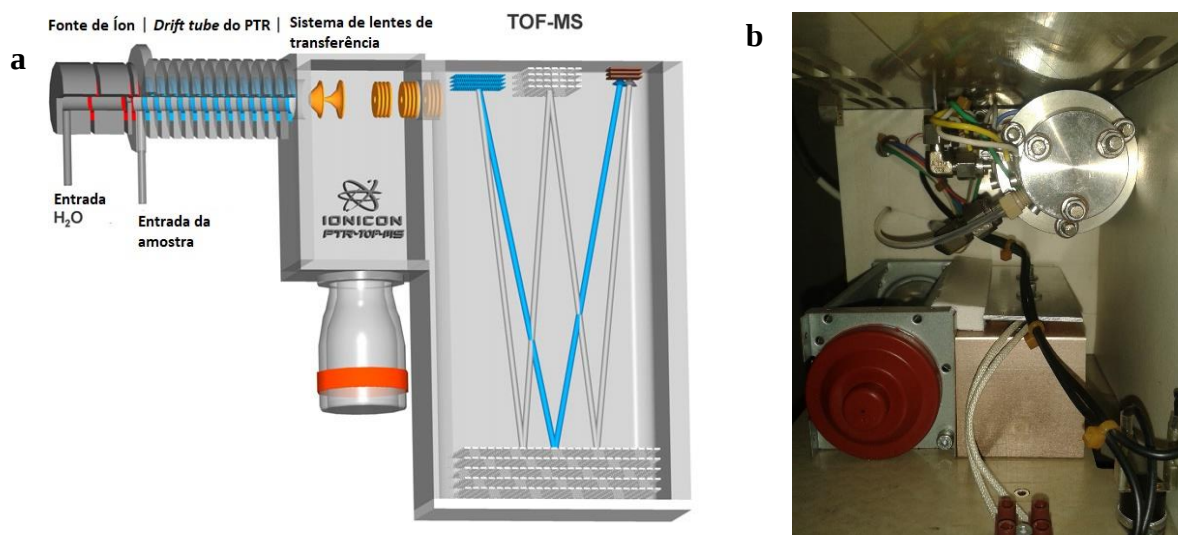
O PTR-ToF-MS é um analisador de massas desenvolvido para realizar medidas de COVs em concentrações extremamente baixas, de nível ppb_v a ppt_v, sob alta resolução de massa com uma faixa além de 100.000 unidades de massa atômica (u ou Da). O equipamento tem dimensões de 55 cm x 130 cm x 78 cm (L x A x P) e pesa cerca de 170 kg, possibilitando seu transporte para análise direta em sítios experimentais. A parte eletrônica da aquisição e análise de dados está localizada em um computador externo conectado ao equipamento e o controle pode ser realizado por esse mesmo computador ou no sistema de exibição do próprio equipamento (Figura 10).

Figura 10 – Analisador de massas. À esquerda, imagem do instrumento PTR-ToF-MS e computador para aquisição e análise dos dados e à direita tela de controle por toque do próprio equipamento.



A estrutura fundamental do instrumento é a interface entre uma cavidade de íons cátodos conectada ao espectrômetro de massa de tempo de voo ortogonal de aceleração, conforme a Figura 11, apresentada em (JORDAN *et al.*, 2009).

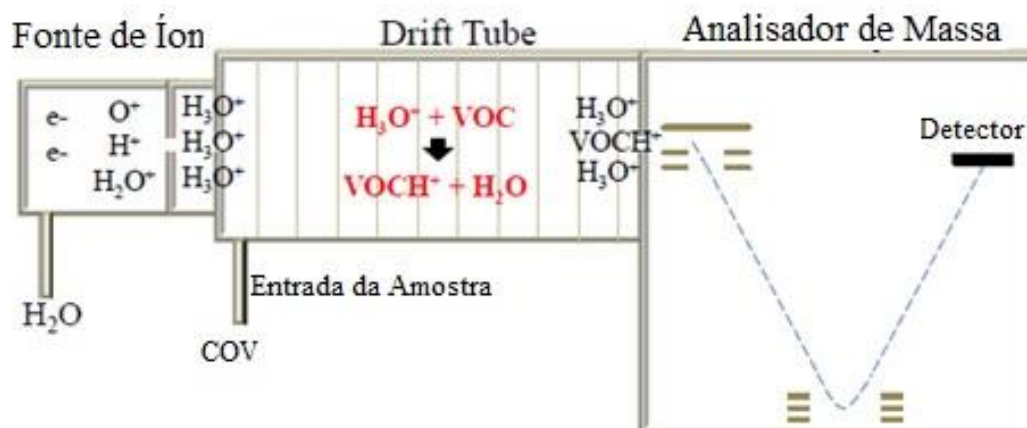
Figura 11 – (a) Desenho esquemático do PTR-TOF-MS. Da esquerda para a direita, consiste: na fonte de íon de cavidade catódica, na câmara de tubo de desvio do PTR, em seguida o sistema de lentes de transferência e, por último o espectrômetro de massa do tipo tempo de voo. (b) Sistema PTR-ToF-MS utilizado na campanha.



Fonte: Adaptado de Graus (2010).

Sumariamente, em uma fonte de íon catódicos, os reagentes hidroxônio (H_3O^+) são produzidos a partir do vapor de água introduzido como gás reagente de um suporte de amostra de água líquida. Os íons então entram na seção do tubo de drenagem adjacente (*drift tube*), onde a amostra a ser analisada é injetada continuamente (através de um sistema de entrada de gás com fluxo ajustável entre 50 e 1000 sccm e temperatura ajustável entre 40 e 150 °C) com pressões mantidas no *drift tube* entre 2,2 e 2,4 hPa. No *drift tube* as amostras de COVs são protonadas, formando os cátions através das reações de transferência de prótons entre íons hidrônio e COVs (Figura 12). Os íons COVs protonados entram através de um sistema de lente de transferência especialmente projetado, em uma região de extração de pulso da aceleração ortogonal do espectrômetro de massa de fluxo. Nessa região, os íons são acelerados na seção ToF (*Time of Flight*) com uma taxa de repetição constante de até aproximadamente 80 kHz. As proporções de carga-massa (m/z) dos íons são determinadas a partir dos tempos de voo medidos e cada pulso de extração gerando um espectro de massa completo para o intervalo de tempo escolhido, e cada espectro de massa é processado por uma placa de aquisição de dados rápida em combinação com um computador.

Figura 12 – Funcionamento interno e caminhos da reação que ocorrem no PTR-TOF-MS.



Fonte: Schwarzmann (2009).

As medidas de covariância de vórtices turbulentos requerem dados de alta resolução de tempo (entre 5 e 20 Hz). Por isso, os íons foram pulsados na região de tempo de voo e detectados pela placa de multicanal a uma resolução de 10 Hz, gerando 11.982 ciclos armazenados a cada 5 minutos em formato comprimido HDF5, para três meses de campanha e 4.608 para os 16 dias correspondente ao período utilizado neste trabalho.

O processamento destes dados foi realizado na Universidade da Califórnia, com o apoio dos colaboradores dos Laboratórios Interação Biosfera-Atmosfera (*Biosphere-Atmosphere Interacion*) e Aerossóis Ultrafinos (*Ultrafine Aerossol*), no período do estágio doutoral sanduíche (de outubro de 2016 a junho de 2017). Neste período de estágio, oportunizou-se aperfeiçoar as diferentes técnicas de análises de COVs por meio de treinamentos, além da possibilidade de tratar, analisar e discutir os dados com a equipe multidisciplinar dos grupos de pesquisas

A identificação dos picos de massa, leitura dos espectros e cálculos da concentração dos íons foi realizada em rotina IDL, conforme processamento descrito por Holzinger (2015).

Para os dados de vento foi instalado um Anemômetro Sônico 3D (modelo CSAT3 da Campbell Scientific ©) próximo ao topo da torre e da entrada das amostras de ar. O Anemômetro Sônico forneceu as medidas da temperatura virtual e as componentes de velocidade do vento: zonal (u), meridional (v) e vertical (w). A partir dos dados das componentes do vento, foi calculada a média para cada 30 minutos diários no período das medidas, totalizando 768 ciclos.

2.3. Processamento dos dados

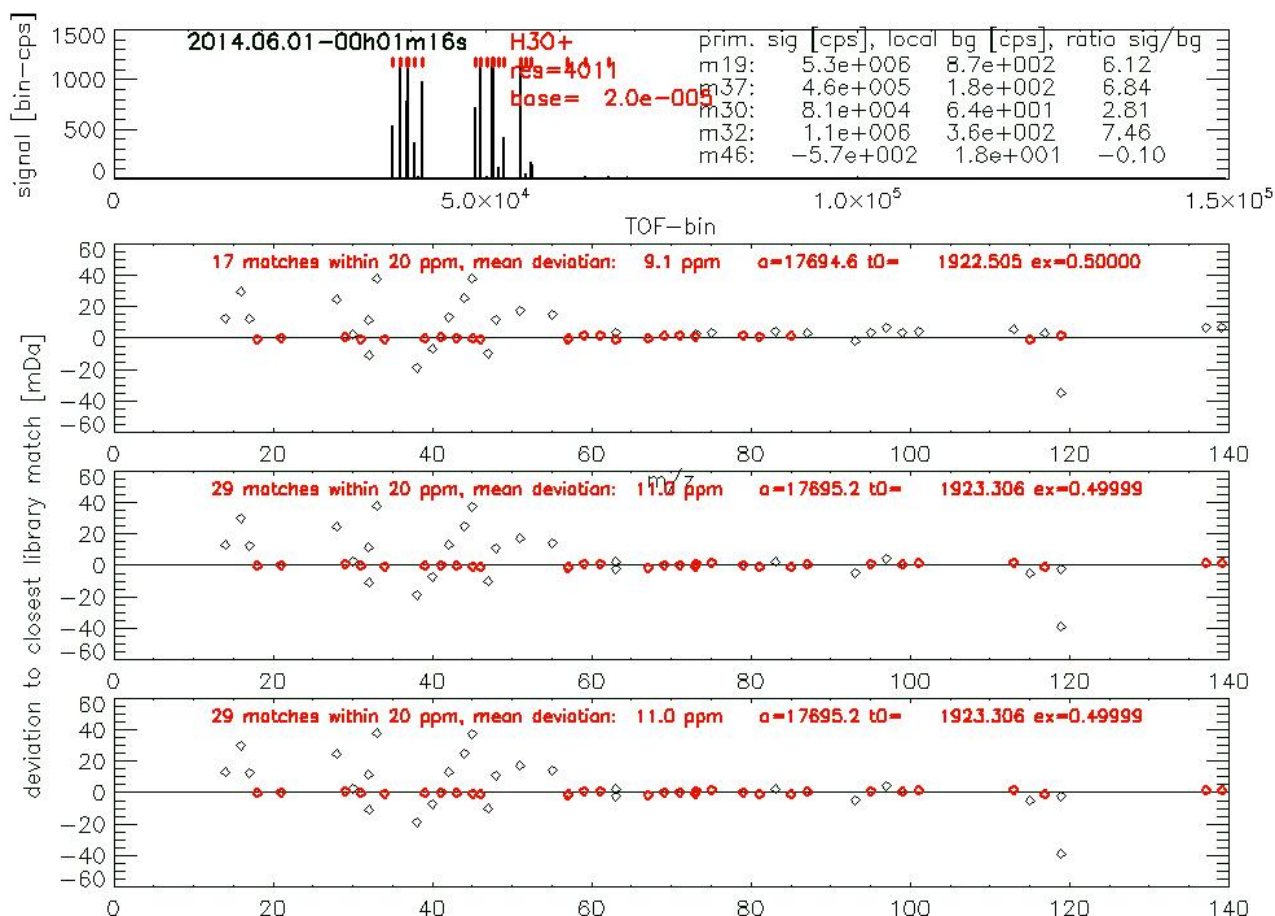
Os dados brutos em pacotes HDF5 foram armazenados em um disco rígido externo ocupando cerca de 750 Gb de espaço. O processamento durou cerca de 10 dias por meio da programação PTRwid (HOLZINGER, 2015). A programação PTRwid tem como cerne os seguintes processos: detecção dos picos; calibração das massas; correção de linha base; determinação do formato do pico e resolução de massa; correção do sinal para picos iônicos que não são totalmente separados; computação de sinais brutos (contagens por segundo ou *counts per second* – cps); concentrações expressas em razões de mistura (em nmol.mol⁻¹) para todos os picos detectados; e, atribuição das possíveis fórmulas químicas à massas iônicas detectadas. Na Figura 13 pode-se observar um exemplo do início do processamento com a leitura do primeiro cromatograma gerado.

A concentração em massa de COVBs nas amostras de ar foram expressas em razão de mistura em ppb_v (nmol.mol⁻¹) e para o cálculo do volume da razão de mistura de COV foram usados fatores transmitidos e razões de reação constante, conforme o método descrito por (HOLZINGER *et al.*, 2010), de acordo com a Equação 3:

$$n_{COVB,x} = \frac{(C_{mean,x} . MW_x . t_{meas})}{(22,4 . F_{col} . t_{col} . 0,001)} \quad (3)$$

Onde $n_{COVB,x}$ é a concentração do composto x em ng.m⁻³, $C_{mean,x}$ é a média aritmética da razão de mistura durante a análise do COVB em nmol. mol⁻¹, MW_x é o peso molecular do composto X em g.mol⁻¹, t_{meas} a duração de medidas de COVB em minutos, F_{col} a taxa de fluxo na qual os COVBs são coletados em litros padronizados por minuto, e t_{col} a duração de COVB coletado em minutos.

Figura 13 – Total de espectro de massas salvo em um ciclo de 5 minutos no arquivo em formato HDF5.



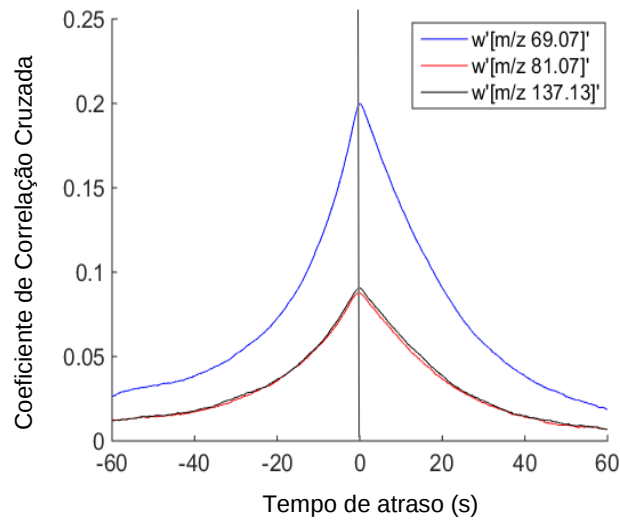
Com os dados das razões de mistura em ppb_v, calculou-se o fluxo de COVBs baseado no método de covariância de fluxo contínuo conforme (DAVISON *et al.*, 2009) e descrito com melhores detalhes por (FARES *et al.*, 2012).

Para o cálculo de fluxo, utilizou-se a série de dados de razão de mistura dos dias 1 a 16 de junho de 2014. Estes dados foram ajustados para períodos mínimos de 30 minutos de cada hora. Alguns picos identificados tanto nos dados de vento quanto nos de COVBs foram devido a ruído eletrônico. Estes foram removidos quando superiores a 10 vezes o desvio padrão do conjunto de dados adquiridos e as lacunas foram preenchidas com valores médios dos 20 pontos de dados vizinhos (antes e depois).

Os tempos de atraso foram determinados através da verificação da correlação cruzada da velocidade do vento vertical com dados de COVBs. Foi determinado o desvio de tempo que maximizou o coeficiente de correlação cruzada. Os relógios internos, dos computadores do PTR-

ToF-MS e do Sônico 3D, registraram um atraso de tempo variando entre 5,2 e 50 segundos no decorrer da campanha. Esta diferença de valores não registrou mudanças abruptas durante os períodos de operação contínua. Na Figura 14 apresentam-se as correlações médias transversais durante o dia para os atrasos no tempo principais compostos detectados conforme sua razão da massa sobre a carga (m/z).

Figura 14 – Correlação cruzada da velocidade vertical do vento e concentração os compostos iônicos de fluxos recorrentes (m/z 69, 81, 137) detectados no PTR-TOF-MS durante a campanha.



Os fluxos turbulentos de uma variável meteorológica são calculados pela covariância da componente vertical da velocidade do vento (COSTA, 2015). Os fluxos de BVOCs foram dados em unidade de $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e calculados pelo método de covariância dos vórtices turbulentos (*Eddy Covariance* – EC), onde os fluxos verticais de BVOCs são determinados pela média de covariância entre os desvios da velocidade vertical a cada razão de mistura no intervalo de 30 minutos (Equação 4).

$$F_{wc} = \frac{\sigma}{N} \sum_{i=1}^N (w_i - \bar{w}) \cdot (c_i - \bar{c}) = \frac{\sigma}{N} \sum_{i=1}^N w'_i \cdot c'_i \quad (4)$$

Onde, σ é a densidade do ar (mol.m^{-1}), N é o número de dados medidos a cada 30 minutos, $w_i - \bar{w}$ ou w'_i é o desvio instantâneo da velocidade do vento vertical a partir da sua média, e $c_i - \bar{c}$ ou c'_i é o desvio instantâneo da razão de mistura de COVB a partir da sua média em nmol.mol^{-1} ou ppb_v .

O calor sensível (H) está relacionado ao gradiente vertical de temperatura e, segundo Stull (1988), esta variável é responsável pelo transporte turbulento de calor na atmosfera. O cálculo do calor sensível é expresso na Equação 5.

$$H = \rho c_p \overline{w'T'} \quad (5)$$

Onde w' , ρ , c_p e T' são as flutuações da média em um intervalo de tempo (geralmente de 30 minutos). Na equação de H , w' é a componente vertical do vento, ρ é a densidade do ar, c_p é o calor específico e T' é a temperatura do ar.

A intensidade da turbulência mecânica foi calculada por meio da Equação 6 que expressa a velocidade de fricção do vento (u^*):

$$u^* = \sqrt[4]{\overline{u'w'^2} + \overline{v'w'^2}} \quad (6)$$

Onde u' , v' e w' são as componentes da velocidade do vento. A estimativa de u^* permitem verificar condições de turbulência fraca (valores próximos a zero) e condições mais fortes (valores superiores a $0,2 \text{ m.s}^{-1}$).

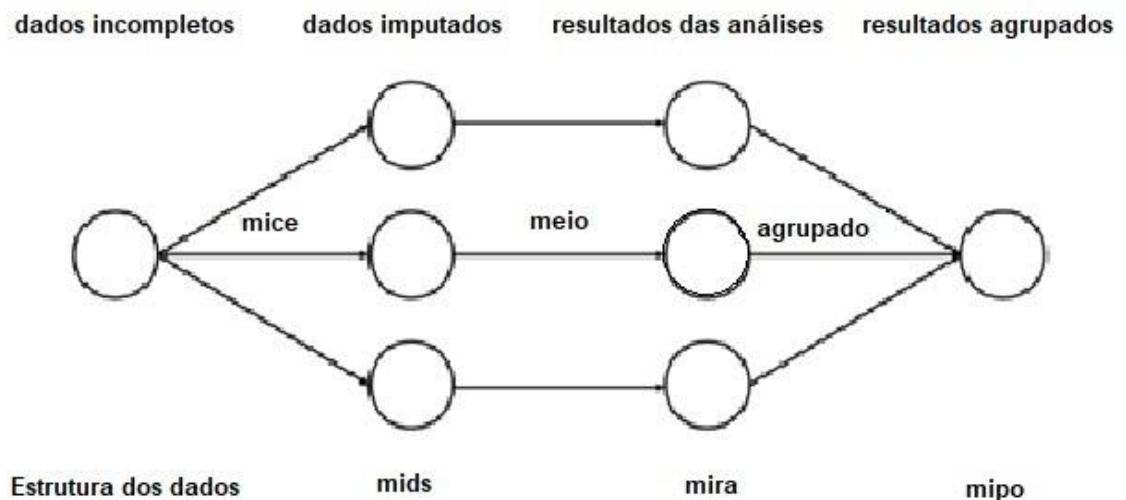
Embora a série de dados dos 16 dias do mês de junho tenha se apresentado como a mais completa, ocorreram nesse período algumas falhas decorrentes da necessidade de manutenção de energia elétrica no sítio de pesquisas, além das pausas nas medidas para calibração dos instrumentos.

Com isso, a série contínua apresentou alguns dados ausentes ou perdidos (*missing data*) e frente a necessidade de uma série completa para a construção das estimativas diária de COVBs, realizou-se a reconstrução da série por meio do método de imputação multivariada.

2.4. Preenchimento de dados e imputação multivariada

A imputação multivariada, também conhecida como método do preenchimento de dados perdidos, ou especificação condicional, ou imputação múltipla de regressão sequencial, é um método recomendado diante do complexo desafio de dados incompletos em uma série com mais de uma variável, quando não se consegue obter o modelo de interesse científico a partir dos dados observados (VAN BUUREN e GROOTHUIS-OUUDSHOORN, 2011). Os passos da imputação multivariada, em geral, partem de um conjunto de dados incompletos que são submetidos a uma imputação de dados de especificação condicional, em seguida estes dados passam pela multiplicação do conjunto de dados imputados, por conseguinte à repetição da análise e por fim pelo agrupamento dos dados imputados (Figura 15).

Figura 15 – Principais passos utilizados na imputação multivariada, onde **mice** (*multivariate imputation by chained equation*) é o tipo de imputação multivariada utilizada como exemplo, **mids** (*multiply imputed dataset*) é a multiplicação do conjunto de dados imputados, **mira** (*multiply imputed repeated analysis*) é a repetição da análise imputada multiplicada e **mipo** (*multiple imputed pooled outcomes*) são os vários resultados agrupados imputados.



Fonte: Adaptado de Van Buuren e Groothuis-Oudshoorn (2011).

Dentre as imputações de dados multivariados de especificação totalmente condicional, a imputação multivariada por equações encadeadas (ou *Multivariate Imputation by Chained Equations* – MICE) funciona sob a hipótese de que dadas as variáveis e estas contenham dados ausentes, estes foram perdidos no aleatório (*Missing At Random* – MAR), ou seja, após o controle de todos os dados disponíveis, com as variáveis incluídas no modelo de imputação, “qualquer falta restante é completamente aleatória” (GRAHAM, 2009) e a probabilidade de existência de valores ausentes depende apenas dos dados observados (SCHAFFER e GRAHAM, 2002).

No método MICE, é executada uma série de modelos de regressão onde cada variável com dados perdidos é modelada condicionalmente sobre outras variáveis nos dados, permitindo que cada variável seja modelada de acordo com sua distribuição, por exemplo variáveis binárias usando regressão logística e variáveis contínuas modeladas usando regressão linear (AZUR *et al.*, 2012).

O método MICE permite programar sua própria função de imputação ao mesmo tempo que suporta uma variedade de métodos de imputação (HORTON e KLEINMAN, 2007). Aplica-se, então, a técnica de imputação para cada grupo usando o método de Correspondência Média Preditiva (*Predictive Mean Matching* – PMM) incluída no pacote MICE, no software R.

O método PMM é uma variação da regressão linear que combina técnicas paramétricas e não-paramétricas através da imputação de valores perdidos pelas médias do doador do vizinho mais próximo, na qual se calcula a distância pelos valores esperados das condicionais variáveis perdidas nas covariáveis observadas (LOPO, 2014).

O método de correspondência considera que cada série terá sua própria distribuição e para cada i perdido em Y , segue a Equação 7.

$$\hat{Y}^{obs} = \{\hat{Y}_i^{obs} = X_i' \beta^*; i \in obs(Y)\} \quad (7)$$

Onde, X é uma variável sem dado perdido, $\hat{Y}_i^{obs}$ o grupo de valores observados, e $\hat{Y}_i^* = X_i' \beta^*$, um deles que obtém $\hat{Y}^{obs}$ como a observação mais próxima de $\hat{Y}_i^*$.

De acordo com Durrant (2005), o método PMM é considerado ser mais preciso, uma vez que ele combina elementos de regressão, vizinho mais próximo e é caracterizado como um método mais geral.

2.5. Análise dos dados

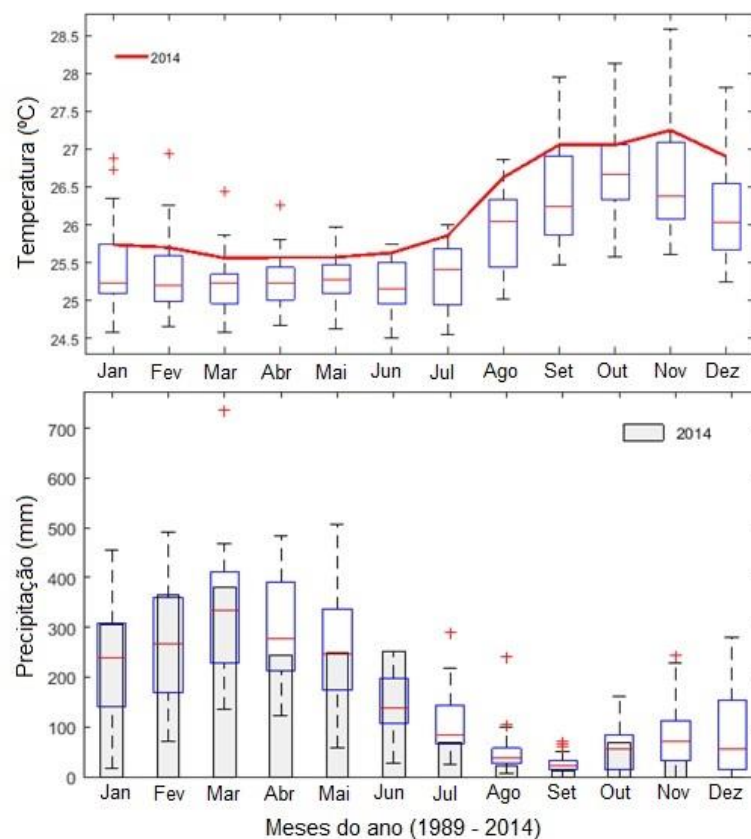
A análise estatística e os gráficos dos resultados para discussão desta pesquisa foram trabalhados nos *softwares* Matlab MathWorks (versão *Student* sem custos pela *University of California Irvine*), Igor Pro 6.1 (Wavemetrics Inc., License Serial Number 30269) e software livre R (versão 3.5.0).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características climáticas da região em estudo

A climatologia do regime pluvial do município de Belterra aponta que dos meses de janeiro a junho ocorre maior volume de chuvas e, dos meses de julho a dezembro existe menor oferta pluvial (SALESKA *et al.*, 2003; HUTYRA *et al.*, 2007; BATALHA *et al.*, 2014). De acordo com a análise de dados mensais de temperatura e precipitação pluvial de 25 anos coletados na estação convencional do INMET, no município de Belterra, no mês de junho ocorre aumento de temperatura média e redução do regime de chuvas apresentando aumento da variabilidade para dados de temperatura e redução da variabilidade para dados de precipitação (Figura 16).

Figura 16 – Dados mensais de 25 anos da região em estudo. Acima representa a temperatura média e abaixo a precipitação acumulada mensal. Os *boxes plotes* em azul representam a série histórica e a linha vermelha, no gráfico de temperatura, e as barras cinzas no de precipitação representam os dados de 2014.



Fonte: INPE (2017).

O total acumulado de chuvas na região, para o ano de 2014 foi de 2.001,8 mm, na estação convencional de Belterra e a média em 25 anos de dados é de 1.927,9 mm, havendo oscilações em anos mais úmidos e anos mais secos. Para o mês de junho de 2014, mês da campanha, o total de chuvas foi de 252,3 mm. Não houve dados de chuva coletados diretamente na torre de medidas da Flona. Os dados analisados, na estação próxima ao local da campanha, apresentaram tanto valores históricos quanto valores do total de chuva para 2014 semelhantes aos observados por Saleska *et al.* (2003), que publicaram dados de chuva medidos na mesma torre utilizada nesta pesquisa, e Beldini, Silva e Fitzjarrald (2013), que caracterizaram a região do município de Belterra. Saleska *et al.* (2003) apresentaram médias anuais de 1.920 e Beldini, Silva e Fitzjarrald (2013) apresentaram 1.905 mm de chuvas, com sete meses de estação mais úmida (meses com chuvas acima de 100 mm).

Em 41 anos de dados (1972 - 2012) da estação do INMET, Beldini, Silva e Fitzjarrald (2013) não descreveram nenhuma tendência. para a precipitação anual, sazonal ou para eventos extremos. Fitzjarrald *et al.* (2008) e Silva (2017) ressaltam a forte influência da brisa do rio Tapajós no gradiente de precipitação sobre a Flona do Tapajós, apresentando ocorrência de 50% de dias ao ano com influência da brisa do rio sobre a floresta e um ciclo diurno que alcança em média 20 km de extensão e 1 km de altura, causando uma forte correlação da ocorrência de brisa com o aumento da umidade sobre a Flona.

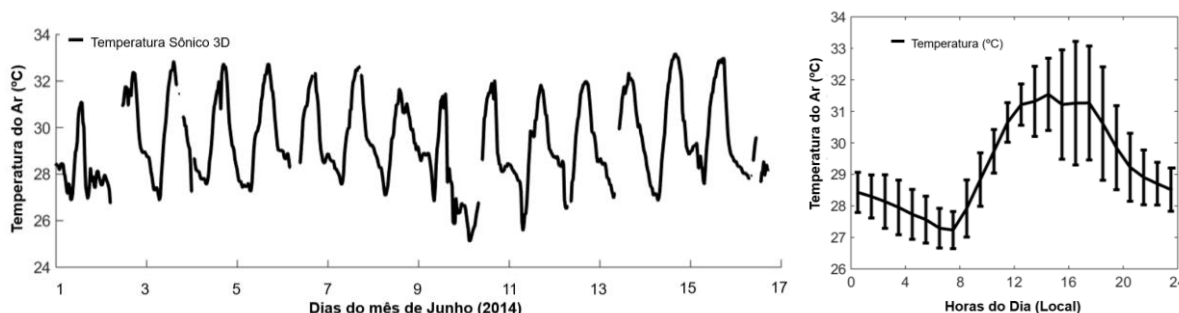
O volume precipitado no ano de 2014 no município de Belterra revela que o ano da campanha foi um ano úmido em relação à média da série histórica, isto devido, principalmente, aos primeiros seis meses, onde foi concentrado 89,7% do volume de chuvas para este ano. O segundo semestre, tipicamente mais seco, concentrou 205,1 mm, abaixo da quantidade de chuva só para o mês da campanha e, os dados de temperatura evidenciaram que 2014 foi um ano mais quente quando comparados à série histórica, mesmo no período mais pluvioso. As marcações em formato de cruz vermelha, na Figura 16, são valores discrepantes (*outliers*), possivelmente provenientes de dados em anos de anomalias climáticas como de *El Niño* e *La Niña*.

O ano da campanha antecipou a forte seca do *El Niño* de 2015/2016 na Amazônia (ERFANIAN, WANG e FOMENKO, 2017). Períodos como estes aceleraram a renovação foliar, por meio da mortalidade do dossel das árvores, alterando, assim, o balanço de carbono florestal a curto e a longo prazo (LEITOLD *et al.*, 2018). Estudos apontam que anos extremos vêm se tornando cada vez mais recorrentes na região (LEWIS *et al.*, 2011; MARENGO *et al.*, 2011; FELDPAUSCH *et al.*, 2016) o que poderia afetar a capacidade de resiliência da floresta às secas repetidas, como ocorreu em 2015 e 2016, quando o impacto foi suficientemente forte

para causar perda de biomassa e produtividade em um período que a floresta ainda estava se recuperando de eventos recentes de mortalidade (LONGO *et al.*, 2018).

No ano de 2014, os valores registrados na estação do INMET, próxima ao local da pesquisa, esteve aproximadamente 1 °C acima da média da série histórica (Figura 16). Os dados de temperatura verificados na torre de fluxo, junto à entrada das amostras, apontam ciclos diários que aumentam por volta das 8h da manhã e começam a decair às 18h, coincidindo com os períodos de maior incidência solar na Flona (Figura 17), sendo esta uma variável importante na compreensão de compostos orgânicos emitidos pelas plantas, visto que ela influencia a capacidade enzimática da vegetação, evidenciando a fotodependência de alguns COVBs, como fora demonstrado por Rinne *et al.* (2002).

Figura 17 – Distribuição e ciclo diário da temperatura observados na torre do km 67 da Floresta Nacional do Tapajós nos 16 dias de campanha.



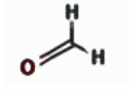
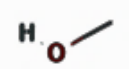
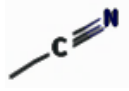
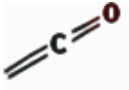
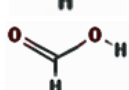
Houve expressiva variação de temperatura nos 16 dias de campanha deste trabalho, tendo como registro a amplitude térmica de 8,6 °C, com mínima de 25,1 °C e máxima de 33,7 °C, valores típicos de períodos menos pluviosos. Em outras regiões de floresta tropical úmida na Amazônia também foram realizados estudos que registraram valores altos de amplitude térmica, sendo os dados de temperatura da Flona do Tapajós no mês de junho semelhantes aos da estação seca da Reserva Biológica do Rio Jaru, em que a amplitude térmica média foi de 9,5 °C, com mínima e máxima de 20,5 °C e 30 °C, respectivamente (AGUIAR *et al.*, 2006). Já no período seco, a Flona de Caxiuanã apresentou menor amplitude em relação à Flona do Tapajós (6,8 °C) e a Reserva do Rio Jaru, com mínimas de 23,7°C e máximas de 30,5°C (BARBOSA *et*

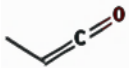
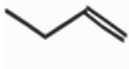
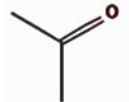
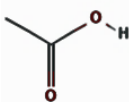
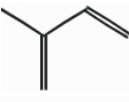
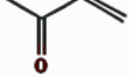
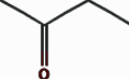
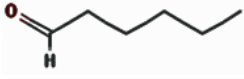
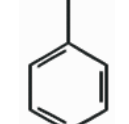
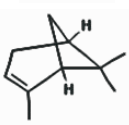
al., 2015). Valores altos de amplitude térmica podem estar associados a menores taxas de cobertura de nuvens, propiciando maior incidência de radiação solar durante o dia e maior perda de energia radiativa da superfície durante a noite (AGUIAR *et al.*, 2006).

3.2. Concentração e emissão de COVBs

Foram identificados 124 picos com sinal significativo acima do ruído, conforme rotina IDL (HOLZINGER, 2015). Dentre estes, estão íons primários ($(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$), impurezas (O_2^+ , NO^+ , N_2H^+) e íons de amônio (NH_3^+ , $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{H}^+$). Dos compostos de carbono, foram identificadas 51 espécies químicas no intervalo de massa dos íons de 33,034 m/z à 137,132 m/z (Tabela 2), dos quais 38 eram oxigenados, 21 não-oxigenados, 11 nitrogenados e 3 organoclorados. Álcoois ácidos, aldeídos, cetonas e ésteres são exemplos de funções oxigenadas mais abundantes em plantas, mas os inventários de emissão de COVs apontam a predominância de compostos não oxigenados, como isopreno e monoterpenos.

Tabela 2 – Fórmulas empíricas e médias de concentração dos íons protonados de COVs identificados no período da campanha.*

Razão massa pela carga (m/z) identificada no PTR-ToF-MS	Sigma Variação [ppm] $\mu\text{mol.mol}^{-1}$	Fórmula molecular empírica do íon**	Nome do Composto Dominante	Fórmula Estrutural
31.018	18.1	CH_2OH^+ (0.3)	Metanal	
33.034	14.2	CH_4OH^+ (-0.1)	Metanol	
42.034	17.4	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}^+$ (0.2)	Acetonitrila	
43.018	13.2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}^+$ (0.3)	Ceteno	
45.033	14.3	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ (0.4)	Acetaldeído	
47.013	13.9	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}^+$ (-0.1)	Ácido Fórmico	

57.033	16.3	$C_3H_4OH^+$ (0.0)	Metilceteno	
57.069	16.7	$C_4H_8H^+$ (0.7)	Buteno	
59.049	11.1	$C_3H_6OH^+$ (0.6)	Acetona	
61.028	11.4	$C_2H_4O_2H^+$ (0.4)	Ácido acético	
69.070	10.9	$C_5H_8H^+$ (0.4)	Isopreno	
71.049	9.9	$C_4H_6OH^+$ (0.5)	Metilvinilcetona (MVC)	
73.064	10.6	$C_4H_8OH^+$ (1.0)	Metiletilcetona (MEC)	
79.053		$C_6H_6H^+$ (1.0)	Benzeno	
81.069	12.9	$C_6H_8H^+$ (0.8)	Monoterpenos (Principal fragmento)	
83.084	12.8	$C_6H_{10}H^+$ (1.1)	Hexanal, Hexenóis	
93.068	11.4	$C_7H_8H^+$ (1.4)	Tolueno	
137.132	12.8	$C_{10}H_{16}H^+$ (1.0)	Monoterpenos (Ex.: α -Pineno)	

* Tabela completa dos íons identificados encontra-se na Tabela 5 no Anexo.

** A diferença entre a massa medida e a massa exata do íon em mDa é dada entre parênteses.

Por serem compostos característicos do metabolismo das plantas, escolheu-se a classe dos terpenóides (isopreno e monoterpenos) como foco das análises de concentração e fluxo. Na relação m/z, foram identificados no PTR-ToF-MS os valores 69 para isopreno, 137 e 81 para monoterpenos, considerando este último como fragmento de monoterpenos, seguindo os critérios de (PARK *et al.*, 2013).

Seguindo o trabalho de (KARL *et al.*, 2007), comparou-se as médias das medidas diurnas de razão de mistura de isopreno e monoterpenos de algumas pesquisas realizadas em outras florestas da Amazônia (Tabela 3).

Tabela 3 – Comparação das medidas diretas de isopreno e monoterpenos em distintas regiões de floresta Amazônica.

Local	Estação	Isopreno (ppbv)	Monoterpenos (ppbv)	Referência
Amazonas, BR	Seca	2,3	-	(GREENBERG e ZIMMERMAN, 1984)
Amazonas, BR	Chuvosa	~ 1,5	-	(RASMUSSEN e KHALIL, 1988)
Amazonas, BR	Chuvosa	1,8	0,17	(ZIMMERMAAN, GREENBERG e WESTBERG, 1988)
Peru	Chuvosa	1,4	0,06	(HELMIG <i>et al.</i> , 1998)
Suriname	Chuvosa	-	~ 0,3	(WILLIAMS <i>et al.</i> , 2001)
Pará, BR	Chuvosa (transição)	~ 3	0,12	(RINNE, <i>et al.</i> , 2002)
Rondônia, BR	Chuvosa	1,7	0,09	(GREENBERG, <i>et al.</i> , 2004)
Rondônia, BR	Chuvosa	6,7	0,69	(GREENBERG <i>et al.</i> , 2004)
Amazonas, BR	Chuvosa	2,3	0,2	(GREENBERG <i>et al.</i> , 2004)
Amazonas, BR	Chuvosa	2,1	0,25	(GREENBERG <i>et al.</i> , 2004)
Amazonas, BR	Chuvosa	2,9	0,21	(GREENBERG <i>et al.</i> , 2004)
Pará, BR	Chuvosa	0,6	0,08	(GREENBERG <i>et al.</i> , 2004)
Amazonas, BR	Seca	~ 1,7	~ 0,09	(KUHN <i>et al.</i> , 2007)
Amazonas, BR	Seca	5,5	0,52	(KARL <i>et al.</i> , 2007)
Amazonas, BR	Seca e Chuvosa	2,68 (Seca) 1,66 (Chuvosa)	0,67 (Seca) 0,47 (Chuvosa)	(ALVES <i>et al.</i> , 2016)
Pará, BR	Chuvosa (transição)	1,98	0,27	Esta pesquisa

As médias das concentrações expressas em razão de mistura, para os 16 dias, foram de 1.39836 ppbv (SD = 1.019941) para isopreno e 0.1793130 ppbv (SD = 0.1424383) para monoterpenos, com máximas e mínimas de 4.10330 e 0.04658 ppbv para isopreno e 0.5468411 e 0.0007067 para monoterpenos (Tabela 4). Quanto ao fluxo, ocorreu máxima emissão de 4,3854 mg m⁻² h⁻¹ para isopreno e 1,4959 mg m⁻² h⁻¹ para monoterpenos.

Tabela 4 – Estatística descritiva de razão de mistura COVBs (ppbv) e fluxos (mg m⁻² h⁻¹) medidos pelo sistema PTR-ToF-MS, 30 metros acima do dossel da floresta baseado nas médias de concentrações a cada 30 minutos durante 16 dias de junho de 2014.

Razão de Mistura dos Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (ppbv)					
	Max	Min	Média	Desvio Padrão	Nível de Confiança (95.0%)
Isopreno	4,1033	0,04658	1,3984	1,0199	0,083
Monoterpenos	0,5469	0,0007	0,1793	0,1424	0,011
Fluxo de Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (mg m ⁻² h ⁻¹)					
	Max Fluxo de Emissão	Max Fluxo de Deposição	Média	Desvio Padrão	Nível de Confiança (95.0%)
Isopreno	4,3854	-0,2432	0,5756	0,9972	0,081
Monoterpenos	1,4959	-0,0663	0,1972	0,3211	0,026

Neste mesmo local, Rinne *et al.* (2002) realizaram campanha de 3 dias de medidas aplicando metodologia diferente da usada neste trabalho. Eles utilizaram método acumulativo de amostras que foram coletadas em cartuchos adsorventes e levadas para análise em laboratório. Os valores encontrados pelos autores no mês de julho foram de médias de 4 ppbv de isopreno, com máxima de 5 ppbv e, o monoterpeno mais expressivo foi o α -pineno com pico de 0,12 ppbv.

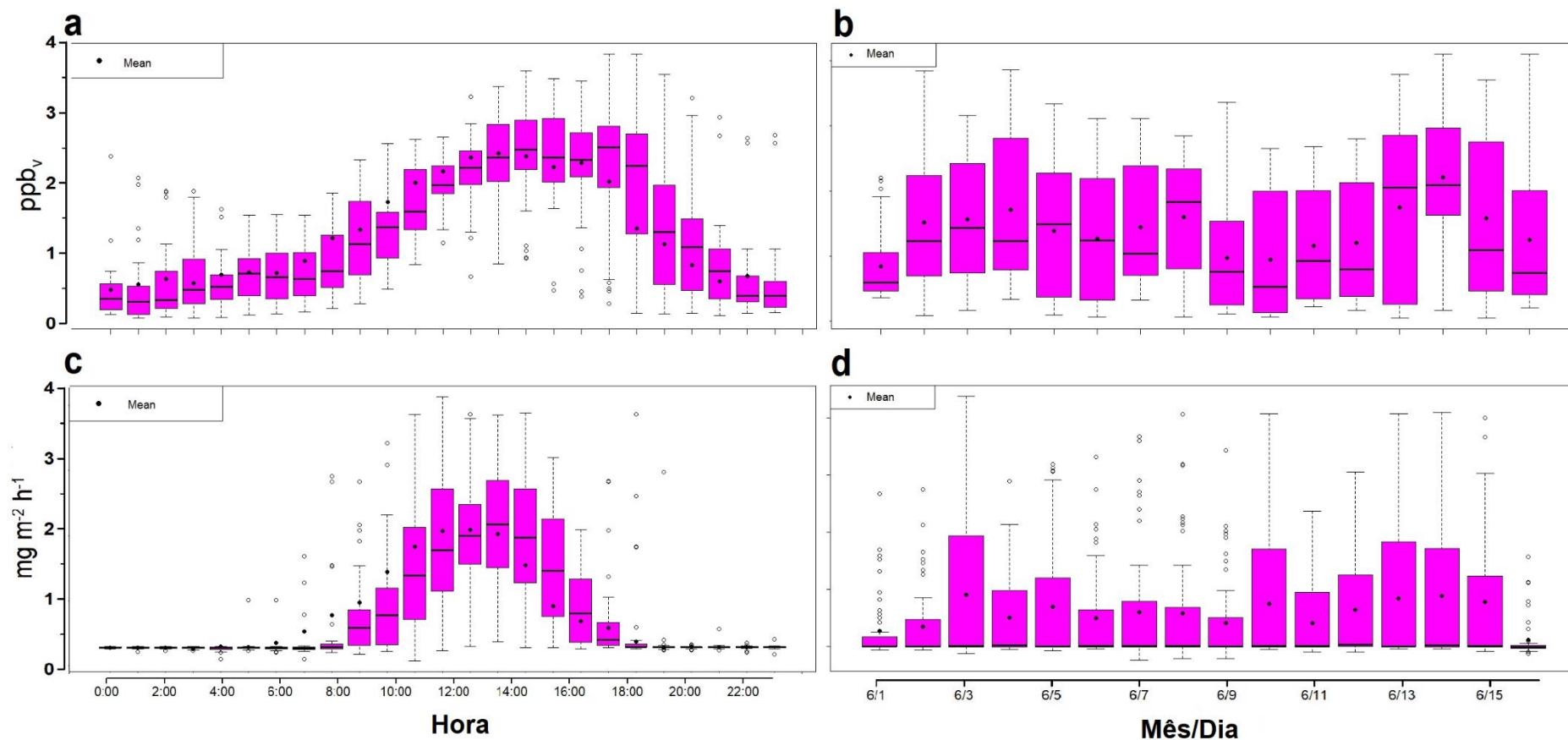
A diferença na comparação das médias do trabalho de Rinne *et al.* (2002) e este estudo pode ser explicada pela aplicação de diferentes metodologias. No trabalho publicado no início dos anos 2000, os autores utilizaram apenas dados de medidas realizadas no período diurno, fazendo com que sua média, portanto, fosse baseada em horários comprovadamente de intensa emissão. Porém, é interessante observar que, embora o α -pineno, utilizado como referência,

corresponda a cerca de 50% das emissões de monoterpenos no mês de julho de 2000, as concentrações de monoterpenos registradas no presente trabalho, realizado em junho de 2014, foram significativamente maiores, com máxima cerca de três vezes maior do que a registrada nas medidas de Rinne *et al.* (2002). Segundo a climatologia, o mês de julho sofreria maior influência da radiação e aumento da temperatura, no entanto, é importante considerar a dinâmica e a ecofisiologia da vegetação, além das variações climáticas diante de medidas realizadas em diferentes décadas.

Destaca-se que as maiores variabilidades de concentração de isopreno foram identificadas nos horários de 9:00, 18:00 e 19:00 (Figura 18.a). No decorrer dos 16 dias de campanha, constata-se que a menor variabilidade ocorreu no primeiro dia e no 13º dia ocorreu a maior (Figura 18.b).

Quanto aos fluxos, observa-se que não há variabilidade nos horários com ausência de radiação solar, no entanto, eles acompanham o ciclo diário com ocorrência de valores discrepantes superiores (Figura 18.c). Em relação ao fluxo de isopreno ao longo da campanha, observa-se novamente a menor variabilidade no primeiro dia, porém a maior variabilidade ocorreu no terceiro dia, constatando-se novamente presença de valores discrepantes superiores (Figura 18.d).

Figura 18 – Gráficos da variabilidade diária de isopreno em 16 dias de campanha. (a) Concentração de isopreno em ppb_v em 24 horas; (b) concentração de isopreno em ppb_v ao longo dos 16 dias de campanha; (c) fluxo de isopreno em mg.m⁻².h⁻¹ em 24 horas; (d) fluxo de isopreno em mg.m⁻².h⁻¹ ao longo dos 16 dias de campanha..



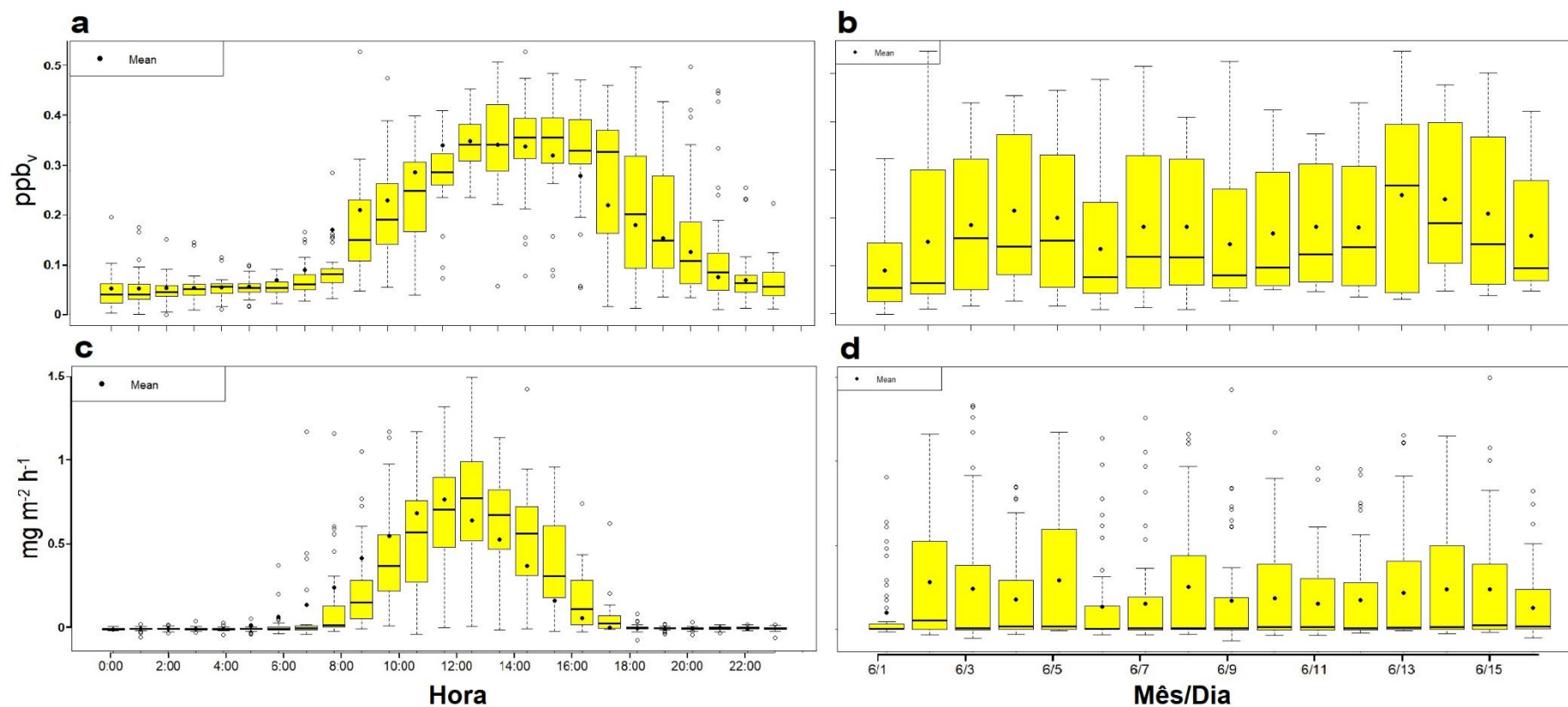
Nos dados do ciclo médio diário de monoterpenos (137 m/z) observa-se maior variabilidade na concentração às 9:00, 17:00, 18:00 e 19:00 (Figura 19.a). Quanto aos dias de campanha, ocorreu menor variabilidade no primeiro dia, no entanto é possível observar ocorrência de maior variabilidade na maioria dos demais (Figura 19.b). Assim como nos dados medidos para isopreno, não há variabilidade nos horários com ausência de radiação solar, acompanhando novamente o ciclo diário com alguns valores discrepantes superiores (Figura 19.c).

Os ciclos diários de razão de mistura e fluxo de COVBs confirmaram a fotodependência destes compostos. Constata-se que o ápice tanto da concentração quanto da emissão está entre 10:00h e 18:00h locais.

Atkinson (2000) descreve a importância da participação de COVs em reações de oxidação química, além do seu comportamento na atmosfera no processo de fotólise. Destaca-se também, a reatividade e o tempo de vida destes compostos, variando de minutos a algumas horas, sendo rapidamente removidos alterando a fotoquímica da atmosfera logo acima da fonte de emissão (GOLDSTEIN e GALBALLY, 2007).

O tempo de vida dos COVBs em função das interações químicas que estes efetuam também pode ser um fator que explique a maior variabilidade e valores elevados de concentração e fluxo de COVBs no final do dia e início da noite, quando há queda da temperatura e redução da incidência radiativa. O tempo de vida do isopreno, por exemplo, em função de sua reação com o radical hidroxila em níveis ppt_v, permanece na atmosfera por no máximo 1,7 horas, enquanto que, em função de NO₃ o seu tempo de vida reduz para 0,8 horas (SEINFELD e PANDIS, 2016). Já os monoterpenos, quanto a sua reatividade, reagem por mais tempo, variando em média entre 2 a 4 horas e, em alguns casos permanecendo na atmosfera por dias.

Figura 19 – Variabilidade diária de monoterpenos em 16 dias de campanha. (a) Concentração de monoterpenos em ppb_v em 24 horas; (b) concentração de monoterpenos em ppb_v ao longo dos 16 dias de campanha; (c) fluxo de monoterpenos em mg.m⁻².h⁻¹ em 24 horas; (d) fluxo de monoterpenos em mg.m⁻².h⁻¹ ao longo dos 16 dias de campanha.

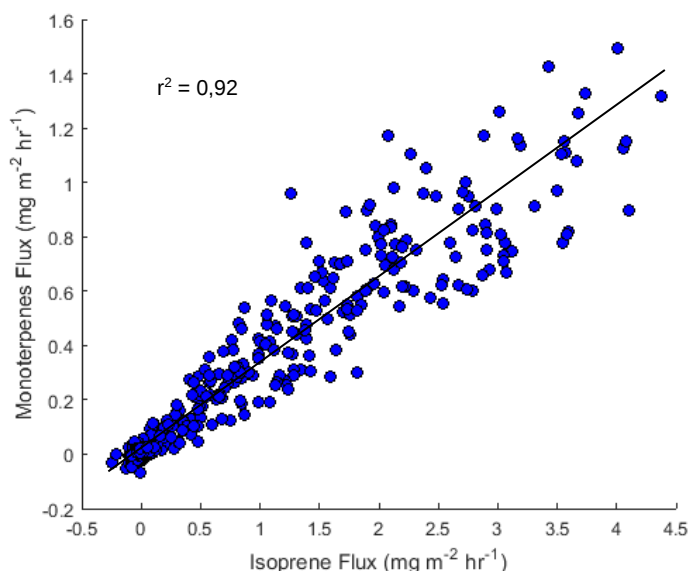


No primeiro trabalho de coletas na estação menos chuvosa em uma floresta na Amazônia central ocidental, com características semelhantes à Flona do Tapajós, Greenberg e Zimmerman (1984), identificaram médias de concentrações de isoprenos de 2,40 e para monoterpenos 0,25. Cerca de 30 anos depois, Alves *et al.* (2016) realizaram estudos sobre a sazonalidade de isoprenóides nesta mesma região, encontrando valores maiores de concentração na estação mais seca (isopreno $2,68 \pm 0,9$ ppb_v e monoterpenos $0,67 \pm 0,3$ ppb_v) do que quando comparados com a estação chuvosa (isopreno $1,66 \pm 0,9$ ppb_v e monoterpenos $0,47 \pm 0,2$ ppb_v). É importante destacar novamente as diferentes metodologias utilizadas nos trabalhos citados, tendo como principal técnica a utilização de cartuchos para análise posterior. No entanto, com a escassez de pesquisas sobre COVBs na Amazônia, e sendo este o primeiro trabalho que realizou medidas e análise *in situ*, permite-se comparar que os valores medidos na presente pesquisa foram maiores do que os encontrados nos trabalhos em regiões com características semelhantes à Flona.

Houve forte correlação entre o fluxo de isopreno e monoterpenos (com intervalo de confiança 95% e $r^2 = 0,92$). Foi interessante observar que a máxima emissão de monoterpenos na Flona do Tapajós revela-se maior do que o estimado em modelos e medidas realizadas em outras regiões da Amazônia (ALVES *et al.*, 2016; KARL *et al.*, 2007), representando em proporção, cerca de um terço de monoterpenos emitidos em relação ao volume total de isopreno (Figura 20).

Destaca-se aqui, que dentro dos processos de controle de emissão das plantas, os monoterpenos estão associados aos mecanismos de defesa em folhas jovens (LERDAU, 1993). Wu *et al.* (2016) destacaram a fenologia do dossel da Flona do Tapajós por meio de processamento de imagens infravermelho da vegetação, comprovando a importância da sazonalidade e o constante processo de renovação foliar nesta região de floresta amazônica. Presume-se então que nesta região da Amazônia, as dinâmicas ecofisiológicas e constantes interações com as pressões climáticas, podem fazer da Flona uma região com características singulares quanto a emissão de terpenóides.

Figura 20 – Dispersão do fluxo de isopreno e monoterpenos emitidos na Floresta Nacional do Tapajós.



Para mostrar a correlação das emissões de isopreno e monoterpenos entre si e entre as variáveis meteorológicas foi feito um correlograma (Figura 21). A maior correlação ocorreu entre a concentração de isopreno e a temperatura, seguida da concentração de monoterpenos e concentração de isopreno, com coeficientes de correlação 0,89 e 0,85, respectivamente.

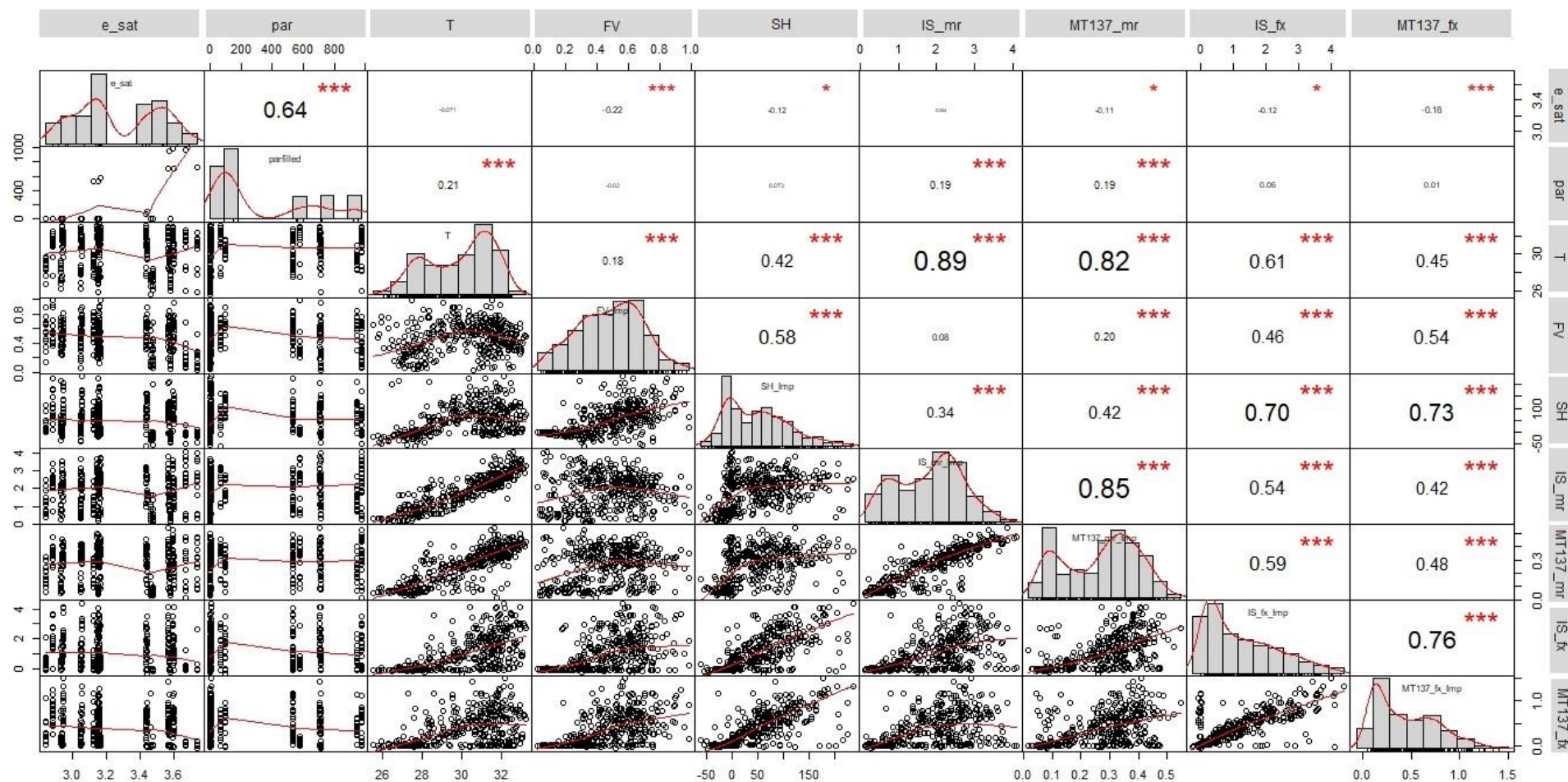
A alta correlação entre isopreno e temperatura pode ser associada aos estudos de Harley *et al.* (2007), que submeteram folhas enclausuradas a condições ambientais controladas e evidenciaram que taxas de emissão de metanol durante o dia são controladas pela temperatura associada à condutância estomática. É fato que a presente pesquisa teve como foco a realização de medidas a nível ecossistêmico, porém estudos de emissão de COVBs a nível foliar são necessários, principalmente diante do comportamento estomático, das taxas de crescimento e idade das folhas. Folhas completamente desenvolvidas, ou maiores de 2 a 4 semanas, por exemplo, são capazes de emitir isopreno proporcionalmente ao aumento da temperatura (FALL e MONSON, 1992).

Observou-se também forte correlação entre os COVBs de massa 81 e 137, que é explicada pelo fato do monoterpeno 81 ser o principal fragmento do 137 (PARK *et al.*, 2013). A concentração de monoterpenos 137 e a temperatura também foi significativa, apresentando coeficiente 0,82 e, os fluxos de monoterpenos 137 e isopreno também apresentaram forte

correlação com o fluxo de calor sensível (SH), com coeficientes 0,73 e 0,70 entre os COVBs e o fluxo de calor sensível, respectivamente. O fluxo de calor sensível está diretamente ligado com as condições de aquecimento e resfriamento do ar, conforme o balanço de energia local, reforçando a ação da turbulência na emissão e fluxo dos compostos estudados.

Entre as variáveis meteorológicas, a de melhor correlação foi o fluxo de calor sensível (SH) correlacionado com o fluxo de isopreno e o fluxo de monoterpenos 137 com coeficientes de correlação 0,73 e 0,76 respectivamente, seguido da velocidade de fricção do ar correlacionado em 0,59 e 0,63 com os mesmos fluxos.

Figura 21 – Correlograma da concentração e fluxo de isopreno e monoterpenos 81 e 137 com as variáveis meteorológicas que a apresentaram maior correlação entre si no período estudado.



A caracterização da circulação do vento mostra uma frequência de ocorrência da velocidade e direção predominante no sentido Leste e Sudeste com maior distribuição de valores de velocidade na faixa de 2 a 4 m.s⁻¹(Figura 22).

A relação entre a temperatura e direção e velocidade do vento foram maiores no entorno da torre micrometeorológica (Figura 23), com valores mais altos também a Oeste e uma pequena área em destaque no lado Sudeste próxima ao eixo central.

De posse dessas informações, infere-se que no período da campanha não houve influência da brisa do rio Tapajós (localizada a Oeste), visto que a predominância da direção e velocidade foram de leste. E, em uma análise geral, pode-se afirmar que as concentrações e fluxos representam taxas de emissão da vegetação próxima a torre, dentro da floresta, visto que o *footprint* nesta pesquisa é associado a uma pequena área quando comparado à área considerada nos modelos de emissão.

Figura 22 – Anemograma da frequência das distribuições percentuais da direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.

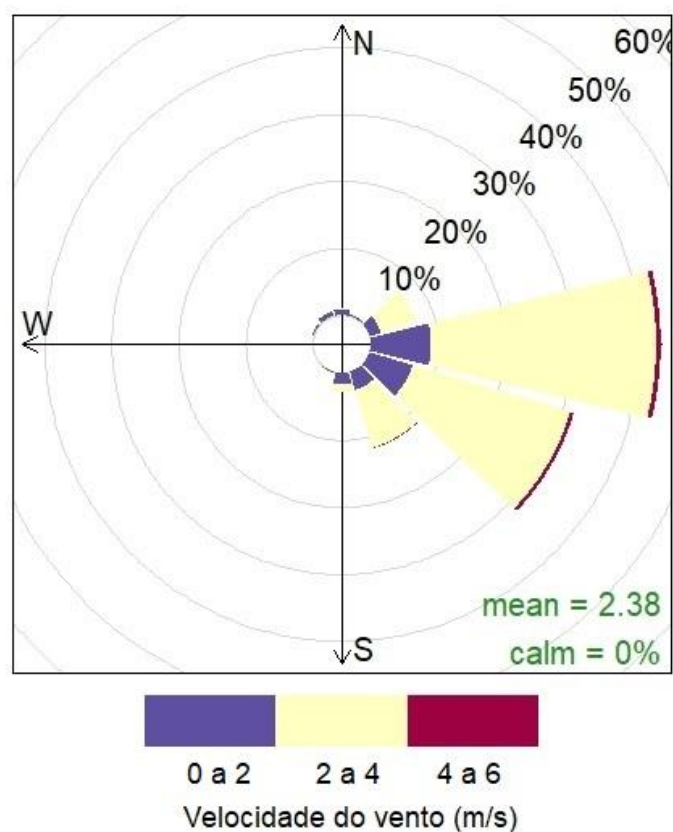
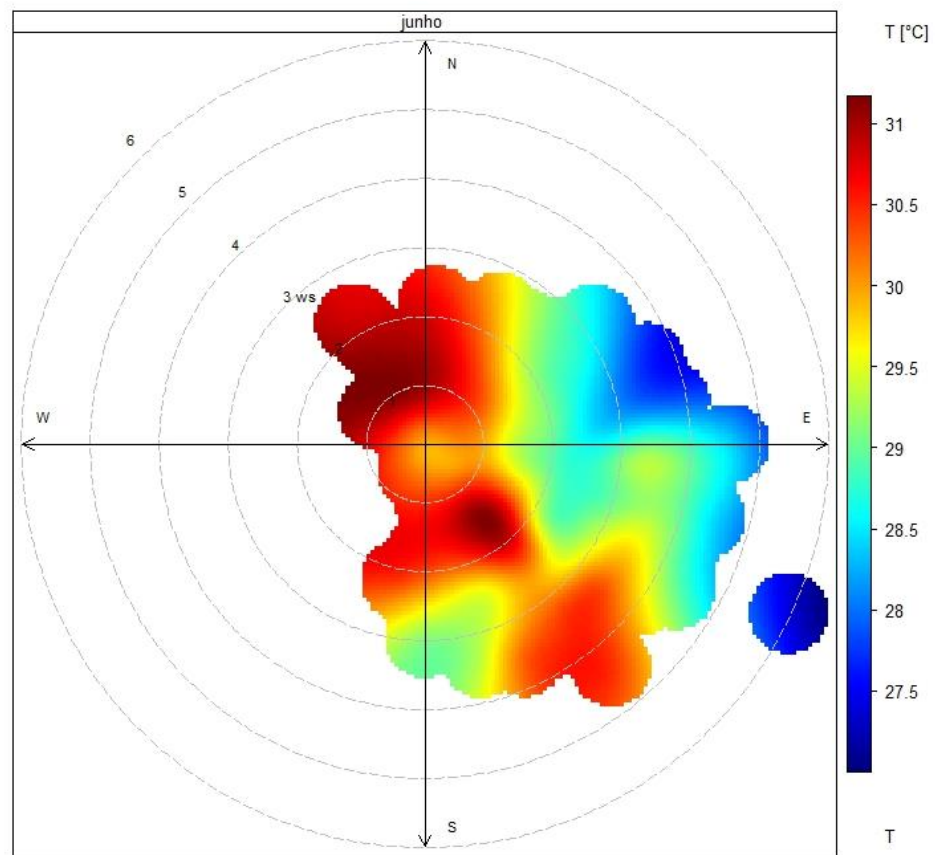


Figura 23 – Temperatura pela direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.



Observa-se na Figura 24 uma região de elevada concentração de isopreno a Sul e Sudeste e maior emissão de isopreno a Leste e Sudeste com uma pequena área de maior fluxo de isopreno a Sudeste. Quanto aos monoterpenos (Figura 25), ocorreram valores expressivos de concentração a Sul, no entanto o fluxo maior adveio do Leste. A região sudeste que foi mais significativa para isopreno apresentou maior concentração, porém menor fluxo para monoterpenos.

Levando em consideração a densa floresta no entorno da torre e que o alcance dos valores medidos seja exclusivamente da dinâmica metabólica da vegetação daquela região florestal, a velocidade e a direção do vento são fatores determinantes para que o COVB produzido seja lançado para a atmosfera. Mesmo que os dados estatísticos desta pesquisa apontem a importância da temperatura para a emissão, se não há turbulência, os hidrocarbonetos lançados para a atmosfera serão menores quando comparados aos fluxos mais intensos. Isso é confirmado ao se observar os fluxos mais intensos para os dois compostos na mesma direção de onde houve predominância de maiores valores de velocidade do vento.

Reforça-se também a maior produção de isopreno em plantas mais maduras e monoterpenos em folhas mais jovens, o que pode explicar as diferenças nas concentrações dos COVBs quando se comparam as regiões de onde estão sendo produzidos.

Figura 24 – (a) Concentração, expressa em razão de mistura, e (b) fluxo de Isopreno pela direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.

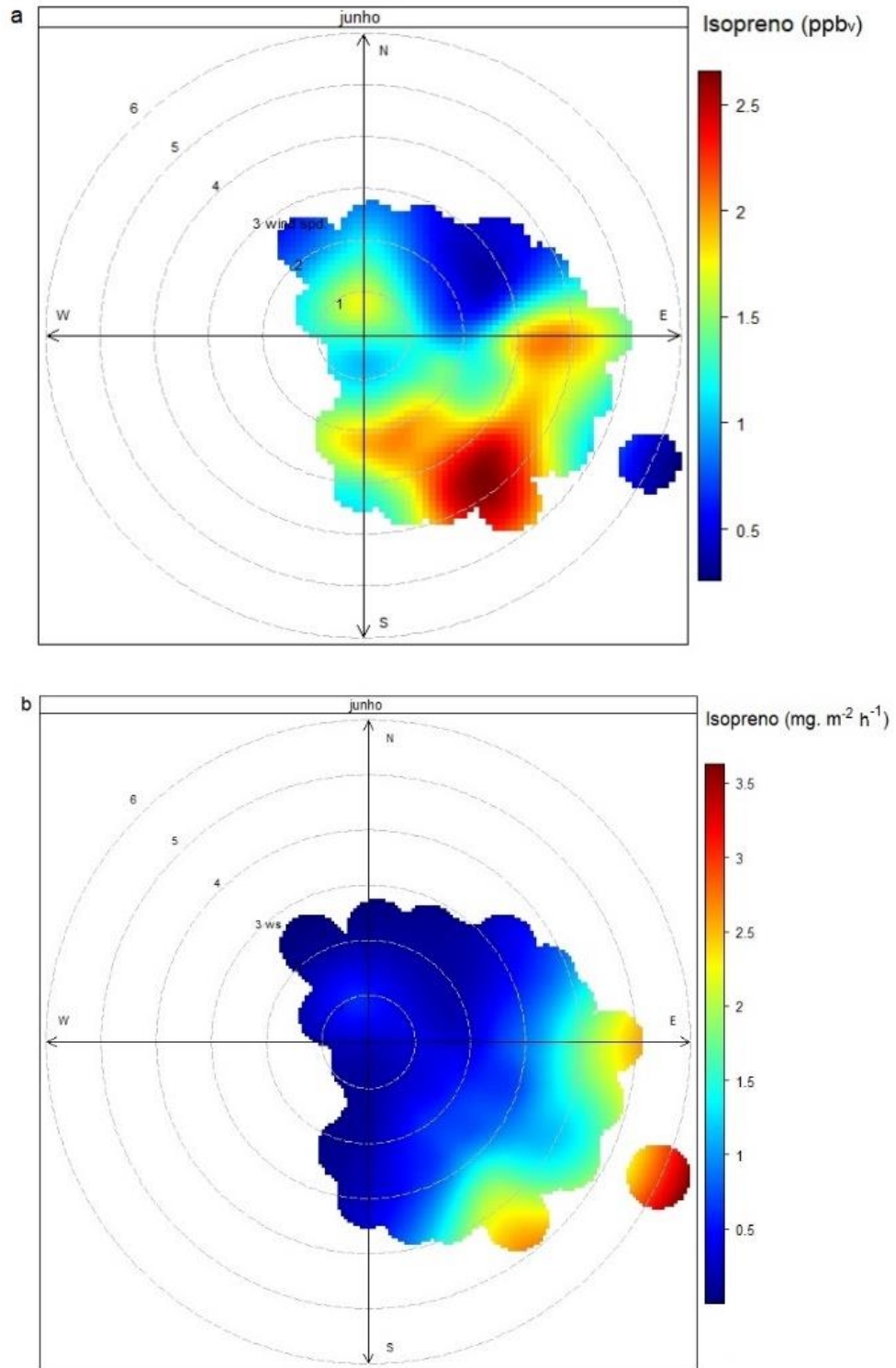
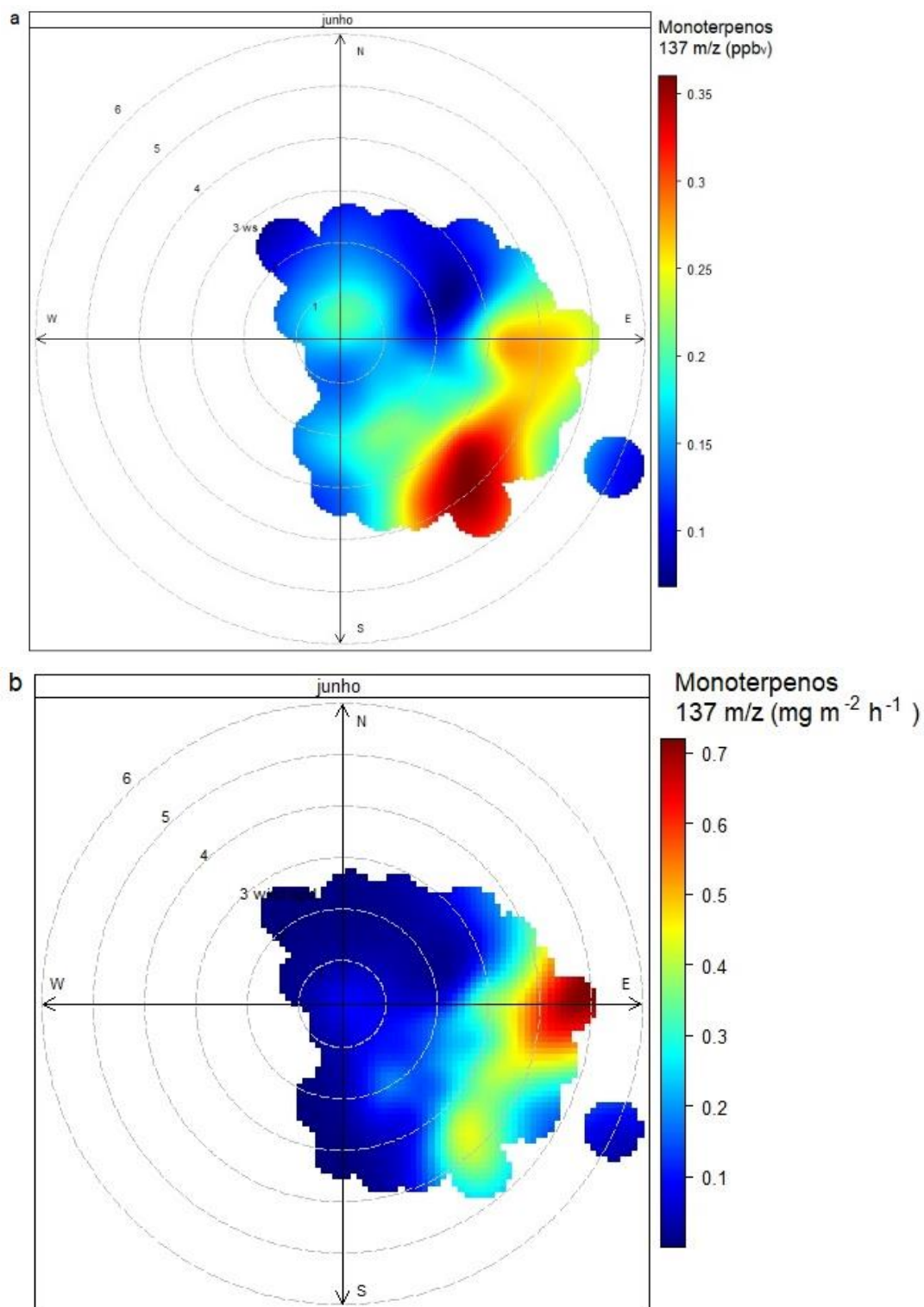


Figura 25 – (a) Concentração expressa em razão de mistura e (b) fluxo de Monoterpenos pela direção e velocidade do vento com médias de 30 minutos nos 16 dias de campanha.



4. CONCLUSÕES

Nesta pesquisa foram apresentadas as primeiras medidas instantâneas do fluxo de compostos orgânicos voláteis biogênicos produzidos por uma floresta na Amazônia central. Os dados obtidos comprovam as estimativas de que a elevada produção COVBs nestas regiões depende de variáveis meteorológicas.

A caracterização climatológica realizada a partir de dados históricos expressa que o ano da campanha pode ser considerado um ano típico. Porém, foi um ano entre eventos extremos, no qual a floresta encontrava-se em período de resiliência e estes períodos tem como peculiaridade a constante renovação foliar da vegetação.

Embora o período da campanha tenha ocorrido em um mês com expressivo volume de chuva, registrou-se altos valores de temperatura com elevada amplitude térmica, propiciado pela maior incidência de radiação solar e, conseqüentemente a condução de maiores taxas de emissão durante o dia.

As maiores variabilidades foram durante o dia, porém, algumas variabilidades expressivas em horários que não há incidência solar e a temperatura está decaindo podem ser explicadas pelo tempo de vida dos compostos no ambiente, tempo este que é afetado pela interação dos COVBs com espécies reativas presentes na atmosfera.

Os valores de concentração de COVBs neste estudo foram semelhantes aos medidos em outras regiões de floresta tropical úmida na Amazônia. No entanto, foi expressiva a proporção de emissão de monoterpenos em relação ao isopreno, confirmando o período de resiliência pelo qual aquela região passava na época da campanha.

As trocas gasosas de compostos orgânicos voláteis entre floresta e atmosfera são fortemente influenciadas por fatores ambientais e as medidas e análises realizadas de forma instantânea nesta pesquisa permitiram confirmar a identificação e quantidade destas espécies químicas lançadas na atmosfera.

A temperatura e incidência radiativa são importantes para a produção de COVBs pela planta, no entanto, as variáveis meteorológicas mais significativas para a emissão foram o fluxo do calor sensível e a velocidade de fricção do vento. Conclui-se, portanto, que, a nível ecossistêmico, os fluxos turbulentos de uma dada região são determinantes para a interação entre floresta e atmosfera, permitindo a conexão entre sistemas terrestres.

5. RECOMENDAÇÕES SOBRE TRABALHOS FUTUROS

Ao longo de décadas, a Floresta Nacional do Tapajós vem sendo cenário de inúmeras pesquisas para compreender e comprovar a importância da manutenção e conservação da floresta. Ela está localizada em uma região de confluência de duas bacias (rio Tapajós e rio Amazonas) com peculiar dinâmica climática, como a dinâmica de precipitação pluvial. A identificação e compreensão dos compostos químicos formadores de núcleos de condensação podem dar os primeiros esclarecimentos sobre a floresta sendo produtora de sua própria chuva.

Para compreender de forma mais completa esta região, tomando como foco o efeito das emissões de COVBs, faz-se necessário que em trabalhos futuros, estejam disponíveis o máximo de equipamentos meteorológicos realizando medidas concomitantemente às medidas e análises dos compostos químicos. Recomenda-se também a realização de inventários na região de *footprint* das medidas, a fim de identificar as espécies vegetais e seus respectivos períodos de maturação.

Embora se saiba que este é um tipo de pesquisa de elevado custo e que as condições de campo são limitantes para análises *in situ*, mais trabalhos como estes em outras regiões da floresta amazônica são necessários para compreender o papel da floresta no sistema climático regional e global.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, R. G. et al. Fluxos de massa e energia em uma floresta tropical no sudoeste da Amazônia. **Revista Brasileira de Meteorologia**, 21, Dezembro 2006. 248-257.
- AHRENS, C. D.; JACKSON, P. L.; JACKSON, C. **Meteorology today: an introduction to weather, climate, and the environment**. 1. ed. Canada: Nelson, 2009.
- ALVES, E. G. et al. Seasonality of isoprenoid emissions from a primary rainforest in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 16, 23 March 2016. 3903-3925. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/16/3903/2016/>>.
- ARTAXO, P. et al. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35(2), p. 185 - 196, 2005.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. **Atmospheric Environment**, 34, 20 March 2000. 2063-2101. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004604>>.
- AZUR, M. J. et al. Multiple Imputation by Chained Equations: What is it and how does it work? **International Journal of Methods in Psychiatric Research**, 20, March 2012. 40–49.
- BACCINI, A. . G. S. J. . W. W. S. . L. N. T. . S. M. S.-M. D. . H. J. . B. P. S. A. . D. R. . F. M. A. . S. S. . H. R. A. Estimated carbon dioxide emissions from tropical deforestation improved by carbon-density maps. **Nature Climate Change**, 2, March 2012. 182–185. Disponível em: <www.nature.com/articles/nclimate1354>.
- BARBOSA, P. H. et al. Variabilidade de elementos meteorológicos e de conforto térmico em diferentes ambientes na Amazônia brasileira. **Revista Brasileira de Climatologia**, Setembro 2015. 98-118.
- BATALHA, S. S. A. et al. Condições físico-químicas e biológicas em águas superficiais do Rio Tapajós e a conservação de Floresta Nacional na Amazônia. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, 9, December 2014. 647-663. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v9n4/v9n4a08.pdf>>.
- BELDINI, T. P.; SILVA, R. V. F. C. P.; FITZJARRALD, D. Characterization of Interannual and Seasonal Patterns and Extremes in 41 years of Precipitation Data from Belterra. **Ciência e Natura**, Santa Maria , December 2013. 376-381.
- BLAKE, N. J.; BLAKE, D. R. VOCs: Overview. **Tropospheric Chemistry and Composition**, April 2002.
- BRAGA, P. I. . S. S. M. I. . B. J. O. N. . N. K. G. S. . R. S. L. **A Vegetação das Comunidades da Área de Influência Do Projeto Piatam e Do Gasoduto Coari-Manaus**. 2. ed. Manaus: Instituto Piatam, 2008.

BRASIL. Alterações nos limites dos Parques Nacionais da Amazônia. In: _____ **Lei N° 12.678, De 25 de Junho de 2012**. [S.l.]: [s.n.], 2012.

COSTA, G. B. **Fluxos de energia, CO₂ e CH₄ sobre a floresta em planície de inundação da Ilha do Bananal**. Piracicaba: Tese de doutorado, 2015. 142 p.

DAVISON, B. et al. Concentrations and fluxes of biogenic volatile organic compounds above a Mediterranean macchia ecosystem in western Italy. **Biogeosciences**, 6, 14 August 2009. 1655–1670. Disponível em: <<https://www.biogeosciences.net/6/1655/2009/>>.

DURRANT, G. B. Imputation Methods for Handling Item-Nonresponse in the Social Sciences: A Methodological Review. **ESRC National Center for Research Methods and Southampton Statistical Sciences Research Institute. NCRM Methods Review Papers NCRM/002**, 2005.

ERFANIAN, A.; WANG, G.; FOMENKO, L. Unprecedented drought over tropical South America in 2016: significantly under-predicted by tropical SST. **Nature. Scientific Reports**, p. 1-11, July 2017.

FALL, R.; MONSON, R. K. Isoprene Emission Rate and Inter cellular Isoprene Concentration as Influenced by Stomatal Distribution and Conductance. **Plant Physiology**, n. 100, p. 987-992, October 1992.

FARES, S. et al. Seasonal cycles of biogenic volatile organic compound fluxes and concentrations in a California citrus orchard. **Atmospheric Chemistry & Physics**, 12, 29 October 2012. 17987-18027. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/12/9865/2012/>>.

FEARNSIDE, P. M. Desmatamento na Amazônia: dinâmica, impactos e controle. **Acta Amazônica**, Manaus, 36, 2006. 395 - 400.

FELDPAUSCH, T. R. et al. Amazon forest response to repeated droughts. **Global Biogeochemical Cycles**, n. 30, p. 964–982, July 2016.

FERREIRA, A. M. M.; SALATI, E. Forças de transformação do ecossistema amazônico. **Estudos Avançados**. v. 19, n. 54, p. 1–20, Agosto, 2005. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/eav/article/view/10069>>.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**. 1ª. ed. San Diego: Academic Press, v. I, 2000.

FITZJARRALD, D. R. et al. **Spatial and temporal rainfall variability near the Amazon-Tapajós confluence**. JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH: [s.n.], v. 113, 2008. 1-17 p.

FOWLER, D. et al. Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions. **Atmospheric Environment**, 43, October 2009. 5193–5267.

GOLDSTEIN, A. H.; GALBALLY, I. E. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. **Environmental Science & Technology**, 41, 1 March 2007. 1514–1521. Disponivel em: <<https://cdn-pubs.acs.org/doi/10.1021/es072476p>>.

GRAHAM, J. W. Missing data analysis: making it work in the real world. **Annual Review of Psychology**, 60, 2009. 549–576.

GREENBERG, J. P. et al. Biogenic VOC emissions from forested Amazonian landscapes. **Global Change Biology**, v. 10, p. 651–662, 2004.

GREENBERG, J. P.; ZIMMERMAN, P. R. Nonmethane Hydrocarbons in Remote Tropical, Continental, and Marine Atmospheres. **Journal of Geophysical Research**, 20 June 1984. 4767–4778. Disponivel em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JD089iD03p04767>>.

GREENE, M. J.; GORDON, D. M. Cuticular hydrocarbons inform task decisions. **Nature**, 423, 1 May 2003. 32–32.

GUENTHER, A. Biogenic Hydrocarbons. **Tropospheric Chemistry Composition**, p. 1–5, May 2002.

GUENTHER, A. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. **Chemosphere**, 49, December 2002. 837–844.

GUENTHER, A. B.; ZIMMERMAN, P. R.; HARLEY, P. C. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. **Journal of Geophysical Research**, 20 July 1993. 12.609–12.617. Disponivel em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/93JD00527>>.

GUENTHER, A. et al. A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research**, California, 100, 20 May 1995. 8873–8892.

GUENTHER, A. et al. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). **Atmospheric Chemistry and Physics**, 6, 2 August 2006. 3181–3210.

HAAGEN-SMIT, A. J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1342–1346, 1952.

HARLEY, P. et al. Environmental controls over methanol emission from leaves. **Biogeoscience**, n. 4, p. 1083–1099, December 2007.

HELMIG, D. et al. Vertical profiling and determination of landscape fluxes of biogenic nonmethane hydrocarbons within the planetary boundary layer in the Peruvian Amazon. **Journal of Geophysical Research**, 103, 20 October 1998. 25.519–25.532. Disponivel em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1029/98JD01023>>.

HOLZINGER, R. PTRwid: A new widget tool for processing PTR-TOF-MS data. **Atmospheric Measurement Techniques**, 8, 24 September 2015. 3903-3922. Disponível em: <<https://www.atmos-meas-tech.net/8/3903/2015/>>.

HOLZINGER, R. et al. Aerosol analysis using a Thermal-Desorption Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (TD-PTR-MS): a new approach to study processing of organic aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 10, 3 March 2010. 2257–2267.

HORTON, N. J.; KLEINMAN, K. P. Much Ado about Nothing. **The American Statistician**, 61, 2007. 79-90.

HUTYRA, L. R. et al. Seasonal controls on the exchange of carbon and water in an Amazonian rain forest. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, p. 1-16, 1 August 2007. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2006JG000365>>.

IBAMA. **Plano de Manejo da Floresta Nacional de Tapajós**. Brasília: [s.n.], 2004.

INPE. Projeto de Desflorestamento da Amazônia, São José dos Campos, 2018. Disponível em: <<http://www.obt.inpe.br/prodes/>>.

IPCC. **IPCC 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment**. Geneva, Switzerland, p. 144. 2007.

IPCC. BARROS, V. R. et al. **Climate change 2014: impacts, adaptation, and vulnerability. Part B: regional aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, UK & New York, NY, USA. 2014.

JORDAN, A. et al. A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). **International Journal of Mass Spectrometry**, 286, 15 September 2009. 122–128. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380609002371?via%3Dihub>>.

KARL, T. et al. The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, 112, 19 September 2007. 1-17. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2007JD008539>>.

KAUFMAN, Y. J.; KOREN, I. Smoke and Pollution Aerosol Effect on Cloud Cover. **Science**, v. 313, p. 655-658, August 2006. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/313/5787/655>>.

KELLER, M. et al. **Amazonia and Global Change**. Washington: American Geophysical Union, v. 1, 2009.

KESSLER, A.; BALDWIN, I. Defensive Function of Herbivore-Induced Plant Volatile Emissions in Nature. **Science**, 291, 16 March 2001. 2141-2144. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/291/5511/2141>>.

KOPPMANN, R. **Volatile organic compounds in the atmosphere**. 1^a. ed. Orxford: Blackwell, 2007. 500 p.

KOURTCHEV, I. et al. Molecular composition of organic aerosols in central Amazonia: an ultra-high-resolution mass spectrometry study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, p. 11899–11913, 2016. Disponível em: <www.atmos-chem-phys.net/16/11899/2016/>.

KRIEGER, J.; BREER, H. Olfactory Reception in Invertebrates. **Science**, 286, 22 October 1999. 720-723.

KUHN, U. et al. Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 7, 11 June 2007. 2855-2879. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/7/2855/2007/>>.

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

LEWIS, S. L. et al. The 2010 Amazon Drought. **Science**, v. 331, n. 6017, p. 554, February 2011.

LONGO, M. et al. Ecosystem heterogeneity and diversity mitigate Amazon forest resilience to frequent extreme droughts. **New Phytologist**, n. 219, 20 March 2018. 914–931. Disponível em: <www.newphytologist.com>.

LOPO, A. B. **Modelagem estocástica do índice de radiação ultravioleta na costa leste do nordeste do Brasil**. Natal: Tese (Doutorado), 2014.

MARENGO, J. A. et al. The drought of Amazonia in 2005. **Journal of Climate**, 21, 2008. 495–516.

MARENGO, J. A. et al. Extreme climatic events in the Amazon basin: Climatological and hydrological context of recent floods. **Theoretical and Applied Climatology**, n. 107, p. 73–85, June 2011.

MARTIN, S. T. et al. Introduction: Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, p. 4785–4797, 19 April 2016. Disponível em: <www.atmos-chem-phys.net/16/4785/2016/>.

MOURA, A. M. M. Trajetória da Política Ambiental Federal no Brasil. In: MOURA, A. M. M. (). **Governança Ambiental no Brasil: instituições, atores e políticas públicas**. Brasília: Ipea, 2016. p. 13-43.

NOBRE, C. A. et al. Characteristics of Amazonian climate: main features. In: KELLER, M. . B. M. . G. J. . A. D. P. **Amazonia and Global Change**. Washington, DC: American Geophysical Union, Wiley, v. 1, 2009. p. 149–162.

NOBRE, C. A.; SELLERS, P. J.; SHUKLA, J. Amazonian deforestation and regional climate change. **Journal of Climate**, 29 April 1991. 957-988.

NOGUEIRA, E. M. . Y. A. M. . V. S. S. . G. P. M. L. A. . F. P. M. Carbon stocks and losses to deforestation in protected areas in Brazilian Amazonia. **Regional Environmental Change**, 18, January 2018. 261–270. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10113-017-1198-1>>.

PARK, J. H. et al. Eddy covariance emission and deposition flux measurements using proton transfer reaction – time of flight – mass spectrometry (PTR-TOF-MS): comparison with PTR-MS measured vertical gradients and fluxes. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 13, 6 February 2013. 1439–1456. Disponível em: <<https://www.atmos-chem-phys.net/13/1439/2013/>>.

PIERCE, T. et al. Influence of increased isoprene emissions on regional ozone modeling. **Journal of Geophysical Research**, 103, 20 October 1998. 25611–25629.

PIRES, J. M.; PRANCE, G. T. The Vegetation Types of the Brazilian Amazon. In: PRANCE, G. T.; LOVEJOY, T. E. **Key Environments: Amazonia**. New York: Pergamon Press, 1985. Cap. 7, p. 109-145.

PIRES, M. O.; SAVIAN, G. C. P. S. A implementação da política de regularização ambiental nos estados da Amazônia e as propostas de alteração da Lei nº 12.651/2012. In: SILVA, A. P. M.; MARQUES, H. R.; SAMBUICHI, R. H. R. **Mudanças no código florestal brasileiro: desafios para a implementação da nova lei**. Rio de Janeiro: Ipea, 2016. p. 79-106.

PLACET, M. et al. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review. **Atmospheric Environment**, 34, 2000. 2183–2204.

PÖSCHL, U. et al. Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon. **Science**, 329, 17 September 2010. 1513-1516. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/329/5998/1513>>.

QUESADA, C. A. et al. Basin-wide variations in Amazon forest structure and function are mediated by both soils and climate. **Biogeosciences**, 9, 22 June 2012. 2203–2246.

RASMUSSEN, R. A.; KHALIL, M. A. K. Isoprene over the Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research**, 93, 20 February 1988. 1417-1421. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JD093iD02p01417>>.

REBOITA, M. S. et al. Entendendo o Tempo e o Clima na América do Sul. **Terra Didática**, Campinas, 8, 2012. 34-50. Disponível em: <<https://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/v8-1/v8-1-3.html>>.

RINNE, H. J. I. et al. Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. **Atmospheric Environment**, 36, 14 May 2002. 2421–2426. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231001005234>>.

SAATCHI, S. S. et al. Benchmark map of forest carbon stocks in tropical regions across three continents. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 108, 14 June 2011. 9899–9904. Disponível em: <www.pnas.org/content/108/24/9899>.

SALESKA, S. R. et al. Carbon in Amazon Forests: Unexpected Seasonal Fluxes and Disturbance-Induced Losses. **Science**, v. 302, p. 1554-1557, 28 November 2003. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/302/5650/1554.full>>.

SANTOS, H. G. . J. P. K. T. . A. L. H. C. . O. V. A. . L. J. F. . C. M. R. . A. J. A. . C. T. J. F. . O. J. B. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ª. ed. Brasília: Embrapa, 2013.

SAWYER, R. F. et al. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. **Atmospheric Environment**, 34, 2000. 2161–2181.

SCHAFER, J. L.; GRAHAM, J. W. Missing data: Our view of the state of the art. **Psychological Methods**, 7, 2002. 147–177.

SCHMELZ, E. A. et al. Phytohormone-based activity mapping of insect herbivore-produced elicitors. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 106(2), 13 January 2009. 653–657. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2626758/>>.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3rd. ed. [S.l.]: Wiley, 2016. 1152 p.

SEPPÄLÄ, R.; BUCK, A.; KATILA, P. Adaptation of forests and people to climate change: A Global Assessment Report, Helsinki, v. 22, p. 224, 2009.

SILVA, R. P. B. **Caracterização e influência da brisa do rio Tapajós sobre dados meteorológicos na Floresta Nacional do Tapajós**. Tese (Doutorado). ed. Santarém: Universidade Federal do Oeste do Pará, 2017. 125 p.

SILVA, R. P. T. **Caracterização e influência da brisa do rio Tapajós sobre dados meteorológicos na Floresta Nacional do Tapajós**. Santarém: Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Oeste do Pará, 2017.

STARK, S. C. et al. Amazon forest carbon dynamics predicted by profiles of canopy leaf area and light environment. **Ecology Letters**, v. 15, p. 1406–1414, 20 September 2012. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1461-0248.2012.01864.x>>.

STEEGE, H. . P. N. . K. T. . L. W. F. . P. C. A. . G. J. E. . S. R. P. . C. C. V. . A. I. L. . M. F. D. . C. L. S. . M. W. E. . P. O. L. . L. F. D. A. . Estimating the global conservation status of more than 15,000 Amazonian tree species. **Science Advances**, v. 1, p. 1-10, 6 November 2015. Disponível em: <<http://advances.sciencemag.org/content/1/10/e1500936>>.

STULL, R. The Atmospheric Boundary Layer. In: WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science: An Introductory Survey**. 2. ed. San Diego, California, USA: Elsevier, v. 91, 2006. Cap. 9, p. 375.

STULL, R. **Meteorology for Scientists and Engineers**. 3^a. ed. Vancouver, Canada: University of British Columbia, 2011.

STULL, R. B. **An Introduction to Boundary Layer**. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Press, 1988. 670 p.

TOTA, J. et al. Amazon rain forest subcanopy flow and the carbon budget: Santarém LBA-ECO site. **Journal of Geophysical Research - Biogeosciences**, v. 113, March 2008. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2007JG000597>>.

TOTA, J.; FITZJARRALD, D. R.; DIAS, M. A. S. Amazon Rainforest Exchange of Carbon and Subcanopy Air Flow: Manaus LBA Site - A Complex Terrain Condition. **The Scientific World Journal**, 2012, 2012. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/tswj/2012/165067/>>.

VAN BUUREN, S.; GROOTHUIS-OUDSHOORN, K. MICE: Multivariate Imputation by Chained Equations in R. **Journal of Statistical Software**, 45, December 2011. 1-67.

VAREJÃO-SILVA, M. A. **Meteorologia e Climatologia**. 2. ed. Recife: INMET. Versão Digital, 2006.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science: An Introductory Survey**. 2. ed. San Diego, California, USA: Elsevier, v. 92, 2006.

WILLIAMS, J. et al. An Atmospheric Chemistry Interpretation of Mass Scans Obtained from a Proton Transfer Mass Spectrometer Flown over the Tropical Rainforest of Surinam. **Journal of Atmospheric Chemistry**, 38, February 2001. 133-166. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1006322701523#citeas>>.

WILLIAMS, J.; KOPPMANN, R. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview. In: KOPPMANN, R. **Volatile Organic Compounds in the Atmosphere**. Oxford: Blackwell, 2007. p. 3-32.

WOFSY, S. C.; HARRISS, R. C.; KAPLAN, W. A. Carbon dioxide in the atmosphere over the Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research**, New York, 93, 20 February 1988. 1377-1387. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/JD093iD02p01377>>.

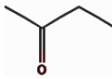
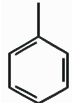
WU, J. et al. Leaf development and demography explain photosynthetic seasonality in Amazon evergreen forests. **Science**, 16 February 2016. 972-976. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/351/6276/972>>.

ZIMMERMAAN, P. R.; GREENBERG, J. P.; WESTBERG, C. E. Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon Boundary layer. **Journal of Geophysical Research**, 93, 20 February 1988. 1407-1416. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/JD093iD02p01407>>

ANEXOS

Tabela 5: Fórmulas empíricas e médias de concentração de todos os íons protonados de COVs identificados no período da campanha.

Razão massa pela carga (m/z) identificada no PTR- ToF-MS	Sigma Variação [ppm] $\mu\text{mol.mol}^{-1}$	Fórmula molecular empírica do íon ^a	Nome do Composto Dominante	Fórmula Estrutural
31.018	18.1	CH_2OH^+ (0.3)	Metanal	
33.034	14.2	CH_4OH^+ (-0.1)	Metanol	
41.038	16.0	$\text{C}_3\text{H}_4\text{H}^+$ (0.4)	Não identificado	
42.034	17.4	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}^+$ (0.2)	Acetonitrila	
43.018	13.2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}^+$ (0.3)	Ceteno	
45.033	14.3	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ (0.4)	Acetaldeído	
46.028	11.8	CH_3ONH^+ (0.3)	Não identificado	
47.013	13.9	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}^+$ (-0.1)	Ácido Fórmico	
48.014	90.2	$13\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}^+$ (2.4)	Não identificado	
53.038	19.8	$\text{C}_4\text{H}_4\text{H}^+$ (0.8)	Não identificado	
57.033	16.3	$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}^+$ (0.0)	Metilceteno	
57.069	16.7	$\text{C}_4\text{H}_8\text{H}^+$ (0.7)	Buteno	
59.049	11.1	$\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}^+$ (0.6)	Acetona	
61.028	11.4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}^+$ (0.4)	Ácido acético	
62.027	36.5	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NH}^+$ (-3.5)	Não identificado	
63.007	29.2	$\text{CH}_2\text{O}_3\text{H}^+$ (0.8)	Não identificado	
63.024	18.8	$\text{C}_5\text{H}_2\text{H}^+$ (-1.3)	Não identificado	
67.054	13.6	$\text{C}_5\text{H}_6\text{H}^+$ (0.6)	Não identificado	
69.070	10.9	$\text{C}_5\text{H}_8\text{H}^+$ (0.4)	Isopreno	
70.071	17.9	$13\text{CC}_4\text{H}_8\text{H}^+$ (1.8)	Não identificado	
71.049	9.9	$\text{C}_4\text{H}_6\text{OH}^+$ (0.5)	Metilvinilcetona (MVK)	
72.051	18.0	$13\text{CC}_3\text{H}_6\text{OH}^+$ (1.0)	Não identificado	

73.029	10.5	$C_3H_4O_2H^+$ (-0.2)	Não identificado	
73.064	10.6	$C_4H_8OH^+$ (1.0)	MEK	
74.025	24.1	$C_2H_3O_2NH^+$ (-0.9)	Não identificado	
75.027	19.6	$13CCH_3O_2NH^+$ (0.0)	Não identificado	
75.043	13.0	$C_3H_6O_2H^+$ (1.1)	Não identificado	
77.021	18.9	$13CC_4HNH^+$ (0.9)	Não identificado	
77.021		$C_2H_4O_3H^+$ (2.7)	Não identificado	
79.053	19.3	$CH_6O_2N_2H^+$ (-3.0)	Não identificado	
79.053		$C_6H_6H^+$ (1.0)	Benzeno	
81.069	12.9	$C_6H_8H^+$ (0.8)	Monoterpenos (Principal fragmento)	
83.049	13.8	$C_5H_6OH^+$ (0.5)	Não identificado	
83.084	12.8	$C_6H_{10}H^+$ (1.1)	Hexanal, Hexenóis	
84.080	14.7	$C_5H_9NH^+$ (0.7)	Não identificado	
85.028	17.3	$C_4H_4O_2H^+$ (0.2)	Não identificado	
85.064	16.0	$C_5H_8OH^+$ (0.5)	Não identificado	
87.044	12.5	$C_4H_6O_2H^+$ (0.3)	Não identificado	
89.059	16.1	$C_4H_8O_2H^+$ (0.9)	Não identificado	
93.037	16.3	$13CCH_5O_3NH^+$ (0.7)	Não identificado	
93.068	11.4	$C_7H_8H^+$ (1.4)	Tolueno	
95.032	8.2	$13CC_4H_3ONH^+$ (0.1)	Não identificado	
97.012	14.4	$13CC_3HO_2NH^+$ (-0.8)	Não identificado	
97.012		$CH_4O_5H^+$ (1.0)	Não identificado	
99.008	18.4	$C_4H_2O_3H^+$ (-0.0)	Não identificado	
99.044	12.6	$C_5H_6O_2H^+$ (0.5)	Não identificado	
101.023	15.7	$13CC_6HNH^+$ (-1.7)	Não identificado	
101.023		$C_4H_4O_3H^+$ (0.1)	Não identificado	
101.058	14.0	$C_5H_8O_2H^+$ (1.3)	Não identificado	
103.038	18.0	$13CC_6H_3NH^+$ (-1.1)	Não identificado	

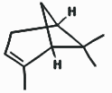
103.038		$C_4H_6O_3H^+$ (0.7)	Não identificado	
113.023	12.9	$13CC_7HNH^+$ (-1.4)	Não identificado	
113.023		$C_5H_4O_3H^+$ (0.4)	Não identificado	
116.906	15.0	$C_{35}Cl_3^+$ (0.2)	Não identificado	
118.904	14.2	$C_{35}Cl_{237}Cl^+$ (-0.6)	Não identificado	
120.900	17.0	$C_{35}C_{137}Cl_2^+$ (0.3)	Não identificado	
137.059	14.7	$C_3H_8O_4N_2H^+$ (-3.4)	Não identificado	
137.059		$C_8H_8O_2H^+$ (0.6)	Não identificado	
137.132	12.8	$C_{10}H_{16}H^+$ (1.0)	Monoterpenos (Ex.: α -Pineno)	

Figura 26 – Espectro de massas da medida iniciada às 15h do dia 3 de Junho de 2014.

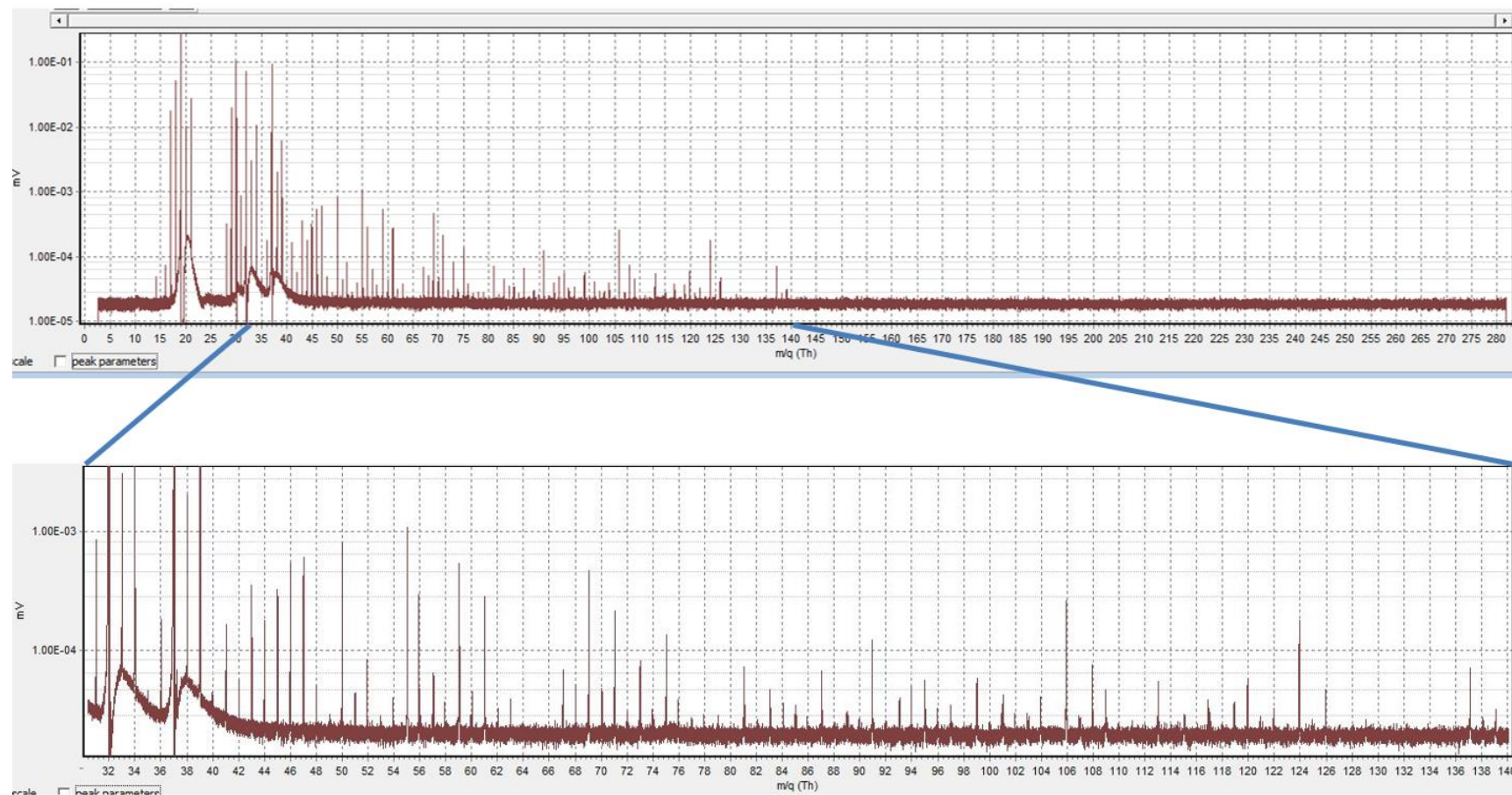


Figura 28 – Leitura do cromatograma e processamento dos dados medidos no PTR-ToF-MS programados no software IDL.

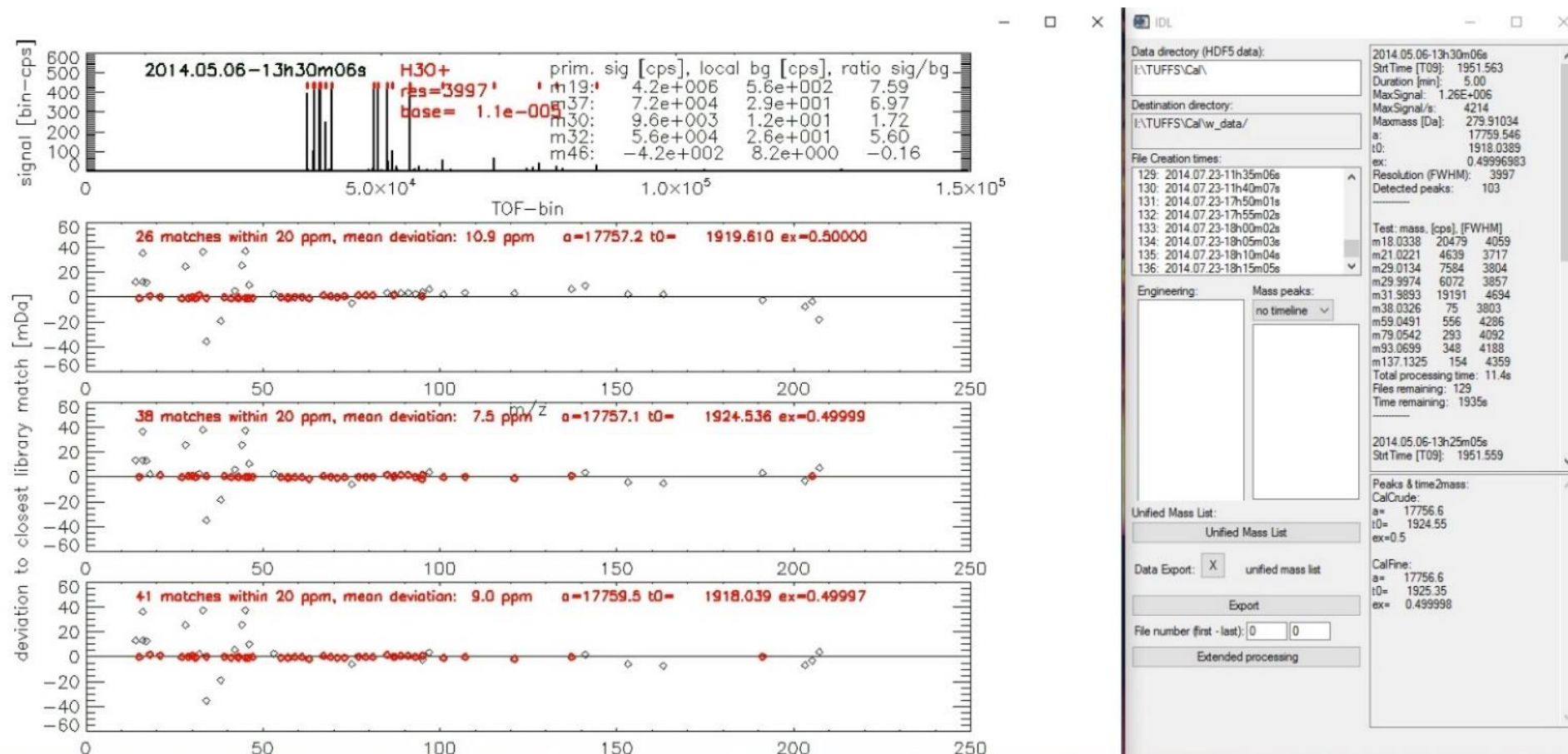


Figura 29 – Gráficos de normalização e redimensionamento do espectro de massa dos dados medidos às 15h do dia 3 de junho de 2014. Na amostra, à esquerda identifica-se 21 picos individuais normalizados. Os picos individuais envolvem a forma do pico real (linha azul) que é recuperada suavizando o percentil 0,1 da intensidade relativa de todos os 21 picos (linha marrom, pouco visível porque sobreposta pela linha azul). O gráfico à direita mostra a forma do pico real (como no gráfico à esquerda) junto com um pico de exemplo detectado em m/z 59.049. A resolução de massa calculada (FWHM – sigla do inglês) e as frações de sinal esperadas dentro e fora dos limites ± 2 e $\pm 4\sigma$ estão marcadas na área de plotagem. 86,4% do sinal total é esperado dentro do limite de $\pm 2\sigma$. Um pequeno arco é mostrado na extremidade esquerda, portanto, 1,9 % do sinal é detectado fora do limite $+4\sigma$.

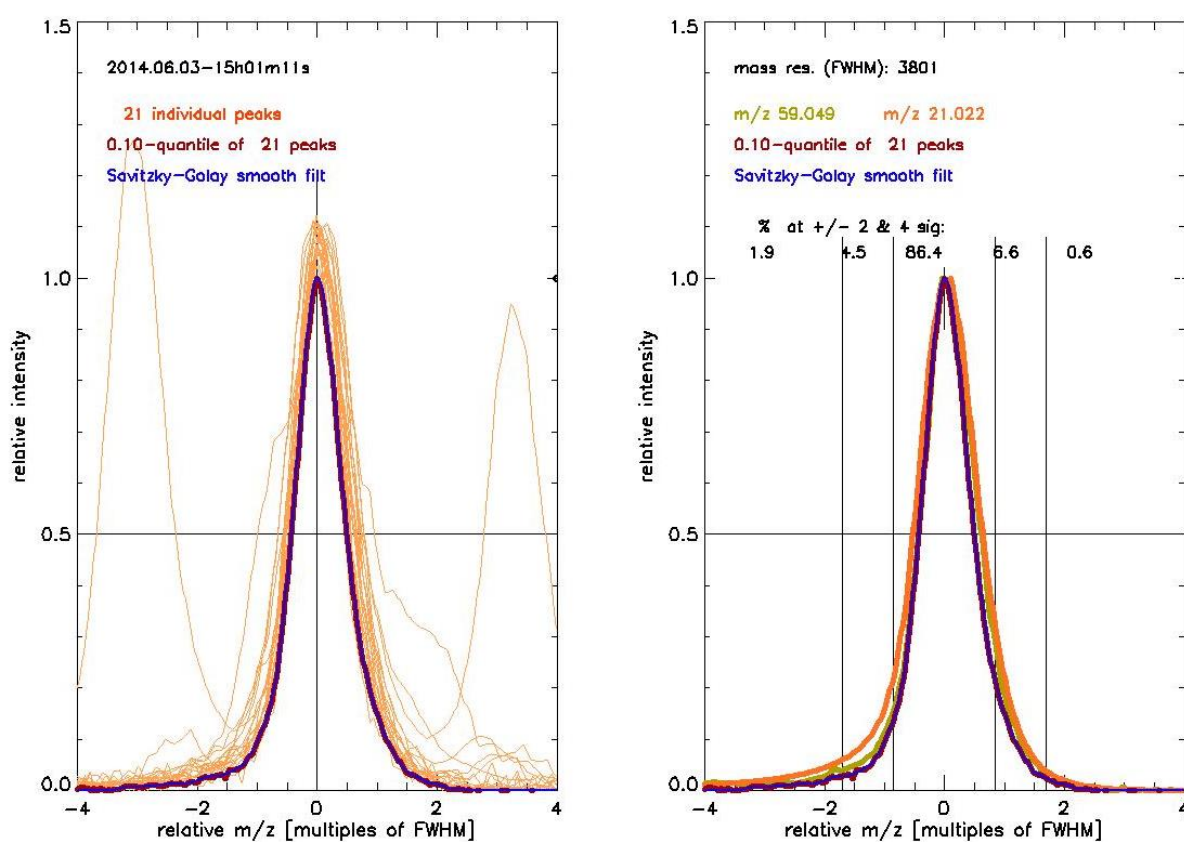


Figura 30 – Gráficos de validação da calibração do PTR-ToF-MS realizada no dia 3 de Junho de 2014, tomando como referência o íon 69 m/z correspondente ao isopreno. A calibração ocorria no intervalo de tempo de 30 minutos, quando se passava uma mistura de gás padrão de COVs (metanol, acetaldeído, acetona, isopreno, metacroleína, Metilvinilcetona, benzeno, tolueno, alfa-pineno, 1,2,3-Triclorobenzeno) em fluxo controlado para a variação decrescente a cada 5 minutos de concentrações de 1 a 0 ppb.

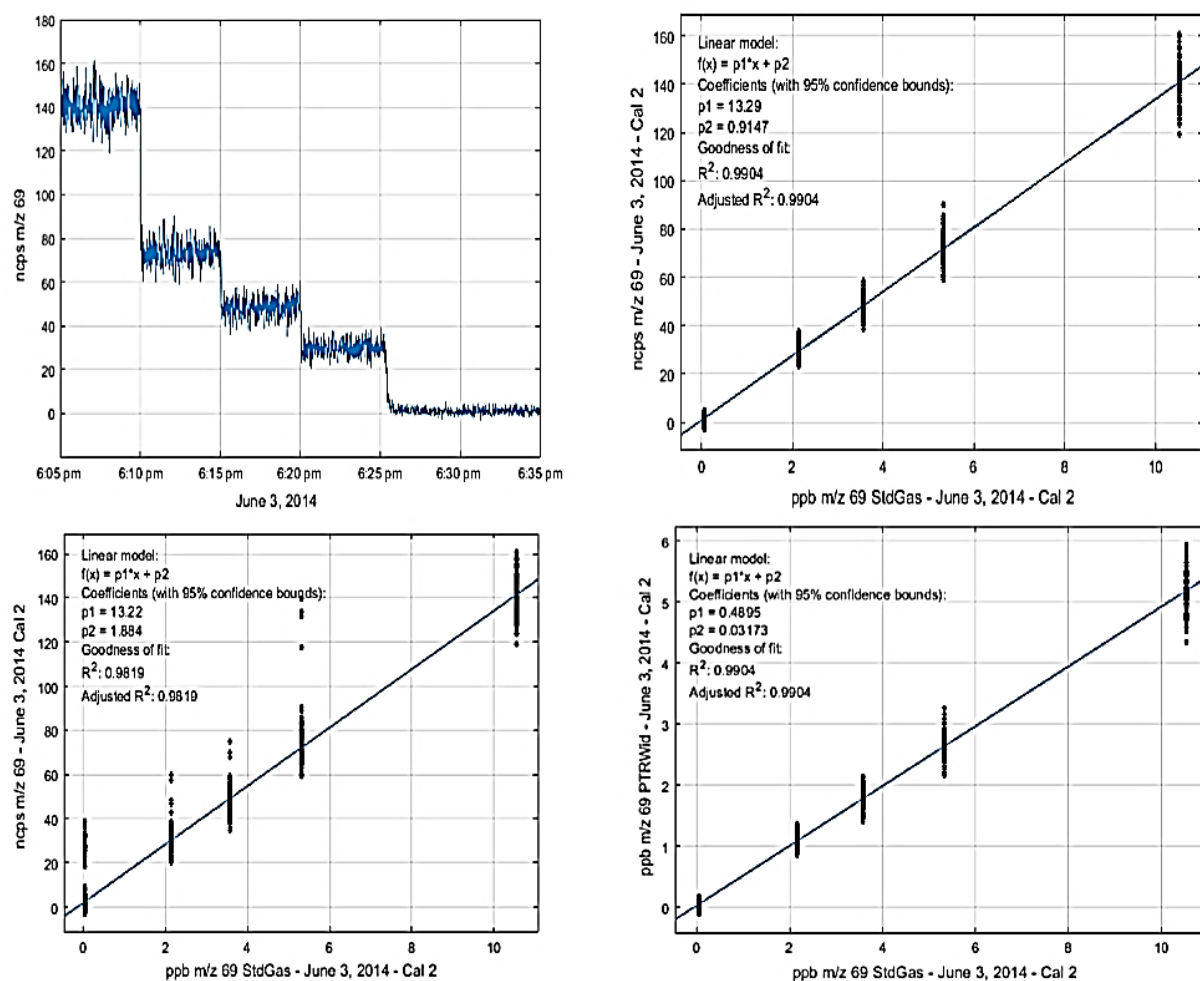


Figura 31 – Variabilidade dos ciclos diários de razão de mistura e fluxo de isopreno (69 m/z) e monoterpenos (137 m/z) para os 16 dias medidos.

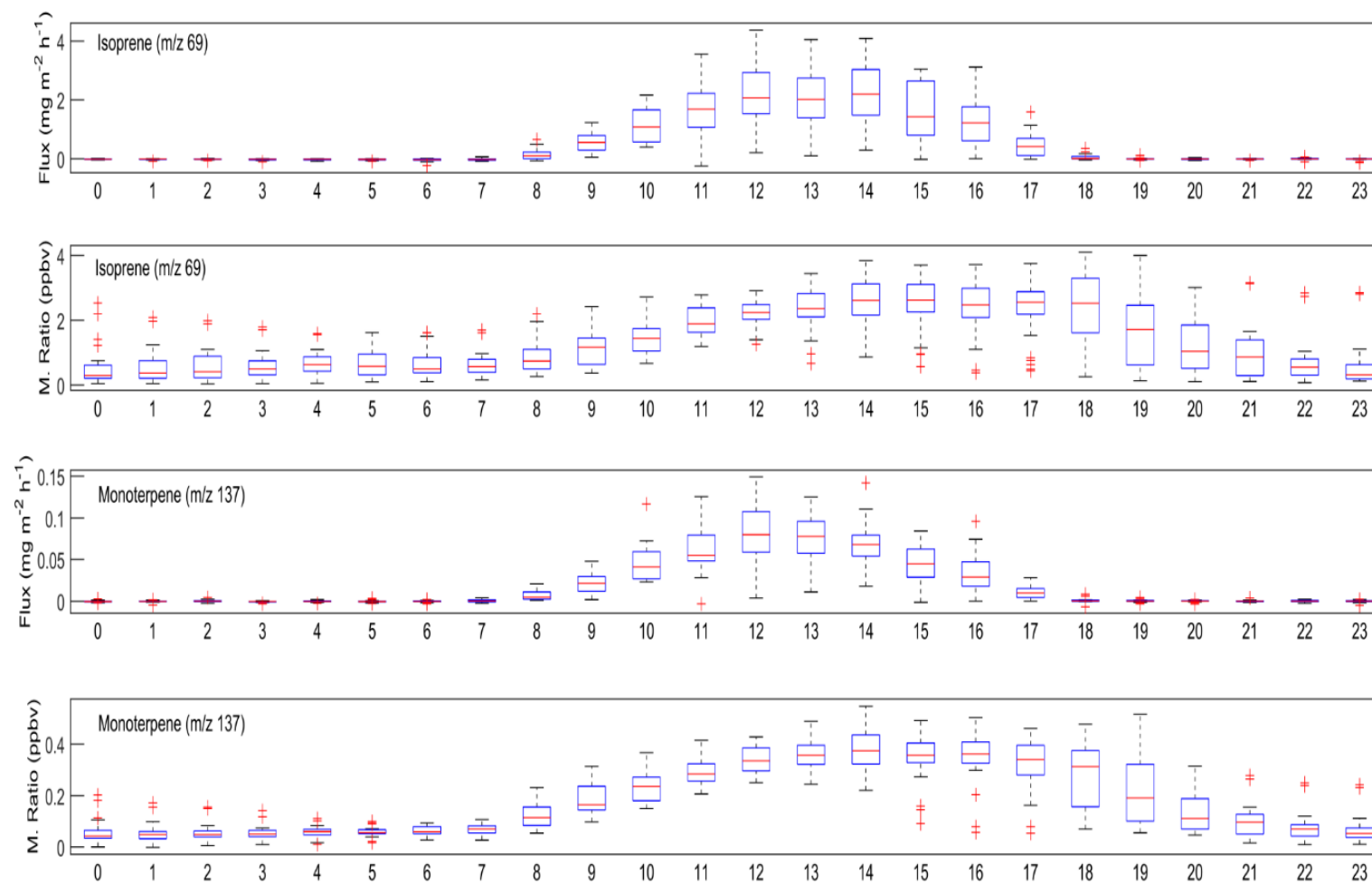


Figura 32 – Medidas de parâmetros ambientais, razão de mistura e fluxos medidos acima do dossel da Floresta Nacional do Tapajós (FNT) para os 16 dias de campanha. Gráficos feitos a partir do conjunto de dados não imputados. O primeiro gráfico superior apresenta os dados do fluxo do calor sensível. No Segundo gráfico são apresentados dois parâmetros, a temperatura (laranja) e a velocidade de fricção do vento (azul). No terceiro gráfico são mostrados os fluxos de isopreno (azul) e monoterpenos (vermelho). No último gráfico inferior estão as razões de mistura de isopreno (verde) e monoterpenos (azul claro).

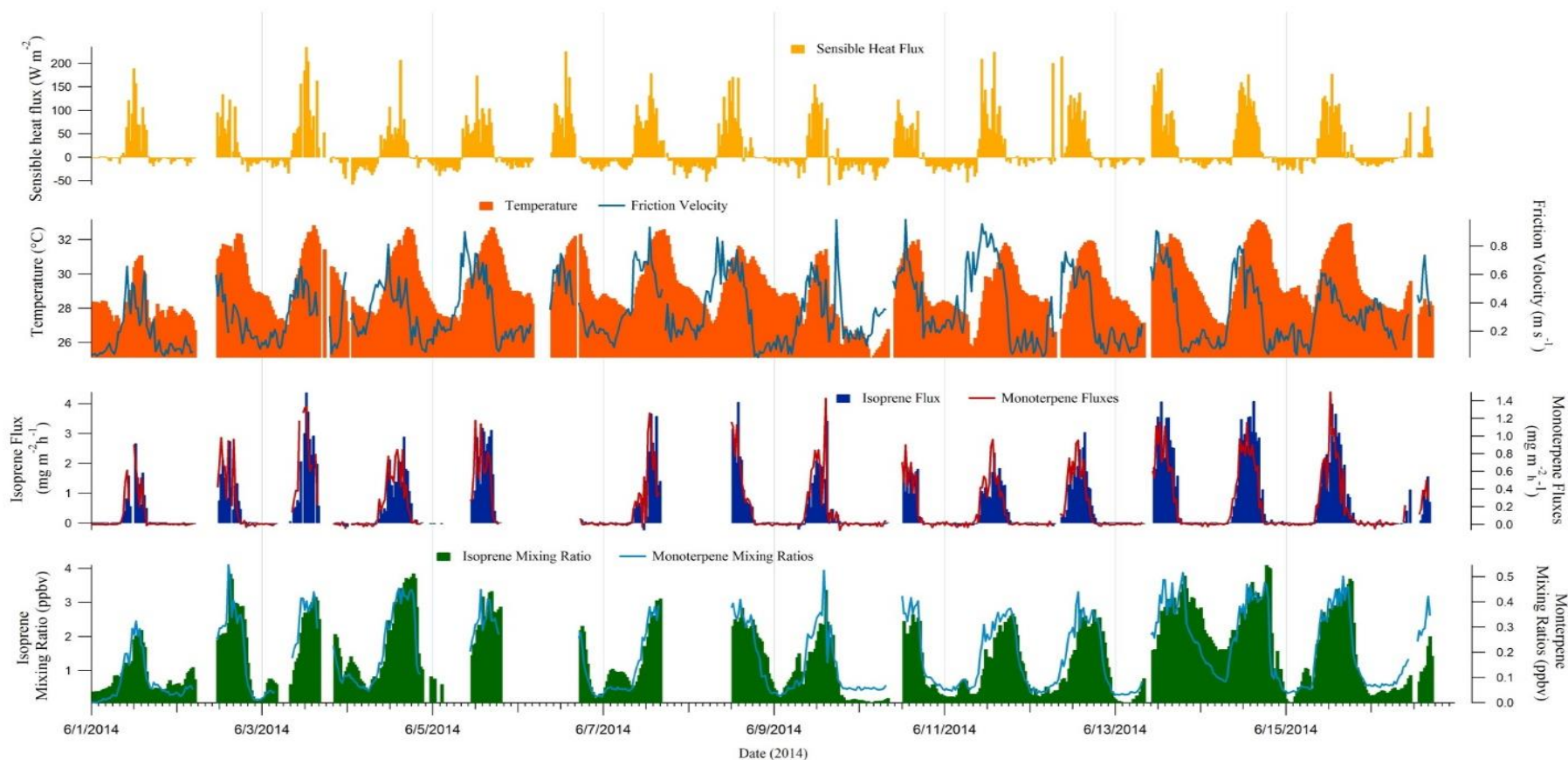


Figura 33 – Correlograma para explicação sobre as associações entre concentração e fluxo de isopreno e monoterpenos 81 e 137 com as variáveis meteorológicas que a apresentaram maior correlação entre si no período estudado.

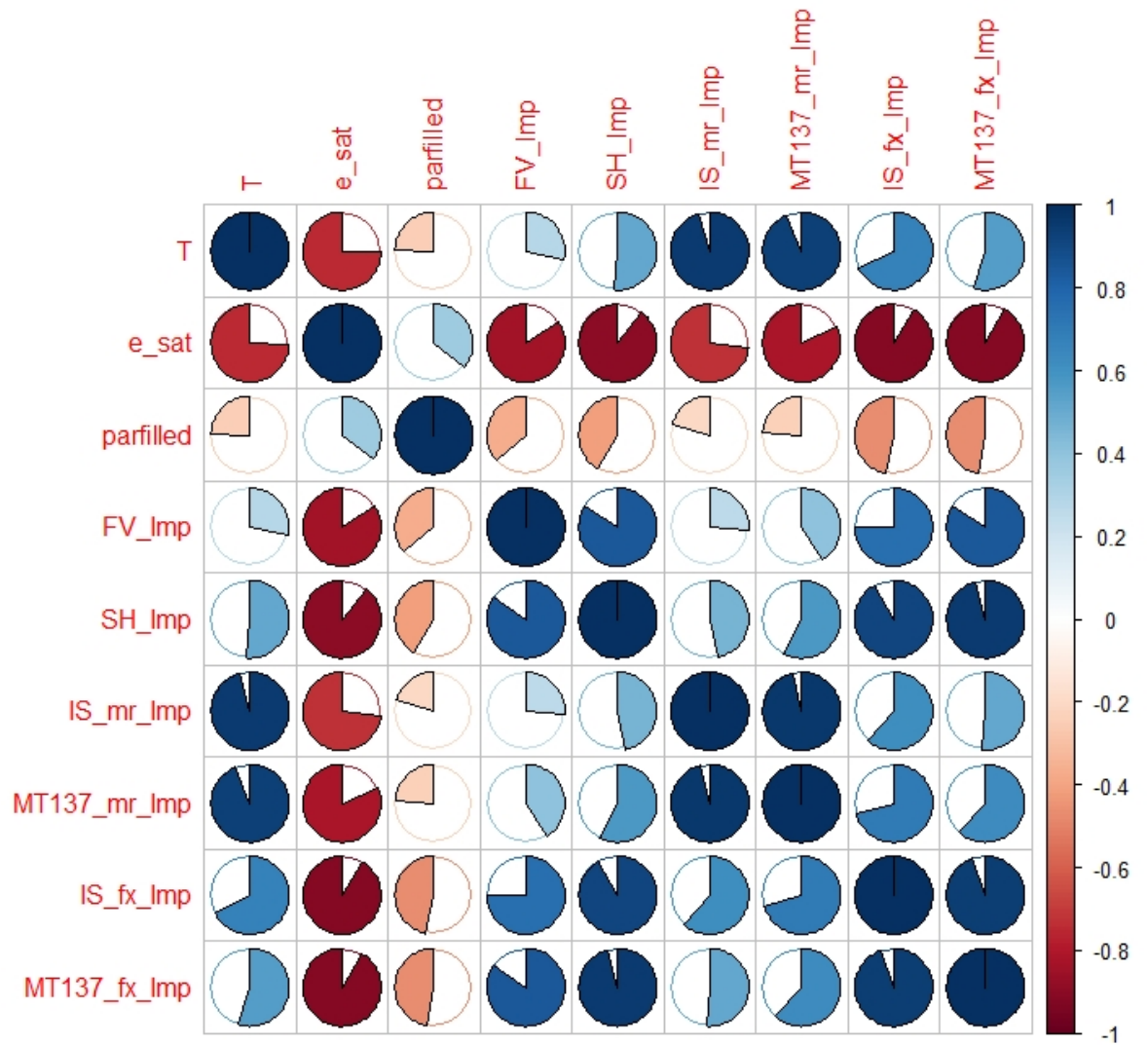


Figura 34 – Variação do fluxo de calor sensível e do fluxo de isopreno ao longo do dia a partir do conjunto de dados dos 16 dias de campanha.

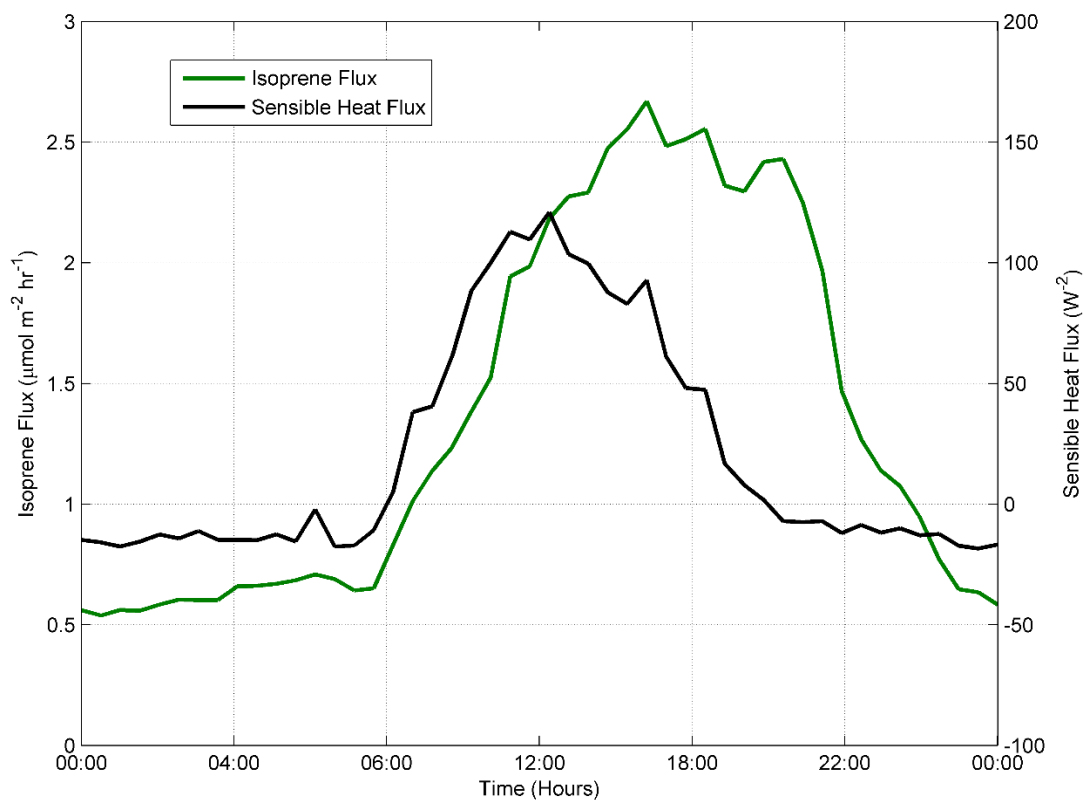


Figura 35 – Variação da velocidade de fricção do vento e do fluxo de isopreno ao longo do dia a partir do conjunto de dados dos 16 dias de campanha.

