

# COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS EMITIDOS A PARTIR DE VEGETAÇÃO E SEU PAPEL NO OZÔNIO TROPOSFÉRICO URBANO

Waldir Nagel Schirmer<sup>1</sup>, Marina Eller Quadros<sup>2</sup>

*(recebido em 04.08.2009 e aceito para publicação em 23.03.2010)*

## RESUMO

Compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) emitidos a partir fontes naturais (tipicamente florestas e vegetação rasteira) desempenham um papel importante na química da atmosfera, particularmente na baixa atmosfera (troposfera). Tais compostos superam, muitas vezes, as emissões resultantes da atividade humana e compreendem tipicamente isoprenos e terpenos, além de outros compostos orgânicos em menor concentração (álcoois, ésteres, ácidos orgânicos, etc.). Apesar de sua participação representativa na química da atmosfera (chuva ácida, ozônio troposférico, influência na capacidade oxidativa do ar), poucos são os estudos reportados na língua portuguesa abrangendo esses compostos, mesmo sendo o Brasil um país com a maior floresta tropical do mundo, fato que este que, por si só, já justificaria uma vasta pesquisa nessa área. Tais pesquisas deveriam compreender não apenas técnicas de amostragem e análise mais apropriadas e específicas a esses casos mas ainda um maior entendimento dos impactos regionais desses gases atrelados àqueles já decorrentes de emissões antropogênicas.

**Palavras-chave:** Compostos orgânicos voláteis biogênicos; floresta; isopreno; ozônio troposférico; terpenos.

---

<sup>1</sup>. Mestre e doutor em Poluição Atmosférica pela Universidade Federal de Santa Catarina. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Ambiental. Universidade Estadual do Centro-oeste, Irati (PR). E-mail: wanasch@yahoo.com.br

<sup>2</sup>. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutoranda em Engenharia Civil e Ambiental. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg (VA/USA). E-mail: marinaequadros@yahoo.com



## BIOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM VEGETATION AND THEIR ROLE IN THE URBAN TROPOSPHERIC ZONE

### ABSTRACT

Biogenic emissions of volatile organic compounds (BVOC's) emitted from natural sources (forested areas and ground vegetation) play an important role in the atmospheric chemistry, mainly in the lower atmosphere (troposphere). Sometimes, these compounds overcome the emissions from human activities and comprise isoprenes and terpenes, and other organic compounds in a lower mixing ratio (alcohols, esters, organic acids, etc.). Despite these compounds have an active participation in the atmospheric chemistry (acid rain, tropospheric ozone, influence in the air oxidative capacity), there is a small number of published works on these compounds in Portuguese language, even Brazil having the largest tropical forest of the world, what already would justify a huge research in this area. Such researches should comprise not only proper and specific samplings and analysis techniques, but a greater understanding about the regional impacts of these gases related to current anthropogenic emissions.

**Key-words:** Biogenic volatile organic compounds; forest; isoprene; terpenes; tropospheric ozone.

### INTRODUÇÃO

Em se tratando de emissões gasosas de origem antropogênica, os compostos orgânicos voláteis (COV) são uma importante classe de poluentes do ar, uma vez que incluem a maioria dos solventes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos tanto por fontes fixas (com destaque para as indústrias de processamento de petróleo) quanto por fontes móveis, como resultado da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. Assim, nesse caso, o principal problema está relacionado à emissão de solventes orgânicos. Solventes orgânicos são usados em um grande número de aplicações industriais. Devido a sua volatilidade, em muitos destes processos eles podem ser emitidos diretamente [do processo de manufatura, nos tanques de estocagem ou ainda processos de tratamento (lagoas, etc.)] ou indiretamente na atmosfera, geralmente na forma de compostos orgânicos, após ter sofrido transformações físicas e/ou químicas. Estes solventes podem ser divididos nas seguintes classes: (i) clorados, (ii) aromáticos, (iii) mono e poliálcoois, (iv) cetonas, alifáticos e outros (como ácidos orgânicos, indóis, etc.), sendo que os clorados e os

aromáticos cobrem aproximadamente 50% destas emissões (CUNNINGHAM, 1996; LIEBSCHER, 2000; SCHIRMER, 2004).

As emissões de COV na atmosfera, entretanto, não se resumem unicamente àquelas decorrentes da atividade humana. Muitas vezes, emissões de compostos orgânicos de origem natural podem se sobrepor, como é o caso dos gases de dióxido de enxofre, por exemplo, provenientes de erupções vulcânicas, emitidos em quantidades sempre superiores àqueles oriundos de termelétricas ou qualquer outra atividade humana (SALERNO et al., 2009, SEINFELD e PANDIS, 2006).

Muitas vezes é difícil até mesmo definir a verdadeira origem do gás, se natural ou antropogênica. Isso porque muitos compostos tipicamente naturais (como o metano emitido a partir do solo, por exemplo) podem ser influenciados pelo aquecimento global, resultado da atividade humana. Ainda assim, em geral, são estabelecidas como naturais as seguintes fontes e seus respectivos gases (FRIEDRICH, 2009, SEINFELD e PANDIS, 2006):

- vegetação (compostos orgânicos voláteis não-metanados – COVNM);
- vulcões (compostos nitrogenados e sulfurados, material particulado);
- queima de biomassa e incêndios florestais naturais (óxido de nitrogênio, material particulado, monóxido de carbono – CO e compostos orgânicos voláteis – COV);
- solos (óxido de nitrogênio – NO);
- relâmpagos (óxidos de nitrogênio – NO<sub>x</sub>);
- processos anóxicos do solo (metano – CH<sub>4</sub>);
- etc.

De todas essas fontes naturais, a principal fonte de COV é a vegetação, sendo as florestas seu principal agente contribuinte (CALFAPIETRA et al., 2009, LELIEVELD et al., 2008; NETO et al., 2007). De acordo com Guenther et al (2000), a nível global, a vegetação é responsável por 98% de todas as emissões de compostos orgânicos voláteis não-metanados (COVNM - todos os COV excluindo-se o metano). Desse total, a maior parte compreende o isopreno (35%) e terpenos (25%). Fatores como estação do ano, temperatura, umidade, radiação solar, dentre outros, têm influência no particionamento de gases a partir da vegetação, indicando que tais emissões são bastante variáveis, mesmo quando comparadas às emissões antropogênicas. Além disso, emissões antropogênicas ocorrem predominantemente em regiões urbanas e industrializadas, o que já não ocorre com a vegetação, presente tanto em regiões urbanizadas quanto rurais (HESTER e HARRISON, 1995).

Sabendo-se que os hidrocarbonetos desempenham um papel crucial na química da atmosfera, é de fundamental importância o conhecimento da origem desses compostos no ar bem como de seus principais mecanismos de reação. O levantamento de informações

dessa natureza e o entendimento da relação desses compostos entre si e com os demais constituintes naturais do ar é fundamental, por exemplo, nos planos de gestão da qualidade do ar, cada vez mais comuns nos grandes centros urbanos. O presente trabalho traz um apanhado geral acerca desses elementos e suas contribuições em alguns processos químicos da atmosfera, caso do ozônio troposférico (“smog” fotoquímico), tendo os compostos orgânicos voláteis (COV) como um de seus principais ingredientes.

## OS PRINCIPAIS GASES NATURALMENTE PRESENTES NO AR

Afora os gases predominantes na composição da atmosfera (nitrogênio – 78% – e oxigênio – 21%), as principais espécies químicas presentes no ar não-poluído são: óxidos inorgânicos (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>), oxidantes (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub>), redutores (CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), orgânicos (alcanos, onde o metano é o mais abundante dentre os orgânicos; alcenos, arilas, carbonilas, nitratos orgânicos, etc.), espécies fotoquimicamente ativas (NO<sub>2</sub>, formaldeído, entre outros), ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bases (NH<sub>3</sub>), sais (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) e espécies reativas (como os radicais livres, O<sup>\*</sup> e OH<sup>\*</sup>). Aerossóis (sólidos e líquidos) também estão presentes e funcionam geralmente como suporte (meio) para reação entre as espécies químicas. Além dessas espécies, dois agentes constituintes de fundamental importância em se tratando de química do ar são a radiação solar e o radical hidroxila (grupo OH<sup>\*</sup>) (MANAHAN 2000; MANAHAN, 2001a). O Quadro 1 lista as principais fontes naturais (não antropogênicas) em termos de contribuição de gases para a atmosfera.

QUADRO 1 – Gases tipicamente emitidos a partir de fontes naturais.

Composto	Fonte
Metano	Decomposição biológica anaeróbia
Amônia	Decomposição biológica anaeróbia
Gás sulfídrico	Decomposição biológica anaeróbia
Ácido clorídrico	Decomposição biológica anaeróbia, vulcões
Ácidos carboxílicos (graxos, fórmico, acético, pirúvico, etc.)	Metabolismo de microorganismos, solo, vegetação (biossíntese)
Cloreto de metila	Oceanos
Compostos orgânicos voláteis	Florestas
Brometo de metila	Oceanos
Iodeto de metila	Oceanos
Monóxido de carbono	Metano atmosférico, incêndios
Dióxido de enxofre	Vulcões
Dióxido de carbono	Vulcões

Ozônio	Relâmpagos
Óxido nítrico	Relâmpagos

Fontes: (BAIRD, 2002; MARTINS e ANDRADE, 2002; NETO et al, 2007; SOUZA e CARVALHO, 2001)

Uma vez lançados na atmosfera, os poluentes não permanecem inertes, sendo que transformações físicas e químicas ocorrem no meio. Geralmente, os processos físicos da atmosfera envolvem fenômenos dinâmicos, como movimento e dispersão atmosféricos, difusão turbulenta e redução das concentrações dos poluentes por diluição. Já os processos químicos compreendem as mais diversas reações, como oxidações catalíticas, processos fotoquímicos, reações ácido-base, etc. (ALTWICKER et al, 1999; BOUBEL, 1994).

### COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS BIOGÊNICOS (COVB) E SUA REATIVIDADE QUÍMICA

Considera-se COV todo composto que, à exceção do metano, contém carbono e hidrogênio, os quais possivelmente podem ser substituídos por outros átomos como halogênios, oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo, excluindo-se óxidos de carbono e carbonatos. De modo geral, são compostos orgânicos com elevada pressão de vapor (sendo facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes), apresentando valores da constante da Lei de Henry superiores a  $10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  (ou  $K_H > 4,1\cdot 10^{-4}$  a 25 °C) e com pesos moleculares inferiores a  $200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CHIARANDA, 2006; GABAI, 2000; LE CLOIREC, 1998; SCHIRMER, 2004).

O conceito mais utilizado, entretanto, é o da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), que definiu COV como toda substância carbonada (exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácidos carbônicos, carbonetos, carbonatos metálicos e carbonatos de amônia) que participam de reações fotoquímicas da atmosfera, embora alguns destes compostos voláteis tenham reatividade química negligenciável. Estas definições compõem uma lista considerável de compostos químicos, onde grande parte participa efetivamente de processos químicos da atmosfera (GHOSHAL e MANJARE, 2002; LE CLOIREC, 1998; SCHIRMER, 2004; ZYSMAN e SKELLY, 2001).

As emissões de COV de origem natural (biogênicas) incluem principalmente a vegetação, solo (ação microbiológica), queima de biomassa (como os incêndios florestais de origem humana não-intencional) e geogênica (vulcões e reservatórios subterrâneos de gás natural). Dessas fontes, a vegetação de modo geral constitui-se a principal fonte de compostos orgânicos voláteis (GUENTHER et al, 2000; FRIEDRICH, 2009; MANAHAN, 2001b). Segundo Aquino (2006), “estimativas globais indicam que aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de COV são emitidos por ano na atmosfera, e a emissão de COV

biogênicos (emitidos pelas plantas) é em torno de 7 vezes maior que a emissão total de COV antropogênicos”. Aproximadamente 90% das emissões totais de COV são atribuídas a fonte naturais (CURCI et al, 2009; ZUNCKEL et al, 2007). Embora as medições de tais emissões sejam bastante complexas, muitos autores as estimam por meio de modelagem matemática (DOMINGUEZ-TAYLOR et al, 2007; ISEBRANDS et al, 1999; KIM et al, 2008; SIMON, LUCHETTA e TORRES, 2001; MOUKHTAR et al, 2005; NETO et al, 2007; RÄISÄNEN, RYYPPÖ e KELLOMÄKI, 2009; STEINBRECHER et al, 2009).

As emissões mais representativas de COVB ocorrem ainda nas regiões tropicais da Terra, dadas as condições de temperatura favoráveis e a intensa radiação solar, sendo as florestas tropicais, de modo geral, as maiores responsáveis pelas emissões globais (AQUINO, 2006; GUENTHER et al, 1995, citado por RINNE et al, 2002; KOMENDA et al, 2001; RÄISÄNEN, RYYPPÖ e KELLOMÄKI, 2009; WINTERS et al, 2009; PANG et al, 2009). A Tabela 1 apresenta algumas das principais classes de compostos orgânicos voláteis biogênicos, suas fontes primárias e estimativa de emissão global a partir dessas fontes (em teragramas de carbono).

TABELA 1 - Classes de COVB, fontes e estimativa de emissão global a partir dessas fontes.

<b>Composto(s)</b>	<b>Fonte(s) natural(is)</b>	<b>Emissão anual global estimada (TgC)</b>
Metano	Áreas alagadas, fermentação entérica de animais	319-412
Isopreno	Vegetação	175-503
Terpenos	Vegetação	127-480
Dimetilsulfeto	Fitoplancton marinho	15-30
Etileno	Plantas, solos, oceano	8-25
Outros COV reativos (acetaldeído, hexenal, ec.)	Vegetação	≈260
Outros COV menos reativos (metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, acetona, etc.)	Vegetação, solo	≈260

Fonte: Adaptado de FALL (1999, citado por AQUINO, 2006).

Os COVNM mais emitidos por fontes naturais são da família dos alcenos (incluindo os cicloalcenos). Destes, os mais representativos são o isopreno (2-metil-1,3-butadieno) e a família dos terpenos (monoterpenos, sesquiterpenos). Por isso, a maioria dos estudos sobre o assunto envolve apenas isopreno e terpenos, dada a sua representatividade em termos de emissão sobre os demais COV. Em menor concentração aparecem outros hidrocarbonetos (alcanos, alcenos), álcoois, éteres, cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos (compostos

carbonílicos), orgânicos halogenados e até mesmo furanos, totalizando mais de mil compostos orgânicos (AQUINO, 2006; COLLS, 2002; ISIDOROV, ZENKEVICH e IOFFE, 1985; LELIEVELD et al, 2008; PAOLETTI, 2009; RÄISÄNEN, RYYPPÖ e KELLOMÄKI, 2009; WINTERS et al, 2009). O Quadro 2 apresenta alguns dos terpenos emitidos por plantas. Dos terpenos aí apresentados, o  $\alpha$ -pineno é o mais emitido; além disso, cabe notar que alguns desses compostos apresentam elevada reatividade, caso, por exemplo, do mirceno, terpinoleno,  $\alpha$ -felandreno e  $\alpha$ -terpineno (KESSELMEIER et al, 2000; RINNE et al, 2002).

QUADRO 2 – Terpenos de origem biogênica.

	<b>Composto (nome usual)</b>	<b>Nomenclatura oficial</b>
<i>Terpenos acíclicos</i>	Mirceno	7-metil-3-metileno-1,6-octadieno
	Citral	3,7-dimetil-2,6-octadienal
	Linalol	3,7-dimetil-3-hidróxi-1,6-octadieno
	$\beta$ -Ocimeno	3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno
<i>Terpenos cíclicos</i>	Limoneno	4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno
	$\alpha$ -Terpineno	1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno
	$\gamma$ -Terpineno	1-isopropil-4-metil-1,4-ciclohexadieno
	Mentol	2-isopropil-5-metilciclohexanol
	$\alpha$ -Terpineol	2-(4-metil-3-ciclohexenil)isopropanol
	$\beta$ -Terpineol	4-isopropenil-1-metilciclo-hexan-1-ol
	$\gamma$ -Terpineol	4-isopropilideno-1-metilciclo-hexan-1-ol
	$\alpha$ -Pineno	2,6,6-trimetilbiciclo[3,1,1]hept-2-eno
	$\beta$ -Pineno	6,6-dimetil-2-metilenobiciclo[3,1,1]heptano
	$\Delta^3$ -Careno	3,7,7-trimetilbiciclo[4,1,0]hept-3-eno
	Canfeno	2,2-dimetil-3-metilenobiciclo[2,2,1]heptano
	Cânfora	1,7,7-trimetilbiciclo[2,2,1]heptan-2-ona
	Terpinoleno	4-isopropilideno-1-metilciclohexeno
	$\alpha$ -Felandreno	5-isopropil-2-metil-1,3-ciclohexadieno

Fonte: Adaptado de Alves (2005)

As emissões biogênicas de COV variam bastante de acordo com fatores físicos e biológicos, como espécie da planta, temperatura ambiente e das folhas, umidade, densidade folhear, radiação solar, concentração de CO<sub>2</sub> no ambiente, período do dia, estação do ano (emissão maior no verão) e até mesmo poluição do ar. Além destes, outros fatores que parecem influenciar na emissão desses gases são o metabolismo da planta e a área específica folhear (CAPE, 2008; DOMINGUEZ-TAYLOR et al, 2007; GUENTHER et al,

2000; LEE e WANG, 2006; NETO et al, 2007; WILSKE et al, 2007; ZUNCKEL et al, 2007). De qualquer modo, acredita-se que tais compostos sejam emitidos para a atmosfera como resultado de diferentes funções biológicas das plantas como, por exemplo, mecanismo de defesa contra o ataque de herbívoros e invasão de outras espécies de plantas (LELIEVELD et al, 2008; SOUZA et al, 2002).

No que se refere à reatividade destes compostos, a maioria dos COV biogênicos são bastantes reativos na atmosfera. Os mais comuns, tipicamente alcenos e cicloalcenos, têm um tempo de meia vida curto na atmosfera devido à ligação dupla que possuem (insaturação C=C) apresentando, assim, elevada capacidade de reação com radicais livres presentes no ar. Essa suscetibilidade a ataques químicos torna tais compostos altamente reativos, principalmente com espécies como O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> e o radical hidroxila (OH) (AQUINO, 2006; BAIRD, 2002; RINNE et al, 2002). Os tempos de meia vida na atmosfera de vários hidrocarbonetos parafínicos (caso do isopreno) muda consideravelmente ao se variarem as concentrações de ozônio (O<sub>3</sub>) e radicais hidroxila (OH). Nesse caso, um aumento nas concentrações de OH ocasiona uma redução direta na meia vida dos hidrocarbonetos. A reação com o radical OH é, inclusive, o principal mecanismo de destruição de isoprenos na atmosfera (taxas de reação do isopreno com o ozônio são consideravelmente inferiores às verificadas com o OH). Compostos terpênicos, por sua vez, por apresentarem dois ou mais grupos olefínicos em suas estruturas, reagem rapidamente com radicais OH e outros oxidantes comumente presentes no ar, caso do ozônio (ALTSHULLER, 1983; FUENTES et al, 2007; LELIEVELD et al, 2008).

Compostos orgânicos voláteis biogênicos são, em geral, mais reativos que os tipicamente emitidos a partir de fontes antropogênicas (PANG et al, 2009; PAOLETTI, 2009; STEINBRECHER et al, 2009). Assim, mesmo em áreas urbanas e industrializadas, compostos orgânicos oriundos de vegetação, embora em concentrações inferiores àqueles emitidos pela atividade humana, acabam tendo participação representativa como precursores do “smog” fotoquímico (ozônio troposférico) (CARTER, 2004; citado por PAOLETTI, 2009).

## COMPOSTOS ORGÂNICOS BIOGÊNICOS × OZÔNIO TROPOSFÉRICO

O ozônio que ocorre na camada mais inferior da atmosfera é chamado ozônio troposférico e este é considerado o mais problemático dos poluentes atmosféricos. “Smog” fotoquímico é um termo não científico utilizado para designar a concentração de ozônio em baixas atmosferas (troposfera) decorrente da reação entre diferentes poluentes emitidos antropogenicamente. A palavra “smog”, na verdade, é a junção das palavras inglesas

“smoke” (fumaça) mais “fog” (neblina), cujo processo de formação compreende inúmeros compostos e reações induzidas pela presença de luz solar (BAIRD, 2002; MANAHAN, 2001a).

As concentrações usuais de ozônio troposférico normalmente ficam entre 30-40ppm, mas já foram observadas concentrações de 60-100ppb<sub>v</sub> no oriente médio e de 150-200 ppb<sub>v</sub> na ásia central (WORDEN et al., 2009, YING, TIE e LI, 2009). No estado de São Paulo o padrão diário de qualidade do ar é de 160µg.m<sup>-3</sup> para 1 hora de exposição (o que equivale à 75ppb nas condições normais de temperatura e pressão) (SÃO PAULO, 2009).

Os principais ingredientes na formação deste composto são os compostos orgânicos voláteis (COV), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e a radiação solar. Assim, as concentrações de O<sub>3</sub> troposférico atingem o seu pico durante a tarde e tendem a cair durante a noite, sendo que a concentração mínima de O<sub>3</sub> é atingida imediatamente antes do amanhecer (YING, TIE e LI, 2009).

Os óxidos de nitrogênio alcançam a atmosfera a partir de processos naturais (tal como processos biológicos) e, principalmente, emissões antropogênicas. Praticamente todas as emissões antropogênicas de NO<sub>2</sub> são provenientes da queima de combustíveis fósseis, tanto de fontes fixas (indústrias) quanto móveis (veicular). Em regiões florestais mais remotas (distante dos centros urbanos), a contribuição dos COVB (maior que os COV antropogênicos) na formação do ozônio troposférico é limitada pelas baixas concentrações de NO<sub>x</sub> (proveniente da atividade humana) (SEINFELD e PANDIS, 1998; XIE et al, 2008). Já nas regiões urbanas e/ou industrializadas (“ricas” em NO<sub>x</sub> e COV), as ocorrências de ozônio troposférico tendem a ser mais frequentes.

Na atmosfera, os NO<sub>x</sub> reagem com os COV, formando um conjunto de gases agressivos, os “oxidantes fotoquímicos” (Equação 1):



Dos oxidantes fotoquímicos presentes na troposfera, o ozônio é o que está em maior quantidade (70 a 80%). Também são foto-oxidantes o nitrato de peroxiacetila (PAN), nitrato de peroxibenzoíla (PBN), acroleína, acetilperóxido, peróxido de hidrogênio, benzopireno, aldeídos, cetonas, etc. (ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002; BAIRD, 2002; FENGER, 2009; SEINFELD e PANDIS, 2006). A velocidade de formação do oxidante fotoquímico depende de fatores como concentrações dos COV e NO<sub>x</sub>, temperatura ambiente, radiação solar, etc. A velocidade de formação é diretamente dependente da temperatura ambiente e da intensidade de radiação solar, mas a sua relação com as concentrações de COV e NO<sub>x</sub> é mais complexa, por não ser linear.

Em resumo, a formação do ozônio troposférico inicia-se pela fotólise do  $\text{NO}_2$ , daí resultando num átomo de oxigênio que reage com o oxigênio do ar (diatômico) produzindo o ozônio. Esse é chamado o ciclo fotolítico primário (onde  $k$  é o coeficiente da reação):



O coeficiente de dissociação do  $\text{NO}_2$ ,  $j_{\text{NO}_2}$  é de aproximadamente  $0.5\text{min}^{-1}$ , dependendo da intensidade de radiação solar de comprimento de onda maior do que 430nm (púrpura).



A molécula de NO resultante da fotólise do dióxido de nitrogênio é oxidada por esse ozônio, resultando novamente em  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_2$ :



Esse ciclo permanece de modo a manter balanceada (e constante) a concentração de ozônio. A reação (4) ocorre muito rapidamente, assim, em momentos em que a concentração de  $\text{O}_3$  é alta, a concentração de NO é nula. A partir das reações 2 a 4 é possível estabelecer as equações 1 a 3, a seguir, para descrever a formação de cada composto de interesse:

$$d[\text{NO}_2].dt^{-1} = k_3[\text{NO}][\text{O}_3] - j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] \quad (1)$$

$$d[\text{O}].dt^{-1} = -k_2[\text{O}_2][\text{O}] + j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] \quad (2)$$

$$d[\text{O}_3].dt^{-1} = k_2[\text{O}][\text{O}_2] - k_3[\text{NO}][\text{O}_3] \quad (3)$$

Utilizando as relações expressas nas equações 1 a 3, pode-se assumir uma relação de estado fotoestacionário para o ozônio (eq. 4). Esta relação é aplicada para espécies químicas extremamente reativas, que existem em muito baixa concentração, ou são consumidas ao mesmo passo que são produzidas, o que depende também da escala de tempo de interesse.

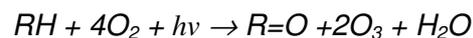
$$[\text{O}_3] = j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2].\{k_3[\text{NO}]\}^{-1} \quad (4)$$

Entretanto, o aumento na concentração de hidrocarbonetos (HC, bem como de outros COV) no ar faz com que a concentração de radicais livres aumente, substituindo o  $\text{O}_3$  na oxidação do NO. Essa “não-utilização” do ozônio nos processos oxidativos da baixa atmosfera faz com que sua concentração aumente consideravelmente, atingindo níveis alarmantes, em função das elevadas concentrações de poluentes verificadas principalmente nos grandes centros urbanos. Além disso, essas concentrações também tendem a acompanhar as condições meteorológicas. Em dias mais quentes e ensolarados, por exemplo, principalmente nos meses de transição entre inverno e verão, observam-se os maiores picos de concentração de ozônio nos centros urbanos (ALTWICKER et al, 1999; ÁLVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002; JACOB e WINNER, 2009; MANAHAN, 2000, SEINFELD E PANDIS, 2006).

Por sua natureza orgânica, compostos orgânicos voláteis biogênicos estão sujeitos às mesmas reações colocadas anteriormente, desempenhando também um importante papel na formação do ozônio troposférico e na capacidade oxidativa da atmosfera. A formação de  $O_3$  também pode ocorrer a partir da oxidação de COVs na troposfera na presença de NO (os COV são aqui representados por RH, já que os compostos orgânicos participam destas reações doando um átomo de hidrogênio):



Assim, por exemplo, se RH estiver representando o metano, R=O está representando o formaldeído. Se somarmos essa reação à reação (2), temos:



Existem também reações de terminação do  $O_3$ , que envolvem o consumo de  $NO_2$  e NO na presença de radicais hidroxila, formando  $HNO_3$  e HONO. A terminação noturna de ozônio ocorre quando o  $NO_2$  reage com o próprio  $O_3$ , formando  $NO_3$ , que por sua vez é um composto extremamente fotoreativo, então este é rapidamente fotolisado na manhã seguinte.

Resumidamente, o processo de transformação entre o NO e  $NO_2$  pode ser explicado pela figura 1, a seguir:

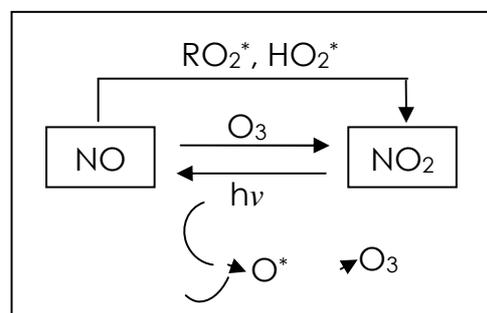


FIGURA 1 – Ciclo de formação do  $O_3$ .

Então, como os óxidos de nitrogênio e COVs participam de reações de formação e consumo de  $O_3$ , a sua relação não é linear. Comumente a dependência entre a produção de  $O_3$  e as concentrações iniciais de COV e  $NO_x$  é representada por um gráfico de isopletas, que é um diagrama que apresenta uma elevação no quadrante superior direito (SEINFELD e PANDIS, 2006). O formato desta elevação é variável de acordo com a região de interesse e dos compostos presentes da atmosfera. Assim, quando há excesso de COV na atmosfera, a concentração de  $O_3$  será mais dependente da concentração de  $NO_x$ , e vice-versa.

Devido à sua elevada reatividade, terpenos e isopreno tendem a reagir facilmente com oxidantes atmosféricos importantes no equilíbrio da química da atmosfera, como é o

caso dos grupos OH, O<sub>3</sub> e nitrato (NO<sup>\*</sup>), elevando a concentração de gases precursores do ozônio troposférico (pela redução da concentração desses oxidantes). Em função disso, os próprios tempos de meia vida dos COVB na atmosfera variam bastante, dependendo fortemente da concentração e da natureza dos agentes oxidantes (ALTSHULLER, 1983; KESSELMEIER et al, 2000; KOMENDA et al, 2001; LELIEVELD et al, 2008; LUDLEY et al, 2009; ZUNCKEL et al, 2007). De acordo com Calvert (2000, citado por RÄISÄNEN, RYYPPÖ e KELLOMÄKI, 2009), por exemplo, o tempo de meia vida do Δ<sup>3</sup>-careno em sua reação com o OH é quase a metade do tempo de reação do α-pineno com o mesmo oxidante. Por outro lado, a meia vida do Δ<sup>3</sup>-careno ao reagir com o ozônio é duas vezes maior comparado ao α-pineno.

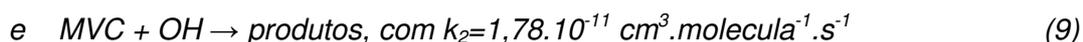
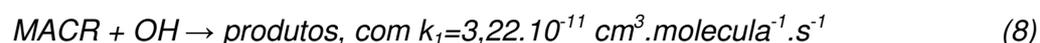
O radical hidroxila é produzido a partir da fotólise do ozônio (em comprimentos de onda < 319 nm), que pode gerar duas formas de oxigênio (no seu estado fundamental ou excitado)

seguida pela reação do oxigênio excitado com a água:

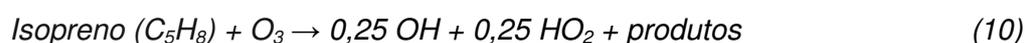


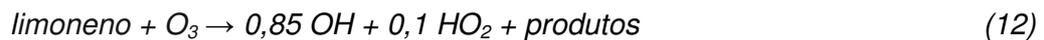
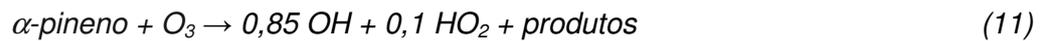
Radicais hidroxila são espécies de extrema importância em grande parte das reações químicas do ar; muitas dessas reações envolvem espécies presentes em nível de traço (como CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>) com o OH. Assim, nenhum desses gases reage diretamente com o O<sub>2</sub> do ar, mas sim com o OH. A concentração média de OH na atmosfera é de 2.10<sup>5</sup> a 10<sup>6</sup> radicais por cm<sup>3</sup> de troposfera, que geralmente é mais elevada nas regiões tropicais, dada a elevada umidade e incidência solar, que resulta em níveis mais altos de O<sup>\*</sup> (BAIRD, 2002; MANAHAN, 2000; MANAHAN, 2001a; SEINFELD E PANDIS, 2006).

No período diurno (com forte irradiação solar), a foto-oxidação do isopreno é governada por sua reação com o radical hidroxila (Equação 7). O resultado é a formação quase predominante de metil-vinil-cetona (MVC) e metacroleína (MACR) (Equações 8 e 9) (PANG et al, 2009; XIE et al, 2008; FUENTES et al, 2007):



Assim, uma vez lançado na atmosfera, o isopreno é rapidamente oxidado pelo radical OH. Entretanto, mesmo durante o dia, a ozonização do isopreno predomina sobre sua oxidação com o radical OH (PANG et al, 2009). Os mecanismos de reação do ozônio com isopreno, α-pineno e limonene consistem dos seguintes passos, todos tendo OH como subproduto:





As reações de COVB no ar também estão associadas à formação de aerossóis orgânicos secundários (AOS), partículas fortemente relacionadas às mudanças climáticas (RÄISÄNEN, RYYPÖ e KELLOMÄKI, 2009). Reações com terpenos, por exemplo, são particularmente rápidas, levando à depleção de seus orgânicos precursores com a geração de partículas aerossóis de pelo menos 10 nm de diâmetro (CAPE, 2008).

## CONCLUSÕES

Devido à sua natureza relativamente complexa e diversificada, o conhecimento científico acerca das emissões naturais é ainda bastante inferior ao que se conhece em se tratando de emissões antropogênicas, principalmente no que se refere ao modo de amostragem e medição dessas emissões. Sua coleta e análise envolvem, atualmente, técnicas analíticas de custo considerável, por sua precisão e baixo limite de detecção necessários à quali/quantificação de seus compostos.

A técnica mais indicada nesse caso é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM), capaz de detectar e mensurar todos os compostos vistos anteriormente, mesmo em baixíssimas concentrações. Devido à relação estreita que existe entre a concentração de COVs, NOx e o ozônio troposférico, recomenda-se que estudos envolvendo a detecção de COVs atmosféricos envolva também a detecção de NOx para se determinar se a concentração de ozônio na região em estudo é dependente da concentração de COV ou NOx. Assim, o risco da ocorrência de altos níveis de O<sub>3</sub> pode ser determinado e medidas mitigatórias podem ser estudadas.

A própria amostragem envolve técnicas não triviais, em adsorventes apropriados à natureza química dos compostos que se deseja investigar. Esse custo elevado, bem como a complexidade metodológica para a obtenção desses dados dificultam as medições diretas desses gases o que, do ponto de vista metodológico, deixa clara a importância de se aprimorar técnicas de medição direta “in loco”, com equipamentos apropriados, menos onerosos, mas que garantam a qualidade e confiabilidade dos dados obtidos.

Outra possibilidade é o aprimoramento de modelos usados na estimativa dessas emissões (para a obtenção de fatores de emissão, por exemplo), já desenvolvidos por vários pesquisadores. Essas estimativas, entretanto, são afetadas por flutuações e incertezas nas dezenas de parâmetros que regem os processos de partição desses gases, dentre os quais,

o grande número de espécies de plantas (e florestas) e a grande variedade de compostos químicos emitidos por essas fontes.

Entende-se que um maior conhecimento sobre emissões dessa natureza (a partir de florestas de diferentes ecossistemas, regiões e climas do país) implicaria diretamente num maior entendimento dos seus impactos regionais atrelados aos impactos já ocasionados pelas emissões decorrentes da atividade humana.

## REFERÊNCIAS

ALTSHULLER, A. P. Review : natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States. **Atmospheric Environment**, vol. 17. n. 02, p. 2131-2165, 1983.

ALTWICKER, E. R. et al. **Environmental Engineer's Handbook**. Boca Raton: CRC Press LLC.1999 Cap.05 (Air Pollution).

ÁLVARES Jr., O. M.; LACAVAL, C. I. V.; FERNANDES, P. S. **Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas**; Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 2002. 373p.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, vol. 28, n. 05, p. 859-870, 2005.

AQUINO, C. A. B. Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região amazônica. 2006. 106f. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2006.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002. 622p.

BOUBEL, R. W. et al. **Fundamentals of Air Pollution**. 3ª ed. Orlando: Academic Press, 1994. 574p.

CALFAPIETRA, C.; FARES, S.; LORETO, F. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone. **Environmental Pollution**, vol. 157, n. 5, p. 1478-1486, 2009.

CALVERT, J. G.; ATKINSON, R.; KERR, J. A.; MADRONICH, S.; MOORTGART, G. K.; WALLINGTON, T. J.; YAWOOD, G. **The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes**. New York: Oxford University Press, 2000. 552 p.

CAPE, J. N. Interactions of forests with secondary air pollutants: Some challenges for future research. **Environmental Pollution**, vol. 155, p. 391-397, 2008.

CARTER, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. **Journal of the Air Waste Management Association**, vol. 44, p. 881–899, 1994.

CHIARANDA, H. S. Volatilização dos compostos BTEX em ambientes superficiais contaminados com gasolina e etanol: comparação entre concentrações medidas e simuladas. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

COLLS, J. **Air Pollution**, 2<sup>nd</sup> ed. Taylor & Francis, 2002. 560p. Disponível em: <<http://books.google.com/books?id=ro-Ro-nJ-C8C&printsec=frontcover&dq=air+pollution+colls&hl=pt-BR>> Acesso em: 12 mai. 2009.

CUNNINGHAM, D. Estimation of VOC's emissions. **Journal of Cleaner Prouction**, vol. 03, n.04, p.225-228, 1996.

CURCI, G.; BEEKMANN, M.; VAUTARD, R.; SMIASTEK, G.; STEINBRECHER, R.; THELOKE, J.; FRIEDRICH, R. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. **Atmospheric environment**, vol. 43, p. 1444-1455, 2009.

DOMINGUEZ-TAYLOR, P.; RUIZ-SUAREZ, L.G.; ROSAS-PEREZ, I.; HERNÁNDEZ-SOLIS, J. M.; STEINBRECHER, R. Monoterpene and isoprene emissions from typical tree species in forests around Mexico City. **Atmospheric Environment**, vol. 41, p. 2780–2790, 2007.

FALL, R.; KARL, T.; HANSEN, A.; JORDAN, A. E.; LINDINGER, W. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: on-line analysis protontransfer-reaction mass spectrometry. **Journal Geophysical Research**, vol. 104, D13, p. 963-974, 1999.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 years – From local to global. **Atmospheric environment**, vol. 43, p. 13-22, 2009.

FRIEDRICH, R. Natural and biogenic emissions of environmentally relevant atmospheric trace constituents in Europe. **Atmospheric environment**, vol. 43, p. 1377-1379, 2009.

FUENTES, J. D.; WANG, D.; BOWLING, D. R.; POTOSNAK, M.; MONSON, R. K.; GOLIFF, W. S.; STOCKWELL, W. R. Biogenic Hydrocarbon Chemistry within and Above a Mixed Deciduous Forest. **Journal of Atmosferic Chemistry**, vol. 56, p. 165-185, 2007.

GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. 2000. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GHOSHAL, A. K.; MANJARE, S. D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, vol. 15, p. 413–421, 2002.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; McKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. **Journal of Geophysical Research**, vol. 100, p. 8873–8892, 1995.

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

HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. **Volatile organic compounds in the atmosphere**. Royal Society of Chemistry, 1995. Disponível em: < <http://books.google.com/books?id=uN3xtF6vmAcC&printsec=frontcover&dq=volatile+organic+compounds&hl=pt-BR#PPR7,M1>>. Acesso em: 12 mai. 2009.

ISEBRANDS, J. G.; GUENTHER, A. B.; HARLEY, P.; HELMIG, D.; KLINGER, L.; VIERLING, L.; ZIMMERMAN, P.; GERON, C. Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Winsconsin, USA. **Atmospheric environment**, vol. 33, p. 2526-2536, 1999.

ISIDOROV, V. A.; ZENKEVKH, I. G.; IOFFE, B. V. Volatile organic compounds in the atmosphere of forests. **Atmospheric environment**, vol. 19, n. 01, p. 1-8, 1985.

JACOB, D. J.; WINNER, D. A. Effect of climate change on air quality. **Atmospheric environment**, vol. 43, p. 51-63, 2009.

KESSELMEIER, J.; KUHN, U.; WOLF, A.; ANDREAE, M. O.; CICCIOLO, P.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; GUENTHER, A.; GREENBERG, J.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P.; TELLES DE OLIVA; TAVARES, T.; ARTAXO, P. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazônia. **Atmospheric Environment**, vol. 34, p. 4063-4072, 2000.

KIM, K. J.; KIM, Y. J.; MA, Y-I.; KIM, J-C ; SUNWOO, Y. A modeling study of the impact of natural and urban forest on ambient ozone. **Korean Journal of Chemical Engineering**, vol. 25, n. 03, p. 483-492, 2008.

KOMENDA, M.; PARUSEL, E.; WEDEL, A.; KOPPMANN, R. Measurements of biogenic VOC emissions: sampling, analysis and calibration. **Atmospheric Environment**, vol. 35, p. 2069-2080, 2001.

LE COIREC, P. **Les composés organiques volatils dans l'environnement**. Nantes: Ecole de Mines de Nantes, 1998. 734p.

LEE, B-S.; WANG, J-L. Concentration variation of isoprene and its implications for peak ozone concentration. **Atmospheric Environment**, vol. 40, p. 5486–5495, 2006.

LELIEVELD, J.; BUTLER, T. M.; CROWLEY, J. N.; DILLON, T. J.; FISCHER, H.; GANZVELD, L.; HARDER, H.; LAWRENCE, M. G.; MARTINEZ, M.; TARABORRELLI, D.; WILLIAMS, J. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. **Nature**, vol. 452, n. 10, p. 737-740, 2008.

LIEBSCHER, H. Economic solutions for compliance to the new European VOC directive. **Progress in Organic Coatings**, vol. 40, p. 75-83, 2000.

LUDLEY, K. E.; JICKELLS, S. M.; CHAMBERLAIN, P. M.; WHITAKER, J.; ROBINSON, C. H. Distribution of monoterpenes between organic resources in upper soil horizons under monocultures of *Picea abies*, *Picea sitchensis* and *Pinus sylvestris*. **Soil Biology & Biochemistry**, xxx, p. 1-10, 2009.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry: Photochemical smog**; Boca Raton: CRC Press LLC. 2000.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry**; Boca Raton: CRC Press LLC. 2001a.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry: Organic Air Pollutants and Photochemical Smog**. Boca Raton: CRC Press LLC. 2001b.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, vol. 25, n. 02, p. 259-272, 2002.

MOUKHTAR, S.; BESSAGNET, B.; ROUIL, L.; SIMON, V. Monoterpene emissions from Beech (*Fagus sylvatica*) in a French forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale. **Atmospheric Environment**, vol. 39, p. 3535–3547, 2005.

NETO, S. V.; SILVA, C.; MOREIRA, C. M.; MARQUES, M. C. Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis biogênicos pela floresta de Trás-os-Montes e Alto Douro, Norte de Portugal. **Scientia Forestalis**, n. 76, p. 35-44, 2007.

PANG, X.; MU, P.; ZHANG, Y.; LEE, X.; YUAN, J. Contribution of isoprene to formaldehyde and ozone formation based on its oxidation products measurement in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 2142–2147, 2009.

PAOLETTI, E. Ozone and urban forests in Italy. **Environmental Pollution**, vol. 157, p. 1506–1512, 2009.

RÄISÄNEN, T.; RYYPÖ, A.; KELLOMÄKI, S. Monoterpene emission of a boreal Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) forest. **Agricultural and Forest Meteorology**, vol. 149, p. 809-819, 2009.

RINNE, H. J. I.; GUENTHER, A. B.; GREENBERG, J. P.; HARLEY, P. C. Isoprene and monoterpene fluxes measured above Amazonian rainforest and their dependence on light and temperature. **Atmospheric Environment**, vol. 36, p. 2421–2426, 2002.

SALERNO, G.G.; BURTON, M. R.; OPPENHEIMER, C.; CALTABIANO, T.; RANDAZZO, D.; BRUNO N.; LONGO, V. Three-years of SO<sub>2</sub> flux measurements of Mt. Etna using an automated UV scanner array: Comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, vol. 183, v. 1-2, p. 76-83, 2009

SÃO PAULO, SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. AR – CETESB, Boletim da qualidade do ar. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar\\_boletim.asp#ozonio](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_boletim.asp#ozonio), acesso em 27 de julho de 2009.

SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. 2004. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SEINFELD, J.H.; Pandis, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics**. 1 ed. Vol. 1. 1998, New York: Wiley. 1326p.

SEINFELD, J.H.; Pandis, S.N. **Atmospheric Chemistry and Physics**. 2 ed. Vol. 1. 2006, New York: Wiley. 1203p.

SIMON, V.; LUCHETTA, L.; TORRES, L. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. **Atmospheric Environment**, vol. 35, n. 01, p. S115-S126, 2001.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, vol. 24, n. 01, p. 60-67, 2001.

SOUZA, S. R.; VASCONCELLOS, P. C.; MANTOVANI, W.; CARVALHO, L. R. F. Emissão por folhas de *Ficus benjamina* L. (Moraceae) de compostos orgânicos voláteis oxigenados. **Revista Brasileira de Botânica**, vol. 25, n. 04, p. 413-418, 2002.

STEINBRECHER, R.; SMIAŁEK, G.; KÖBLE, R.; SEUFERT, G.; THELOKE, J.; HAUFF, K.; CICCIOLO, P.; VAUTARD, R.; CURCI, G. Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and seminatural vegetation in Europe and neighbouring countries. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 1380–1391, 2009.

WILSKE, B.; KAO, K-F.; SCHEBESKE, G.; CHEN, J-W.; WANG, A.; KESSELMEIER, J. Isoprenoid emissions of trees in a tropical rainforest in Xishuangbanna, SW China. **Atmospheric Environment**, vol. 41, p.3748–3757, 2007.

WINTERS, A. J.; ADAMS, M. A.; BLEBY, T. M.; RENNENBERG, H.; STEIGNER, D.; STEINBRECHER, R.; KREUZWIESER, J. Emissions of isoprene, monoterpene and short-chained carbonyl compounds from Eucalyptus spp. in southern Australia. **Atmospheric Environment**, xxx, p. 1–9, 2009.

WORDEN, J.; JONES, D. B. A.; LIU, J.; PARRINGTON, M.; BOWMAN, K.; STAJNER, I.; BEER, R.; JIANG, J.; THOURET, V.; KULAWIK, S.; LI, J. L. F.; VERMA, S.; WORDEN, H. Observed vertical distribution of tropospheric ozone during the Asian summertime monsoon. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, vol. 114, n. 1, p. 1-17, 2009.

XIE, X.; SHAO, M.; LIU, Y.; LU, S.; CHANG, C-C.; CHEN, Z-M. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, vol. 42, p. 6000– 6010, 2008.

YING, Z.M.; TIE, X.X.; LI, G.H. Sensitivity of ozone concentrations to diurnal variations of surface emissions in Mexico City: A WRF/Chem modeling study. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 4, p. 851-859, 2009.

ZUNCKEL, M.; CHILOANE, K.; SOWDEN, M.; OTTER, L. Biogenic volatile organic compounds: The state of knowledge in southern Africa and the challenges for air quality management. **South African Journal of Science**, vol. 103, March/April, p. 107-112, 2007.

ZYSMAN, B.; SKELLY, P. D. Why some solvents are given VOC exempt status by the EPA and what the future holds. **Metal Finishing**, vol. 98, n. 02, p. 84-88, 2001.