

Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas

TAILINE CORRÊA DOS SANTOS

**Estudos da interação da poluição do ar e concentrações de
hidrocarbonetos por floresta urbana**

Isopreno (C₅H₈)

São Paulo

2021

Tailine Corrêa dos Santos

**Estudos da interação da poluição do ar e
concentrações de hidrocarbonetos por floresta
urbana - Isopreno (C₅H₈)**

**“Versão Corrigida. O original encontra-se
disponível na Unidade.”**

Tese apresentada em cumprimento parcial
dos requisitos para o grau de Doutor em Ciências do
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências
Atmosféricas, programa de pós-graduação em
Meteorologia.

Campo de pesquisa: Química Atmosférica

Orientadora: Profa. Dra. Adalgiza Fornaro

São Paulo

2021

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Objetivo.....	4
2. Fundamentos.....	5
2.1. Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVB)	5
2.1.1. Isopreno.....	7
2.2. Qualidade do Ar na RMSP.....	11
2.2.1. Histórico dos poluentes na RMSP	11
2.2.2. Condições meteorológicas que interferem a qualidade do ar na RMSP	13
3. Materiais e Métodos	15
3.1. Área de Estudo	15
3.1.1. Condições climatológicas	18
3.1.2. Descrição da vegetação.....	19
3.2. Medições e análises de COV.....	19
3.2.1. Métodos de medições e análises	19
3.2.2. Quantificação	24
3.3. Controle de qualidade.....	27
3.3.1. Curva de calibração.....	27
3.3.2. Teste de capacidade de adsorção	30
3.3.3. Teste de saturação.....	30
3.3.4. Limite de detecção e quantificação	33
3.3.5. Controle de presença de oxidantes: filtro de KI e tubo de cobre.....	33
3.3.6. Método de amostra	35
3.4. Dados auxiliares	36
3.4.1. Meteorológicos	36
3.4.2. Qualidade do Ar – CETESB	40
3.5. Cálculos.....	40
3.5.1. Frações primárias antropogênicas e biogênicas de isopreno	40
3.5.2. Potencial de formação de ozônio e aerossol orgânico secundário.....	43
4. Resultados e Discussões	45
4.1. Concentrações de isopreno e variabilidade espacial	45
4.2. Comparação das concentrações de isopreno com outros estudos	47

4.3. Variabilidade das condições atmosféricas e relação com o isopreno em florestas urbanas	50
4.3.1. Variabilidade das condições atmosféricas na RMSP.....	50
4.3.2. Variabilidade das condições meteorológicas nas florestas urbanas.....	54
4.3.3. Isopreno e condições meteorológicas	56
4.4. Relação de isopreno com poluentes atmosféricos e outros COV.....	60
4.4.1. Variabilidade dos poluentes na RMSP	60
4.4.2. Isopreno e poluentes	62
4.4.3. Isopreno e BTX.....	63
4.5. Avaliando as fontes de isopreno no RMSP.....	65
4.5.1. Variabilidade interanual e mensal.....	65
4.5.2. Perfis diurnos normalizados.....	67
4.5.3. Frações de isopreno e suas implicações na química atmosférica	68
5. Conclusões.....	74
6. Perspectivas Futuras	76
REFERÊNCIAS.....	78

A minha mãe, Eliana, e ao meu esposo, Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao financiamento e a bolsa de doutorado pela CAPES-PROEX (Programa de Pós-Graduação em Meteorologia do IAG / USP).

A minha orientadora Profa. Dra. Adalgiza Fornaro por esta oportunidade de doutorado, pelo suporte científico e também pessoal, por todo acompanhamento, discussões, imenso aprendizado e crescimento durante estes anos, eu agradeço muito.

Gostaria também de agradecer ao Dr. Thiago Nogueira por todo o suporte no Lapat-IAG, ensinamento, instruções, acompanhamento no aparelho CG-FID, discussões relacionados à parte experimental e contribuições no artigo.

Um agradecimento especial a Dra. Pamela Dominutti, pela paciência, ensinamentos e mentoria durante esses anos de doutorado, e por todo suporte, acompanhamento e contribuição durante toda a escrita do artigo.

Agradeço também a Dra. Agnès Borbon pelas valiosas contribuições e sugestões no projeto e no artigo.

Agradeço ao grupo do IBt, Dra. Silvia Ribeiro, doutoranda Giselle Pedrosa e Igor Lima, pelo suporte nos experimentos e parceria.

À doutoranda Monique pela parceria no laboratório e nas discussões técnicas.

Meus agradecimentos a todos os envolvidos no IAG: professores, técnicos, pessoal do LAPAT e colaboradores da pós-graduação, por todo o suporte durante o doutorado.

Agradecimentos a CETESB pelos dados ambientais, a estação padrão do IAG e ao Grupo de Micrometeorologia do IAG-USP pelos dados meteorológicos do IAG-USP, e à SABESP, responsável pela Reserva do Morro Grande.

Também gostaria de agradecer aos meus colegas e amigos do IAG-USP: Jeová, Natanael, Debora, Carol, Veronica, Bruno, Igor, Radiel, Darcis e Noelia, por tornarem essa experiência ainda mais especial.

Finalmente, agradeço a Deus por ter me capacitado até aqui, e a minha família que com certeza são meus maiores incentivadores e meu suporte emocional e pessoal.

RESUMO

“Estudos da interação da poluição do ar e concentrações de hidrocarbonetos por floresta urbana - Isopreno (C₅H₈)”

Os hidrocarbonetos (HC) são compostos orgânicos voláteis (COV) abundantes na atmosfera, emitidos tanto por fontes naturais quanto antropogênicas. A principal fonte antropogênica envolve a produção e queima de combustíveis e, entre as fontes naturais, destacam-se as biogênicas, uma vez que, em termos globais, podem exceder as emissões antropogênicas. O principal HC biogênico é o isopreno, emitido em grandes quantidades por plantas e que tem implicações importantes na química da atmosfera devida também à sua alta reatividade, além dos efeitos das condições ambientais em suas concentrações. Áreas verdes têm sido associadas a diversos serviços ecossistêmicos, incluindo a diminuição da poluição do ar, porém, é importante considerar que o isopreno pode contribuir para a produção de poluentes secundários na atmosfera, como ozônio (O₃) e aerossol orgânico secundário (AOS). Assim, este estudo teve como objetivo identificar a variabilidade espacial e temporal, e os impactos atmosféricos do isopreno biogênico e antropogênico, relatada aqui pela primeira vez na região metropolitana de São Paulo (RMSP), Brasil. Este conjunto de dados único foi obtido a partir de várias campanhas de medição conduzidas em três diferentes florestas urbanas, sendo uma fora da área densamente urbanizada (Reserva do Morro Grande - RMG), duas dentro dessa área (Matão e Parque Estadual das fontes do Ipiranga - PEFI) e um local de fundo urbano (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - IAG), de contribuição mista floresta-tráfego veicular, totalizando 268 amostras em 2018-2019. Nas florestas urbanas as amostragens foram realizadas com cartucho Tenax e no IAG por sistema online e todas as análises realizadas pelo mesmo equipamento, cromatógrafo de gás (CG) com detectores de ionização de chama (Gas Chromatography - Flame Ionization detectors (GC-FID) “*inglês*”). As concentrações médias diurnas de isopreno foram 2 a 3 vezes maiores durante a estação chuvosa (IAG: $1,75 \pm 0,93$ ppb, Matão: $0,87 \pm 0,35$ ppb, PEFI: $0,50 \pm 0,30$ ppb, RMG: $0,37 \pm 0,18$ ppb) do que as observadas durante a estação seca (IAG: $0,46 \pm 0,24$ ppb, Matão: $0,31 \pm 0,17$ ppb, PEFI: $0,17 \pm 0,11$ ppb, RMG: $0,11 \pm 0,07$ ppb), em todos os pontos de amostragem. As concentrações médias de isopreno foram semelhantes às observadas em outros lugares do globo e menores do que as da floresta Amazônica. Nossos resultados revelam diferenças nas concentrações de isopreno entre os locais, sugerindo que as condições ambientais, como a ilha de calor urbana e os tipos de vegetação podem ter um papel nesta variabilidade espacial. A estimativa da fração biogênica (85%) de isopreno foi

superior à antrópica durante o período chuvoso e quente, enquanto a fração antrópica (52%) superou a biogênica durante o período mais seco. Essas frações apresentaram impacto significativo no potencial de formação dos poluentes secundários gasosos (potencial de formação de ozônio - PFO: 7,19 a 33,32 $\mu\text{g m}^{-3}$) e aerossóis (potencial de formação de aerossol orgânico secundário - PFAOS: 0,41 a 1,88 $\mu\text{g m}^{-3}$). Nossos resultados destacaram o papel do isopreno biogênico e seus potenciais impactos na qualidade do ar urbana de megacidades subtropicais, exigindo uma investigação mais aprofundada em um cenário futuro de mudança climática.

Palavras-chave: Compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB), hidrocarbonetos (HC), isopreno, florestas urbanas, região metropolitana de São Paulo (RMSP).

ABSTRACT

“Studies of the interaction of air pollution and hydrocarbon concentrations by urban forest - Isoprene (C₅H₈)”

Hydrocarbons (HC) are abundant volatile organic compounds (VOC) in the atmosphere emitted by both natural and anthropogenic sources. The main anthropogenic source involves the production and burning of fuels and among natural sources, biogenic ones stand out, since, in global terms, they can exceed anthropogenic emissions. The main biogenic HC is isoprene, emitted in large quantities by plants and which has important implications for the chemistry of the atmosphere due to its high reactivity, with its concentrations in the atmosphere having a great influence on environmental conditions. Green areas have been associated with several ecosystem services, including the reduction of air pollution, however, it is important to consider that isoprene can contribute to the production of secondary pollutants in the atmosphere, such as ozone (O₃) and secondary organic aerosol (SOA). Thus, this study aimed to identify the spatial and temporal variability, and the atmospheric impacts of biogenic and anthropogenic isoprene, first reported here in the subtropical megacity of São Paulo (RMSP), Brazil. This unique dataset was obtained from several measurement campaigns conducted in three different urban forests, one outside a densely urbanized area (RMG), two within this area (Matão and PEFI) and urban background site (IAG), a mixed forest-vehicular traffic contribution, totaling 268 samples in 2018-2019. In urban forests, sampling was carried out with a Tenax cartridge and in the IAG by an online system and all analyzes were performed by the same equipment, Gas Chromatography - Flame Ionization detectors (GC-FID). Average diurnal isoprene concentrations were 2-3 times higher during the rainy season (IAG: 1.75 ± 0.93 ppb, Matão: 0.87 ± 0.35 ppb, PEFI: 0.50 ± 0.30 ppb, RMG: 0.37 ± 0.18 ppb) than those observed during the dry season (IAG: 0.46 ± 0.24 ppb, Matão: 0.31 ± 0.17 ppb, PEFI: 0.17 ± 0.11 ppb, RMG: 0.11 ± 0.07 ppb) at all sampling points. The mean concentrations of isoprene were similar to those observed elsewhere in the world and lower than those in the Amazon rainforest. Our results reveal differences of the isoprene concentrations between sites, suggesting that environmental conditions such as the urban heat island and vegetation types may play a role in this spatial variability. The estimate of the biogenic fraction (85%) of isoprene was higher than the anthropogenic one during the rainy and hot season, while the anthropogenic fraction (52%) outperformed the biogenic one during the driest period. These fractions had a significant impact on the potential for formation of secondary pollutants gaseous (ozone formation potential: 7.19 to 33.32 $\mu\text{g m}^{-3}$),

and aerosols (secondary organic aerosols formation potential: 0.41 to 1.88 $\mu\text{g m}^{-3}$). Our results highlighted the role of biogenic isoprene and its potential impacts on urban air quality in subtropical megacities, requiring further investigation in a future climate change scenario.

Keywords: Biogenic volatile organic compounds (BVOC), hydrocarbons (HC), isoprene, urban forests, metropolitan area of São Paulo (MASP).

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Localização dos três pontos de medição do RMSP durante as campanhas do BIOMASP: Reserva do Morro Grande (RMG), Universidade de São Paulo (Matão e IAG-USP) e Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) (© OpenStreet Map).	17
Figura 3.2. Pontos de amostragem (estrelas vermelhas) no RMSP nas florestas urbanas e nas estações meteorológicas: A) Matão, B) PEFI (Estação Meteorológica Padrão na parte inferior da foto ao centro) e C) RMG.....	20
Figura 3.3. Sistema manual de amostragem: A) bomba, B) calibrador de fluxo, C) tubos Tenax-TA e D) filtros KI e tubos de cobre.....	21
Figura 3.4. Cromatógrafo de uma amostra e mistura padrão analisada pelo instrumento ATD-GC-FID em 2018, em torno de 100 ppb.....	25
Figura 3.5. Fluxograma envolvendo todas as etapas de análise, incluindo a preparação, amostragem até a quantificação.....	27
Figura 3.6. Curva de calibração para o Tubo TENAX – isopreno.....	28
Figura 3.7. Curva de calibração para o sistema online (ATD) – isopreno.....	29
Figura 3.8. Teste de capacidade de adsorção com volume igual, tempos e vazões diferentes – isopreno.....	30
Figura 3.9. Esquema e foto da montagem do teste de saturação com o cartucho Tenax-TA	31
Figura 3.10. Esquema do teste do filtro de KI e cobre por fumigação do O ₃ , Labiat no Instituto de Botânica (IBt-PEFI).	34
Figura 3.11. Estação Meteorológica Automática (EMA) instalada no Matão, descrição da instalação, extração dos dados e variáveis.	38
Figura 3.12. Estação Meteorológica Automática (EMA) instalada no RMG, descrição da instalação, extração dos dados e variáveis.	39
Figura 3.13. Dispersão entre isopreno e outros gases (CO, benzeno, tolueno, acetileno e etileno), apresentando para cada conjunto a respectiva equação da reta e o valor da correlação para dados no período noturno (22-05h * HL) de 2013 e apenas dias da semana no IAG.	41
Figura 3.14. Perfil horário da razão CO/NO _x , diurno (vermelho) e noturno (azul), com dados da estação de Pinheiros (Cetesb) entre 2013 e 2019.	43
Figura 4.1. Concentrações de isopreno observadas nos 4 locais de amostragem na RMSP: IAG, Matão, PEFI e RMG (ppb, das 9 a 17 HL). As linhas pretas tracejadas representam a média total de cada local e as linhas azuis tracejadas separam os períodos secos e úmidos.....	47
Figura 4.2. Média mensal da série temporal de: (a) temperatura do ar e radiação, (b) precipitação e umidade relativa, (c) pressão atmosférica, (d) velocidade do vento na Estação Meteorológica	

Padrão do IAG-USP no PEFI, de 2013 a 2019. As áreas sombreadas mostram os valores mínimos e máximos mensais obtidos para cada variável meteorológica.	52
Figura 4.3. Rosas dos ventos por sazonalidade, sendo a frequência das contagens por direção do vento (%) observada na Estação Meteorológica Padrão do IAG-USP, de 2013 a 2019.	53
Figura 4.4. Variabilidade mensal de temperatura e umidade relativa (2018-2019) observada nos pontos de amostragem PEFI, Matão e RMG. A largura do boxplot, as bordas inferior e superior correspondem ao primeiro e terceiro quartis (percentis 25 e 75 %). Limite inferior = a menor observação, maior ou igual à borda inferior - 1,5 * IQR. Limite superior = a maior observação, menor ou igual à borda superior + 1,5 * IQR. O meio é a mediana, o quartil 50% e os pontos são os valores médios.	55
Figura 4.5. Perfis médios horários de isopreno e temperatura do ar em florestas urbanas (Matão, PEFI e RMG) e local de influência urbana (IAG) considerando todos os dias de amostragem durante as estações seca (inverno e outono) e chuvosa (primavera e verão). As barras cinza mostram as concentrações médias de isopreno de hora em hora. As linhas vermelhas representam os valores médios da temperatura do ar e as áreas sombreadas em rosa mostram um desvio padrão.....	57
Figura 4.6. Correlações médias entre isopreno e parâmetros meteorológicos (temperatura do ar, umidade relativa e radiação solar) e distribuição (áreas) de cada variável observada em sítios de floresta urbana durante os dias de amostragem: Matão (vermelho), RMG (azul) e PEFI (verde). Os valores representam o coeficiente de correlação de Pearson, r, em preto para todos os dados e em cores para cada local. As estrelas de significância (*) são determinadas pelo Teste de Associação entre Amostras Pareadas, utilizando o coeficiente de correlação de Pearson, dado por: se o p-valor for <0,001 ("***"); o valor p é <0,01 ("**"); o valor p é <0,05 ("*"); o valor p é <0,10 ("."); de outra forma (" "). Onde o contrário não for estatisticamente significativo, p <0,05 é referido como estatisticamente significativo e, p<0,001 como estatisticamente altamente significativo.	58
Figura 4.7. Níveis médios diários de isopreno, radiação solar, temperatura do ar, saldo de PAR e albedo, observados no Matão durante os dias de amostragem, das 8 às 17 HL.	60
Figura 4.8. Variabilidade mensal das concentrações horárias de CO, NO _x , O ₃ e MP _{2,5} (Pinheiros - CETESB - rede oficial de monitoramento da qualidade do ar), de 2013 a 2019. A largura do boxplot, bordas inferior e superior correspondem ao primeiro e terceiro quartis (25° e 75° percentis). Limite inferior = menor observação maior ou igual à borda inferior - 1,5 * IQR. Limite superior = maior observação menor ou igual à borda superior + 1,5 * IQR. O meio é a mediana, quartil 50% e os pontos representam o valor médio.	62
Figura 4.9. Perfis diurnos médios de isopreno observados no IAG e Matão e de poluentes atmosféricos (O ₃ e PM _{2,5}) medidos na estação de qualidade do ar do Ipen-Cidade Universitária da rede CETESB, para todas as medições em 2018-2019 e separado por período seco e chuvoso...	63

Figura 4.10. Correlações (pontos) entre as concentrações horárias de isopreno e BTX (benzeno, tolueno, o-xileno em, p-xilenos). As áreas representam a distribuição das medições em cada amostragem. Os dados em vermelho representam o Matão, azul a RMG e verde o PEFI. Os valores representam o coeficiente de correlação de Pearson, r, em cinza para todos os dados juntos e em cores para cada floresta urbana. As estrelas de significância (*) resultam do teste de associação entre amostras pareadas, utilizando o coeficiente de correlação de Pearson, dado por: valor de $p < 0,001$ ("***"); valor de $p < 0,01$ (**); valor de $p < 0,05$ (*); valor de $p < 0,10$ ("."); de outra forma (" ").	65
Figura 4.11. Variabilidade mensal das razões de mistura de isopreno e acetileno entre 2013 e 2015, observada no local de fundo urbano IAG. Boxplot com 90% de intervalo de confiança. Nos retângulos, as partes inferior e superior correspondem ao primeiro e terceiro quartis (percentis 25 e 75). Extremo inferior = menor observação maior ou igual ao valor inferior - $1,5 * IQR$. Extremo superior = maior observação menor ou igual ao valor superior + $1,5 * IQR$. O meio é a mediana, quartil 50% e os pontos representam o valor médio.	66
Figura 4.12. Perfis médios horários das razões de mistura de isopreno e acetileno nas estações seca (maio - setembro) e chuvosa (outubro - abril) observados no local de fundo veicular/urbano, IAG.	68
Figura 4.13. Concentrações horárias de perfil de isopreno codificados por cores por frações, antropogênica (PA, barras cinza) e biogênica (PB, barras verdes) em IAG, Matão, PEFI e RMG durante as estações chuvosa e seca. As barras totais representam as concentrações médias de isopreno por hora.	70
Figura 4.14. Potencial de formação de ozônio (PFO) e formação de aerossóis orgânicos secundários (PFAOS) a partir de concentrações de isopreno, ponderadas por frações antrópicas (PA) e biogênicas (PB) em cada local de amostragem e analisadas separadamente para cada estação e valores médios totais. IAG 2013 representa as medições entre 2013-2015.	71
Figura 4.15. Formação de potencial de ozônio (PFO) e aerossóis orgânicos secundários (PFAOS) a partir de concentrações de BTX no local de amostragem de fundo veicular/urbano (IAG) em 2019, analisado separadamente para cada estação e valores médios totais.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Cronograma dos dias de amostragem nas florestas	22
Tabela 3.2. Amostragem e descrições analíticas dos métodos de hidrocarbonetos usados.	24
Tabela 3.3. Dados da curva de calibração para o tubo TENAX – Isopreno	28
Tabela 3.4. Dados da curva de calibração para o sistema online (ATD) – isopreno	29
Tabela 3.5. Dados do teste de saturação com o padrão.....	31
Tabela 3.6. Dados do teste de saturação em condições reais de amostragem.....	32
Tabela 3.7. Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do isopreno totais e para cada local de amostragem	33
Tabela 3.8. Concentrações do Isopreno nos três diferentes testes dos filtros	35
Tabela 3.9. ER e as incertezas do isopreno com CO, etileno, acetileno, acetileno, tolueno e benzeno.	41
Tabela 4.1. Concentrações médias de isopreno observadas neste estudo e aquelas relatadas em estudos anteriores.	49
Tabela 4.2. Média mensal da série temporal de: (a) temperatura do ar e radiação, (b) precipitação e umidade relativa, (c) pressão atmosférica, (d) velocidade do vento na Estação Meteorológica Padrão do IAG-USP no PEFI, de 2013 a 2019.	54
Tabela 4.3. Descrição estatística da série temporal de temperatura do ar e umidade relativa nas matas, Matão, PEFI e RMG, durante o período de amostragem, 2018 e 2019.....	56
Tabela 4.4. Descrição estatística dos dados de isopreno e acetileno do IAG de 2013 a 2015 nos períodos secos e chuvosos.....	67
Tabela 4.5. Valores médios de PFAOS e PFO obtidos a partir das concentrações de isopreno (09-17 HL) obtidas em cada local de amostragem.	72

LISTA DE ABREVIACOES

ASAS	Alta subtropical do Atlântico Sul
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
COV	Compostos orgânicos voláteis
COVB	Compostos orgânicos Voláteis biogênicos
CR	Camada Residual
DMAPP	Dimetiletil Difosfato
GC-FID	Cromatografia gasosa com detector por ionização por chama (Gas Chromatography - Flame Ionization detectors “ <i>inglês</i> ”)
HCHO	Formaldeído
HCNM	Hidrocarbonetos menos o metano
HO ₂ ·	Radical hidroperoxila
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
MP	Material Particulado
MP ₁₀	Material Particulado grosso com diâmetro médio de 2,5 a 10 µm
MP _{2,5}	Material Particulado fino ou inalável com diâmetro inferior a 2,5 µm
N ₂	Nitrogênio
NO	Óxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO ₃	Radical nitrato
O ₂	Oxigênio
O ₃	Ozônio
OH·	Radical hidroxila
PA	Fração primária antropogênia
PAR	Radiação fotossinteticamente ativa
PB	Fração primária biogênia
PEFI	Parque Estadual das Fontes do Ipiranga
PFAOS	Potencial de formação do aerossol orgânico secundário
PFO	Potencial de formação do ozônio
PROMOT	Programa nacional de controle de poluição por motocicletas e veículos similares
PROVONVE	Programa nacional de controle de poluição por veículos automotores
RMG	Reserva do Morro Grande
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RO ₂ ·	Radicais peroxil
SFB	Serviço Florestal Brasileiro
SO ₂	Dióxido de enxofre
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul

1. Introdução

Compreender a química atmosférica envolvida nos processos de poluição do ar em regiões densamente urbanizadas é extremamente complexo, mas de suma importância para controlar e reduzir o impacto na saúde das pessoas, nos ecossistemas naturais e nas mudanças climáticas. Compostos orgânicos voláteis (COV) são espécies presentes em todos os compartimentos atmosféricos, seja em áreas urbanas ou florestais. Entre os COV, os hidrocarbonetos não metânicos (HCNM) são um grupo crucial de compostos emitidos de muitas fontes, tanto naturais quanto antropogênicas (Fall, 1999; Friedrich and Obermeier, 1999; Graedel et al., 1998). Estudos em desenvolvimento desde os anos 90 têm mostrado que, globalmente, as emissões biogênicas excedem as emissões antropogênicas totais de COV (Fall, 1999; Goldstein and Galbally, 2007; Guenther, 1999; Safieddine et al., 2017; Sindelarova et al., 2014).

As emissões biogênicas de COV (COVB) são liberadas na atmosfera pela ação de organismos vivos, como algas, animais, plantas, e contribuem enormemente para as concentrações na atmosfera. Milhares de COVB produzidos por processos fisiológicos foram identificados em diferentes partes das plantas (Fall, 1999; Graedel et al., 1998), que pode atuar como um mecanismo de defesa contra o estresse oxidativo (Guenther, 1999). Os processos biogênicos emitem quantidades substanciais de hidrocarbonetos reativos, como isopreno, monoterpenos e outros compostos orgânicos (Fall, 1999; Goldstein and Galbally, 2007; Guenther, 1999; Safieddine et al., 2017; Sindelarova et al., 2014). Isopreno (C_5H_8) destaca-se como o principal COVB, por estar presente em maior quantidade e sua alta reatividade (Guenther et al., 1995). Ao reagir com os radicais hidroxila (OH), forma radicais peróxi que convertem óxido de nitrogênio (NO) em dióxido de nitrogênio (NO_2), precursores do ozônio (O_3), mas também podem reagir diretamente com o O_3 , gerando compostos como aldeídos e aerossol orgânico secundário (AOS) (Guenther et al., 1995; Zhang et al., 2002). Portanto, o isopreno pode atuar na formação de dois principais poluentes secundários, O_3 e AOS (Carlton et al., 2009; Cash et al., 2016; Wang et al., 2013).

A vegetação em áreas urbanas oferece serviços ecossistêmicos, como redução do escoamento de águas pluviais, sequestro de dióxido de carbono (CO_2), resfriamento da temperatura do ar e remoção de poluentes atmosféricos, melhorando o clima local e a qualidade de vida da população, mas também des-serviços ecossistêmicos, como emissões de COVB, contribuindo para a produção de O_3 e AOS (Livesley et al., 2016; Nowak et al., 2018). Por exemplo, de acordo com o estudo na floresta urbana em Berlim, Alemanha,

algumas árvores emitem grandes quantidades de isopreno que resulta em altos níveis de ozônio e material particulado (MP₁₀) total, enquanto outras emitem principalmente monoterpenos gerando níveis mais baixos desses poluentes (Bonn et al., 2018). Outro estudo apresentou uma investigação sobre as emissões de isopreno de espécies de plantas nativas e exóticas na região metropolitana de Santiago, Chile. Observou-se que altas emissões de isopreno foram liberadas, principalmente, por espécies exóticas (Préndez et al., 2013). Esses estudos destacaram a importância do planejamento urbano e do estudo da seleção de espécies arbóreas a serem introduzidas em ambientes urbanos, para garantir benefícios e evitar possíveis efeitos negativos gerados por estratégias de adaptação ao clima.

Embora a contribuição das emissões biogênicas seja menor do que as antropogênicas em áreas urbanas (Ren et al., 2017), a avaliação de sua influência na formação de poluentes secundários é importante para melhor compreender os processos de poluição do ar. Esses efeitos divergem em cada local, devido à composição química e às condições atmosféricas contrastantes (Chameides et al., 1988; Derwent et al., 2007; Roselle et al., 1991). As condições atmosféricas atuam como fatores determinantes e podem contribuir para reduzir ou aumentar os níveis de poluição atmosférica por meio de mudanças nas variáveis meteorológicas, como velocidade e direção do vento, temperatura, umidade relativa, precipitação e instabilidade do ar (Calfapietra et al., 2013; He et al., 2017; Liu et al., 2017). De fato, fatores meteorológicos como radiação fotossinteticamente ativa (RFA) e temperatura podem afetar as emissões de COVB (Fowler et al., 2009; Loreto and Schnitzler, 2010; Yáñez-Serrano et al., 2019). Alguns estudos têm mostrado que COVB podem aumentar consideravelmente a poluição do ar durante as ondas de calor (Calfapietra et al., 2013; Chameides et al., 1988; Churkina et al., 2017; Lee and Wang, 2006; Liu et al., 2019; Ren et al., 2014). Consequentemente, a vegetação desempenha um papel duplo nas áreas urbanas, principalmente durante a estação quente. Em primeiro lugar, atua mitigando altas temperaturas e reduzindo poluentes, mas, ao mesmo tempo, pode contribuir, por meio de reações fotoquímicas, para a formação de poluentes secundários, como ozônio e material particulado (MP) (Calfapietra et al., 2013; Churkina et al., 2017; Ren et al., 2017).

Estudos na floresta Amazônica têm mostrado padrões sazonais bem definidos de concentração de isopreno, enfatizando a forte interação entre as emissões biogênicas e fatores meteorológicos, principalmente temperatura e radiação (Fowler et al., 2009; Loreto and Schnitzler, 2010; Yáñez-Serrano et al., 2020, 2019, 2015; Yee et al., 2020). Essas emissões também são dependentes de fatores biológicos relacionados à fenologia das espécies arbóreas e têm forte efeito na composição química da atmosfera (Yáñez-Serrano et al., 2020, 2019,

2015). Embora o isopreno seja apontado como o principal COVB, alguns estudos também o relatam como parte das emissões veiculares, uma fonte importante a ser considerada em áreas urbanas (Araizaga et al., 2013; Borbon et al., 2001; Z. Li et al., 2017; Lu et al., 2007; Wagner and Kuttler, 2014). Estudos de túnel relataram fatores de emissão de isopreno na faixa de 1,02 a 1,6 mg km⁻¹ veh⁻¹ em Monterrey, México (Araizaga et al., 2013). Além disso, as medições urbanas mostraram correlações significativas entre as concentrações ambientais de isopreno e as dos traçadores veiculares (isto é, monóxido de carbono, acetileno, benzeno), sugerindo a contribuição do tráfego, com frações de isopreno antropogênicas de 0,029-0,69 ppbv em locais de tráfego urbano (Borbon et al., 2001; Von Schneidemesser et al., 2011). Entre outras fontes de isopreno, ar exalado (Karl et al., 2001; King et al., 2010; Lechner et al., 2006; Salerno-Kennedy and Cashman, 2005), produção de borracha sintética (Environment and Climate Change Canada, 2020; Whited et al., 2010) e a queima de biomassa (Ding et al., 2016; Santos et al., 2018) também podem ser consideradas. Além disso, a fração antropogênica de isopreno tem sido avaliada principalmente em cidades de latitude centro-norte, com poucos estudos desenvolvidos em cidades tropicais e subtropicais (Sharkey and Monson, 2017). Assim, é importante compreender os efeitos que a combinação de emissões biogênicas e antrópicas pode produzir na atmosfera urbana local, especialmente em latitudes subtropicais.

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), com cerca de 22 milhões de habitantes, é uma das maiores megacidades do mundo. Esta área densamente urbanizada é caracterizada por áreas urbanas verdes esparsas cercadas por tráfego intenso (IBGE, 2018; Radar SEADE, 2015). Devido à rápida expansão urbana aliada à falta de planejamento, RMSP enfrenta sérios problemas ambientais, como a poluição do ar. Embora diversas ações tenham sido aplicadas para reduzir e controlar as concentrações de muitos poluentes nas últimas décadas, ainda são observados altos níveis frequentes de O₃, MP₁₀ e MP_{2,5} (CETESB, 2019).

Estudos anteriores desenvolvidos no RMSP mostraram que os perfis diurnos de HCNM estão relacionados às fontes de emissão veicular, mas as concentrações de isopreno apresentaram um perfil diferente (Dominutti et al., 2016). Apesar da relevância da química de COVB em áreas urbanas, ainda faltam estudos que avaliem as interações e impactos das emissões de COVB em ambientes urbanos poluídos. Essa questão deve ser importante nas áreas subtropicais urbanas, onde se espera que as fontes biogênicas emitam níveis mais elevados de isopreno. Nesse sentido, apresentamos aqui os primeiros resultados obtidos no âmbito do projeto BIOMASP (Compostos BIOgênicos na Região Metropolitana de São

Paulo), no qual várias campanhas intensivas de campo foram realizadas paralelamente em três florestas urbanas no meio densamente urbanizado da RMSP.

1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar a interação de isopreno em florestas urbanas em função da presença de poluentes atmosféricos e das condições meteorológicas, entre 2018 e 2019 na RMSP. Para isso têm-se os seguintes objetivos específicos:

- avaliar a variabilidade temporal do isopreno em várias escalas (diurna, sazonal e anual), juntamente com parâmetros meteorológicos e de qualidade do ar;
- avaliar a distribuição espacial do isopreno a partir de aspectos de fontes de emissão e características locais dos pontos de amostragem;
- determinar a contribuição relativa entre isopreno biogênico e antropogênico para os períodos seco e chuvoso;
- calcular o potencial impacto do isopreno na química atmosférica do RMSP por meio da potencial formação de poluentes secundários, ozônio e aerossol orgânico secundário.

Nesse contexto, nossa hipótese é que a urbanização em conjunto com as emissões de poluentes, altera as condições climáticas locais. Como tal, isso afeta as características da vegetação, resultando em diferentes concentrações de isopreno e efeitos variados na química atmosférica.

2. Fundamentos

2.1. Compostos Orgânicos Voláteis Biogênicos (COVB)

A composição e a química da atmosfera são complexas, pois, envolvem processos relacionados a diversas substâncias químicas, assim como também, as reações e interações químicas e físicas entre estas. Nesse sentido, além da composição da atmosfera permanente terrestre, que inclui os dois componentes mais importantes da atmosfera (N_2 e O_2), hidrogênio e gases nobres, que apresentam baixa reatividade, diversas substâncias químicas também são emitidas diariamente, ambas por fontes naturais e antropogênicas, que interferem na concentração de gases reativos, a partir de reações químicas (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999; Guenther et al., 1995). Um grupo muito comum e abundante são os compostos orgânicos voláteis (COV), a classe das substâncias de carbono (Friedrich and Obermeier, 1999; Graedel et al., 1998). Entre os COV estão os hidrocarbonetos não metânicos (HCNM), aldeídos, éteres, álcoois, cetonas, etc. (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999). Os HCNM são um grupo importante dos COV, originados de um amplo número de fontes, tanto por processos naturais quanto da ação antropogênica (Fall, 1999; Friedrich and Obermeier, 1999; Graedel et al., 1998).

Na emissão antropogênica as fontes podem ser muitas, por exemplo, a partir do uso de tintas, solventes, da combustão do carvão, do petróleo, do gás natural e da madeira, bem como as emissões dos fornos e os gases de escape dos veículos, separados em componentes de gasolina e de gasóleo (Fall, 1999; Friedrich and Obermeier, 1999; Galarneau, 2008; Graedel et al., 1998; Harrison et al., 1996; Sienra et al., 2005; Vasconcellos et al., 2003).

No caso de fontes naturais como as emissões biogênicas, os compostos lançados na atmosfera pela ação de organismos vivos, como algas, animais e plantas, são de grande importância na concentração de HCNM presentes na atmosfera. Naturalmente, as fontes biogênicas são de grande importância, pois a partir de estudos principalmente ao longo da década de 90, foi possível observar que em termos globais, o total das emissões biogênicas de HCNM excede as emissões antropogênicas, pois os processos biogênicos liberam quantidades substanciais de hidrocarbonetos reativos, principalmente terpenos e monoterpenos pelas plantas (Fall, 1999; Goldstein and Galbally, 2007; Guenther, 1999; Safieddine et al., 2017; Sindelarova et al., 2014).

Milhares de HCNM diferentes foram identificados em diferentes partes da planta produzidos por distintos processos fisiológicos diversos compostos são produzidos (Fall,

1999; Graedel et al., 1998). Os compostos emitidos por plantas terrestres que mais se tem conhecimento são eteno, isopreno e monoterpênicos (Fall, 1999). Os isoprenóides ou terpenóides consistem de alguns grupos de unidades de isopreno (C_5H_8). Os monoterpênicos são os compostos C_{10} , sesquiterpenos C_{15} , diterpenos C_{20} , triterpenos C_{30} e tetraterpenos C_{40} (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999).

Vale ressaltar que apesar de alguns HCNM serem relativamente simples, são complexos em sua estrutura e tendem a serem insaturados, alguns com múltiplas ligações duplas, fatores que os leva a ser muito reativos principalmente com átomos de radical hidroxila (OH), com o radical nitrato (NO_3), ozônio (O_3) e cloro (Cl) (Atkinson and Arey, 2003). Com isso, como processos potenciais de remoção e transformação dos HCNM biogênicos assim como para COV, tem-se deposição tanto úmida quanto seca, fotólise, reações com OH, com NO_3 e com O_3 (Fuentes et al., 2000). A deposição, em geral, para a maioria HCNM biogênicos é o processo de menor importância, já a fotólise é um dos mais importantes nos processos de reações químicas (Atkinson and Arey, 2003).

Devido à natureza altamente reativa de muitos HCNM biogênicos, as concentrações atmosféricas de radicais como OH, NO_3 e gases como O_3 são variáveis, a vida útil dos HCs biogênicos é inversamente proporcional às suas concentrações (Atkinson and Arey, 2003). Além disso, o tempo de vida do HCNM na atmosfera também depende de vários fatores meteorológicos, aspectos topográficos e locais como hora do dia, estação do ano, latitude e composição química na atmosfera (Atkinson and Arey, 2003). Fatores meteorológicos como a radiação fotossinteticamente ativa (RFA) e a temperatura são controladores ambientais que afetam a emissão de terpenos. No caso da temperatura, esta influência é na síntese de isopreno e de monoterpênicos, assim como na evaporação e difusão a partir de estruturas de armazenamento das plantas (Fowler et al., 2009; Loreto and Schnitzler, 2010).

As contribuições dos processos biogênicos são geralmente menores em ambientes urbanos (Ren et al., 2017), porém se faz importante um estudo desse impacto considerando que a contribuição dos orgânicos biogênicos para formação de O_3 urbano é variável, dependendo principalmente da localização em particular e composição da atmosfera local (Chameides et al., 1988; Chang et al., 2014; Roselle et al., 1991). Neste sentido, uma consideração importante na formação fotoquímica de O_3 urbano é que cada COV, antrópicos ou biogênicos, apresenta diferente reatividade e susceptibilidade à formação de ozônio como consequência do comportamento químico (Derwent et al., 2007).

Áreas verdes em um ambiente urbano geralmente estão associadas a diversos benefícios, como por exemplo, abrigo de espécies vegetais, melhorias na saúde humana,

paisagem, lazer, mitigação das mudanças climáticas, habitat dos animais selvagens (Escobedo et al., 2011; Escobedo and Nowak, 2009). Em destaque um serviço potencial desse ambiente é na poluição do ar, que pode atuar reduzindo tanto por processos diretos como indiretos. Diretamente reduz através de árvores, quando estas capturam partículas em suas folhas ou absorvem poluentes gasosos através de seus estômatos ou através da dissolução nas superfícies úmidas das folhas (Akbari, 2002). Já indiretamente pode diminuir a poluição através do sombreamento que causa temperaturas mais baixas e, com isso, a evapotranspiração de árvores reduzem as reações fotoquímicas que favorecem a formação de poluentes atmosféricos secundários, como por exemplo, o MP e O₃ (Nowak et al., 2018; Selmi et al., 2016). Contudo, é importante lembrar que as florestas urbanas também podem desempenhar papel contrário à redução da poluição do ar, uma vez que as árvores também emitem HCNM e, portanto, potencialmente contribuem para a produção de poluentes na atmosfera e alterando substancialmente seu fluxo na atmosfera (Calfapietra et al., 2013; Churkina et al., 2017; Ren et al., 2017).

2.1.1. Isopreno

O principal HCNM biogênico em escala global é o isopreno, com concentrações médias globais estimadas, cerca de, quatro vezes maiores que as de monoterpenos e da mesma ordem que a soma de todos os demais HCNM biogênicos (Fall, 1999; Guenther, 1999; Guenther et al., 1995). Emitido em grandes quantidades pelas plantas, espécies de madeira, como carvalhos, choupos, álamos, são geralmente grandes emissoras. Além das árvores, ocorre contribuição significativa também de outras plantas, como arbustos, tojos, trepadeiras, samambaias e plantas características de savanas tropicais e turfeiras das regiões boreais (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999).

Com implicações importantes para a química da atmosfera, as concentrações de isopreno biogênico na atmosfera são controladas principalmente por radiação fotossinteticamente ativa (PAR) e temperatura, sendo a faixa relacionada a maior emissão de 25 a 40 °C (Fowler et al., 2009; Guenther, 1999; Loreto and Schnitzler, 2010; Yáñez-Serrano et al., 2019; Yee et al., 2020). Os níveis de luz e temperatura são muito importantes na produção do isopreno por plantas, que envolve a enzima de síntese de isopreno e dimetiletil difosfato DMAPP como um precursor do isopreno, em que ambos podem ser sensível a luz. O efeito da temperatura tem sido atribuído a efeitos sobre a enzima, aumentando sua atividade

inicialmente e, em seguida, levando à desnaturação irreversível e possivelmente, a danos na membrana (Guenther, 1999; Vickers et al., 2009).

Outras fontes do isopreno em escala menor estão os fitoplâncton marinho, bactérias e fungos, respiração humana e de outros mamíferos (Karl et al., 2001; King et al., 2010; Lechner et al., 2006; Salerno-Kennedy and Cashman, 2005); alguns processos industriais, principalmente relacionado a produção de borracha sintética (Environment and Climate Change Canada, 2020; Whited et al., 2010); produção e queima de combustíveis para transporte (Araizaga et al., 2013; Borbon et al., 2002, 2001; B. Li et al., 2017; Lu et al., 2007; Von Schneidemesser et al., 2011; Wagner and Kuttler, 2014); e a queima de biomassa (Ding et al., 2016; Wei et al., 2018) também podem ser consideradas. O fator de emissão veicular encontrado para São Paulo por Martins et al. (2008) foi de $7,6 \pm 7 \text{ mg km}^{-1}$ em experimentos em túnel. Estudos no México também em túnel relataram fatores de emissão de isopreno na faixa de 1,02 a $1,6 \text{ mg km}^{-1} \text{ veh}^{-1}$ (Araizaga et al., 2013). Medições urbanas de isopreno mostraram relações do isopreno com traçadores veiculares, como monóxido de carbono (CO), acetileno e benzeno, com frações obtidas de isopreno antropogênicas de 0,029-0,69 ppbv em locais de tráfego urbano (Borbon et al., 2001; Von Schneidemesser et al., 2011).

Dominutti et al. (2016) em um estudo na RMSPP caracterizou e quantificou a composição na atmosfera de alguns HCNM, principalmente provenientes de emissões veiculares. Neste estudo observou concentrações de isopreno com comportamento diferente dos demais compostos relacionados a emissões veicular, ao contrário dos demais que apresentaram um padrão de altas concentrações no período da manhã e de noite, o isopreno atingiu as maiores concentrações durante a tarde, sendo esse um padrão característico de emissão biogênica, associado com a máxima radiação. Outro estudo que obteve o isopreno em destaque como emissão biogênica foi o de Préndez et al. (2013) no Chile, na região metropolitana de Santiago, que nas emissões de algumas espécies específicas de plantas, obteve que as maiores emissões são principalmente com relação ao isopreno e sendo foi maior em espécies exóticas, ou seja, espécies que foram introduzidas não sendo nativa desta região.

O isopreno desempenha papel importante na qualidade do ar e no clima, por ser altamente reativo pode alterar substancialmente os fluxos entre a atmosfera e a biosfera, e influenciar a formação de poluentes como O_3 e o AOS (Churkina et al., 2017; Guenther, 1999; Hantson et al., 2017; Livesley et al., 2016). Alguns estudos apontam o isopreno como o principal responsável pela variabilidade observada nas colunas de formaldeído (HCHO), principalmente durante o verão, uma vez que esse composto é produto da oxidação de

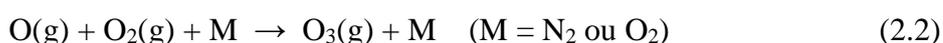
HCNM, portanto, em grandes escalas espaço-temporais, estão relacionados ao isopreno devido à sua abundância (Fu et al., 2007; Zeng et al., 2015).

Nesse contexto, formaldeído é importante intermediário na oxidação do HCNM e desempenha papel fundamental na química troposférica, pois libera radicais livres de monóxido de carbono (CO) e HOx (hidroxila, OH e hidroperoxila, HO₂), que atuam em ciclos catalíticos na criação e destruição do ozônio troposférico (O₃) e aerossóis orgânicos secundários (AOS), importantes contribuintes para a poluição do ar, com sérios impactos na saúde humana, ecossistemas e clima (Atkinson and Arey, 2003; Fuentes et al., 2000).

Reações químicas na atmosfera com o isopreno

Neste contexto, enquanto as emissões de COVB podem proteger as plantas contra o estresse oxidativo, eles também podem alterar substancialmente o fluxo O₃ entre a atmosfera e a biosfera (Calfapietra et al., 2013; Guenther, 2000). A presença desses COV na troposfera juntamente com o óxido nítrico (NO) na presença de luz solar pode influenciar na formação de O₃ e outras espécies que caracterizam a poluição fotoquímica, uma vez que estão envolvidas em diversas reações atmosféricas (Atkinson and Arey, 2003; Logan et al., 2000).

De forma mais detalhada, a formação do ozônio troposférico ocorre pela reação entre o oxigênio atômico (O) e o molecular (O₂), sendo que a produção dos átomos de oxigênio ocorre pela fotodissociação do dióxido de nitrogênio (NO₂) (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999):



sendo h a constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s) e ν a frequência da radiação emitida. A remoção do O₃ pode ocorrer pela reação com NO:



As reações apresentadas nas equações 1, 2 e 3 mostram as principais etapas da formação e destruição do O₃ na troposfera, estas reações estabelecem um ciclo e uma concentração estável do O₃, representando condições de estado fotoestacionário na atmosfera, onde a lei de velocidade é dependente apenas da reação de produção e consumo (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999; Seinfeld, 2004).

$$\frac{d[O_3]}{dt} = jNO_2 [NO_2] - k_3[NO][O_3] = 0 \text{ (estado fotoestacionário) (2.4)}$$

Porém, somente estas reações não justificam os níveis de O_3 encontrados em atmosferas poluídas (CETESB, 2020a; Dallarosa et al., 2008; Seinfeld, 2004). Os radicais peroxil (RO_2) orgânicos e o radical hidroperoxila (HO_2) formados durante as reações de foto-oxidação reagem com NO para formar NO_2 :



Sabendo disso e voltando para as reações (2.1) e (2.2), onde a fotólise do NO_2 leva, então, à formação de O_3 (Atkinson and Arey, 2003).

A formação de radical OH pela fotólise de O_3 ocorre apenas durante o dia, mas também pode ser significativa a partir das reações de O_3 com alcenos, que incluem HCNM biogênicos, como isopreno e monoterpenos, que ocorrem tanto durante o dia quanto a noite (Graedel et al., 1998).

O isopreno, por exemplo, pode reagir com os radicais OH formando radicais peroxi que convertem NO em NO_2 , precursores do O_3 . O isopreno também pode reagir diretamente com O_3 , gerando compostos, como aldeídos, que contribuem para a formação de aerossóis orgânicos secundários (SOA) e reações que também convertem NO em NO_2 (Guenther et al., 1995; Zhang et al., 2002). A constante de reação do isopreno (k_{iso}) é alta ($100 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), e a estimativa do tempo de vida da reação do isopreno com o OH é de 1,7 h, enquanto que diretamente com o O_3 é 1,3 dias (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999). Portanto, o isopreno pode influenciar na formação de dois principais poluentes, que frequentemente apresentam altas concentrações em um ambiente urbano como a RMSP, O_3 e MP (Andrade et al., 2017; CETESB, 2020a).

2.2. Qualidade do Ar na RMSP

2.2.1. Histórico dos poluentes na RMSP

No Brasil, cerca de 61 % do território nacional é coberto por vegetação nativa, que desempenha importantes funções ambientais não só para o país, mas também para o planeta, devido à sua extensão e grande biodiversidade, segundo o Serviço Florestal Brasileiro (SFB, 2018). Dentre os 5 biomas brasileiros, existem dois principais relacionados às florestas densas: a Amazônia e a Mata Atlântica. Sendo o segundo maior país em extensão costeira da América Latina, o Brasil concentra regiões florestais da Mata Atlântica, que originalmente se estendia por cerca de 1.300.000 km² em 17 estados do território brasileiro, mas atualmente os restos de vegetação nativa são reduzidos em cerca de 22 % de sua cobertura original (MMA, 2020). Formada por um conjunto de florestas, a Mata Atlântica possui características peculiares em cada região.

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) que se expandiu sobre o Bioma Mata Atlântica no sudeste do Brasil, concentra 39 municípios com população entorno de 22 milhões de habitantes em uma área territorial de cerca de 8 mil (7.946 km²), corresponde 11% da população total do Brasil e constitui a maior região metropolitana do Brasil (IBGE, 2018). Sua área densamente urbanizada é caracterizada por alguns parques verdes cercados por intenso tráfego de veículos, o que representa 46,1 % (7.333.970 veículos) da frota de veículos do estado em apenas 3,2% do território (Radar SEADE, 2015). A RMSP enfrenta sérios problemas ambientais como a poluição do ar, ocupação de áreas de preservação, contaminação do solo e perda de biodiversidade (São Paulo, 2010; CETESB, 2021).

Os primeiros estudos de qualidade do ar na RMSP começaram no final da década de 1960 e se consolidaram na década de 1970 com a criação da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Desde então, a partir de regulamentações e monitoramentos e aplicadas na região, com controle das fontes fixas e móveis, gerando significativa diminuição dos poluentes, principalmente primários (CETESB, 2017).

Embora ainda não dentro do recomendado pela OMS, os poluentes monitorados, como NO₂, SO₂ e CO, apresentaram uma diminuição e, em geral, estão abaixo dos padrões de qualidade do Estado de São Paulo (CETESB, 2020), com exceção do O₃ e MP que ainda apresentam violações no padrão e nenhuma tendência de diminuição (CETESB, 2020; Andrade et al., 2017; Perez-Martinez et al., 2015; Carvalho et al., 2015).

Com relação às fontes industriais na RMSP, o controle de SO₂ começou na década de 80 com mudanças de caldeiras a óleo para elétricas, devido a programas que geraram maior controle e aplicações de restrições nas emissões industriais. Estes programas causaram também migrações de muitas indústrias para áreas de menor restrição de emissão. Com isso, atualmente o setor industrial é responsável por uma pequena parte das emissões, tornando o setor de transporte a principal fonte de emissões na região, principalmente na capital (Andrade et al., 2017; CETESB, 2017; CETESB, 2020).

No setor de transporte, as medidas relacionadas à redução dessas emissões foram a implementação do programa nacional de controle de poluição por veículos automotores (PROCONVE) e por motocicletas e veículos similares (PROMOT). Criado em 1983, o PROCONVE foi implementado em fases com leis para reduzir os poluentes, promover o uso de biocombustíveis e reduzir o teor de enxofre nos combustíveis, o que resultou em implementações de novas tecnologias que incluíram o uso de catalisadores de 3 vias, injeção eletrônica, entre outras. Estes foram responsáveis pela diminuição do SO₂, com a redução do teor de enxofre no óleo diesel. Outra medida foi o uso de etanol como combustível na região, com uma mistura de etanol e gasolina, o *gasohol*, atualmente com 27% de etanol na gasolina. O PROCONVE também foi responsável pelos avanços na redução de NO₂ e CO. O PROMOT também foi importante para controle das emissões relacionadas às motocicletas com novas tecnologias. Atualmente, estima-se que a frota veicular seja responsável por 97% das emissões de CO, 79% de HC, 68% de NO_x, 22% de SO_x e 40% de MP (CETESB, 2020a).

A contribuição industrial é pequena, e existem as fontes não regulamentadas como padarias, restaurantes, pizzarias, construção civil, entre outras, que precisam ser melhor investigadas, assim como as emissões biogênicas (Andrade et al., 2017). Apesar do aumento do número de veículos, as concentrações dos poluentes vêm apresentando diminuição, com exceção do MP e do O₃ (Andrade et al., 2017; CETESB, 2020a). Neste sentido, alguns estudos mostram a região como COV limitantes, o que significa que a diminuição de COV leva a diminuição de O₃ na região, o que exige um controle e conhecimento maior dos precursores de O₃, NO_x e COV, pois estes processos também contribuem para formação de aerossóis secundários (Martins et al., 2008, 2006).

Em 2013 o estado de SP alterou sua regulamentação para incluir nos padrões de qualidade do ar o MP_{2,5} e, também aumentou os valores de referência dos outros poluentes. Foram implementadas metas intermediárias visando atingir a meta final recomendada pela OMS (2005), como o limiar de nenhum ou menor efeito à saúde.

2.2.2. Condições meteorológicas que interferem a qualidade do ar na RMSP

Os principais sistemas sinóticos que afetam as concentrações de poluentes na RMSP são: circulações ciclônicas e anticiclônicas relacionais a baixas e altas pressões, respectivamente, correntes de jatos e sistemas frontais (Ynoue et al., 2017). Entre os principais parâmetros meteorológicos que afetam a qualidade do ar destacam-se ventos em 250 mb, circulação anticiclônica em 850 mb e superfície, posição das frentes frias em relação a SP, localização das correntes de jatos, escoamento ao sul do país. Estes parâmetros de larga escala mostraram-se muito importantes no diagnóstico de potencial poluição, pois tem padrões definidos que mudam em dias com altas e baixas concentrações na região (Abreu, 1984; Carvalho et al., 2015; Dos Santos et al., 2018; Ynoue et al., 2017).

Em episódios de altas concentrações de poluentes na região, o padrão predominante encontrado foi relacionado, principalmente, à frente fria ao sul de São Paulo, a borda do anticiclone subtropical do atlântico sul (ASAS) em superfície sobre a cidade, com circulação anticiclônica em 850 mb ou em todos os níveis. Esta circulação está associada a movimentos descendentes, que inibem a convecção, gerando céu claro, baixa camada de instabilidade, ventos fracos e menor dispersão atmosférica, principalmente de poluentes primários (Abreu, 1984; Carvalho et al., 2015; Dos Santos et al., 2018). Para condições de maior dispersão e, portanto, episódios de menor concentração de poluentes primários, os padrões encontrados estão associados à presença de frente fria, no inverno, ao norte ou sobre a região. Este sistema associado também a um anticiclone ao sul do país facilita a mistura de parcelas de ar, e a entrada de ventos marítimos fortes, facilitando o transporte. No verão a região pode estar sob influência da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), além dos sistemas já citados. A ZCAS caracteriza uma região de intensa convergência gerando precipitação sobre a região associado à nebulosidade e ventos intensos, o que permite a renovação das massas de ar (Abreu, 1984). Estes foram os principais padrões sinóticos encontrados por Abreu (1984) para episódios de alta e baixa concentração de poluentes que correspondem com outros estudos na RMSP (Abreu, 1984; Carvalho et al., 2015; Dos Santos et al., 2018). Também existem condições intermediárias que podem gerar aumento ou a diminuição da poluição na região, mas todos relacionados a gerações de estabilidade ou instabilidade e circulações que alimentam o deslocamento de massas de ar.

Padrões meteorológicos de menor escala também atuam e influenciam nas concentrações de poluentes. Neste sentido, se a região está sob influência de um fenômeno sinótico de grande escala como a ASAS, que gera céu claro, ventos fracos e estabilidade, o

padrão atmosférico em menor escala, como o perfil da camada de mistura, também reflete esta condição de estagnação, por exemplo, com a presença de inversão térmica (Ynoue et al., 2017). Neste sentido, destaca-se que uma forte influência meteorológica na variação da qualidade do ar é a variação diurna da camada de mistura atmosférica (Oke, 1987; Ynoue et al., 2017).

3. Materiais e Métodos

O projeto BIOMASP visa principalmente “avaliar o impacto das interações biosfera-atmosfera na poluição urbana gasosa e particulada em um clima em mudança”. Com o objetivo de quantificar adequadamente o impacto dos poluentes na qualidade do ar, na saúde e nas mudanças climáticas, este projeto é importante para um melhor entendimento das questões relacionadas aos processos atmosféricos decorrentes das complexas misturas urbanas antropogênicas e biogênicas.

O presente estudo integra medições off-line de HCNM realizadas em torres de observação localizadas em três florestas urbanas sobre a RMSP, com diferentes graus de influência antrópica em diferentes épocas do ano em 2018 e 2019. Um local de amostragem adicional localizado em área de fundo urbana de contribuição mista floresta-tráfego veicular foi incluído no estudo para realizar medições online de HCNM, concomitantemente com as campanhas de campo dentro das florestas. Além disso, os dados on-line de HCNM obtidos durante extensa campanha, entre 2013 e 2015, no local de fundo urbano foram re-analisados para complementar a análise de variabilidade anual do isopreno e suas fontes de emissão.

3.1. Área de Estudo

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) concentra 39 municípios, localizada na região sudeste do Brasil, com população de 22 milhões habitantes em uma área territorial de aproximadamente 8 mil (7.946 km²), constitui a maior região metropolitana do Brasil (IBGE, 2018). Na área densamente urbanizada (2.000 km² no total) concentram-se mais de 7 milhões de veículos, que correspondem a 48 % da frota em apenas 3,2 % do território do estado de São Paulo (Radar SEADE, 2015). A metrópole expandiu-se sobre o Bioma Mata Atlântica que, no Brasil, abriga uma rica diversidade, incluindo mais de 20 mil espécies de plantas. Os principais fragmentos de Mata Atlântica constituem a exuberante vegetação da “Serra do Mar” e da “Serra da Cantareira” que circunda a área densamente urbanizada a sul-sudeste (ao longo da costa atlântica) e ao norte, respectivamente, da RMSP. Existem também unidades de conservação menores, além de parques, praças, terrenos particulares e arborização ao longo das vias de circulação (Prefeitura de São Paulo, 2017, 2011).

Três áreas verdes (Figura 3.1) foram escolhidas para o presente estudo devido à representatividade da Mata Atlântica e à influência de potenciais fontes de poluentes atmosféricos. A primeira área é o Matão (Reserva Florestal do Instituto de Biociências),

medindo 10 ha, representando o menor percentual de área florestada (~ 3,6%), localizado dentro do campus da Universidade de São Paulo (218,2 ha) (Armando Sales Oliveira, 23°33'S e 46°43'W). Na zona oeste da capital, a reserva do Matão é afetada por tráfego intenso em aproximadamente 61 km de ruas dentro do campus, por onde circulam mais de 30 mil veículos nos dias de semana, além das grandes avenidas no entorno do campus (Kraus et al., 2005). Também se destaca que essa reserva é atravessada pela “Rua do Matão”, com tráfego regular de veículos leves e ônibus. Nessa área existe um trecho de mata virgem original e mata secundária desde o plano da construção da Cidade Universitária, sendo um mosaico composto por áreas em diferentes estágios de degradação e regeneração. A reserva é protegida por uma cerca com acesso controlado desde 1979, para maior garantia de sua preservação e abriga remanescentes de espécies nativas da vegetação atlântica e exótica, com destaque para *Eucalyptus* e *Tipuana tipu*, com relações florísticas com Floresta Ombrófila Densa e Floresta Estacional Semidecidual (Dislich, 2002; IB - Instituto de Biociências (USP), 2017).

A segunda área é a Unidade de Conservação do “Parque Estadual das Fontes do Ipiranga” (PEFI) (23 ° 38'08 ”S, 23 ° 40'18” S e 46 ° 36'48 ”W, 46 ° 38'00” W) inserida em área densamente urbanizada na região sudeste da RMSP, 759-805 m acima do nível do mar e a 45 km do Oceano Atlântico. Esta unidade ocupa 526,38 ha, sendo 350 ha de mata tropical, que representa 67 % da área, um dos maiores remanescentes de Mata Atlântica dentro da RMSP (Oliveira-Filho and Fontes, 2000). Essa importante área de floresta urbana, criada em 1895, está inserida em região densamente urbanizada e cercada por avenidas de intenso tráfego, incluindo veículos leves, pesados e ônibus, e algumas indústrias (p. ex. metalúrgica), podendo ser considerado local afetado por ações antrópicas diretas. O PEFI abriga espécies nativas representativas da Mata Atlântica na Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba, e do Cerrado na Reserva Biológica e Estação Experimental de Mogi Guaçu (Lopes, 2007; Sao Paulo (State), 2017). O PEFI também inclui o Instituto Botânico, o Jardim Botânico, o Zoológico de São Paulo, o Zoológico Safari e o Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade de São Paulo (CIENTEC), onde está localizada a Estação Meteorológica Padrão do IAG-USP. O plano de manejo do PEFI estabeleceu cerca de 38,8 % de sua área como “zona primitiva”, com baixíssima densidade de construção e circulação de pessoas, tendo como principal ação prioritária a máxima preservação da flora e da fauna. Nosso ponto de amostragem está inserido nesta "zona primitiva", com acesso muito restrito por caminho não pavimentado, onde há apenas baixa circulação para manutenção florestal (Lopes, 2007).

A terceira área estudada é a “Reserva do Morro Grande” (RMG), importante unidade de conservação localizada fora da área densamente urbanizada, na borda oeste da RMSP (23 °

39'S, 23 ° 48'S e 47 ° 01'W, 46 ° 55'W), 865-1075 m acima do nível do mar. A reserva está em processo de regeneração há mais de 80 anos, onde a floresta representa um estágio mais avançado de sucessão e ocupa 10.870 ha, sendo mais de 90% remanescente de Mata Atlântica, apresentando uma área preservada de paisagem e topografia, incluindo fauna e flora diversificadas, essenciais para este ecossistema (Catharino et al., 2006; Metzger et al., 2006; Thomaziello, 2016). O trânsito nesta área é controlado e os acessos são feitos por estradas não pavimentadas com pouco tráfego local, com mínimos efeitos antrópicos (Catharino et al., 2006) e, portanto, é o ambiente natural de referência para nosso estudo.

Adicionalmente a estas florestas urbanas, foram realizadas medições online de HCNM no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) localizado no meio urbano da RMS, dentro da Cidade Universitária, próximo ao Matão. O local é um fundo urbano que tem contribuição mista de floresta e tráfego veicular (Dominutti et al., 2020, 2016).

As amostragens foram realizadas nessas quatro localidades, sendo as distâncias entre os pontos amostrais em torno de 900 m (Matão – IAG), 23 km (Matão - PEFI), 40 km (Matão - RMG) e 60 km (PEFI - RMG).

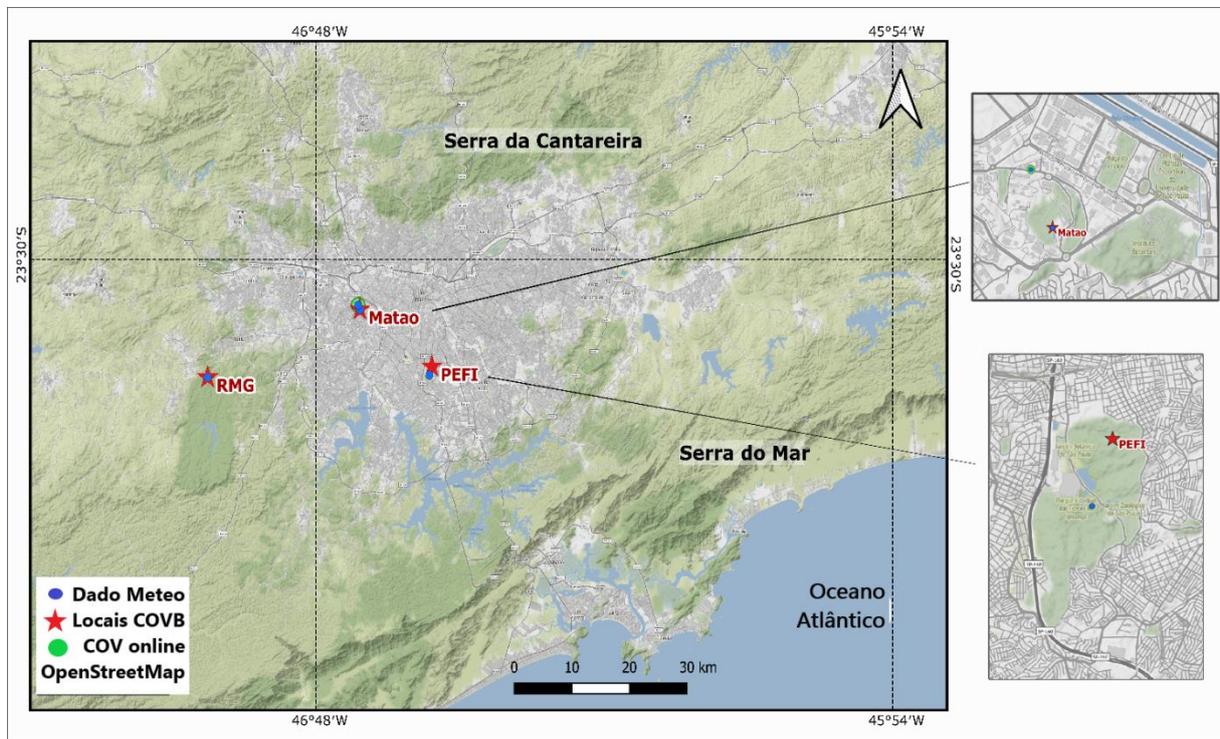


Figura 3.1. Localização dos três pontos de medição do RMS durante as campanhas do BIOMASP: Reserva do Morro Grande (RMG), Universidade de São Paulo (Matão e IAG-USP) e Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) (© OpenStreet Map).

3.1.1. Condições climatológicas

A RMSP está localizada no sudeste do Brasil, a 800 m acima do nível do mar e a ~ 60 km da costa para o interior. A região metropolitana é atravessada pelo Trópico de Capricórnio ao norte, apresentando características climatológicas subtropicais, a partir da classificação de Koppen como Cwb, com clima com verão mais quente e úmido e inverno mais ameno e seco (Alvares et al., 2013). A região sofre influência da circulação da brisa marítima, induzindo ventos mais intensos de leste e sudeste, principalmente, no período da tarde (Oliveira et al., 2003; Vemado and Pereira Filho, 2016). Este sistema de mesoescala entra na região com muita frequência, aumentando a circulação e as condições de mistura da atmosfera (Freitas et al., 2007). Outro importante sistema meteorológico local na RMSP é a ilha de calor urbana (ICU), caracterizada pelo gradiente de calor entre o centro urbano e seu entorno (rural) com intensidade diurna máxima (3,3 °C) por volta do meio da tarde (15 Horário Local (HL)) (Ferreira et al., 2013). A circulação da brisa do mar pode se intensificar ou diminuir devido à presença de sistemas locais (por exemplo, ICU) ao entrar na região da RMSP. Além disso, a região sofre influência de frentes frias, principalmente no inverno, que alteram a circulação local, gerando convecção, diminuindo a temperatura do ar e, às vezes, provocando precipitação ao encontrar o ICU (Freitas et al., 2007; Vemado and Pereira Filho, 2016; Ynoue et al., 2017).

Os meses de verão (dezembro, janeiro e fevereiro) são caracterizados pela estação chuvosa com temperaturas mais elevadas e precipitações máximas. Por outro lado, os meses de inverno (junho, julho, agosto), representam a estação seca, quando são observadas baixas temperaturas e níveis de umidade relativa, juntamente com a influência de um sistema sinótico de alta pressão (alta subtropical do Atlântico Sul, ASAS). A ASAS é caracterizada pela presença de ventos fracos, estagnação atmosférica, inversões térmicas e céu claro (Ynoue et al., 2017). Essas condições não favorecem a dispersão de poluentes atmosféricos, causando episódios de má qualidade do ar na RMSP, principalmente devido ao aumento de material particulado (MP₁₀ e MP_{2,5}) (CETESB, 2020a, 2020b). Neste sentido, a sazonalidade desempenha um papel importante nas condições de qualidade do ar, sendo as variáveis meteorológicas determinantes neste contexto.

3.1.2. Descrição da vegetação

As florestas da RMSP podem ser consideradas uma área de transição (ecótono) entre a Floresta Ombrófila Densa presente na encosta da Serra do Mar e planície costeira e a Floresta Estacional Semidecidual do interior do Estado de São Paulo, devido à localização e características climáticas da região. Durante a expansão da colonização, devido à intensificação das atividades agrícolas e ao intenso processo de urbanização, florestas foram destruídas, restando poucas áreas preservadas. As interferências antrópicas, além de introduzir espécies exóticas e misturar espécies de diferentes biomas da Mata Atlântica, causam mudanças na composição original das áreas preservadas (Kraus et al., 2005).

Comparando PEFI e RMG, nos dois locais a família Myrtaceae foi a mais rica, seguida por Lauraceae, Fabaceae, Rubiaceae e Sapindaceae, sendo todas representativas da Mata Atlântica, porém também existem espécies exóticas como *Archontophoenix cunninghamiana* (palmeira australiana), sendo necessário mais estudos para ter a representação floresta como um todo dessas regiões (Catharino et al., 2006). No Matão-USP, a vegetação foi classificada em 39 famílias e 124 espécies, das quais 10,8 % pertenciam a espécies exóticas, principalmente *Eucalyptus sp.*, *Tipuana tipu*, *Persea americana* e *Spathodea campanulata* e a invasora *Archontophoenix cunninghamian* (Dislich, 2002). A avaliação florística de Matão-USP continua muito importante para o presente estudo, embora tenha sido realizada no final da década de 1990, e algumas mudanças ocorreram principalmente nos últimos cinco anos, com o aumento da área cercada e também a substituição da *Archontophoenix cunninghamiana* (palmeira australiana) por espécies nativas da Mata Atlântica. Ressalta-se que fora do Matão, aproximadamente 45% das árvores distribuídas no campus universitário correspondem a espécies exóticas, principalmente *Eucalyptus sp* e *Tipuana tipu* (Kraus et al., 2005).

3.2. Medições e análises de COV

3.2.1. Métodos de medições e análises

Em cada floresta urbana, Matão, PEFI e RMG, o experimento foi montado pouco acima da copa das árvores, a 9, 12 e 14 metros de altura, respectivamente. Sendo no Matão uma torre articulada onde foram instalados sensores meteorológicos na ponta e, na mesma

altura, um sistema de roldana para elevar os tubos de amostragem COV (Figura 3.2-A). No PEFI e no RMG as torres instaladas foram dois andaimes, sendo no alto deste também feito um sistema de roldanas para elevar os tubos para as amostragens. Na RMG também foram instalados sensores meteorológicos no alto da torre, no mesmo local da amostragem do COV (Figura 3.2-B). No PEFI foram utilizado os dados da Estação Meteorológica Padrão no IAG-USP já instalada dentro da área de preservação (Figura 3.2-C).

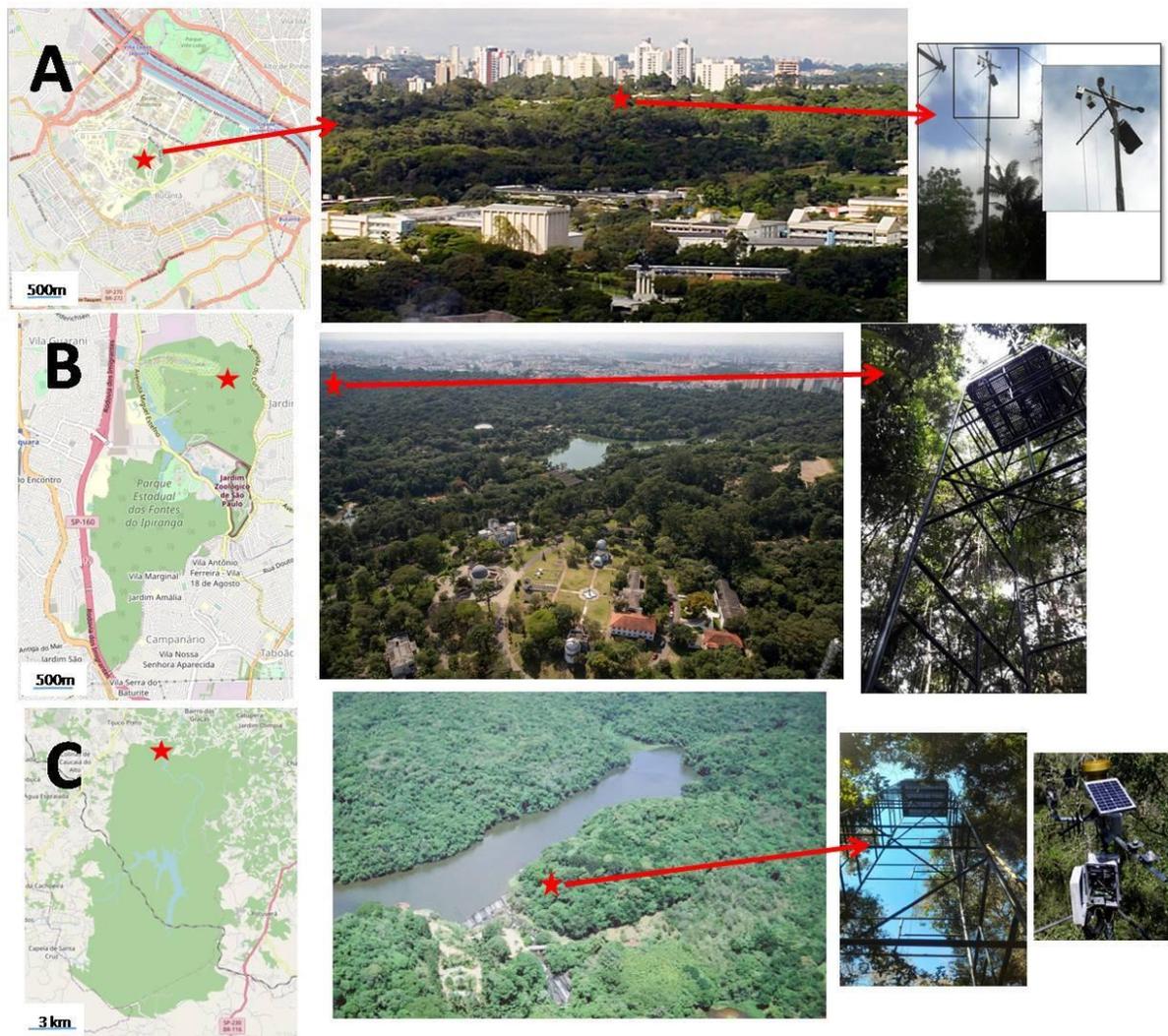


Figura 3.2. Pontos de amostragem (estrelas vermelhas) no RMSP nas florestas urbanas e nas estações meteorológicas: A) Matão, B) PEFI (Estação Meteorológica Padrão na parte inferior da foto ao centro) e C) RMG.

As medições de COV envolveram três etapas fundamentais: preparação, amostragem e análise cromatográfica. As duas primeiras etapas se diferem com relação ao tipo de amostragem: *off-line* nas florestas urbanas e *online* no IAG.

Amostragem off-line com tubos TENAX-TA

Na amostragem off-line, realizada nas florestas urbanas, a etapa de preparação é feita em laboratório antes de ir para o campo, e consiste principalmente no condicionamento dos tubos e verificação da limpeza. O condicionamento é feito com o gás de limpeza (N_2) a um fluxo de 60 ml/min, com o tubo a uma temperatura de 200 °C durante 1 hora. Após a limpeza fez-se análise prévia do tubo nas mesmas condições da análise cromatográfica para todos os tubos condicionados. Quando verificado picos nos cartuchos o processo é refeito até não ser detectada contaminação. Para as medições off-line de COV realizadas nas três torres de observação nas florestas urbanas foi utilizado um sistema de amostragem que consiste em: bomba (AirLite), calibrador de fluxo (Defender 510), tubo adsorvente TENAX-TA, filtro de KI e tubos de cobre para ozônio (Figura 3.3). Os tubos TENAX-TA foram usados para coletar espécies de HCNM C_5 - C_{12} . O ar foi bombeado a uma vazão calibrada de 60 ml min^{-1} , durante cerca de 55 minutos por bombas AirLite, usando o calibrador de fluxo (Defender 510) a cada tubo e amostragem. Na extremidade de entrada de ar dos tubos, um sistema de proteção composto por papel filtro com solução saturada de iodeto de potássio (KI) e tubo de cobre foi utilizado para evitar a oxidação pelo O_3 de HCNM, como o isopreno (Souza et al., 2013).

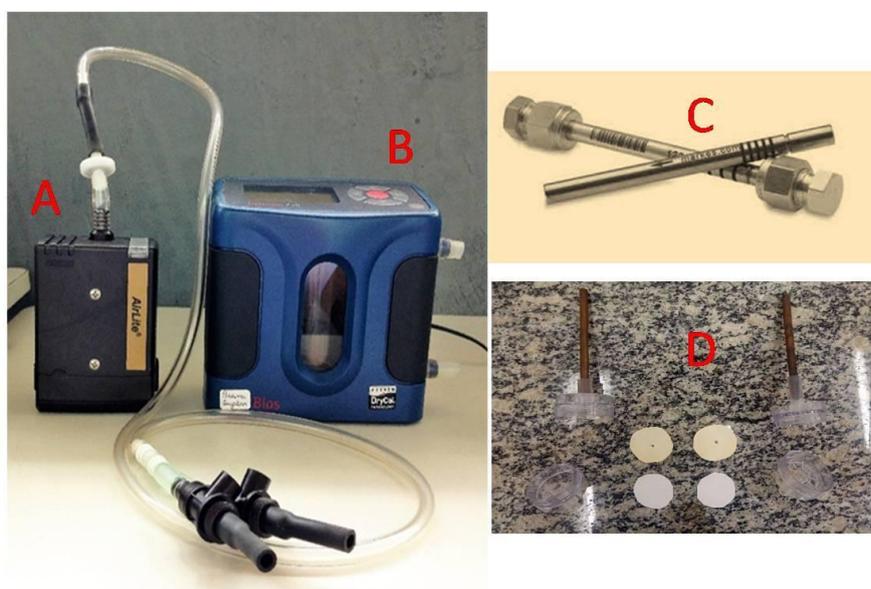


Figura 3.3. Sistema manual de amostragem: A) bomba, B) calibrador de fluxo, C) tubos Tenax-TA e D) filtros KI e tubos de cobre.

Seguindo este sistema de medições, em 2018, entre maio e outubro, e em 2019, entre março e setembro, foram realizadas campanhas de amostragem nos três locais. Com amostragens das 8 h às 17 h, os dias de campanha foram selecionados em cada uma dessas

localidades conforme disponibilidade, e são mostrados na Tabela 3.1. Foram obtidas 268 amostras, sendo 130 do Matão, 76 do PEFI e 62 do RMG, de maio de 2018 a setembro de 2019.

Tabela 3.1. Cronograma dos dias de amostragem nas florestas

Amostragem Manual					
Data			Locais		
Ano	Mês	Dia	Matão	PEFI	RMG
2018	Maio	22			
		23			
		24			
	Junho	19			
		20			
		21			
		28			
	Julho	18			
		19			
		20			
	Agosto	8			
		9			
		14			
		23			
Setembro	13				
Outubro	10				
2019	Março	08			
		13			
		14			
	Abril	03			
	Maio	29			
		30			
	Junho	06			
		14			
	Julho	03			
12					
Agosto	28				
Setembro	12				
Total (dias)			21	14	11

Amostragem Online com sistema automático de dessorção térmica (ATD)

As medições online de HCNM no IAG foram realizadas de hora em hora entre 2012 e 2015 e em 2019 usando um sistema automático de dessorção térmica (automatic thermal desorption (ATD 650) “*inglês*”; Perkin Elmer), acoplado a um cromatógrafo de gás (CG) de canal duplo com detectores de ionização de chama (Gas Chromatography - Flame Ionization

detectors (GC-FID) “*inglês*”; Perkin Elmer Clarus 500) instalado no mezanino do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) no IAG-USP. Neste o preparo foi o mesmo do realizado para utilizar o sistema para análise de tubos das amostragens off-line nas florestas, que consiste no condicionamento das colunas e testes a partir da análise para verificação e limpeza do sistema completo.

Os tubos off-line e online foram analisados no mesmo sistema ATD-GC-FID, que contém um carrossel para a análise dos tubos das medições off-line e o sistema automático para coletas online. As condições analíticas foram às mesmas utilizadas para as duas formas de medição. O sistema CG-FID continha duas colunas: uma Tubular Aberto de Camada Porosa (PLOT - Porous Layer Open Tubular “*inglês*”) separando a fração COV leve (C_2-C_5) e uma capilar BP-1 separando a fração pesada (C_6-C_{12}).

A amostra online é coletada (15 mL min^{-1}) em uma armadilha (“trap”) absorvente resfriado no ATD por 40 min e mantida a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio de um Peltier elétrico. O trap continha dois adsorventes, para coletar os compostos de acordo com a volatilidade, a peneira molecular de carbono (C_2-C_4) e o carbono negro (C_5-C_{11}). A dessorção térmica no trap ocorreu com aquecimento a $325 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, utilizando hélio (6,0) como gás de arraste (fluxo 45 mL min^{-1}) na linha de transferência a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ para o CG. Após isso, a corrida cromatográfica foi iniciada e durou 48 minutos (Dominutti, 2016). Para os tubos absorventes obtidos nas medições off-line a única diferença foi a dessorção térmica no tubo (aquecido a $225 \text{ }^\circ\text{C}$) para transportar a amostra para o Trap, após esta etapa as mesmas condições analíticas foram utilizadas (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Amostragem e descrições analíticas dos métodos de hidrocarbonetos usados.

Preparação	Condicionamento do Tubo Tenax-TA		Gás de limpeza	Nitrogênio (N ₂)
			Fluxo	60 ml/min
			Tempo	90 min
			Temperatura	200 °C
	Verificação de limpeza		Análise prévia com as mesmas condições da análise cromatográfica.	Repetir o processo até não haver detecção de contaminação.
		Obs. A verificação é sempre feita na semana da amostragem, para eliminação e suspeita de contaminação devido ao armazenamento.		
Amostragem	Equipamento	Fluxo da bomba	Bomba (AirLite), Calibrador de fluxo (Defender 510M) and tubos adsorventes TENAX-TA cerca de 60 ml/min, por 55 minutos	
	Armazenamento		Envolvido no papel alumínio e dentro de uma caixa de alumínio	
Análise cromatográfica (CG-FID)	Dessorção térmica		Perkin Elmer Turbo Matrix Trap: Resfriamento (-30°C) / Aquecimento (325°C) Linha de transferência: 200 °C Split (input): 20 ml/min Split (output): 2 ml/min Tempo de dessorção: 10 minutos	
	Cromatógrafo		Perkin Elmer Clarus 500 Colunas (duas): Tubular Aberto de Camada Porosa (PLOT) - HC (C ₂ -C ₅) and Capilar BP-1 –HC (C ₆ -C ₁₂) Temperatura : 45 °C for 15 min, aquecendo de 5 °C/min até 170 °C, e taxa de 15 °C/min até 200 °C durante os últimos 6 minutos da corrida Tempo do ciclo da corrida: 48 minutos Detectores: Ionização de Chama Dupla (Dual Flame Ionization - FID) detectores em 250 °C	

3.2.2. Quantificação

Para a quantificação foram utilizadas misturas de gases padrão (Mix Standard - Restek) que continha 57 HCNM entre C₂ e C₁₂. Durante o período duas misturas foram utilizadas com diferença na concentração pré-estabelecida, uma em torno de 100 ppb para todos os HCNM em 2018, e a outra em 2019 que variou em concentrações entre 23 e 72 ppbC, para cada um dos 57 HCNM (Figura 3.4). A fim de se obter o mais próximo possível das condições de amostragem, o padrão foi inserido no sistema de forma semelhante à

realizada para cada tipo de amostragem. Sendo para o manual, o padrão inserido no tubo por um sistema manual, e para o sistema online feito diretamente no ATD, semelhante às medições online. Para a análise do padrão também foi semelhante, pois foram utilizados métodos com características iguais às análises cromatográficas das amostras.

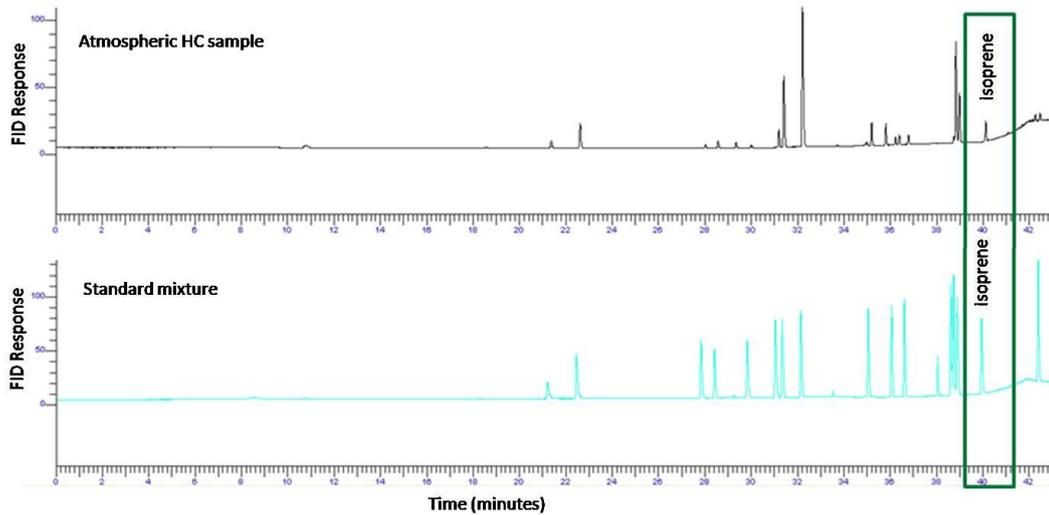


Figura 3.4. Cromatógrafo de uma amostra e mistura padrão analisada pelo instrumento ATD-GC-FID em 2018, em torno de 100 ppb.

Este procedimento do padrão sempre foi feito em triplicada e para cada tipo de medição. Assim, pelas áreas geradas nos cromatogramas foi utilizada a área média das triplicatas para cada composto. Sendo a concentrações do padrão conhecidas para cada composto e o volume do padrão ($V(pd)$) obtido a partir:

$$V(pd) = \frac{\text{Vazão}(pd) \times T(pd)}{1000} \quad (3.1)$$

Onde $V(pd)$ é o volume do padrão (L), vazão (pd) é a vazão do padrão ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) e $t(pd)$ o tempo que passou o padrão, em minutos. É aplicado a lei dos gases ideais para se obter a concentração (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999):

$$\text{Concentração (ng/l)} = \frac{p \times MM}{R \times T} \times x_i \quad (3.2)$$

Sendo adotados valores padrão, onde p é pressão atmosférica padrão de 1,1602 (atm) , MM a massa molar de cada composto (g/mol), R a constante de Renault de 0,082 (L.atm/K.mol), T é temperatura ambiente de 298 (K) e x_i a concentração (ppb). A partir da concentração e o volume tem-se a massa do padrão.

$$Massa (pd) = Concentração (ng/l) \times V (pd)(l) \quad (3.3)$$

Assim, com a área média e a massa do padrão obtida pelo cálculo, tem-se o fator de resposta, este pode ser utilizado diretamente no programa para fazer o cálculo da massa ou também utilizado de forma manual:

$$FR = \frac{Massa (pd)}{Área (pd)} \quad (3.4)$$

$$Massa (a) = Área (a) \times FR \quad (3.5)$$

Onde a Massa (a) é a massa da amostra e a Área (a) é a área da amostra. Assim, para obter a concentração da amostra apenas multiplica a massa pelo volume da amostra, que é anotado para cada amostra em campo.

$$Concentração (a) = \frac{Massa (a)}{Volume (a)} \quad (3.6)$$

Reprocessamento para quantificação dos dados

Estes cálculos podem ser feitos automaticamente pelo programa do aparelho para cada composto que é possível quantificar neste sistema (57 HCNM) e cada amostra, a partir do reprocessamento da amostra após a definição dos picos, FR e massa molar de cada composto. Com isso, foram realizados o reprocessamento dos dados para a quantificação dos HC (C₆-C₁₂) referentes à coluna BP-1. O reprocessamento consistiu em ajustar os cromatogramas das análises e campo, com um padrão, onde as concentrações e tempo de retenção são previamente conhecidos. Com isso, é possível a identificação dos HCNM presentes na amostra e obter as suas concentrações.

O reprocessamento foi realizado de forma manual para coluna Plot (HC – C₂-C₆), devido a variações nos tempos de retenção, não foi possível a identificação e quantificação automática e para todos os compostos. Foram reprocessadas todas as amostras, a partir de 14 de agosto de 2018, assim como também amostras do sistema online.

A partir destas etapas, foram trabalhados, discutidos e apresentados neste estudo o isopreno obtido da coluna Plot, e os compostos benzeno, tolueno e xilenos obtidos da coluna BP-1.

Todas as etapas descritas nesta seção, que envolvem desde a preparação, amostragem, análise e quantificação são expostas em forma de fluxograma (Figura 3.5), para uma melhor visualização das etapas e da sequência destas.

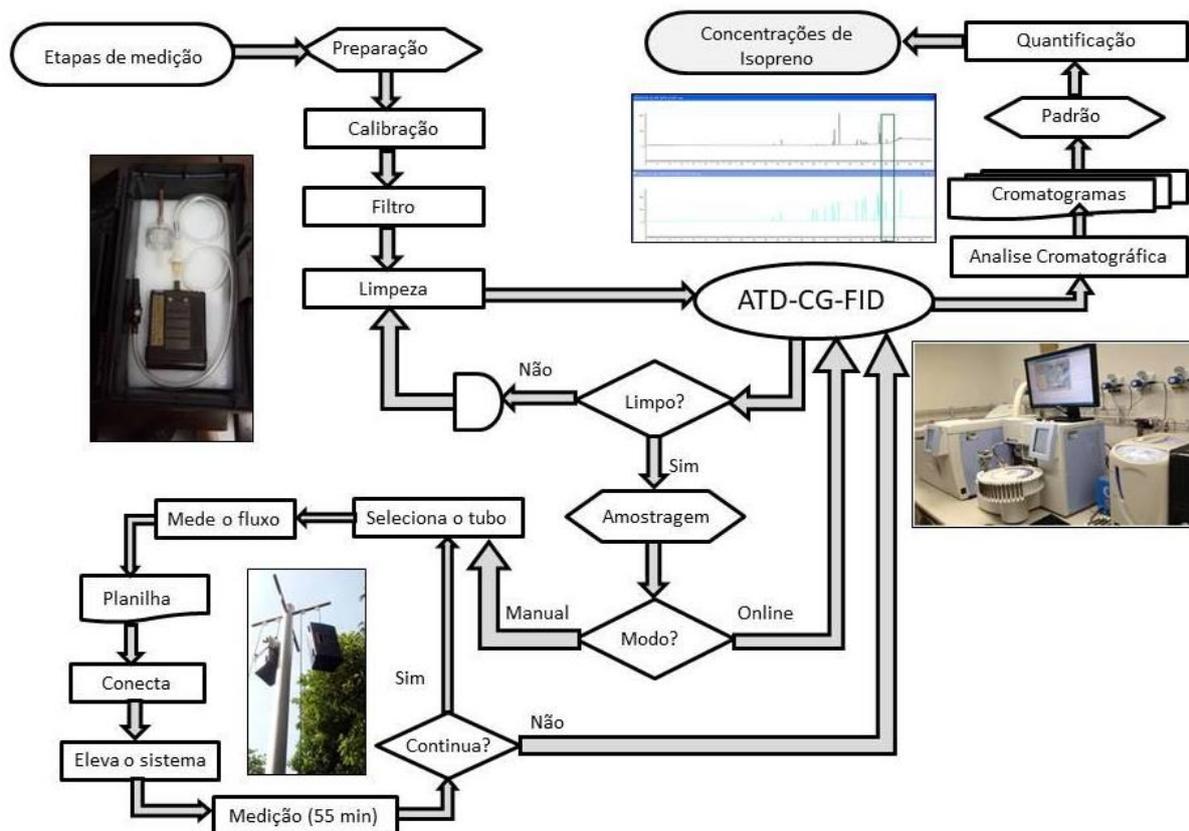


Figura 3.5. Fluxograma envolvendo todas as etapas de análise, incluindo a preparação, amostragem até a quantificação.

3.3. Controle de qualidade

3.3.1. Curva de calibração

A curva de calibração analítica consiste em assegurar a confiabilidade do equipamento, assim como também, ajustar este para a melhor detecção e quantificação em relação ao composto analisados. Por isso, a curva de calibração é feita individualmente para cada composto, sendo assim, neste estudo apresentamos a curva para o isopreno relacionando a performance do equipamento CG-FID a cada tipo de amostragem utilizada: manual, com TENAX, e online, pelo ATD. Assim, apresentamos aqui as descrições e as respectivas curvas para o isopreno, com o tubo TENAX-TA (Tabela 3.3 e Figura 3.6), e para o sistema online (Tabela 3.4 e Figura 3.7).

Para a curva analítica do sistema manual, com tubos TENAX-TA, foram realizadas a mistura padrão variando a vazão, de 5 a 30 ml/min, em um tempo fixo de 10 min e

concentração de 40 ppbC, dois tubos para cada vazão. O volume de 0,05 a 0,3 L foi menor em comparação com a amostragem, de 0,6 L, devido à alta concentração utilizada do padrão, optou-se por este método para não fazer diluição do padrão de forma manual, aumentando a incerteza. Também a fim de diminuir a incerteza, para cada vazão foram feitas triplicatas, obtendo-se valores médios da área do pico. Assim, têm-se os valores de diferentes massas calculados a partir do volume e concentração conhecidos, conforme seção 3.2.2. A curva de calibração para o tubo TENAX, feita a partir da regressão linear entre as áreas e as massas obtidas para diferentes volumes, indicou uma excelente performance do equipamento para o isopreno com correlação alta ($R^2 = 0,99$).

Tabela 3.3. Dados da curva de calibração para o tubo TENAX – Isopreno

Cartucho Tenax	Área Média (uV*s)	Desvio Padrão	Vazão (ml/min)	Tempo (min)	Volume (L)	Conc (ppbC)	Massa (ng)
Padrão 1	13208,4	1018,4	5	10	0,05	40	6,5
Padrão 2	23694,7	2243,9	10	10	0,1	40	12,9
Padrão 3	41263,7	5422,6	15	10	0,15	40	19,4
Padrão 4	51963,7	3905,6	20	10	0,2	40	25,9
Padrão 5	65910,5	6040,0	25	10	0,25	40	32,3
Padrão 6	78308,6	4013,5	30	10	0,3	40	38,8

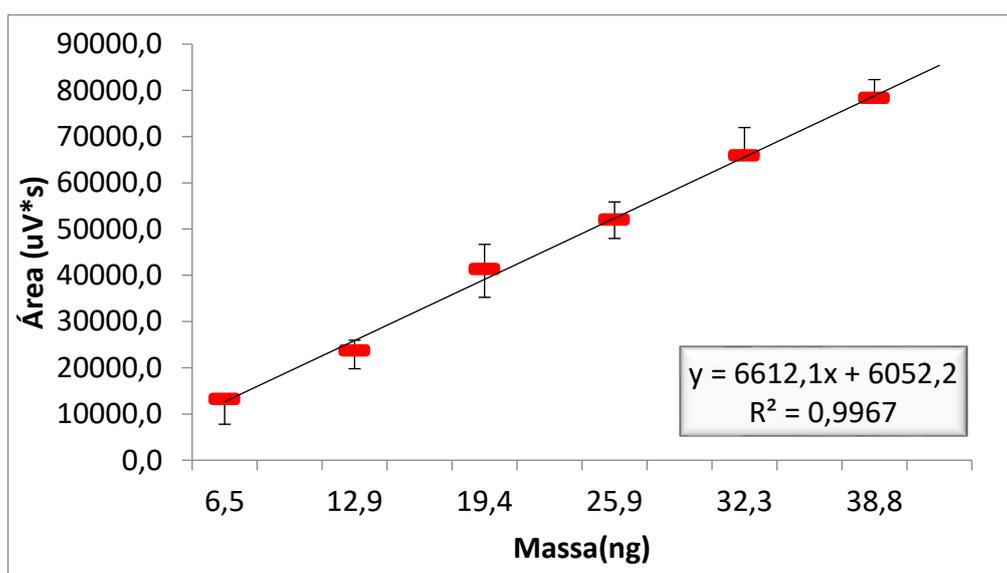


Figura 3.6. Curva de calibração para o Tubo TENAX – isopreno.

Para o sistema de amostragem online, diretamente no ATD acoplado ao CG-FID, foram realizadas calibrações com o padrão variando o tempo, de 10 a 20 min, com vazão fixa de 15 ml/min e concentração também de 40 ppbC. O volume de 0,2 a 0,3 L, também menor a amostragem, de 3,6 L, devido à alta concentração utilizada, optou-se por este método para não fazer diluição do padrão neste sistema também. Assim, têm-se os valores de diferentes massas calculados a partir do volume e concentração conhecidos, conforme seção 3.2.2. A curva de calibração para o online, feita a partir da regressão linear entre as áreas e as massas obtidas para diferentes volumes, indicou também uma excelente performance do equipamento para o isopreno com correlação alta ($R^2 = 0,99$).

Tabela 3.4. Dados da curva de calibração para o sistema online (ATD) – isopreno

Online	Área (uV*s)	Vazão (ml/min)	Tempo (min)	Volume (L)	Conc (ppbC)	Massa (ng)
Padrão 1	55476,8	15	10	0,15	40	19,4
Padrão 2	76838,4	15	13,3	0,2	40	25,8
Padrão 3	99491,5	15	16,7	0,3	40	32,4
Padrão 4	116820	15	20	0,3	40	38,8

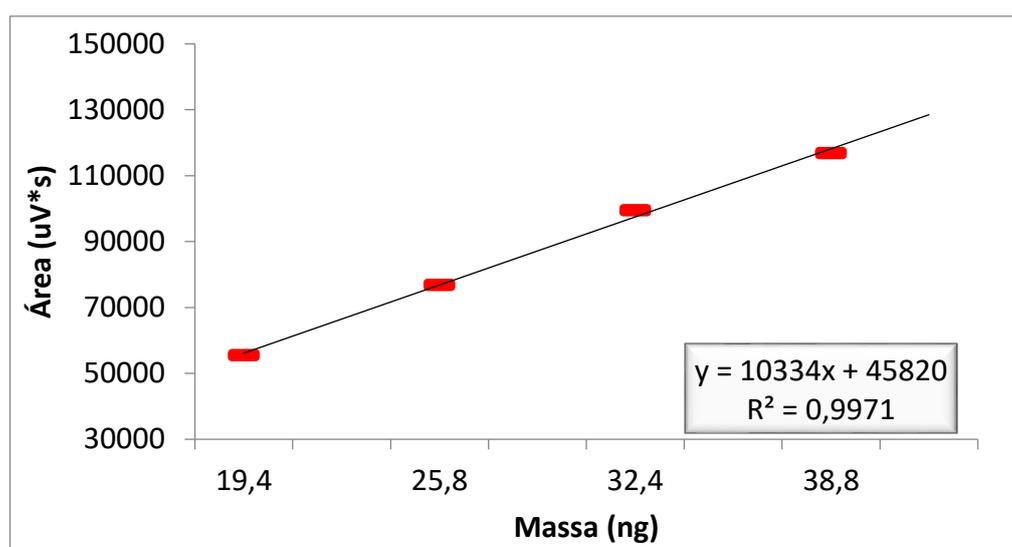


Figura 3.7. Curva de calibração para o sistema online (ATD) – isopreno

3.3.2. Teste de capacidade de adsorção

O teste de adsorção foi realizado para verificação da capacidade de adsorção do tubo TENAX-TA. Com solução padrão de concentrações conhecidas, foram realizados testes com volumes iguais (0,15 L), porém com tempo de amostragem, variando de 5 a 30 min, e vazões, variando também de 5 a 30 ml/min. A solução padrão foi inserida diretamente no CG-ATD, sendo realizados para cada conjunto de tempo e vazão, em triplicadas, realizando o mesmo procedimento das medições online. A partir dos resultados deste, observou-se maior capacidade de adsorção dos compostos com o tempo maior, de 30 minutos, e uma vazão menor, de 5 minutos, em geral. Na figura 3.8. estão dispostas as áreas obtidas para o isopreno.

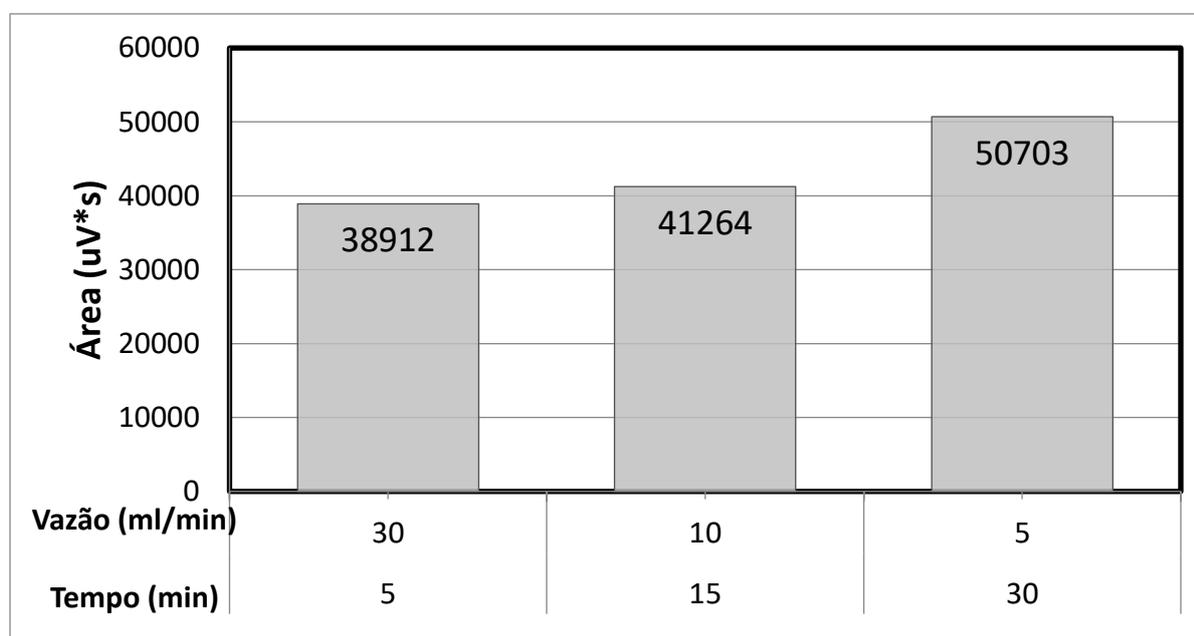


Figura 3.8. Teste de capacidade de adsorção com volume igual, tempos e vazões diferentes – isopreno.

3.3.3. Teste de saturação

Para verificar a incerteza de amostragem relacionada ao volume de amostragem foi feito o teste de saturação (US-EPA, 1999a). Este teste consiste em colocar dois tubos, um em sequência do outro (Figura 3.9). O fato do segundo tubo não apresentar picos nos cromatogramas significa não estar havendo saturação no primeiro, ou seja, o primeiro cartucho teve capacidade de adsorção para todo o volume amostrado.

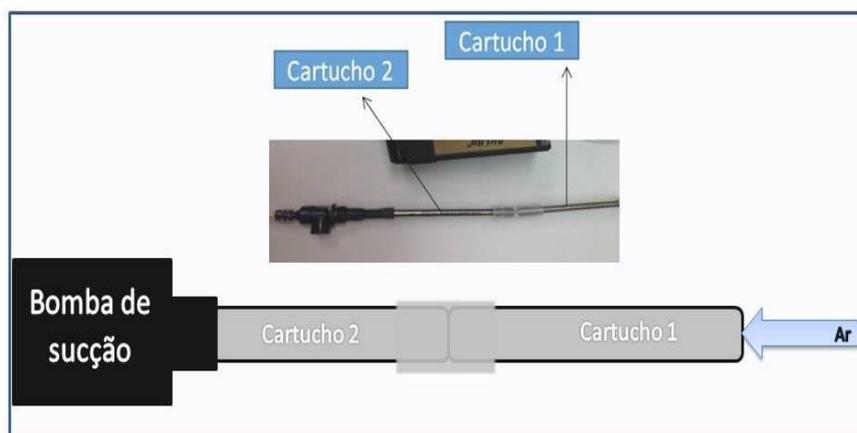


Figura 3.9. Esquema e foto da montagem do teste de saturação com o cartucho Tenax-TA

Antes de o teste ser feito para condições reais de amostragem foram feitos testes utilizando o padrão, em laboratório, com vazões de 30 e de 15 ml/min e tempo fixo de 10 minutos. Nestas condições não foi observado picos com áreas representativas no cartucho 2, indicando não haver saturação da amostra nestas condições controladas e específicas, com volume baixo (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Dados do teste de saturação com o padrão

Teste de saturação – Padrão			
Cartucho	Vazão (ml/min)	Tempo (min)	Conclusão
TENAX-TA	30	10	Não houve saturação
	15	10	Não houve saturação

Para condições reais de amostragem, os testes foram feitos seguindo o mesmo esquema de montagem do teste (Figura 3.9) no lado de fora do Lapat (mezanino), na laje do prédio do IAG-USP. Para este foram feitos para tempo de amostragem de 60 min, variando de vazões de 20 a 55 ml/min, sendo esta última a vazão mais próxima das condições reais de amostragem (Tabela 3.6). Os resultados destes testes indicaram que todos os cromatogramas apresentaram picos com áreas representativas no cartucho 2, sendo assim, os testes revelaram a necessidade de ajustes no tempo e vazão amostrada, considerando outros fatores e a necessidade de mais testes. Também a partir deste foi possível indicar que houve um volume de saturação, sendo quantificado para o isopreno a seguir.

Tabela 3.6. Dados do teste de saturação em condições reais de amostragem

Teste de saturação - Amostragem				
Cartucho	Vazão (ml/min)	Tempo (min)	Volume (L)	Conclusão
TENAX-TA	20	60	1,2	Houve saturação
	30	60	1,8	Houve saturação
	35	60	2,1	Houve saturação
	45	60	2,7	Houve saturação
	55	60	3,3	Houve saturação

Volume de Saturação (Breakthrough)

Neste sentido, como foi encontrada uma saturação nos teste de saturação, a fim de identificar a incerteza relacionada ao volume de amostragem, realizamos testes de volume de saturação (BV – Breakthrough “*inglês*”). O volume de escape nos permite estimar o volume de amostragem seguro de um composto, indicando o volume que pode ser amostrado com captura 100% eficiente para um adsorvente específico em uma determinada temperatura (Detournay et al., 2011). Este BV é determinado pela amostragem de volumes crescentes de uma mistura padrão de gases em uma dada concentração. Quando um valor $\geq 5\%$ de qualquer analito é observado no tubo de backup, o BV é confirmado para aquele volume de amostra (US-EPA, 1999a). A vazão ótima utilizada para a amostragem foi de 50 ml / min, com volumes que podem variar dependendo do tempo de exposição do tubo (1 a 4 litros) (US-EPA, 1999a).

O BV depende apenas do volume de amostragem na faixa de concentrações atmosféricas de COV. Assim, para estimar o BV, o experimento foi realizado em condições reais de campo variando os volumes de amostragem (fluxo e duração da amostragem), na concentração média atmosférica de isopreno de 0,3 ppb (semelhante às observadas nas florestas), e utilizando tubos de back-up. Os resultados para volumes variando entre 1 e 3,3 litros mostraram perdas entre 30% e 47%, então adotamos o limite máximo de subestimação para as concentrações de isopreno. Esta estimativa foi obtida em condições de laboratório que certamente são diferentes das florestas, mas permitem avaliar as limitações e potenciais perdas nas concentrações observadas. A esse respeito, mencionamos que as concentrações médias de isopreno usadas aqui podem estar subestimadas devido às perdas do BV.

3.3.4. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é o valor mínimo que o método de amostragem pode detectar, mas é diferente do valor que pode quantificar, obtido pelo limite de quantificação (LQ). Existem alguns métodos diferentes para obter este valor e, neste estudo, o LD e o LQ, foram estimados a partir de parâmetros obtidos na curva analítica (Ribani et al., 2004). O LD foi estimado por três vezes a razão entre o desvio padrão do resíduo (s), obtido do ruído dos brancos medidos antes e após o pico cromatográfico do isopreno, e a inclinação da curva analítica (S – slope).

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad (3.7)$$

O LQ foi estimado pelos mesmos parâmetros sendo dez vezes a razão dos parâmetros anteriores.

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (3.8)$$

Esses valores foram obtidos por meio de brancos referentes a cada local de amostragem, Matão (N = 9), PEFI (N = 8) e RMG (N = 6), de forma que foi possível fazer uma estimativa diferente para esses locais (Tabela 3.7). A LD média para isopreno foi 4 ppt, enquanto o LQ média foi de 12 ppt.

Tabela 3.7. Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do isopreno totais e para cada local de amostragem

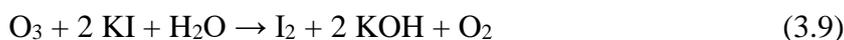
Limites	Locais de Amostragem			Total
	Matão	PEFI	RMG	
LD (ppt)	2,64	4,34	2,88	3,98
LQ (ppt)	8,01	13,1	8,72	12,1

3.3.5. Controle de presença de oxidantes: filtro de KI e tubo de cobre

Teste fumigação de O₃: Labiap – IBt - PEFI

No Labiap-IBt foi produzido um exemplar do filtro para lavagem de corrente gasosa com objetivo de eliminarmos o O₃ das amostragens da atmosfera e assim evitarmos prejudicar a qualidade das análises. O filtro é composto por fio de cobre e papel filtro com solução de

iodeto de potássio (KI) dentro de um recipiente de plástico (Souza et al., 2013). O iodeto de potássio já é comumente utilizado para oxidar o ozônio, conforme reações abaixo:



Para testar sua eficácia, houve fumigação de ozônio sobre 50 ml da solução de iodeto de potássio. Como a concentração de O_3 na fumigação era muito alta a diferença na coloração entre a amostra da esquerda (BT - Becker Teste – com filtro) e da direita (BC – Becker Controle – sem filtro) foi muito sutil. Contudo, o BT (da esquerda) era levemente mais claro que o BC (direita), sendo interpretado que ocorreu lavagem parcial do O_3 na corrente gasosa. Neste sentido, com os baixos índices de ozônio troposférico, foi considerado que pode ocorrer a filtração de O_3 e, assim, a baixa oxidação de compostos orgânicos capturados pelo TENAX, como o isopreno (Souza et al., 2013).

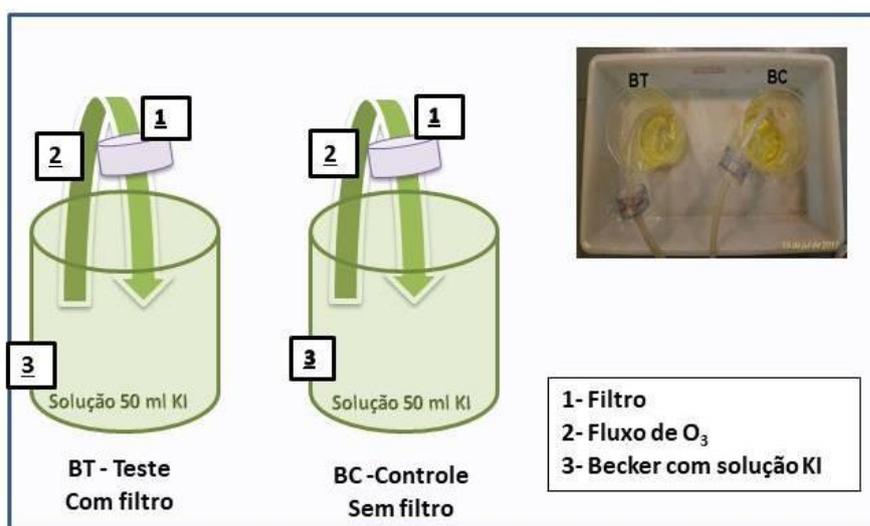


Figura 3.10. Esquema do teste do filtro de KI e cobre por fumigação do O_3 , Labiat no Instituto de Botânica (IBt-PEFI).

Teste CG-FID: Lapat – IAG - USP

Após estes, no Lapat-IAG foram realizados testes dos filtros KI e cobre para coluna cromatografica B, a fim de verificar a interferência, principalmente no isopreno. A coluna B é a Plot relacionada aos HC entre C_2 a C_6 no qual o isopreno aparece com pico em torno de 38 min.

Os testes foram realizados na cobertura no IAG no dia 20/10/2017 com duração de uma 1h, das 3h28 min às 4h28 min, com fluxo em torno de 60 ml/min. Os tubos foram

amostrados em duplicata (cartucho 1 e 2), ou seja, utilizando dois cartuchos para cada teste, com três métodos diferentes, descritos a seguir.

Teste 1 – Filtros: cobre e KI: O teste 1 foram utilizado os dois filtros, cobre e KI. Neste primeiro teste foi possível aproveitar apenas análises do cartucho 1, onde observou-se apenas um deslocamento dos picos cromatográficos para a esquerda, ou seja, ocorrendo antes do tempo estimado, porém, esse comportamento já tem ocorrido em outras amostras.

Teste 2 – Filtros: nenhum: No segundo teste sem nenhum filtro, observou-se um perfil bem parecido nas análises de ambos os cartuchos com pico do isopreno em torno de 38 minutos.

Teste 3 – Filtro: cobre: No terceiro teste com apenas cobre, observou-se também um perfil bem parecido nas análises de ambos os cartuchos com o pico do isopreno em torno de 38 minutos.

Tabela 3.8. Concentrações do Isopreno nos três diferentes testes dos filtros

Teste	Cartuchos	Concentração - Isopreno
1 – cobre e KI	Cartucho 1	1,31
2 – sem filtro	Cartucho 1	1,32
2 – sem filtro	Cartucho 2	1,04
3 – cobre	Cartucho 1	1,28
3 – cobre	Cartucho 2	1,39

Nos cromatogramas gerados dos três testes diferentes dos filtros na coluna Plot, os picos não apresentaram diferenças significativas, principalmente para o isopreno. Nas concentrações também não foi observado diferenças significativas entre os testes 1, 2 e 3, como mostra a Tabela 3.8, sendo todas as concentrações entorno de 1,3 ppb. Assim, concluiu-se que para o isopreno o filtro não apresentou relevância, no entanto consideramos interessante o uso do filtro KI e cobre importante na filtragem de outros terpenos. Neste sentido, também indicamos para estudos futuros testes com outros filtros.

3.3.6. Método de amostra

Tempo de exposição do cartucho

No início do projeto para definição do método de amostragem foram feitos testes do tempo de duração da amostragem visando a melhor quantificação do isopreno, totalizando 3

meses de testes no ano de 2017, ajustando o tempo e métodos analíticos no CG-FID. Inicialmente, foram feitos testes para exposição de 2 horas do cartucho, tempo utilizado para os terpenos que são analisados no IBt, buscando uma padronização em comum das amostras. Para o isopreno, as amostragens de 2 horas causaram saturação em todos os cromatogramas na coluna Plot, sendo necessário após cada análise em torno de 3 a 4 dias para limpeza da coluna. Assim, começaram a se considerar medidas com 1 hora para isopreno. Também foram realizados ajustes analíticos no método, chegando então ao ajuste de amostragem durante 60 minutos com a proporção de 20 inlet e 2 outlet para a coluna (inlet - entra, outlet - descartado), condições analíticas que foram utilizadas nas medições online e off-line.

Branco

A fim de assegurar a qualidade dos dados foram utilizados durante as amostragens manuais tubos brancos. Estes constituem em tubos limpos levados a amostragem e colocados dentro de uma coleta, simulando todas as etapas que um tubo passa durante o processo de amostragem, porém fechado. O branco atua como uma incerteza relacionado a contaminação do cartucho pelo transporte e manuseio (Ribani et al., 2004; US-EPA, 1999b). Assim, o tubo branco é analisado igual todos os demais tubos amostrados, e a massa obtida neste foi subtraída dos demais cartuchos da amostragem.

Detalhes sobre o método analítico usado, parâmetros de controle de qualidade (QC) e garantia de qualidade (QA) podem ser encontrados também em Dominutti (2016).

3.4. Dados auxiliares

3.4.1. Meteorológicos

Durante as campanhas de campo, as condições meteorológicas foram medidas por meio de duas estações meteorológicas automáticas (EMA) instaladas em Matão e RMG, no topo das torres de observação no mesmo ponto de amostragem do COVB. Os dados meteorológicos do PEFI foram obtidos na Estação Meteorológica Padrão do IAG-USP (IAG-USP, 2020) localizada na Cientec, a 2 km da torre do PEFI. As três estações forneceram dados sobre temperatura do ar, umidade relativa, precipitação, radiação, velocidade e direção do vento. Para o IAG, os dados meteorológicos foram fornecidos pelo Grupo de

Micrometeorologia do IAG-USP da estação no mesmo local de amostragem do edifício online do IAG.

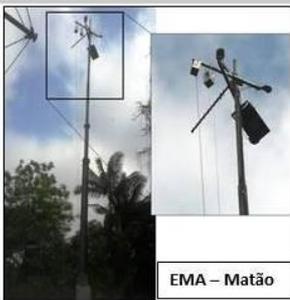
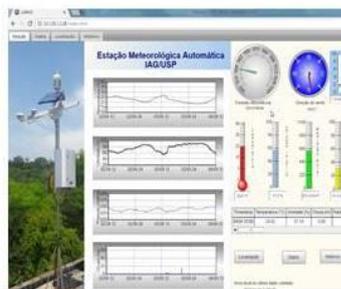
Estações Meteorológicas Automáticas (EMA)

O projeto consiste no estudo de hidrocarbonetos por florestas urbanas com uma análise das interações e influências de condições meteorológicas. Com isso, um grande ganho ao projeto foi a possibilidade de estação meteorológica automática (EMA) em dois pontos cruciais de amostragens, no Matão na Cidade Universitária – USP e na Reserva do Morro Grande (RMG) em Cotia (Figura 3.11 e 3.12). Ambas foram instaladas pelo Daniel Salviano Ciusjmak, também responsável pela manutenção e assistência.

EMA – Matão: Esta estação foi instalada inicialmente para teste em 13 de outubro de 2017 no telhado do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) - USP onde mostrou ótimo funcionamento. A instalação definitiva no Matão – USP ocorreu no dia 26 de abril de 2018, e nesta localidade tem-se um registro de dados a partir desta data. A estação meteorológica é automática da marca Vaisala com sensores de temperatura do ar, umidade relativa, precipitação, velocidade e direção do vento. Acoplada a essa estação também há sensores de radiação total, radiação ultravioleta e radiação fotossinteticamente ativa (photosynthetically active radiation – PAR “*em inglês*”). Esta estação funciona por energia solar e de forma online, na qual a coleta e registro de dados são enviados diretamente para o computador. Assim, para acompanhamento e disponibilização dos dados em tempo real foi criada uma página (figura 3.11), onde os IDs dos computadores dentro do IAG tiveram acesso em tempo real.

Instalação

- Local Teste – IAG (13/10/2017)
- Local definitivo - Matão (26/08/2018)



Dados

- Página/Planilha: extração de dados online
- **Variáveis:** temperatura, umidade relativa, precipitação, radiação solar, radiação fotossinteticamente ativa, radiação ultravioleta, velocidade e direção do vento.

Figura 3.11. Estação Meteorológica Automática (EMA) instalada no Matão, descrição da instalação, extração dos dados e variáveis.

EMA – RMG: Na reserva do Morro Grande em Cotia a estação foi instalada no dia 5 de julho de 2018. Passando por uma fase de teste e algumas adaptações, a estação apresenta bom funcionamento com dados a partir de 2 de setembro de 2018. Esta também funcionou por energia solar e os dados eram registrados e mantidos no datalogger, sendo necessário o descarregamento de dados de forma manual. A estação meteorológica é automática da marca Campbell e conta com sensores de temperatura, umidade relativa, precipitação, radiação fotossinteticamente ativa, velocidade e direção do vento. Visitas a RMG eram regulares, em intervalos de no máximo 3 meses, para obtenção dos dados e manutenção do pluviômetro, que era convencional de balsa.



Figura 3.12. Estação Meteorológica Automática (EMA) instalada no RMG, descrição da instalação, extração dos dados e variáveis.

Em relação a qualidade dos dados, os sensores foram calibrados e os dados passaram por avaliação estatísticas, não sendo encontrados *outliers* nem valores discrepantes nestes. Os problemas relacionados aos sensores encontrados foram principalmente com relação ao pluviômetro, que registra precipitação. No caso do Matão os sensores sônicos na calibração não apresentaram bom funcionamento, devido à ultra sensibilidade, registravam mais do que apenas gotículas de chuvas, não sendo confiáveis as medidas. Já na RMG com pluviômetro de balsa a chuva é coletada e, canalizada por um funil para um dispositivo mecânico chamado balsa, e conforme a água é coletada, a balsa de inclinação se preenche jogando a água para fora do instrumento, acionando um interruptor magnético que registra a quantidade de chuva. Este sistema pode sofrer interferência por folhas e sujeira, gerando o entupimento do pluviômetro. Outro problema foram os anemômetros, que registram a direção e velocidade do vento, apresentando um problema relacionado à altura da copa das árvores, que estava acima do sensor no quadrante oeste, no RMG.

Problemas de lacunas nos dados foram verificados a partir de maio de 2019 na EMA no Matão relacionados a interferências na perda de bateria e de comunicação, assim, foram realizados alguns testes e procedimentos como: substituição de uma bateria para duas e troca do servidor. Estes procedimentos apresentaram melhora, principalmente com relação à bateria, gerando uma menor perda dos dados no mês de setembro, quando foi trocada. Já com

relação ao servidor, continuou com problemas, devido a isso os dados começaram a serem descarregados de forma manual. O descarregamento dos dados de forma manual foi realizado até o início da pandemia (março de 2020), no Matão e no RMG.

3.4.2. Qualidade do Ar – CETESB

A Agência Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) possui uma extensa rede de monitoramento da qualidade do ar com mais de 30 estações localizadas dentro do RMS. A rede de qualidade do ar fornece medições horárias de óxidos de nitrogênio (NO, NO₂ e NO_x), ozônio (O₃), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂) e partículas (MP₁₀ e MP_{2,5}). Os dados de qualidade do ar e algumas variáveis meteorológicas (temperatura, radiação, umidade, precipitação total, direção e velocidade do vento) estão disponíveis online (CETESB, 2020c). Neste estudo, foram utilizados dados das estações Pinheiros e Cidade Universitária (USP-IPEN) devido à sua localização próxima aos pontos de amostragem do IAG e Matão. O IPEN está localizado dentro do campus universitário e a estação Pinheiros está localizada a, aproximadamente 6 km dos pontos de amostragem e próxima a uma importante avenida com intenso tráfego de veículos leves e ônibus.

3.5. Cálculos

3.5.1. Frações primárias antropogênicas e biogênicas de isopreno

Razão de Emissão (Emission Rate – ER)

Os valores da razão de emissão (ER - *Emission Rate* ‘inglês’) foram calculados para analisar a influência de fontes antropogênicas veicular nas medidas de isopreno realizadas em cada local de amostragem. O ER foi estimado usando o método de regressão linear (LRF), que calcula o ER pela inclinação (slope) da curva de dispersão do isopreno com outro COV de referência veicular (Borbon et al., 2013; Dominutti et al., 2020). Para tanto, foram utilizados apenas os dados de 2013 noturnos (22-05h* HL) obtidos durante os períodos de inverno e apenas em dias da semana no local de fundo urbano (IAG) (Dominutti et al., 2016), a fim de desconsiderar as emissões de isopreno biogênicas que são dependentes de temperatura e radiação (Borbon et al., 2001; de Gouw et al., 2017).

Neste estudo, cinco traçadores antropogênicos bem conhecidos (CO, benzeno, tolueno, acetileno e etileno) foram avaliados a partir da dispersão da equação de regressão e da correlação com o isopreno (Figura 3.13). Nestas condições do teste, com somente dados de inverno, noturnos e dias de semana, as correlações dos traçadores antropogênicos com o isopreno, em geral, são altas, acima de 0,78 e erro médio abaixo de 0,23, com exceção apenas do benzeno, com correlação baixa e alto erro associado ($R^2 = 0,23 \pm 0,43$). Entre os compostos com boa correlação, o acetileno se destaca com os valores mais altos com o isopreno ($R^2 = 0,91 \pm 0,11$), seguido do CO ($R^2 = 0,89 \pm 0,43$). Os ER variam de 0,037 a 0,43 com incertezas baixas, variando de 0,002 a 0,05, sendo os menores erros para etileno, acetileno e tolueno (Tabela 3.9).

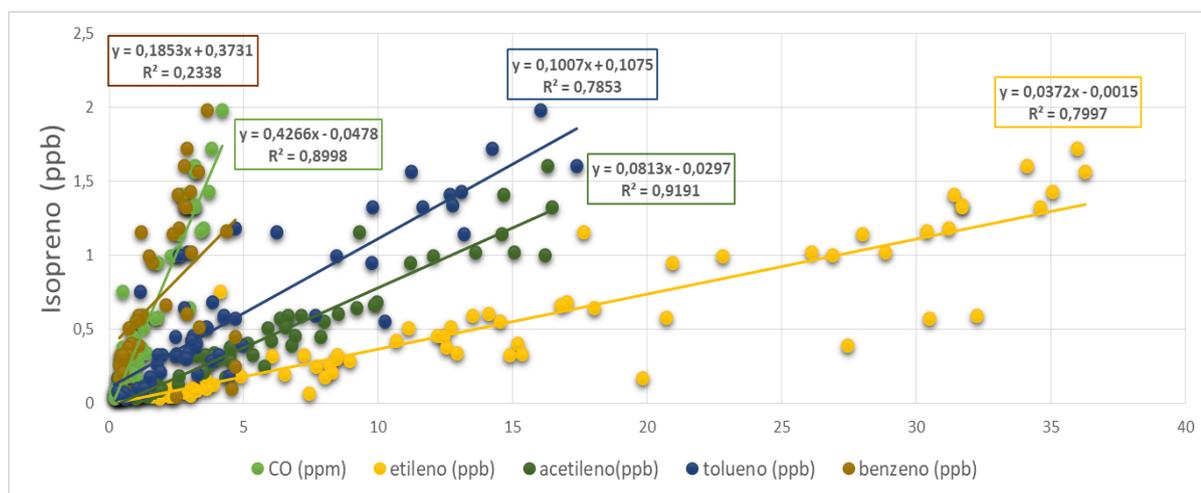


Figura 3.13. Dispersão entre isopreno e outros gases (CO, benzeno, tolueno, acetileno e etileno), apresentando para cada conjunto a respectiva equação da reta e o valor da correlação para dados no período noturno (22-05h * HL) de 2013 e apenas dias da semana no IAG.

Tabela 3.9. ER e as incertezas do isopreno com CO, etileno, acetileno, acetileno, tolueno e benzeno.

Compostos	Inclinação (Slope-ER) - Erro	R-Quadrado - Erro
CO	$0,427 \pm 0,020$	$0,899 \pm 0,173$
Etileno	$0,037 \pm 0,002$	$0,799 \pm 0,211$
Acetileno	$0,081 \pm 0,003$	$0,919 \pm 0,111$
Tolueno	$0,101 \pm 0,007$	$0,785 \pm 0,238$
Benzeno	$0,185 \pm 0,052$	$0,234 \pm 0,452$

Fração antropogênica (PA) e biogênica (PB)

O acetileno foi selecionado como traçador antrópico no IAG, local de fundo urbano, uma vez que já foi utilizado em estudos anteriores no RMSP (Dominutti et al., 2020). No entanto, devido à limitação da técnica de amostragem para medir COV leve nas florestas urbanas, o tolueno foi o traçador usado nos outros três pontos de amostragem. A fração primária antrópica de isopreno (PA) foi então estimada seguindo os cálculos propostos por Borbon et al. (2018) e Brito et al. (2015), usando o ER calculado e a concentração do traçador (tolueno ou acetileno) em cada local de amostragem, o mesmo COV usado para obter o ER anteriormente (Brito et al., 2015).

$$PA = ER \times ([\text{traçador}] - [\text{resíduo}]) \quad (3.10)$$

Onde o resíduo do traçador foi obtido pela regressão linear e pelo valor mínimo registrado na região urbana de fundo e na floresta controle (IAG: acetileno = 0,02 ppb, e RMG: tolueno = 0,1 ppb). Depois disso, é possível calcular a fração biogênica subtraindo a fração PA das concentrações ambientais (Borbon et al., 2018; Brito et al., 2015).

$$PB = [\text{isopreno}] - PA \quad (3.11)$$

Onde, a fração primária biogênica (PB) é a concentração do isopreno (em ppb) observada em cada ponto de amostragem sem a fração PA.

Testes para aplicação dos cálculos para estimação das frações

As equações acima podem ser aplicadas para cálculos durante o dia com base na verificação de duas hipóteses: 1) o ER é semelhante entre o dia e a noite, comparando os valores diurnos e noturnos da razão CO/NO_x, que, neste caso, apresentam valores semelhantes (Figura 3.14); 2) a região urbana é caracterizada por emissões locais e baixa reatividade, o que é verificado a partir do conhecimento do comportamento do tráfego local (Brito et al., 2015). Esse cálculo foi aplicado aos dados de florestas urbanas, a fim de estimar as frações PA e PB em cada ponto de amostragem. Assim, foi possível analisar a variação diária e temporal desses componentes com relação às concentrações de isopreno.

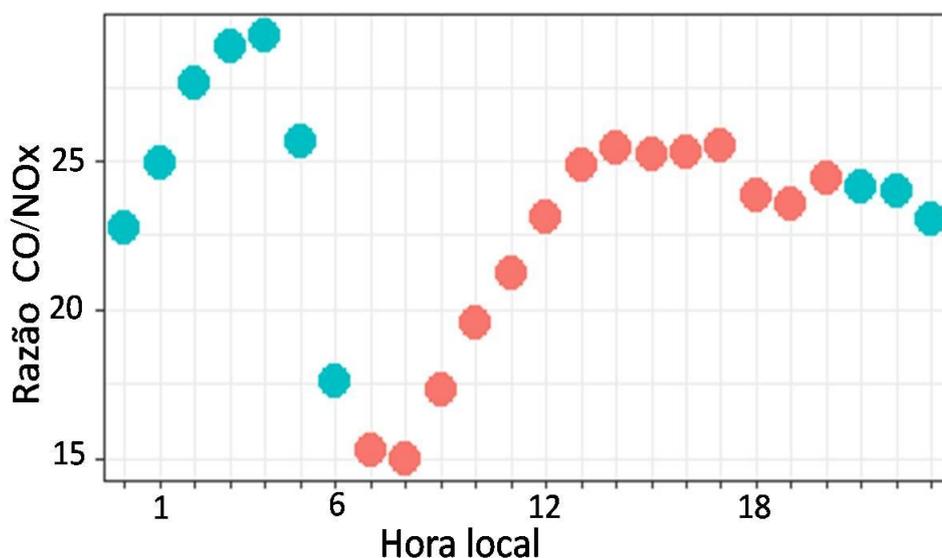


Figura 3.14. Perfil horário da razão CO/NO_x, diurno (vermelho) e noturno (azul), com dados da estação de Pinheiros (Cetesb) entre 2013 e 2019.

3.5.2. *Potencial de formação de ozônio e aerossol orgânico secundário*

Potencial de formação do Ozônio

O potencial de formação de ozônio (PFO) foi estimado usando a escala de reatividade incremental máxima (MIR - maximum incremental reactivity “*inglês*”) (Carter, 2010). As escalas MIR foram desenvolvidas a partir de 39 cenários de modelos de caixa derivados da EPA para avaliar as condições de NO_x relativamente altas que são mais sensíveis às emissões de COV (Carter, 2010; Gipson, 1984). PFO é então obtido multiplicando a concentração média de isopreno (em $\mu\text{g m}^{-3}$) observada pelo valor do coeficiente MIR de isopreno (10,61) em cada local de amostragem e estimadas para cada fração obtida pelos cálculos anteriores.

$$\text{PFO} = [\text{isopreno}] \times \text{MIR} \quad (3.12)$$

Potencial de formação do Aerossol Orgânico Secundário

O potencial de formação de aerossol orgânico secundário (PFAOS) foi estimado usando o método do coeficiente de aerossol fracionado (FAC- fractional aerosol coeficiente “*inglês*”), previamente descrito por Zhang et al. (2017), que reflete a propensão de cada composto para formar AOS. Assim, o PFAOS é obtido multiplicando as concentrações médias de isopreno (em $\mu\text{g m}^{-3}$) pelo valor FAC de isopreno (0,6%) (Grosjean and Seinfeld,

1989) em cada local de amostragem e estimadas para cada fração obtida pelos cálculos anteriores.

$$\text{PFAOS} = [\text{isopreno}] \times \text{FAC} \quad (3.13)$$

Neste sentido, é importante destacar que estes cálculos e valores são estimativas baseadas em uma série de testes e modelos fotoquímicos realizados considerando condições das latitudes norte (Grosjean and Seinfeld, 1989; Carter, 2010; Gipson, 1984). Assim, são estimações com limitações que servem para indicar uma visão média e geral da influência do isopreno na formação destes compostos, mas para a determinação exata deste potencial seriam necessários maiores estudos e testes envolvendo modelos que considerem as condições do hemisfério sul e subtropicais.

4. Resultados e Discussões

4.1. Concentrações de isopreno e variabilidade espacial

As concentrações de isopreno foram medidas durante 28 dias no total (2018-2019) de amostragem simultânea e individual entre os locais, sendo desse total 20 dias no Matão, 14 no PEFI, 12 no RMG e 9 no IAG. A Figura 4.1 mostra as concentrações de isopreno obtidas nas três florestas urbanas (Matão, PEFI e RMG) e no local de fundo urbano (IAG). Matão apresentou as maiores concentrações médias de isopreno dos três locais de floresta urbana ($0,46 \pm 0,34$ ppb), variando de 0,02 a 1,48 ppb. As outras duas florestas urbanas, PEFI e RMG, apresentaram menores concentrações médias de isopreno, mas níveis semelhantes, $0,21 \pm 0,19$ (0,02-0,95) e $0,19 \pm 0,16$ (0,02-0,71) ppb, respectivamente. É importante notar que uma subestimação máxima em torno de 47 % foi indicada pelos testes de volume de saturação, nos quais foram observadas perdas de massa de isopreno (seção 3.3.3). Portanto, as concentrações médias de isopreno nas florestas devem ser superiores às observadas, chegando a 0,86 ppb no Matão, 0,39 ppb no PEFI e 0,35 ppb no RMG (dos Santos, Dominutti et al., 2022).

Para fins de comparação, consideramos apenas as concentrações de isopreno observadas nos mesmos horários de amostragem em todos os locais, das 9 às 17 horas locais (HL). PEFI e RMG apresentaram perfil de isopreno semelhante. Embora essas florestas tenham algumas características de espécies diferentes, ambas se originam da Mata Atlântica (Catharino et al., 2006; Dislich, 2002). O IAG apresentou concentrações médias ainda maiores ($0,9 \pm 0,84$ ppb) variando de 0,05 a 3,9 ppb de isopreno, semelhantes às estimadas para Matão (0,86 ppb, considerando as perdas de BV). Matão e IAG apresentaram maiores níveis de isopreno quando comparados com PEFI e RMG, ambos inseridos no campus da USP que apresenta grande quantidade (~ 50%) de espécies exóticas, sendo o eucalipto predominante no local (Dislich, 2002), e uma importante espécie emissora de isopreno (Guidolotti et al., 2019; Préndez et al., 2013; Winters et al., 2009). As diferenças entre a vegetação observada nos locais podem ter tido um impacto nos níveis de isopreno observados. Além disso, o campus da USP pode ser afetado por emissões de isopreno não biogênicas que também podem contribuir para as altas concentrações de isopreno observadas nos locais do IAG e Matão, já que o campus é cortado por mais de 60 km de ruas, com tráfego diário variando de 35 a 55 mil veículos (Kraus et al., 2005) (discutido na seção 4.5.3).

As emissões de isopreno biogênico são conhecidas por serem dependentes de condições ambientais como temperatura e umidade, portanto, a análise distingue a estação chuvosa e de maior temperatura (outubro - abril) e seca e menor temperatura (maio - setembro) (Figura 4.1). As concentrações durante a estação seca foram de $0,46 \pm 0,24$, $0,31 \pm 0,17$, $0,17 \pm 0,11$ e $0,11 \pm 0,07$ ppb nos locais IAG, Matão, PEFI e RMG, respectivamente. Concentrações ainda maiores foram observadas durante a estação chuvosa (IAG - $1,75 \pm 0,93$ ppb, Matao - $0,87 \pm 0,35$ ppb, PEFI - $0,50 \pm 0,3$ ppb, RMG - $0,37 \pm 0,18$ ppb). Essas concentrações foram 3 a 4 vezes maiores do que as observadas durante os períodos de seca. Apesar de medidas mais frequentes serem realizadas durante a estação seca, um perfil semelhante foi observado entre 2018 e 2019 para todos os locais. Embora diferenças nas concentrações máximas de isopreno tenham sido observadas entre os locais, um padrão sazonal semelhante é detectado no RMSP (Figura 4.1). Esta sazonalidade, com maiores concentrações no período chuvoso e de maiores temperatura, além da influência da temperatura na síntese de isopreno também pode estar relacionada as plantas estarem mais hidratadas e as trocas gasosas serem facilitadas, diferente do período seco em que as plantas fecham seus estômatos para reduzir a perda de água por evapotranspiração (Guenther, 1999; Vickers et al., 2009).

A diferença observada nas concentrações de isopreno entre os locais pode estar relacionada às características de cada local de amostragem, juntamente com os efeitos antrópicos. A localização, o tamanho da área de floresta e a proximidade com a área urbana também podem ter impactos sobre as emissões biogênicas (seção 4.2), incluindo a influência de fatores ambientais como a ilha de calor urbana, que causa um forte aumento de temperatura (seções 3.1.1, 4.3.1, 4.3.2). Finalmente, é bem conhecido que o isopreno pode ser emitido por diferentes fontes, não apenas as biogênicas, mas também antropogênicas (seção 4.5.3) (Borbon et al., 2001; Dominutti et al., 2016).

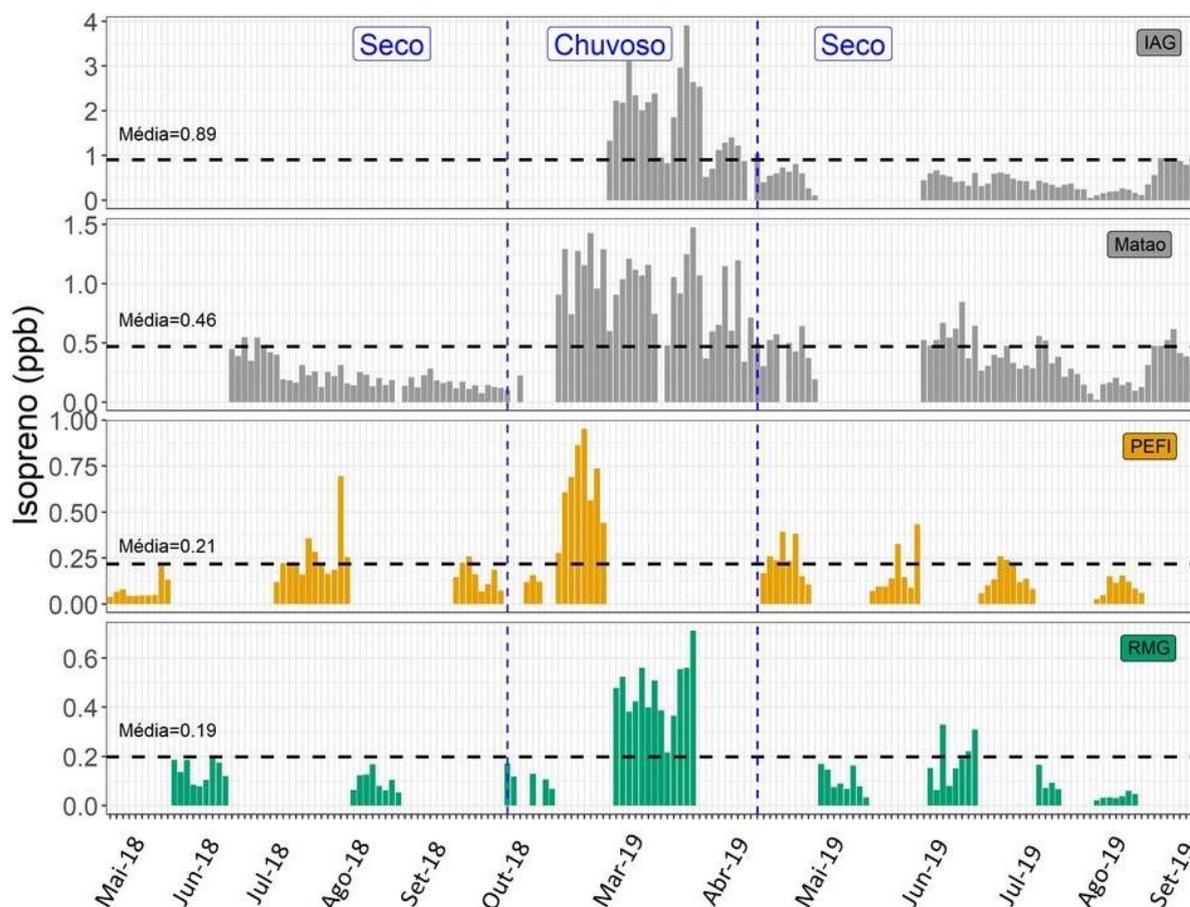


Figura 4.1. Concentrações de isopreno observadas nos 4 locais de amostragem na RMSP: IAG, Matão, PEFI e RMG (ppb, das 9 a 17 HL). As linhas pretas tracejadas representam a média total de cada local e as linhas azuis tracejadas separam os períodos secos e úmidos.

4.2. Comparação das concentrações de isopreno com outros estudos

As concentrações de isopreno obtidas nos diferentes locais de amostragem no RMSP foram comparadas às relatadas em outros lugares do mundo em áreas urbanas e florestais (Tabela 4.1). As concentrações diurnas (9-17 HL) obtidas nos diferentes pontos de amostragem do RMSP variaram de 0,19 a 0,89 ppb (0,19 a 0,46 ppb considerando apenas florestas urbanas) (dos Santos, Dominutti et al., 2022). Concentrações médias semelhantes de isopreno (0,38 ppbv) foram obtidas em um estudo anterior no mesmo local de fundo urbano (IAG), em 2013, mas incluindo dados noturnos e diurnos (Dominutti et al., 2016). Concentrações mais altas (1 a 4 ppb) foram medidas no Rio de Janeiro, onde as temperaturas são geralmente mais altas (24,0 - 31,7 °C) em uma floresta urbana no Jardim Botânico (Da Silva et al., 2016). As concentrações observadas na floresta Amazônica apresentaram concentrações médias de $4,17 \pm 1,81$ ppb nas duas estações observadas, sendo 2,3 ppb na

estação chuvosa e em torno de 7 ppb na estação seca, com temperatura média de 26 °C a 32 °C (Brito et al., 2015; Wei et al., 2018). Os estudos na floresta Amazônica relataram concentrações de isopreno maiores do que as observadas em outras florestas urbanas no Brasil, e com ciclo sazonal oposto, estes podem ser devido a fatores, tais como: a grande vegetação resultando em maiores emissões; o tipo de espécie; alta temperatura durante todo o ano na Amazônia, sem diferença de temperatura entre as estações; entre outras condições fisiológicas e ambientais locais (Brito et al., 2015; Da Silva et al., 2016; Wei et al., 2018).

Comparando nossos resultados com outros realizados em outros países, as concentrações médias de isopreno foram semelhantes às observadas em Taiwan (0,7-1,31 ppb), Península Ibérica (0,6-1,78 ppb), França (0,06 -0,35 ppb) e Grécia (0,7-1,05 ppb), em locais urbanos (Ait-Helal et al., 2014; Gómez et al., 2020; Kaltsonoudis et al., 2016; Wagner and Kuttler, 2014; Wang et al., 2013). A comparação das concentrações de isopreno em nosso estudo com resultados no Brasil e em outras localidades do mundo revela a importância dos fatores determinantes que afetam as concentrações de isopreno. Mais uma vez, é importante considerar cada um desses fatores para entender as concentrações de isopreno e seu papel na atmosfera. Ressaltando também que as técnicas de amostragem e análise se encaixa nesses fatores que irá influenciar nas concentrações encontradas de isopreno, sendo importante considerar nestas comparações.

Tabela 4.1. Concentrações médias de isopreno observadas neste estudo e aquelas relatadas em estudos anteriores.

Localização	Tipo	Período (ano)	Amostragem/ Técnica de Análises	Temp. (°C)	Isopreno (ppb)	Ref.
RMSP - SP - Brasil (IAG)	Fundo Urbano - Subtropical	2019	ATD online/ CG-FID	20,7 (12,9 - 29,7)	0,89 ± 0,84 0,46 ± 0,2 (seco) 1,75 ± 0,9 (chuvoso) (9-17 HL)	a
RMSP - SP - Brasil (MATAO)	Floresta urbana - Subtropical	2018 - 2019	Tubo Tenax / CG-FID	20,7 (12,9 - 29,7)	0,46 ± 0,34 0,31 ± 0,1 (seco) 0,87 ± 0,3 (chuvoso) (9-17 HL)	a
RMSP - SP - Brasil (PEFI)	Floresta urbana - Subtropical	2018 - 2019	Tubo Tenax / CG-FID	19,9 (8,4 - 34,2)	0,21 ± 0,19 0,17 ± 0,1 (seco) 0,50 ± 0,3 (chuvoso) (9-17 HL)	a
Cotia - SP - Brasil (RMG)	Fundo Floresta - Subtropical	2018 - 2019	Tubo Tenax / CG-FID	20,5 (7,3 - 32,3)	0,19 ± 0,16 0,11 ± 0,07 (seco) 0,37 ± 0,1 (Chuvoso) (9-17 HL)	a
RMSP - SP - Brasil (IAG)	Fundo urbano - Subtropical	2013	ATD online / CG-FID	12 - 26	0,38 ± 0,47 (anual)	b
Amazônia Central - Brasil	Floresta Amazônica - Tropical	2013	Tubos teflon/ PTR-MS	26,5 ± 2,8	2,29 ± 1,88 (seco) 7,6 ± 6,1 (úmido) (24 m, 12-15 HL)	c
Amazônia Central - Brasil	Floresta Amazônica - Tropical	Abril-2014 a Janeiro-2015	PTR-MS	27,8 ± 2,7 (min) 32,4 ± 1,7 (max)	4,17 ± 1,81 (seco-úmido) 7,94 ± 1,67 (seco) (40 m, durante o dia)	d
Rio de Janeiro-RJ - Brasil	Floresta urbana - Jardim botânico - Subtropical	2015	Canisters 6L/ CG-MS-TD	24,0 - 31,7	1,13 - 4,04	e
Taipe-Taiwan	Urbano-Subtropical	2012 verão	Canisters/ CG-FID-MS	24 - 37	1,26 - 1,31 (dia) 0,7 (noite)	f
Essen - Alemanha	Campus da Universidade - Latitudes médias	2011 - 2012	Online / CG - PID	30,9 - 31,0	2,00 - 3,65	g
Península Ibérica	Fundo rural - Valderejo Natural Park	2009-2018	Online / CG - FID	15,8 - 19,0	0,06 (verão) 1,78 (máximo - dia)	h
Paris - França	Suburbano - Latitudes médias	July 2009 and January-February 2010	Tubo com adsorvente ativo / CG-FID	13,2 - 29,2	0,357 ± 0,280 (verão) 0,069 ± 0,039 (inverno) *durante o dia	i
Atenas e Patras - Grécia (Mediterrâneo)	Área urbana - Latitudes médias	2012 verão e 2013 inverno	PTR-MS	27,2 - Patras 29,6 - Atenas (verão) 11,9 (3,3 min a 15 max) inverno	1,7 - Atenas, 1,01 - Patras (verão) 1,05 (inverno) - 3,25 Período de queima de biomassa	j

Referências: a) este estudo; b) Dominutti et al., 2016; c) Yáñez-Serrano et al. (2015); d) Wei et al. (2018); e) Da Silva et al. (2016); f) Wang et al. (2013); g) Wagner & Kuttler (2014); h) Gomez et al. (2020), i) Ait-Helal et al. (2014), j) Kaltsonoudis et al. (2016)

ATD = Automatic thermal desorption system, GC-FID = Gas chromatograph with flame ionization detector, GC-PID = Gas chromatograph with photo ionization detector, PTR-MS = Proton-transfer-reaction mass spectrometer.

4.3. Variabilidade das condições atmosféricas e relação com o isopreno em florestas urbanas

4.3.1. Variabilidade das condições atmosféricas na RMSP

Nesta seção, avaliamos os parâmetros meteorológicos observados durante as medições de isopreno (Figura 4.2). Para obter-se uma visão média do perfil meteorológico da RMSP foi utilizada a estação padrão do IAG-USP, que tem o maior número de dados e todos os parâmetros meteorológicos para uma boa caracterização meteorológica da região. Conforme discutido anteriormente (seção 3.1.1), os dados meteorológicos dos últimos 7 anos na RMSP mostram a sazonalidade observada na megacidade, com uma clara distinção entre as estações seca e de menor temperatura, e chuvosa e mais quente (Figura 4.2). As temperaturas médias mensais variaram entre 15 e 25 °C no inverno e verão, respectivamente. Em geral, a variação das temperaturas mínimas e máximas foi de 17 a 35 °C no verão e de 7 a 27 °C no inverno (Figura 4.2.a). O ano de 2019 foi o que apresentou as maiores anomalias positivas de temperatura do ar e de radiação solar incidente, destacando-se como as maiores do período de 7 anos (Tabela 4.2). Algumas anomalias negativas nas temperaturas médias foram observadas nos invernos de 2013 e 2016 quando foram observadas as temperaturas mais baixas, atingindo os 5 °C. A radiação média mensal seguiu a mesma variação sazonal observada para a temperatura (Figura 4.2.a).

Pode-se notar que a menor precipitação acumulada mensal é comumente observada entre maio a setembro, e a maior precipitação é observada entre outubro e abril, de 2013 a 2019 (Figura 4.2.b). Como consequência, um padrão semelhante é observado na umidade relativa média (UR), com porcentagens menores durante os meses de inverno e início da primavera, chegando a menos de 30% (Figura 4.2.b). A precipitação máxima acumulada foi observada no verão de 2019 (470 mm em janeiro), e os menores valores nos invernos de 2014 e 2018, gerando, no caso de 2014, um inverno também com as menores porcentagens de UR.

Os valores médios da pressão atmosférica (Figura 4.2.c) indicam a influência do fenômeno ASAS, caracterizado por alta pressão, baixa UR e estagnação atmosférica durante os meses de inverno, discutido na seção 3.1.1. As observações de baixa UR e precipitação

durante o inverno, juntamente com a baixa velocidade do vento ($1,4 \text{ m s}^{-1}$) e o alto percentual de calmaria (4,7%) evidenciam a presença de condições de estagnação (Figuras 4.2d - 4.3). Globalmente, a RMSP é caracterizada por baixa velocidade do vento em geral abaixo de 2 m s^{-1} , com poucas diferenças observadas entre as estações (Figura 4.2). A direção média do vento revela a influência da brisa marítima com maior frequência de ventos de sudeste e leste, observada em todas as estações sazonais (Figura 4.3). Todas as condições aqui apresentadas pela análise de 7 anos dos dados meteorológicos estão de acordo com o apresentado na seção 3.1.1 das condições climáticas no RMSP. Essas condições meteorológicas desempenham um papel importante na qualidade do ar atuando nos níveis de poluentes atmosféricos, principalmente em relação à sazonalidade.

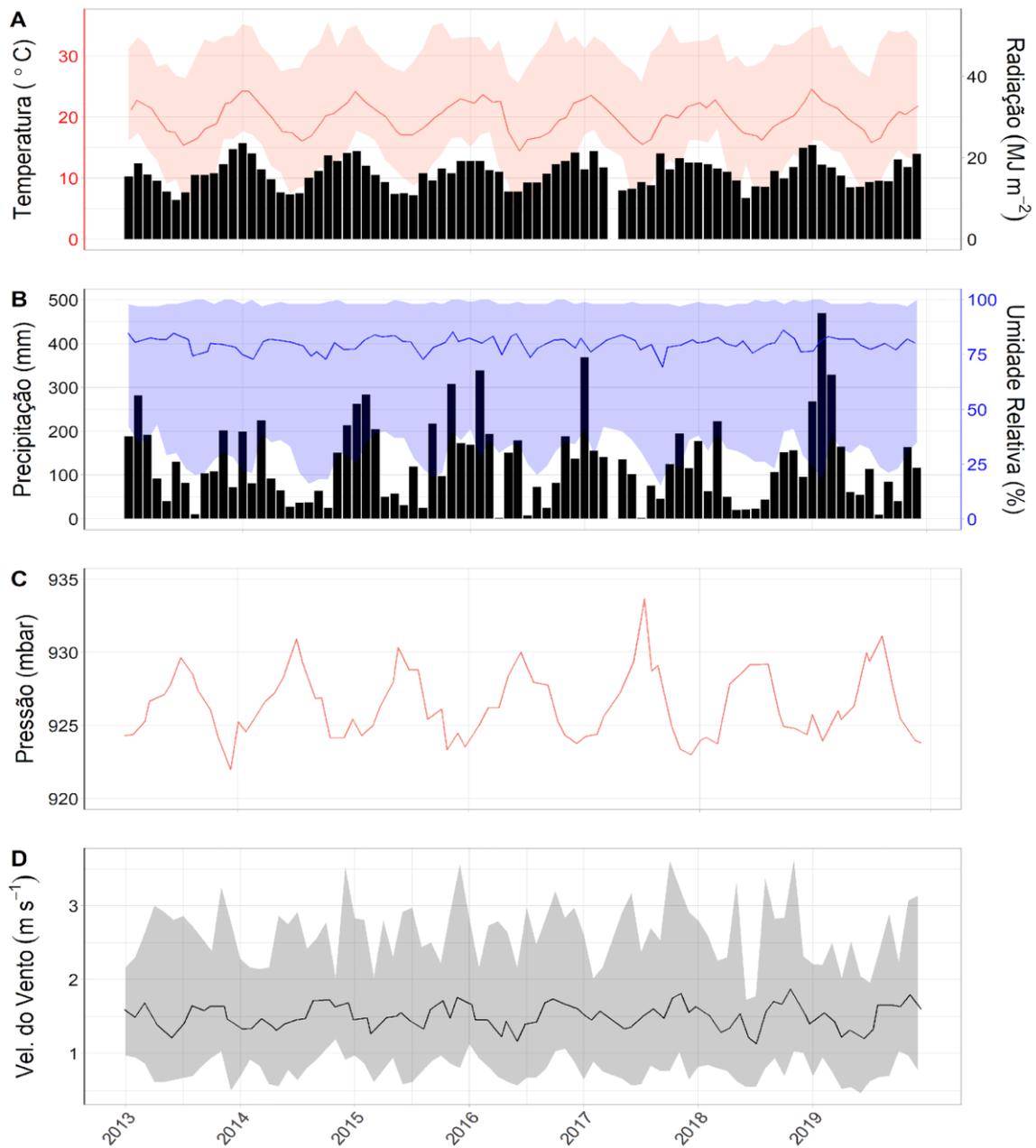


Figura 4.2. Média mensal da série temporal de: (a) temperatura do ar e radiação, (b) precipitação e umidade relativa, (c) pressão atmosférica, (d) velocidade do vento na Estação Meteorológica Padrão do IAG-USP no PEFI, de 2013 a 2019. As áreas sombreadas mostram os valores mínimos e máximos mensais obtidos para cada variável meteorológica.

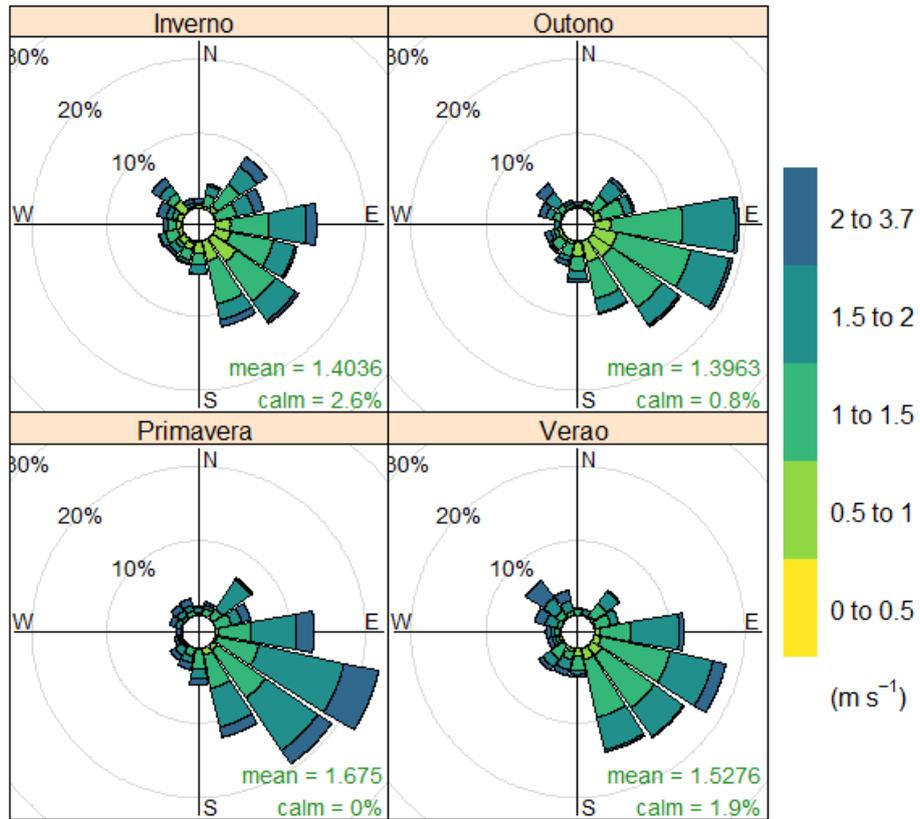


Figura 4.3. Rosas dos ventos por sazonalidade, sendo a frequência das contagens por direção do vento (%) observada na Estação Meteorológica Padrão do IAG-USP, de 2013 a 2019.

Tabela 4.2. Média mensal da série temporal de: (a) temperatura do ar e radiação, (b) precipitação e umidade relativa, (c) pressão atmosférica, (d) velocidade do vento na Estação Meteorológica Padrão do IAG-USP no PEFI, de 2013 a 2019.

Ano / Estação	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
	Temperatura (°C)						
Verão	22,1	23,7	23,3	22,7	22,7	22,1	23,0
Outono	19,5	20,0	19,8	20,9	19,9	20,5	21,1
Inverno	16,5	16,8	17,5	15,8	16,2	16,8	16,8
Primavera	19,7	20,0	20,8	19,0	20,0	19,3	20,1
	Radiação Solar (MJ m⁻²)						
Verão	18,7	21,9	19,7	19,9	19,2	19,9	20,8
Outono	14,0	14,4	13,6	15,1	14,4	16,1	15,4
Inverno	12,3	12,5	12,8	13,2	13,2	12,0	13,8
Primavera	16,8	18,9	16,0	17,9	19,4	16,5	17,2
	Umidade Relativa (%)						
Verão	81,2	75,0	79,9	80,2	80,1	79,1	79,1
Outono	82,1	81,4	83,6	80,5	82,9	80,5	82,4
Inverno	80,3	78,0	78,2	78,6	79,3	78,9	78,3
Primavera	78,7	76,5	81,4	81,1	75,6	82,9	79,8
	Precipitação (mm)						
Verão	180,4	164,5	239,4	214,9	213,1	112,0	284,6
Outono	107,7	126,8	104,1	116,0	154,9	97,9	185,1
Inverno	74,3	34,0	58,5	86,8	60,0	29,4	59,6
Primavera	138,1	80,3	207,8	98,2	121,6	138,5	96,3

4.3.2. Variabilidade das condições meteorológicas nas florestas urbanas

Sazonalidade de temperatura foi observada nas três florestas urbanas de maio de 2018 a setembro de 2019, período de amostragem nas florestas, sendo o inverno (junho a agosto, dentro da estação seca) marcado principalmente por temperaturas mais amenas e o verão (dezembro a fevereiro, dentro da estação chuvosa) caracterizado por temperaturas mais elevadas (seção 4.3.1). Em relação às localidades, as maiores temperaturas médias mensais foram observadas no Matão, seguido pelo PEFI e RMG. O comportamento oposto ocorreu com a umidade relativa (UR), com maiores porcentagens observada no RMG e menores no Matão. Em geral, as temperaturas horárias variaram entre 8 e 35 °C e as médias mensais variaram de 17 °C no inverno a 25 °C no verão, com aumento em torno de +8 °C do inverno para o verão, nas três florestas urbanas estudadas, que estavam de acordo com a faixa de valores médios no RMSP nos últimos 7 anos na seção 4.3.1 - Figura 4.2.a. A umidade relativa média mensal apresentou sazonalidade menos acentuada do que a temperatura, mas foi

observada variabilidade horária significativa no mês, sendo os valores mínimos (~ 25 %) observados no inverno em Matão e os máximos (> 95 %) no verão no PEFI e RMG (Figura 4.4 – Tabela 4.3). O fenômeno ICU explica a maior temperatura e menor umidade relativa do ar em Matão, local de maior influência urbana. A diferença na cobertura do solo com menos vegetação no Matão do que as outras florestas de amostragem podem impactar na regulação térmica e UR observadas. O tamanho da floresta versus a proporção da área urbana é determinante nos parâmetros físicos, químicos e biológicos da área, o que pode produzir efeitos ambientais locais, como influência nos ventos, UR e temperatura (Landsberg, 1981).

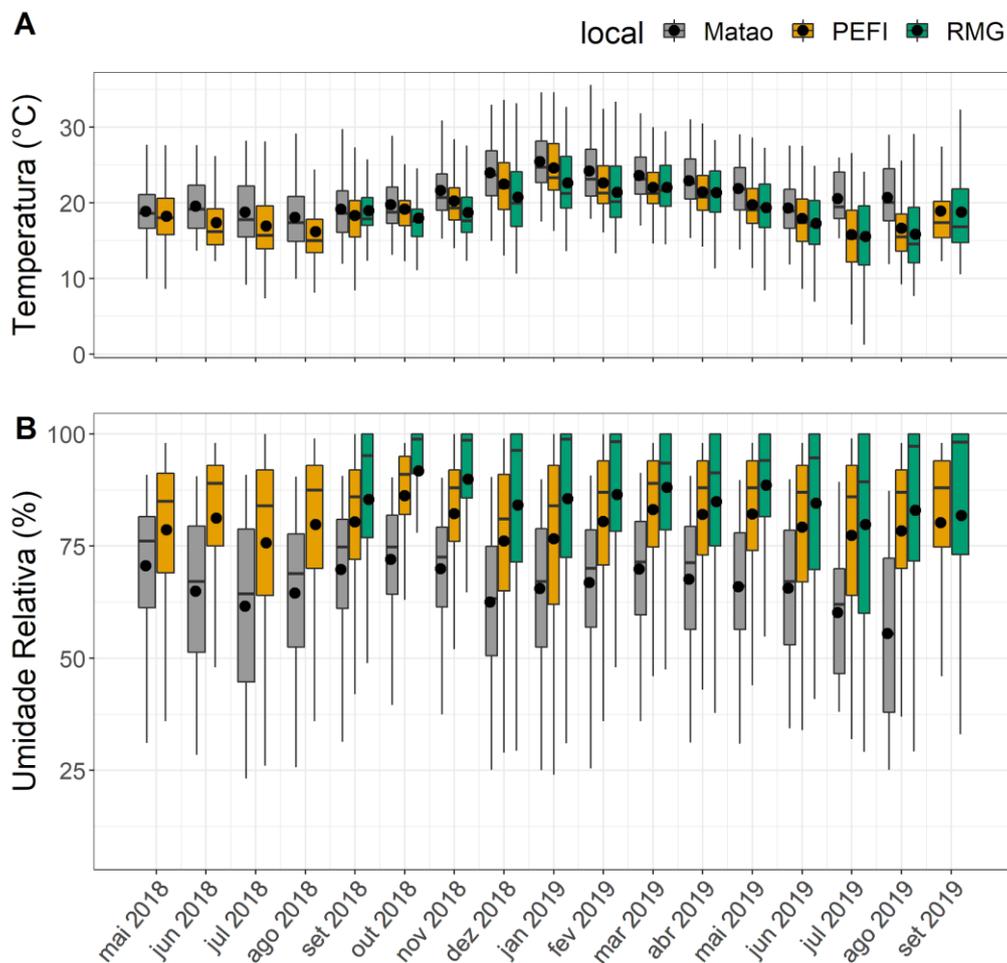


Figura 4.4. Variabilidade mensal de temperatura e umidade relativa (2018-2019) observada nos pontos de amostragem PEFI, Matão e RMG. A largura do boxplot, as bordas inferior e superior correspondem ao primeiro e terceiro quartis (percentis 25 e 75 %). Limite inferior = a menor observação, maior ou igual à borda inferior - 1,5 * IQR. Limite superior = a maior observação, menor ou igual à borda superior + 1,5 * IQR. O meio é a mediana, o quartil 50% e os pontos são os valores médios.

Tabela 4.3. Descrição estatística da série temporal de temperatura do ar e umidade relativa nas matas, Matão, PEFI e RMG, durante o período de amostragem, 2018 e 2019.

Local	Matão	PEFI	RMG	Total
	(N=9382)	(N=12408)	(N=7408)	(N=29198)
Temperatura (°C)				
Média (DP)	21,3 (4,34)	19,3 (4,82)	19,5 (4,88)	20,0 (4,77)
Mediana [Min; Max]	20,9 [8,21; 35,6]	18,9 [3,90; 34,9]	18,9 [1,25; 33,4]	19,6 [1,25; 35,6]
Umidade relativa (%)				
Média (DP)	67,1 (15,5)	80,0 (17,2)	85,5 (20,3)	77,2 (19,0)
Mediana [Min; Max]	70,5 [18,1; 91,3]	87,0 [18,0; 100]	96,9 [6,09; 100]	81,8 [6,09; 100]

4.3.3. Isopreno e condições meteorológicas

As diferenças locais como o uso da terra podem influenciar não apenas as condições ambientais, mas também as emissões de COVB e, como o isopreno é altamente reativo e tem uma resposta rápida aos fatores ambientais, é importante avaliar essas diferenças em uma escala diurna (Guenther, 2000). O perfil das concentrações de isopreno segue o mesmo perfil de temperatura durante os meses chuvosos, sendo esta similaridade apresentada nas três florestas urbanas PEFI, RMG e Matão (Figura 4.5). Variabilidade semelhante também é observada no IAG, mostrando um perfil bem correlacionado entre a temperatura e o isopreno, no qual o aumento do isopreno até as 14h é observado durante a estação chuvosa. No entanto, um padrão menos claro é observado durante a estação seca em todos os locais de amostragem, onde o isopreno máximo foi inferior a 0,5 ppb. Os perfis de temperatura apresentam valores médios inferiores aos observados durante o período chuvoso, porém, nota-se uma maior variabilidade em todos os pontos de amostragem quando comparados ao período chuvoso. Semelhanças entre os perfis de isopreno e a temperatura durante o período seco não pode ser observada no RMG, mas pode ser observada nos locais PEFI e IAG (dos Santos, Dominutti et al., 2022).

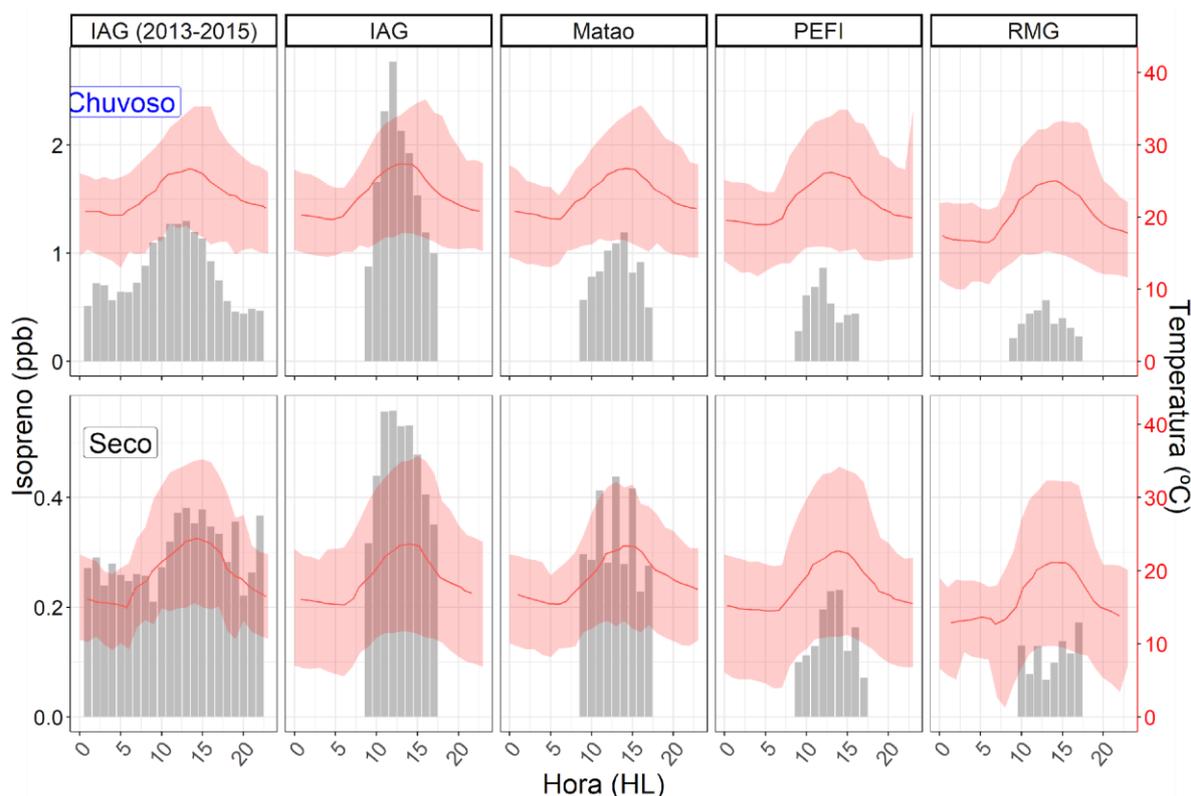


Figura 4.5. Perfis médios horários de isopreno e temperatura do ar em florestas urbanas (Matão, PEFI e RMG) e local de influência urbana (IAG) considerando todos os dias de amostragem durante as estações seca (inverno e outono) e chuvosa (primavera e verão). As barras cinza mostram as concentrações médias de isopreno de hora em hora. As linhas vermelhas representam os valores médios da temperatura do ar e as áreas sombreadas em rosa mostram um desvio padrão.

Fortes correlações entre isopreno e temperatura ($R_{med} = 0,78$) foram observadas em todos os pontos de amostragem ($R = 0,87$ em Matão, $0,6$ em PEFI e $0,83$ em RMG), indicando um efeito positivo da temperatura nas concentrações de isopreno (Figura 4.6). A radiação solar incidente apresentou coeficiente de correlação médio mais fraco ($R_{med} = 0,58$), mas uma boa relação foi observada na RMG ($R = 0,92$). Estas fortes correlações reforçam a predominância das fontes biogênicas principalmente no RMG. Diferentemente, nenhuma correlação significativa foi observada com a umidade relativa ($R_{med} = -0,27$) em nenhuma das florestas urbanas. Em relação à distribuição dessas variáveis, há uma diferença substancial entre as localidades (Figura 4.6).

A análise dos dados de isopreno indica que as concentrações horárias mais frequentes são de até $0,2$ ppb no RMG e de até $0,3$ ppb no PEFI. Esses dois locais têm um segundo pico menos frequente, RMG ($0,4$ - $0,5$ ppb) e PEFI ($0,6$ - $0,8$ ppb). Para Matão, a frequência das concentrações é maior, até $0,4$ ppb, mas uma distribuição mais uniforme em relação aos

outros locais de amostragem. Em relação aos parâmetros meteorológicos, RMG e PEFI apresentaram distribuição de temperaturas mais uniforme (entre 14 e 26 °C), enquanto Matão apresentou menor variabilidade, frequentemente de 18 a 24 °C, indicada como faixa ideal para o maior potencial de emissão de isopreno, porém dependente de cada espécie (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999). As maiores temperaturas juntamente com o menor gradiente de temperatura no Matão, comparado as outras localidades, foi outro forte indicativo da grande influência do ICU naquela área (Landsberg, 1981). Uma distribuição oposta foi exibida pela radiação solar, em que os valores mais baixos foram mais frequentes no RMG (até 15 MJ m⁻²), seguido por PEFI (15-25 MJ m⁻²), e Matão, (10-30 MJ m⁻²) (Figura 4.6).

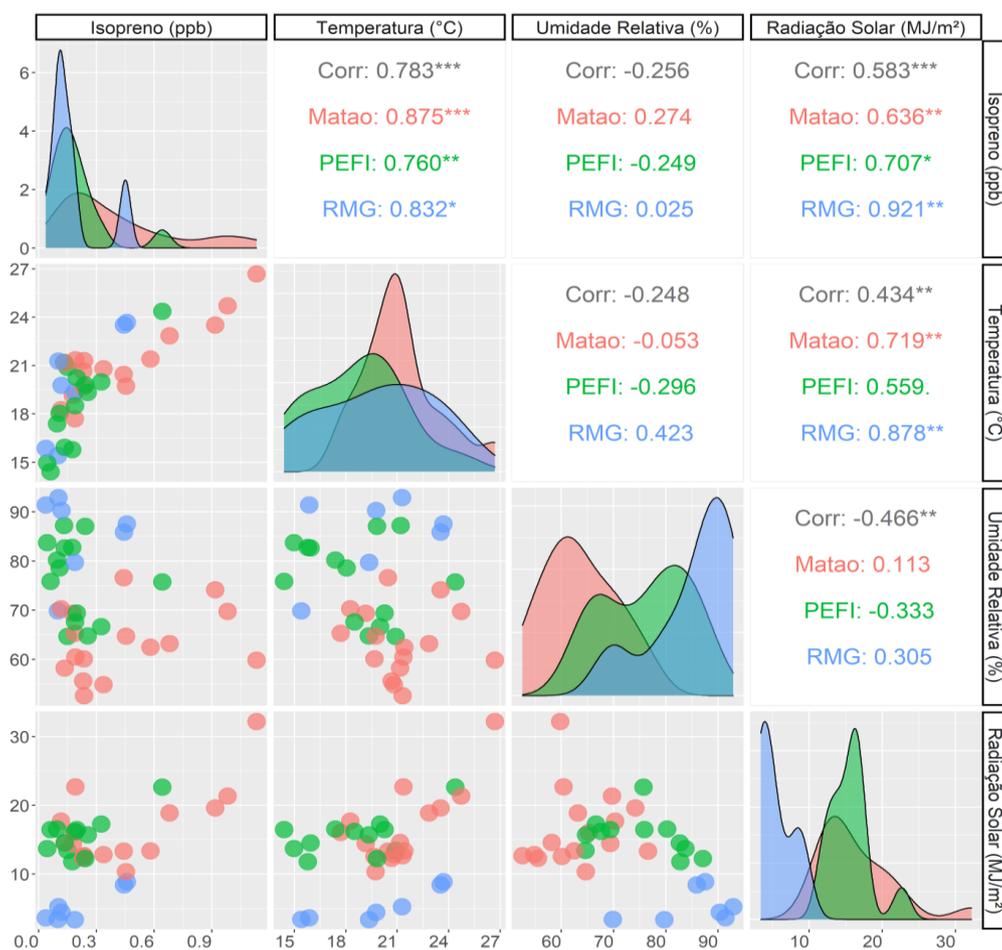


Figura 4.6. Correlações médias entre isopreno e parâmetros meteorológicos (temperatura do ar, umidade relativa e radiação solar) e distribuição (áreas) de cada variável observada em sítios de floresta urbana durante os dias de amostragem: Matão (vermelho), RMG (azul) e PEFI (verde). Os valores representam o coeficiente de correlação de Pearson, r, em preto para todos os dados e em cores para cada local. As estrelas de significância (*) são determinadas pelo Teste de Associação entre Amostras Pareadas, utilizando o coeficiente de correlação de Pearson, dado por: se o p-valor for <0,001 ("****"); o valor p é <0,01 ("***"); o valor p é <0,05 ("**"); o valor p é <0,10 ("."); de outra forma (" "). Onde o contrário não for estatisticamente

significativo, $p < 0,05$ é referido como estatisticamente significativo e, $p < 0,001$ como estatisticamente altamente significativo.

Estudo de Caso: Matão

Esses resultados sugerem que Matão que além de ser a menor área de florestas é a floresta urbana sob a maior influência das áreas urbanas. Assim, para avaliar este perfil, as concentrações médias de isopreno foram avaliadas em conjunto com parâmetros ambientais como: radiação solar, temperatura do ar, saldo de PAR e albedo observado em Matão (Figura 4.7). Uma relação positiva é observada entre o isopreno e o saldo da radiação PAR, distribuição da radiação solar e temperatura. Ao contrário, o albedo apresenta relação inversa com isopreno, temperatura e radiação, sendo o menor albedo registrado em dias com maiores concentrações de isopreno. O alto albedo influencia a perda de calor devido à reflexão da radiação e, portanto, produz temperaturas locais mais baixas. Por outro lado, o menor albedo provoca maior absorção de radiação e temperaturas mais elevadas, o que pode resultar no fenômeno ICU (Oke, 1987).

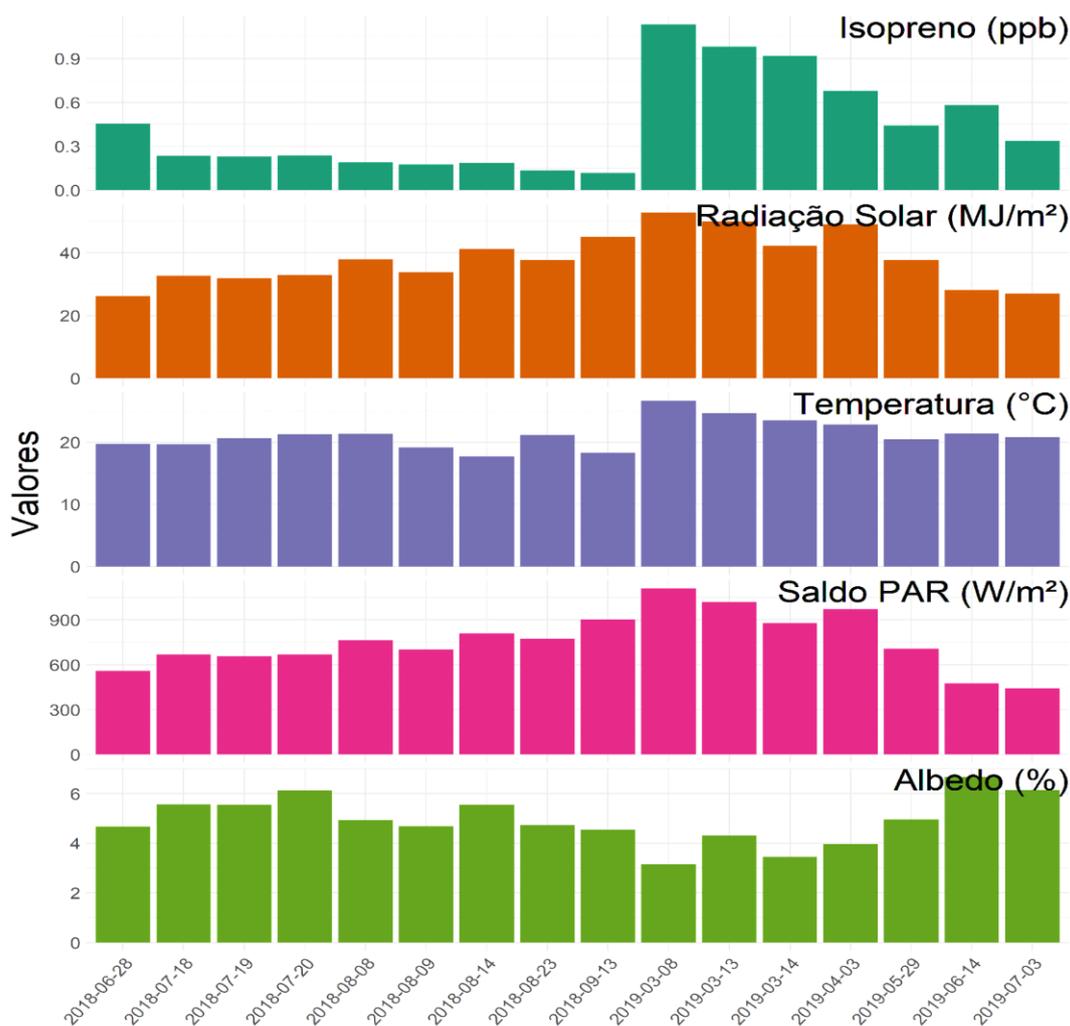


Figura 4.7. Níveis médios diários de isopreno, radiação solar, temperatura do ar, saldo de PAR e albedo, observados no Matão durante os dias de amostragem, das 8 às 17 HL.

A relação entre o isopreno e os fatores ambientais mostrou efeitos potenciais no aumento das concentrações atmosféricas e das emissões de compostos biogênicos. Porém, a partir de nossas observações, não foi possível determinar se havia um fator dominante nas diferenças entre os locais ou se ocorreram algumas combinações entre as diversas condições fisiológicas e ambientais (dos Santos, Dominutti et al., 2022).

4.4. Relação de isopreno com poluentes atmosféricos e outros COV

4.4.1. Variabilidade dos poluentes na RMSP

Nesta seção, avaliamos os poluentes atmosféricos observados durante todo o período em que se têm medições de isopreno (Figura 4.8). Assim como foi realizado uma

caracterização média geral para as condições meteorológicas na RMSP, foi feito para os poluentes, considerando a estação de Pinheiros da CETESB, com maior número de dados e parâmetros de qualidade do ar. Conforme discutido anteriormente (seção 4.3.1), os dados meteorológicos dos últimos 7 anos na RMSP mostram a sazonalidade observada na megacidade e condições meteorológicas que desempenham um papel importante na qualidade do ar atuando nos níveis de poluentes atmosféricos, principalmente em relação à sazonalidade. Assim, a Figura 4.8 apresenta a variabilidade mensal das concentrações dos principais poluentes atmosféricos na cidade de São Paulo (CO, NO_x, MP_{2,5} e O₃). Para estes poluentes também se observa um padrão sazonal bem definido ao longo dos anos de 2013 e 2019, demonstrando a influência das condições meteorológicas nas concentrações atmosféricas. Maiores concentrações de CO, MP_{2,5} e NO_x foram medidas no inverno (Figura 4.8), quando se apresentaram condições desfavoráveis para a dispersão ou remoção atmosférica (seções 3.1.1 e 4.3.1). Em contrapartida, o ozônio apresenta as maiores concentrações na primavera e no verão, principalmente relacionadas aos níveis máximos de radiação e temperatura que provoca sua formação fotoquímica (seção 4.3.1 - Figura 4.4).

A qualidade do ar na RMSP melhorou nas últimas três décadas devido às políticas de controle, principalmente, no que se refere às emissões veiculares pelo programa PROCONVE (Andrade et al., 2017; CETESB, 2020a; Nogueira et al., 2014). No entanto, devido ao aumento significativo da frota veicular, essas políticas de controle têm sofrido um papel desafiador para a redução de poluentes (IBGE, 2018; Nogueira et al., 2014).

Uma tendência decrescente de concentração de CO e NO_x pode ser observada de 2013 a 2019, reflexo das políticas de controle (Figura 4.8). O monóxido de carbono (CO) tem sido o poluente que mais apresentou diminuição nas médias anuais, atingindo concentrações máximas diárias (médias de 8 horas) abaixo de 2 ppm em diferentes estações de monitoramento da qualidade do ar. Este valor de concentração é mais de 4 vezes inferior ao padrão brasileiro de qualidade do ar para CO, 9 ppm ou 10 mg m⁻³ (médias de 8 horas). Por outro lado, para o NO₂ apesar da diminuição nas concentrações, esse poluente tem apresentado médias anuais superiores a 40 µg m⁻³ (valor recomendado pela OMS, 2005) em diversas estações de monitoramento da qualidade do ar na RMSP (CETESB, 2020a).

Para MP_{2,5} e O₃ nenhuma tendência de queda pode ser observada nos últimos anos, evidenciando os problemas de poluição do ar relacionados a serem enfrentados ainda na RMSP, relacionados a estes poluentes (Figura 4.8). O ozônio apresentou valores médios praticamente constantes de 140 µg m⁻³ superiores ao valor das recomendações da OMS (100 µg m⁻³, média de 8 horas). Todas as estações que monitoram MP_{2,5} apresentaram

concentrações médias anuais entre 13 e 23 $\mu\text{g m}^{-3}$ nos últimos 10 anos, duas vezes o valor da recomendação da OMS (10 $\mu\text{g m}^{-3}$, 2005), enquanto as médias máximas de 24 horas foram até 3 vezes maior (recomendação da OMS, 25 $\mu\text{g m}^{-3}$).

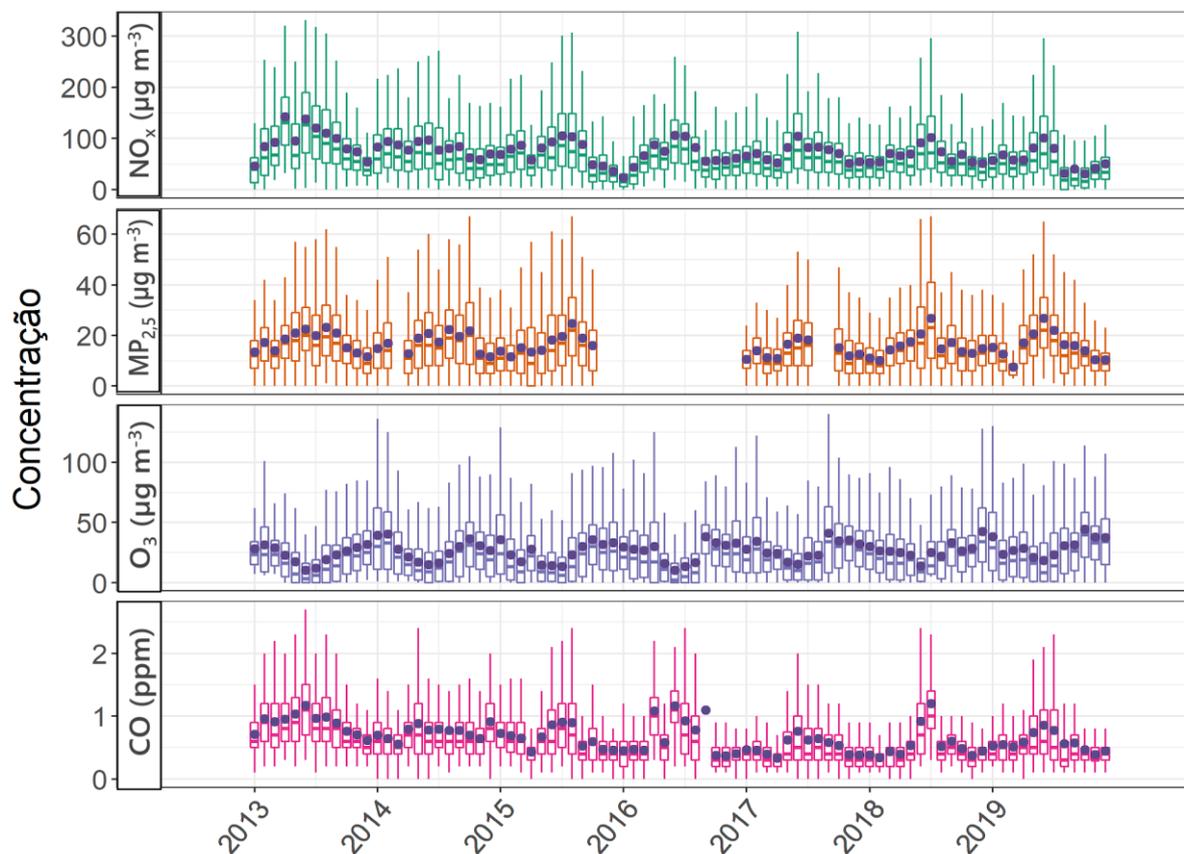


Figura 4.8. Variabilidade mensal das concentrações horárias de CO, NO_x, O₃ e MP_{2.5} (Pinheiros - CETESB - rede oficial de monitoramento da qualidade do ar), de 2013 a 2019. A largura do boxplot, bordas inferior e superior correspondem ao primeiro e terceiro quartis (25° e 75° percentis). Limite inferior = menor observação maior ou igual à borda inferior - 1,5 * IQR. Limite superior = maior observação menor ou igual à borda superior + 1,5 * IQR. O meio é a mediana, quartil 50% e os pontos representam o valor médio.

4.4.2. Isopreno e poluentes

Os perfis de concentração horária média de isopreno em Matão (2018-2019) e IAG (2019) juntamente com as concentrações de ozônio e MP_{2.5} são comparados para avaliar possíveis influências do isopreno na formação desses poluentes secundários (Figura 4.9). O perfil diário de O₃ apresenta valores médios entre 10 e 90 $\mu\text{g m}^{-3}$, passando a aumentar em torno de 9 HL e atingindo valores máximos em torno de 16 HL (90 $\mu\text{g m}^{-3}$), atingindo as menores concentrações durante a noite. Esse perfil é consistente com os encontrados na

literatura, que indicam a formação fotoquímica do ozônio que ocorre na presença de radiação solar, NO_x e COV (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 1999). O isopreno máximo foi observado antes do ozônio (2 horas), sugerindo um atraso de 2 horas entre esse precursor potencial e o ozônio (Figura 4.9). A variação diurna do $\text{MP}_{2,5}$ é menor, com valores entre 20 e $40 \mu\text{g m}^{-3}$ e um perfil com dois picos diários, as 11 e 19 HL. Os menores valores foram observados no período da tarde ($20 \mu\text{g m}^{-3}$), podendo ser devido à dispersão atmosférica e à entrada da brisa marinha (seção 4.3.1 - Figuras 4.2 e 4.3). Os picos de $\text{MP}_{2,5}$ podem estar associados à emissão direta e/ou formação secundária pelas emissões veiculares pois ocorrem após o horário de rush, maior fluxo de veículos (8-9 HL e 17-18 HL). Nenhuma semelhança foi observada no perfil de isopreno diurno com $\text{MP}_{2,5}$ como observado com O_3 (Figura 4.9) (dos Santos, Dominutti et al., 2022).

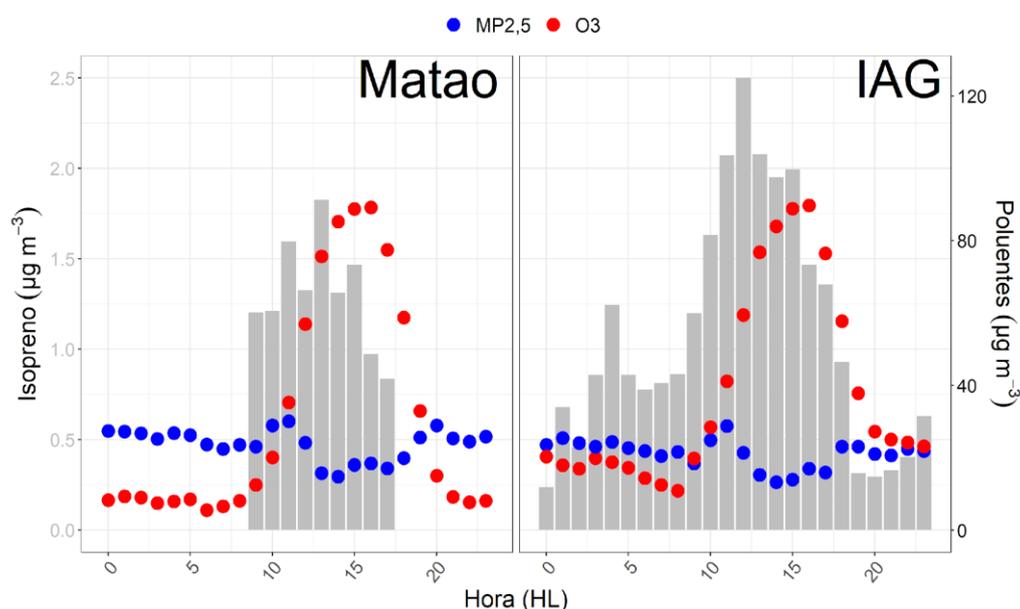


Figura 4.9. Perfis diurnos médios de isopreno observados no IAG e Matão e de poluentes atmosféricos (O_3 e $\text{PM}_{2,5}$) medidos na estação de qualidade do ar do Ipen-Cidade Universitária da rede CETESB, para todas as medições em 2018-2019 e separado por período seco e chuvoso.

4.4.3. Isopreno e BTX

BTX é um grupo de compostos COV que inclui benzeno, tolueno e xilenos indicados em estudos em áreas urbanas, como geralmente associados a emissões veiculares (Araizaga et al., 2013; Borbon et al., 2018; B. Li et al., 2017). Na RMSP, estudos em túneis urbanos também já destacara a contribuição da BTX nas emissões veiculares (Martins et al., 2008,

2006). Além disso, estudos também próximos a áreas industriais mostraram as altas concentrações de BTX (Boian et al., 2015; Coelho et al., 2021). Assim, sabendo que o isopreno também pode ser de origem antropogênica, principalmente veicular, a relação deste composto com os BTX foi investigada nesta seção (Borbon et al., 2002; Wagner and Kuttler, 2014; Wang et al., 2013).

As concentrações médias totais de BTX (benzeno, tolueno e xilenos) foram $0,75 \pm 0,4$ ppb em Matão, $0,8 \pm 0,4$ ppb em PEFI e $0,4 \pm 0,2$ ppb em RMG. O composto com as máximas concentrações foi o tolueno (Matão - 1,49 ppb, PEFI - 1,43 ppb, RMG - 0,82 ppb). A baixa ou falta de relação entre isopreno e BTX pode sugerir que a contribuição antrópica da concentração de isopreno não é significativa ou é emitida por diferentes processos antrópicos, como é observado entre os compostos BTX. Pelo teste de correlação com o valor de p ("****" p - valor $<0,001$) observa-se que entre os BTX há significância estatística na correlação. Entre isopreno e BTX, as correlações não são estatisticamente significativas ou muito baixas ("."). O valor de p é $<0,10$) para indicar a relação entre os compostos (Figura 4.10). No entanto, essas correlações foram calculadas apenas para dados diurnos. Portanto, discussões mais detalhadas de acordo com a similaridade das fontes serão apresentadas na próxima seção com um banco de dados maior.

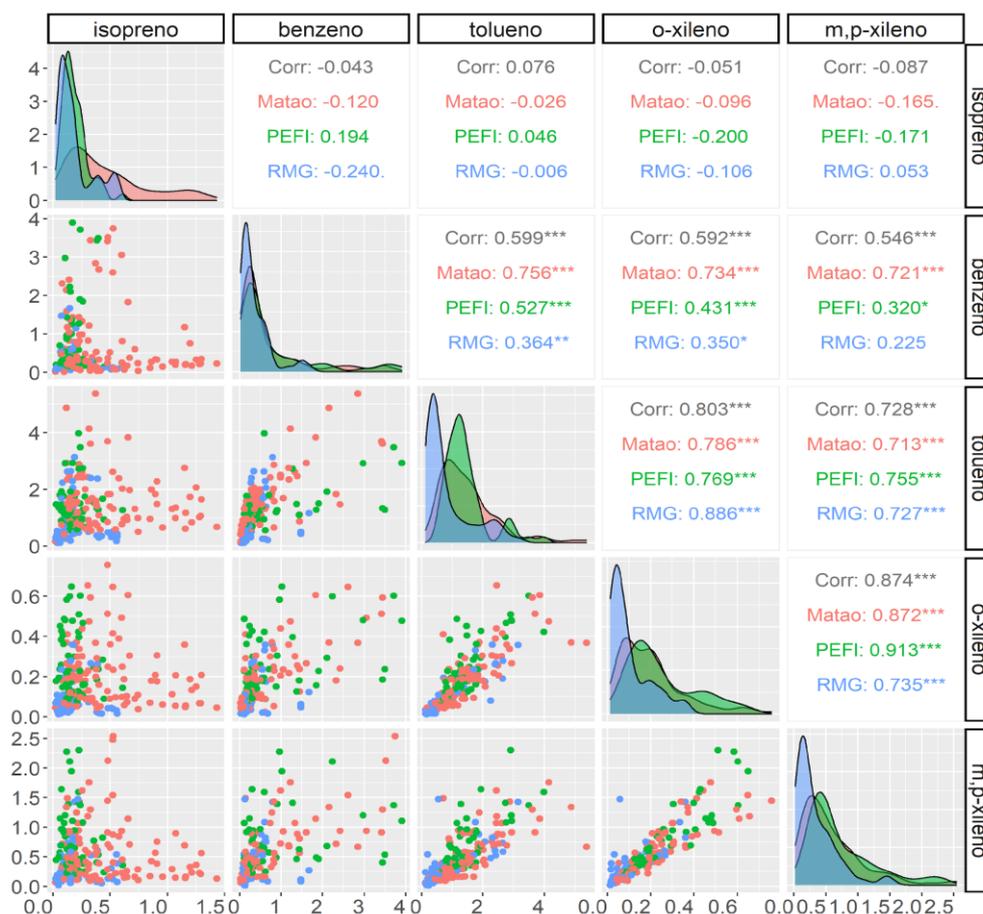


Figura 4.10. Correlações (pontos) entre as concentrações horárias de isopreno e BTX (benzeno, tolueno, o-xileno em, p-xilenos). As áreas representam a distribuição das medições em cada amostragem. Os dados em vermelho representam o Matão, azul a RMG e verde o PEFI. Os valores representam o coeficiente de correlação de Pearson, r , em cinza para todos os dados juntos e em cores para cada floresta urbana. As estrelas de significância (*) resultam do teste de associação entre amostras pareadas, utilizando o coeficiente de correlação de Pearson, dado por: valor de $p < 0,001$ ("***"); valor de $p < 0,01$ ("**"); valor de $p < 0,05$ ("*"); valor de $p < 0,10$ ("."); de outra forma (" ").

4.5. Avaliando as fontes de isopreno no RMSP

4.5.1. Variabilidade interanual e mensal

Para caracterizar os perfis diurno e anual do isopreno, o acetileno foi selecionado como traçador veicular para avaliar a contribuição de fontes veiculares antropogênicas. A variabilidade mensal para as concentrações horárias de isopreno e acetileno foi avaliada no meio urbano, IAG (Figura 4.11). O isopreno apresenta um perfil bem caracterizado, com as menores concentrações no inverno (junho-agosto), período seco, e as maiores na primavera

(setembro-novembro) e verão (dezembro-fevereiro), período chuvoso. O perfil observado para o isopreno no IAG segue o perfil sazonal de temperatura, indicando sua dependência da temperatura. Conforme discutido anteriormente, os invernos na RMSP não são muito frios, o que também pode favorecer a emissão de isopreno (Tabela 4.4).

Também é possível notar que 2013 apresentaram as menores concentrações de isopreno em relação aos demais anos, enquanto para o acetileno as médias permaneceram semelhantes durante os 3 anos. Um perfil sazonal oposto é observado para o acetileno, com concentrações ligeiramente mais altas durante o inverno (Figura 4.11). Como esse composto de baixa reatividade é emitido principalmente pela combustão veicular, um padrão de concentração muito semelhante é observado ao longo do ano (Dominutti et al., 2016). Assim, os diferentes padrões mensais de isopreno em comparação com os de acetileno podem ter indicado uma influência menor das emissões veiculares do que das emissões biogênicas nas concentrações de isopreno.

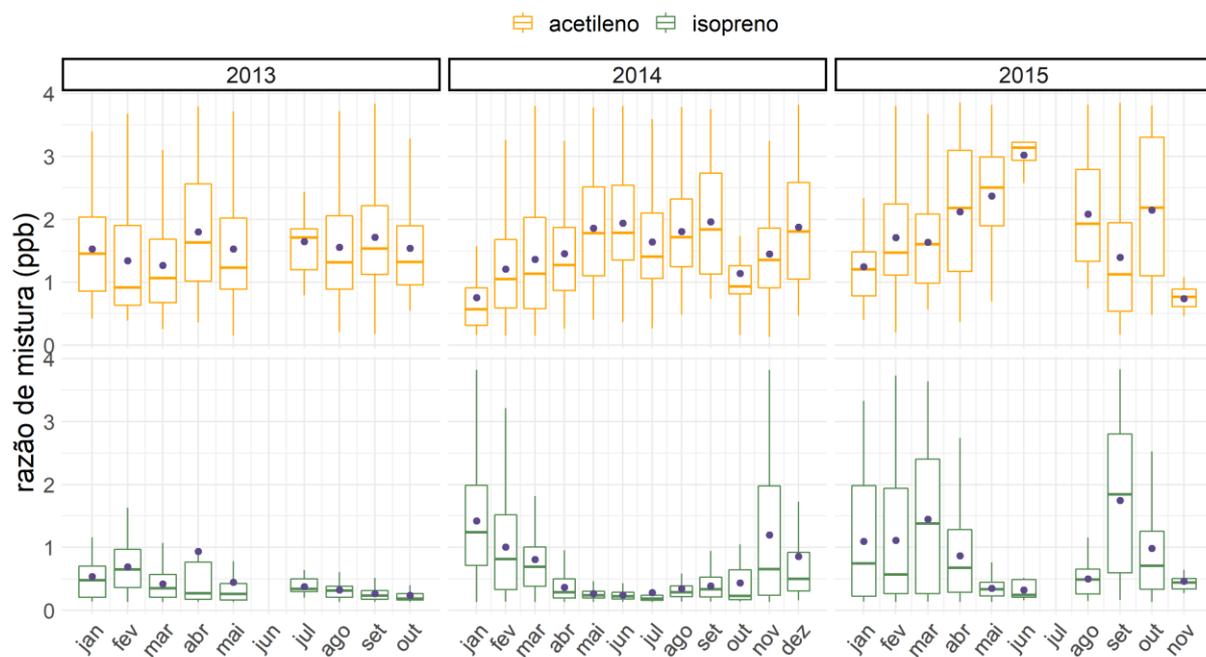


Figura 4.11. Variabilidade mensal das razões de mistura de isopreno e acetileno entre 2013 e 2015, observada no local de fundo urbano IAG. Boxplot com 90% de intervalo de confiança. Nos retângulos, as partes inferior e superior correspondem ao primeiro e terceiro quartis (percentis 25 e 75). Extremo inferior = menor observação maior ou igual ao valor inferior - $1,5 * IQR$. Extremo superior = maior observação menor ou igual ao valor superior + $1,5 * IQR$. O meio é a mediana, quartil 50% e os pontos representam o valor médio.

Tabela 4.4. Descrição estatística dos dados de isopreno e acetileno do IAG de 2013 a 2015 nos períodos secos e chuvosos.

Período	Seco	Chuvoso	Total
	(N=1772)	(N=2600)	(N=4372)
Isopreno (ppb)			
Média (DP)	0,312 (0,454)	0,857 (1,02)	0,636 (0,883)
Mediana [Min; Max]	0,210 [0,0124; 5,46]	0,451 [0,011; 5,98]	0,293 [0,0111; 5,98]
Acetileno (ppb)			
Média (DP)	2,76 (1,94)	1,96 (1,63)	2,28 (1,81)
Mediana [Min; Max]	2,12 [0,124; 8,00]	1,38 [0,105; 7,97]	1,64 [0,105; 8,00]

4.5.2. Perfis diurnos normalizados

Os perfis diurnos normalizados (Borbon et al., 2013; Dominutti et al., 2016) são muito úteis para a avaliação de fontes de emissão e remoção atmosférica por processamento fotoquímico. Como o isopreno biogênico é um composto muito reativo, uma vez liberado na atmosfera, ele reage rapidamente com outros compostos atmosféricos, resultando em uma vida útil curta (1,4 horas - $[OH] = 2 \times 10^6$ molécula cm^{-3}) entre a emissão e sua remoção (Atkinson and Arey, 2003). Para avaliar a contribuição potencial das fontes de emissão de isopreno, perfis diurnos médios de isopreno e acetileno são analisados aqui. Os perfis horários normalizados para a meia-noite foram calculados considerando a concentração horária média dividida pelas concentrações da meia-noite, o horário de atividade fotoquímica mínima. Os perfis de concentração normalizados de isopreno e acetileno foram observados para cada estação e, como esperado, os perfis diurnos de acetileno não mostram diferenças substanciais entre as estações seca e chuvosa (Figura 4.12). Pode-se notar que sua variabilidade diária apresenta picos máximos entre 6 - 9 HL e suas concentrações voltam a aumentar após 17 HL, que corresponde aos horários de rush. As diminuições entre 10 - 16 HL podem estar relacionadas à dispersão atmosférica e/ou ao consumo fotoquímico, bem como à diminuição das emissões veiculares, consistente com os resultados obtidos em Dominutti et al. (2016).

Contrariamente, o perfil de isopreno normalizado diurno reflete diferenças significativas entre as estações chuvosa e seca (Figura 4.12). Em ambos os períodos, o isopreno apresenta os maiores valores correspondentes aos momentos de maior radiação e temperatura (9 - 17 HL). No entanto, os valores normalizados foram maiores e mais significativos no período chuvoso, até o máximo de 2,4 no período da tarde (11 - 13 HL), apresentando um aumento ao longo do dia em relação aos valores da meia-noite. Este aumento começa em 7 HL e atinge seu máximo em 13 HL e diminui para valores próximos a

1 após 18 HL. O perfil de isopreno indica um padrão de emissões biogênicas, com valores normalizados aumentando ao longo do dia (Figura 4.12). No período de seca atinge valores normalizados inferiores aos da estação chuvosa até o máximo de 1,1 no período da tarde (12 - 17 HL), indicando que as emissões biogênicas são menos fortes nesta estação que também corresponde a menor radiação e temperatura incidentes (dos Santos, Dominutti et al., 2022).

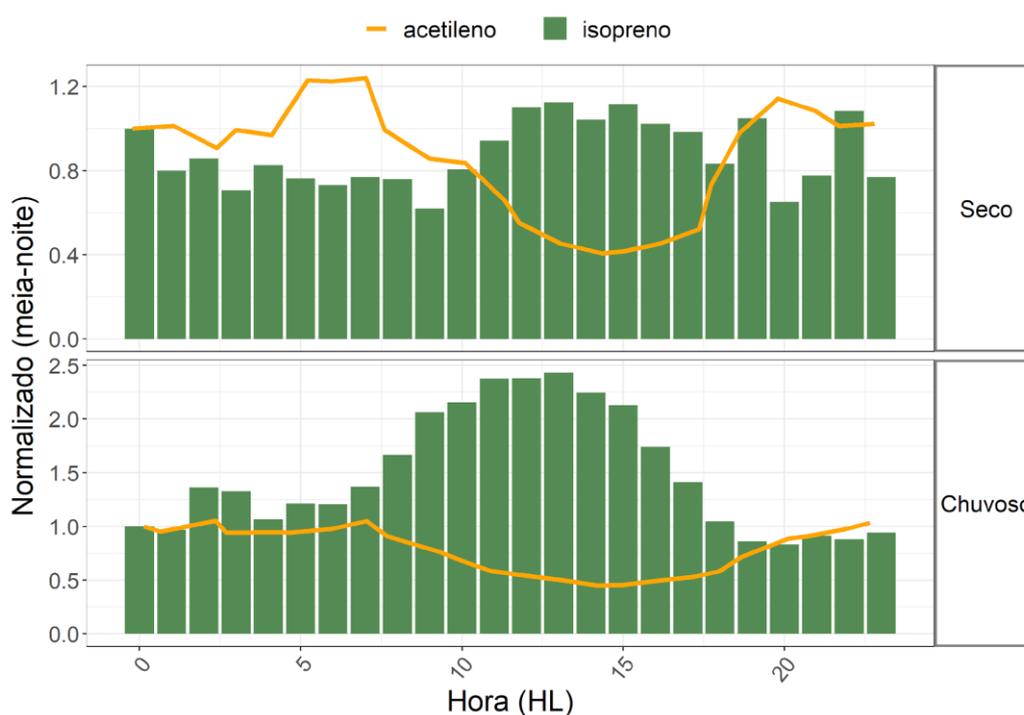


Figura 4.12. Perfis médios horários das razões de mistura de isopreno e acetileno nas estações seca (maio - setembro) e chuvosa (outubro - abril) observados no local de fundo veicular/urbano, IAG.

4.5.3. Frações de isopreno e suas implicações na química atmosférica

Frações antropogênicas e biogênicas

Conforme discutido anteriormente, as emissões biogênicas são a fonte dominante de isopreno na atmosfera global (Guenther et al., 1995). No entanto, alguns estudos evidenciaram a contribuição das emissões antropogênicas na carga desse composto (Araizaga et al., 2013; Borbon et al., 2001; Brito et al., 2015; Hellén et al., 2012; Lu et al., 2007; Von Schneidmesser et al., 2011; Zhang et al., 2017). Assim, para avaliar a contribuição de diferentes fontes e as potenciais implicações na química atmosférica no RMSP, estimamos aqui as frações de isopreno. Conforme observado anteriormente na seção 4.5.1, nenhuma boa

correlação foi obtida entre isopreno e BTX, principalmente com tolueno, mas essas correlações foram feitas apenas em dados diurnos. Portanto, as razões de emissão antropogênica (ER) foram estimadas usando isopreno versus um traçador veicular, como tolueno e acetileno, considerando apenas os dados noturnos (22 a 5 HL). Boas correlações foram observadas ($R^2 = 0,78$ para tolueno e $R^2 = 0,9$ para acetileno), sugerindo a mesma fonte de emissão para ambos os compostos durante a noite (seção 3.5.1). ERs foram então usados para estimar as frações antropogênicas (PA) e biogênicas (PB) primárias de isopreno a partir das medições obtidas em cada local de amostragem em uma base horária. Como o RMG foi considerado neste estudo um local de fundo de floresta devido à sua distância de fontes antropogênicas e considerando a alta reatividade do isopreno, todas as concentrações foram consideradas biogênicas nesta localidade.

Os perfis horários médios das frações de isopreno (biogênica e antropogênica) foram sobre as concentrações de isopreno total (Figura 4.13). Um perfil semelhante entre a fração biogênica (PB, verde) e isopreno (barras totais) pode ser notado em todos os pontos de amostragem durante o período chuvoso, apresentando contribuições mais significativas do que a fração antrópica (PA, barras cinza). No entanto, essas semelhanças entre a PB e os perfis de isopreno são menos óbvias durante a estação seca. A contribuição da fração biogênica ainda pode ser observada durante a tarde junto com alguns máximos de isopreno durante o período seco. No entanto, a fração PA mostra uma proporção maior em todos os locais no período da manhã. Em relação à variabilidade espacial, a maioria dos locais apresenta uma contribuição substancial da fração PB por 3 a 7 fatores, durante a estação chuvosa (média 85%), com uma fração ligeiramente inferior na floresta PEFI (77%). Em condições secas, o PA médio (52%) domina a fração de isopreno. Embora a proximidade do local do IAG às emissões veiculares, um padrão semelhante também é observado no local do fundo urbano com a fração PB dominando durante o dia. As concentrações de isopreno da fração biogênica no IAG e Matão são maiores do que aquelas observadas nos outros dois locais, sugerindo a maior contribuição de espécies exóticas emissoras de isopreno. Nossos resultados mostram que o PB é a fração dominante do isopreno no RMSP, embora a fração do PA possa ultrapassar o biogênico durante as horas de pico em condições de seca (dos Santos, Dominutti et al., 2022).

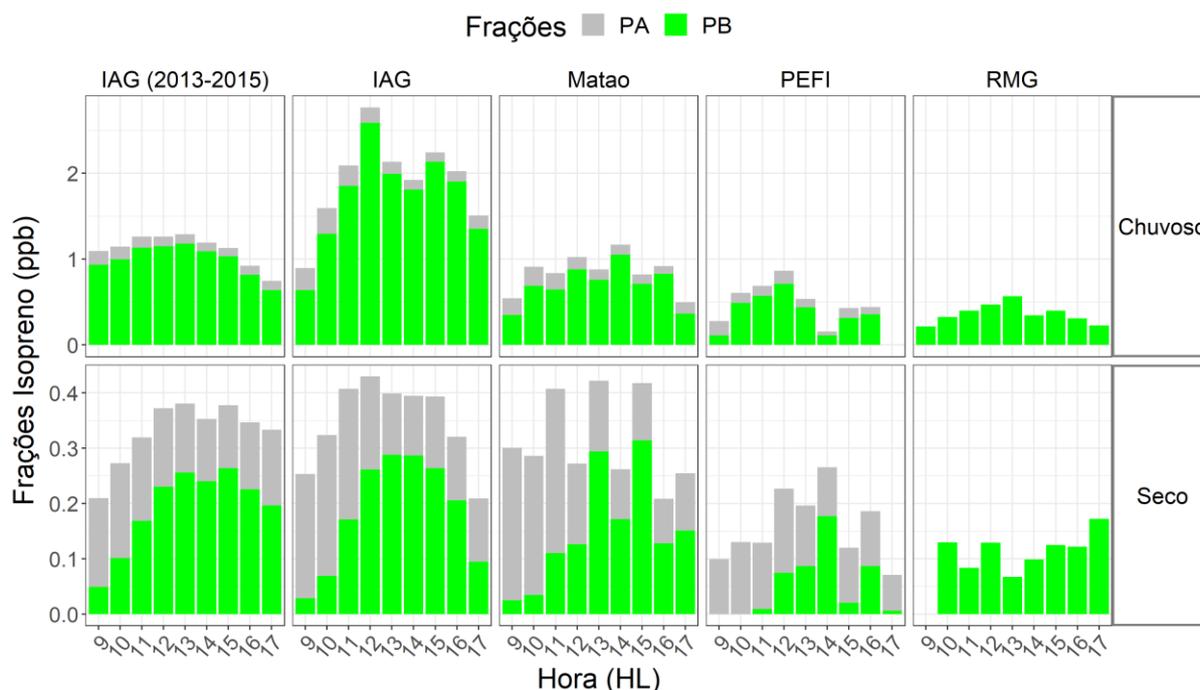


Figura 4.13. Concentrações horárias de perfil de isopreno codificados por cores por frações, antropogênica (PA, barras cinza) e biogênica (PB, barras verdes) em IAG, Matão, PEFI e RMG durante as estações chuvosa e seca. As barras totais representam as concentrações médias de isopreno por hora.

Potencial de formação de aerossol orgânico secundário e ozônio

Para avaliar os efeitos potenciais que as concentrações de isopreno podem ter na formação desses poluentes secundários, aplicamos aqui métricas de potencial de formação para ozônio e AOS. Os resultados dos potenciais de formação de ozônio (PFO) e AOS (PFAOS) associados às concentrações de isopreno foram medidos para todos os locais de amostragem (Figura 4.14). Os valores por local e época de amostragem foram ponderados pelas frações de isopreno (PB e PA). Para fins de comparação, apenas medições de 9 a 17 HL foram consideradas em todas as florestas urbanas e locais de fundo urbano. Como esperado, contribuições significativamente maiores para PFAOS e PFO são obtidas para a estação chuvosa, quando maiores concentrações de isopreno são observadas. Em relação aos locais de amostragem, o IAG apresenta os maiores valores potenciais médios (PFO: 21,43 e 33,32 $\mu\text{g m}^{-3}$ e PFAOS: 1,21 e 1,88 $\mu\text{g m}^{-3}$ para os períodos 2013-2015 e 2019, respectivamente) seguido de Matão (PFO: 17,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ e PFAOS: 0,97 $\mu\text{g m}^{-3}$), PEFI (PFO: 10,05 $\mu\text{g m}^{-3}$ e PFAOS: 0,57 $\mu\text{g m}^{-3}$) e RMG (PFO: 7,19 $\mu\text{g m}^{-3}$ e PFAOS: 0,41 $\mu\text{g m}^{-3}$) (Tabela 4.5). Apesar de a contribuição para a formação de poluentes secundários parecer ter relação com a proximidade de fontes antropogênicas (maiores contribuições em áreas urbanas do que em

florestas), as frações de isopreno representam a predominância de fontes biogênicas em todos os locais. Um padrão diferente pode ser observado durante a estação seca, quando a fração de PA governa a formação potencial de ozônio e AOS. No entanto, as concentrações de isopreno são mais baixas durante este período, sugerindo que outros compostos são os maiores contribuintes para a formação de MP_{2.5} durante a estação seca (dos Santos, Dominutti et al., 2022).

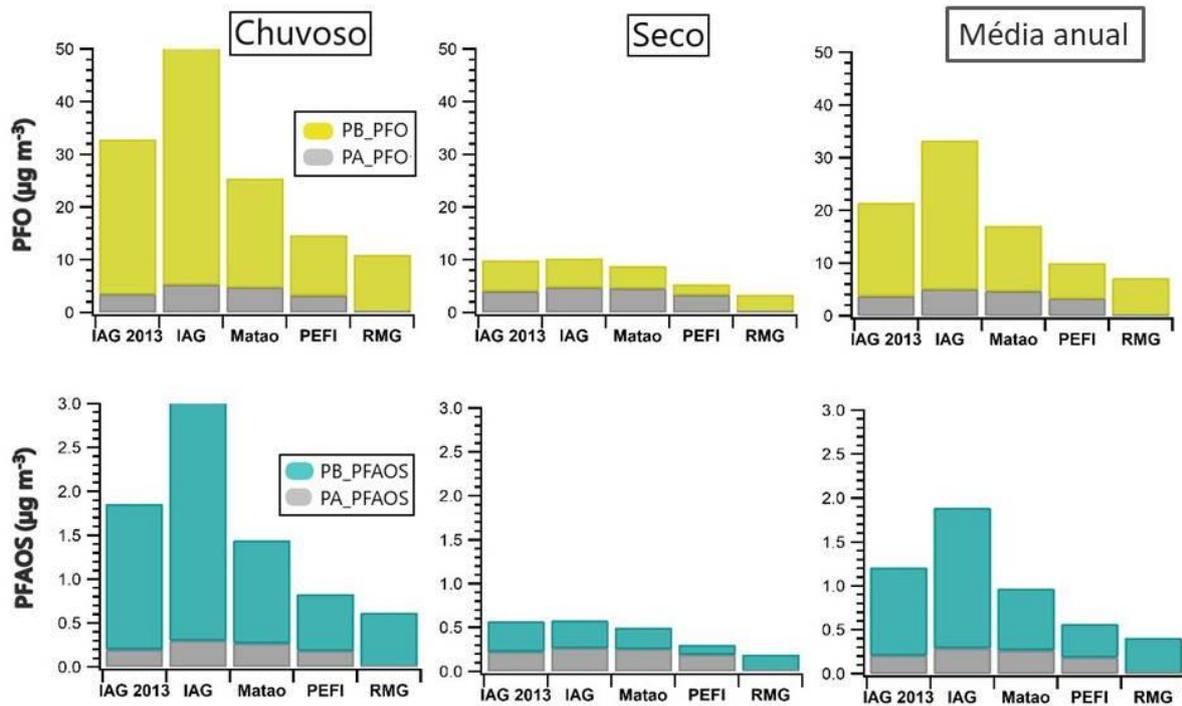


Figura 4.14. Potencial de formação de ozônio (PFO) e formação de aerossóis orgânicos secundários (PFAOS) a partir de concentrações de isopreno, ponderadas por frações antrópicas (PA) e biogênicas (PB) em cada local de amostragem e analisadas separadamente para cada estação e valores médios totais. IAG 2013 representa as medições entre 2013-2015.

Tabela 4.5. Valores médios de PFAOS e PFO obtidos a partir das concentrações de isopreno (09-17 HL) obtidas em cada local de amostragem.

Local	PFAOS ($\mu\text{g m}^{-3}$)			PFO ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
	Período			Período		
	Seco	Chuvoso	Médio	Seco	Chuvoso	Médio
IAG (2013-2015)	0,56	1,86	1,21	9,94	32,9	21,4
IAG	0,58	3,18	1,88	10,3	56,3	33,3
Matão	0,50	1,44	0,97	8,79	25,5	17,1
PEFI	0,31	0,83	0,57	5,39	14,7	10,1
RMG	0,19	0,62	0,41	3,42	10,9	7,2

A comparação dos potenciais de isopreno com a soma dos potenciais dos aromáticos (BTX), obtidos no IAG em 2019, mostra um maior impacto na formação de ozônio pelo isopreno do que pelo BTX na estação chuvosa (PFO: $32,56 \mu\text{g m}^{-3}$) e para o período médio total (PFO: $35,48 \mu\text{g m}^{-3}$). No entanto, BTX apresenta maiores potenciais de PFAOS que são em torno de 10 vezes maiores que os de isopreno (Figura 4.15). Importante ressaltar que os BTX além de ser um grupo de compostos aromáticos são considerados muito importantes devido a sua abundância em regiões urbanas e interferência na química atmosférica. Assim, esta comparação do BTX com o isopreno na influência da química atmosférica urbana, enfatiza a importância do estudo deste composto, mostrado neste trabalho como principalmente de fonte natural e que apresenta contribuição da mesma ordem de grandeza dos BTX ou até maior, como no caso do período chuvoso e para formação do ozônio.

Outras investigações devem incluir a avaliação da variabilidade espacial das concentrações de monoterpenos, para melhor compreender a contribuição biogênica das espécies emissoras de terpenos em cada local de amostragem. Além disso, as medições de NOx em conjunto com ozônio e aerossóis podem ajudar a elucidar os regimes de produção fotoquímica que dominam a formação de poluentes secundários no RMSP.

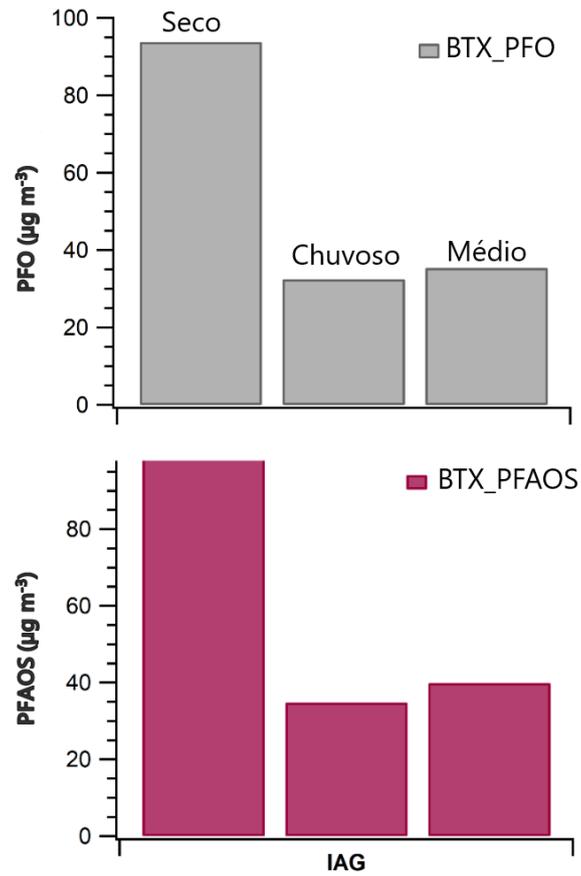


Figura 4.15. Formação de potencial de ozônio (PFO) e aerossóis orgânicos secundários (PFAOS) a partir de concentrações de BTX no local de amostragem de fundo veicular/urbano (IAG) em 2019, analisado separadamente para cada estação e valores médios totais.

5. Conclusões

A variabilidade sazonal e diurna do isopreno medida em três diferentes florestas urbanas, remanescentes da Mata Atlântica na RMSP, Brasil, é relatada aqui pela primeira vez. Este conjunto de dados único nos permite avaliar os principais mecanismos que controlam as concentrações e emissões deste composto, incluindo a avaliação de sua distribuição espacial sob a influência de diferentes graus de urbanização e meteorologia. As concentrações de isopreno registradas foram semelhantes às relatadas em outros estudos no Brasil e ao redor do mundo e menores do que os da Amazônia onde se observou perfil sazonal oposto, que podem estar relacionados principalmente a magnitude da floresta e ao clima tropical.

Neste estudo, discutimos as concentrações atmosféricas de isopreno, sua distribuição espacial e sazonal e suas fontes de emissão. Nossos resultados mostraram a forte influência que as condições ambientais podem ter nas concentrações de isopreno medidas. Uma clara variabilidade sazonal foi observada em todos os pontos de amostragem, com aumento substancial das concentrações de isopreno durante a estação chuvosa e de maior temperatura (verão). Também uma forte relação na variação diurna do isopreno com o perfil de temperatura, resultando em valores altos de correlação deste composto, principalmente, com temperatura e radiação. As concentrações médias diurnas de isopreno foram 2 a 3 vezes maiores durante a estação chuvosa (IAG: $1,75 \pm 0,93$ ppb, Matão: $0,87 \pm 0,35$ ppb, PEFI: $0,50 \pm 0,30$ ppb, RMG: $0,37 \pm 0,18$ ppb) do que as observadas durante a estação seca (IAG: $0,46 \pm 0,24$ ppb, Matão: $0,31 \pm 0,17$ ppb, PEFI: $0,17 \pm 0,11$ ppb, RMG: $0,11 \pm 0,07$ ppb), em todos os pontos de amostragem.

Os resultados revelaram diferenças nas concentrações de isopreno entre os locais, sendo a diferença encontrada na amplitude dos valores de concentrações, o que indica a influência das características de cada local de amostragem, como tipo de espécies, contribuição de fontes de poluentes e relação com condições meteorológicas. Neste contexto, sugere-se que a influência da ilha de calor urbana e os tipos de vegetação, se destacaram como importantes variáveis que podem influenciar as maiores concentrações no IAG e no Matão. Entretanto, é importante ressaltar que para o maior entendimento desta variabilidade espacial, estes fatores precisam ser trabalhados em conjunto, assim como também, a necessidade e importância de maiores estudos, principalmente com relação à vegetação nestes locais.

Embora o isopreno possa ser emitido por fontes biogênicas e antropogênicas, a PB (85%) foi maior durante o período chuvoso e quente, e na média anual geral de todos os locais

estudados, superou as PA. Nos períodos secos e de temperatura amenas, em que as concentrações de isopreno são menores, as frações praticamente se igualam em termos de contribuição, chegando às PA (52%) a superar as PB. Essas frações têm impacto no potencial de formação de poluentes secundários como o ozônio (PFO: 7,19 a 33,32 $\mu\text{g m}^{-3}$) e os aerossóis (PFAOS: 0,41 a 1,88 $\mu\text{g m}^{-3}$), tendo a PB se destacado com um alto potencial na formação do poluente secundário O_3 , principalmente na estação chuvosa para todos os locais. Estes resultados destacaram o papel do isopreno biogênico e seus potenciais impactos na qualidade do ar urbana de megacidades subtropicais, exigindo uma investigação mais aprofundada em um cenário futuro de mudança climática.

6. Perspectivas Futuras

Em estudos futuros alguns fatores são de suma importância a se considerar na amostragem e método analítico. Neste sentido, o teste de adsorção e a determinação do BV indicou grande incerteza que melhoraria se fossem consideradas outras condições de amostragem. Para diminuição da perda apontada nestes testes seria necessários mais experimentos explorando principalmente a utilização da menor vazão, indicado no teste como menor incerteza, também seria útil explorar com outros tipos de adsorventes e também a utilização de amostragem em duplicadas, que consiste da amostragem com um tubo em seguida do outro. Além destes, os testes do filtro KI indicaram a necessidade de considerar outros modelos de filtro, já que estes não apresentaram diferença significativa nas amostras, sendo também necessários novos experimentos.

Embora as condições ambientais, principalmente, com relação a temperatura tenham mostrado forte influência nas concentrações do isopreno, o isolamento de um ou mais fatores responsáveis por esse aumento ainda não foi totalmente esclarecido. Além disso, o efeito das espécies emissoras de isopreno e medidas de seus fatores de emissão por espécie serão determinantes no avanço do conhecimento do efeito da mata Atlântica na química atmosférica. Também novos estudos em condições controladas em laboratório podem avançar sobre os principais fatores que regulam as emissões de isopreno por espécies da Mata Atlântica.

Nossos resultados levantam questões adicionais sobre qual é o perfil de outros COVB em condições semelhantes, e qual é o real papel do isopreno e outros COVB para a formação de poluentes secundários na RMSP. Conforme mencionado em nosso trabalho, níveis mais elevados de ozônio e $MP_{2.5}$ são comumente observados na megacidade, mas a contribuição de fontes biogênicas não é totalmente considerada na análise da formação de poluentes secundários. Fatores de emissão de COVB da vegetação principal (Mata Atlântica) representativa da cidade serão um ativo útil para serem integrados em modelos químicos.

Por fim, sendo as emissões de isopreno muito influenciadas por fatores atmosféricos, é importante investigar as possíveis implicações que um cenário de mudanças climáticas pode ter na emissão deste composto. Estudos adicionais e mais detalhados são necessários para melhorar a compreensão das emissões de COVB na maior megacidade da América do Sul e outras áreas urbanas em todo o mundo.

Para investigações futuras também se inclui trabalhar com outros dados gerados durante o doutorado ainda não explorados. Isso inclui explorar o banco de dados de outros

HCNM além do isopreno, a fim de investigar o comportamento dos perfis, fontes e relações destes compostos com o isopreno e condições meteorológicas. Com relação a investigação de fontes também foram gerados dados de HCNM em 4 quatro diferentes pontos de amostragem dentro e ao redor da cidade universitária: Matão, Portão 3, Rua Alvarenga e IAG, assim como também dados de amostragem em dois túneis: Jânio Quadros e Rodoanel. Estes conjuntos de dados, coletados durante o doutorado, ainda pouco explorado, serão melhor trabalhados e servirão de subsídios para maiores investigações de emissões veicular e biogênica. Estão sendo discutidos também a implementação destes dados em estudos que envolvem modelos fotoquímicos, a fim de maiores discussões e definições sobre a contribuição destes HCNM na formação de poluentes secundários.

REFERÊNCIAS

- Abreu, M.L. De, 1984. Previsores sinótico-meteorológicos para a dispersão de poluentes na região da grande São Paulo .
- Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., De Gouw, J.A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A.S.H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., Locoge, N., 2014. Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: Variability, origin and importance for SOA formation. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 10439–10464. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014>
- Akbari, H., 2002. Shade trees reduce building energy use and CO₂ emissions from power plants. *Environ. Pollut.* 116, 119–126. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00264-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00264-0)
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., De Moraes Gonçalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Zeitschrift* 22, 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Andrade, M. de F., Kumar, P., de Freitas, E.D., Ynoue, R.Y., Martins, J., Martins, L.D., Nogueira, T., Perez-Martinez, P., de Miranda, R.M., Albuquerque, T., Gonçalves, F.L.T., Oyama, B., Zhang, Y., 2017. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmos. Environ.* 159, 66–82. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>
- Araizaga, A.E., Mancilla, Y., Mendoza, A., 2013. Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study. *Int. J. Environ. Res.* 7, 277–292.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review. *Atmos. Environ.* 37, 197–219. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1)
- Bonn, B., von Schneidmesser, E., Butler, T., Churkina, G., Ehlers, C., Grote, R., Klemp, D., Nothard, R., Schäfer, K., von Stülpnagel, A., Kerschbaumer, A., Yousefpour, R., Fountoukis, C., Lawrence, M.G., 2018. Impact of vegetative emissions on urban ozone and biogenic secondary organic aerosol: Box model study for Berlin, Germany. *J. Clean. Prod.* 176, 827–841. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.164>
- Borbon, A., Boynard, A., Salameh, T., Baudic, A., Gros, V., Gauduin, J., Perrussel, O., Pallares, C., 2018. Is Traffic Still an Important Emitter of Monoaromatic Organic Compounds in European Urban Areas? *Environ. Sci. Technol.* 52, 513–521. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01408>
- Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2001. An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. *Atmos. Environ.* 35, 3749–3760. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4)
- Borbon, A., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Esteve, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D.D., De Gouw, J.A., 2013. Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118, 2041–2057. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50059>

- Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2002. Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: Overview of the main sources. *Sci. Total Environ.* 292, 177–191. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01106-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01106-8)
- Brito, J., Wurm, F., Yáñez-Serrano, A.M., De Assunção, J.V., Godoy, J.M., Artaxo, P., 2015. Vehicular Emission Ratios of VOCs in a Megacity Impacted by Extensive Ethanol Use: Results of Ambient Measurements in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11381–11387. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03281>
- Calfapietra, C., Fares, S., Manes, F., Morani, A., Sgrigna, G., Loreto, F., 2013. Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review. *Environ. Pollut.* 183, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.012>
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., 2009. A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4987–5005. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4987-2009>
- Carter, W.P.L., 2010. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmos. Environ.* 44, 5324–5335. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>
- Carvalho, V.S.B., Freitas, E.D., Martins, L.D., Martins, J.A., Mazzoli, C.R., Andrade, M. de F., 2015. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. *Environ. Sci. Policy* 47, 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2014.11.001>
- Cash, J.M., Heal, M.R., Langford, B., Drewer, J., 2016. A review of stereochemical implications in the generation of secondary organic aerosol from isoprene oxidation. *Environ. Sci. Process. Impacts* 18, 1369–1380. <https://doi.org/10.1039/c6em00354k>
- Catharino, E.L.M., Bernacci, L.C., Franco, G.A.D.C., Durigan, G., Metzger, J.P., 2006. Aspectos da composição e diversidade do componente arbóreo das florestas da Reserva Florestal do Morro Grande, Cotia, SP. *Biota Neotrop.* 6, 1–28. <https://doi.org/10.1590/s1676-06032006000200004>
- CETESB, 2020a. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2019., ISSN 0103-4103. São Paulo.
- CETESB, 2020b. Operação inverno - qualidade do ar 2019. São Paulo - SP.
- CETESB, 2020c. QUALAR: Sistema de Informações da Qualidade do Ar [WWW Document]. 1 base dados eletrônicos. URL <https://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar/>
- CETESB, 2019. Qualidade do ar no estado de São Paulo 2018., ISSN 0103-4103. São Paulo - SP.
- Chameides, W.L., Lindsay, R.W., Richardson, J., Kiang, C.S., 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* (80-.). 241, 1473–1476. <https://doi.org/10.1126/science.3420404>
- Chang, C.C., Wang, J.L., Candice Lung, S.C., Chang, C.Y., Lee, P.J., Chew, C., Liao, W.C., Chen, W.N., Ou-Yang, C.F., 2014. Seasonal characteristics of biogenic and anthropogenic isoprene in tropical-subtropical urban environments. *Atmos. Environ.* 99, 298–308. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.019>
- Churkina, G., Kuik, F., Bonn, B., Lauer, A., Grote, R., Tomiak, K., Butler, T.M., 2017. Effect of VOC Emissions from Vegetation on Air Quality in Berlin during a Heatwave.

Environ. Sci. Technol. 51, 6120–6130. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06514>

- Da Silva, C.M., Souza, E.C.C.A., Da Silva, L.L., Lopes, R.O., Corrêa, S.M., Arbilla, G., 2016. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of the Botanical Garden of the City of Rio de Janeiro: A Preliminary Study. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 97, 653–658. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1887-3>
- Dallarosa, J., Calesso Teixeira, E., Meira, L., Wiegand, F., 2008. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM₁₀ and PM_{2.5} in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmos. Res.* 89, 76–92. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.12.004>
- de Gouw, J.A., Gilman, J.B., Kim, S.W., Lerner, B.M., Isaacman-VanWertz, G., McDonald, B.C., Warneke, C., Kuster, W.C., Lefer, B.L., Griffith, S.M., Dusanter, S., Stevens, P.S., Stutz, J., 2017. Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Los Angeles basin: Nighttime Removal of Alkenes and Determination of Emission Ratios. *J. Geophys. Res. Atmos.* 122, 11,843–11,861. <https://doi.org/10.1002/2017JD027459>
- Derwent, R.G., Simmonds, P.G., Manning, A.J., Spain, T.G., 2007. Trends over a 20-year period from 1987 to 2007 in surface ozone at the atmospheric research station, Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.* 41, 9091–9098. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.008>
- Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., Galloo, J.-C., 2011. Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *J. Environ. Monit.* 13, 983–990. <https://doi.org/10.1039/C0EM00354A>
- Ding, X., He, Q.F., Shen, R.Q., Yu, Q.Q., Zhang, Y.Q., Xin, J.Y., Wen, T.X., Wang, X.M., 2016. Spatial and seasonal variations of isoprene secondary organic aerosol in China: Significant impact of biomass burning during winter. *Sci. Rep.* 6, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep20411>
- Dislich, R., 2002. Análise da vegetação arbórea e conservação na Reserva Florestal da Cidade Universitária “Armando de Salles Oliveira”, São Paulo, SP. 251. Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo.
- Dominutti, P., 2016. Elucidating the atmospheric composition and emission sources of volatile organic compounds in São Paulo megacity. Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences - University of Sao Paulo.
- Dominutti, P., Nogueira, T., Borbon, A., Andrade, M. de F., Fornaro, A., 2016. One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context. *Atmos. Environ.* 142, 371–382. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.008>
- Dominutti, P., Nogueira, T., Fornaro, A., Borbon, A., 2020. One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context. *Sci. Total Environ.* 738, 139790. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139790>
- dos Santos, T.C., Dominutti, P., Pedrosa, G.S., Coelho, M.S., Nogueira, T., Borbon, A., Souza, S.R., Fornaro, A., 2022. Isoprene in urban Atlantic forests: variability, origin and implications on the air quality of a subtropical megacity. *Sci. Total Environ.*

- Dos Santos, T.C., Reboita, M.S., Carvalho, V.S.B., 2018. Investigation of the relationship between atmospheric variables and the concentration of MP 10 and O 3 in the state of São Paulo. *Rev. Bras. Meteorol.* 33, 631–645. <https://doi.org/10.1590/0102-7786334006>
- Environment and Climate Change Canada, 2020. Pollution prevention (P2) planning notice for the synthetic rubber manufacturing sector (isoprene) : final performance report 2020. (No. En14- 134/2020E- PDF).
- Escobedo, F.J., Kroeger, T., Wagner, J.E., 2011. Urban forests and pollution mitigation: Analyzing ecosystem services and disservices. *Environ. Pollut.* 159, 2078–2087. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.010>
- Escobedo, F.J., Nowak, D.J., 2009. Spatial heterogeneity and air pollution removal by an urban forest. *Landsc. Urban Plan.* 90, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.landurbplan.2008.10.021>
- Fall, R., 1999. Biogenic Emissions of Volatile Organic Compounds from Higher Plants. *React. Hydrocarb. Atmos.* 41–96. <https://doi.org/10.1016/b978-012346240-4/50003-5>
- Ferreira, M.J., De Oliveira, A.P., Soares, J., 2013. Diurnal variation in stored energy flux in São Paulo city, Brazil. *Urban Clim.* 5, 36–51. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2013.06.001>
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, 1st ed. Academic Press, San Diego.
- Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M.A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J.K., Granier, C., Neftel, A., Isaksen, I.S.A., Laj, P., Maione, M., Monks, P.S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neiryneck, J., Personne, E., Wichink-Kruit, R., Butterbach-Bahl, K., Flechard, C., Tuovinen, J.P., Coyle, M., Gerosa, G., Loubet, B., Altimir, N., Gruenhage, L., Ammann, C., Cieslik, S., Paoletti, E., Mikkelsen, T.N., Ro-Poulsen, H., Cellier, P., Cape, J.N., Horváth, L., Loreto, F., Niinemets, Ü., Palmer, P.I., Rinne, J., Misztal, P., Nemitz, E., Nilsson, D., Pryor, S., Gallagher, M.W., Vesala, T., Skiba, U., Brüggemann, N., Zechmeister-Boltenstern, S., Williams, J., O’Dowd, C., Facchini, M.C., de Leeuw, G., Flossman, A., Chaumerliac, N., Erisman, J.W., 2009. Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions. *Atmos. Environ.* 43, 5193–5267. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068>
- Freitas, E.D., Rozoff, C.M., Cotton, W.R., Silva Dias, P.L., 2007. Interactions of an urban heat island and sea-breeze circulations during winter over the metropolitan area of São Paulo, Brazil. *Boundary-Layer Meteorol.* 122, 43–65. <https://doi.org/10.1007/s10546-006-9091-3>
- Friedrich, R., Obermeier, A., 1999. Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds, in: *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Elsevier, pp. 1–39. <https://doi.org/10.1016/b978-012346240-4/50002-3>
- Fu, T.M., Jacob, D.J., Palmer, P.I., Chance, K., Wang, Y.X., Barletta, B., Blake, D.R., Stanton, J.C., Pilling, M.J., 2007. Space-based formaldehyde measurements as constrains on volatile organic compound emissions in east and south Asia and implications for ozone. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, 1–15. <https://doi.org/10.1029/2006JD007853>
- Fuentes, J.D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T.D., Stockwell, W., 2000. Biogenic

- Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 81, 1537–1575. [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(2000\)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(2000)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2)
- Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmos. Environ.* 42, 8139–8149. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>
- Gipson, G.L., 1984. Guideline for using the carbon bond mechanism in city-specific EKMA (No. EPA 450/4-84-005).
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., 2007. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1514–1521.
- Gómez, M.C., Durana, N., García, J.A., de Blas, M., Sáez de Cámara, E., García-Ruiz, E., Gangoití, G., Torre-Pascual, E., Iza, J., 2020. Long-term measurement of biogenic volatile organic compounds in a rural background area: Contribution to ozone formation. *Atmos. Environ.* 224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117315>
- Graedel, T.E., Hawkins, D.T., Claxton, L.D., 1998. Hydrocarbons, in: *Atmospheric Chemical Compounds: Sources, Occurrence and Bioassay*. Academic Press, pp. 111–220. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-091842-6.50006-1>
- Grosjean, D., Seinfeld, J.H., 1989. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols. *Atmos. Environ.* 23, 1733–1747. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90058-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90058-9)
- Guenther, A., 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.* 34, 2205–2230. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00465-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00465-3)
- Guenther, A., 1999. Modeling Biogenic Volatile Organic Compound Emissions to the Atmosphere, in: Hewitt, C. (Ed.), *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Elsevier, San Diego, pp. 97–118. <https://doi.org/10.1016/B978-012346240-4/50004-7>
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* 100, 8873. <https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- Guidolotti, G., Pallozzi, E., Gavrichkova, O., Scartazza, A., Mattioni, M., Loreto, F., Calfapietra, C., 2019. Emission of constitutive isoprene, induced monoterpenes, and other volatiles under high temperatures in *Eucalyptus camaldulensis*: A ¹³C labelling study. *Plant Cell Environ.* 42, 1929–1938. <https://doi.org/10.1111/pce.13521>
- Hantson, S., Knorr, W., Schurgers, G., Pugh, T.A.M., Arneth, A., 2017. Global isoprene and monoterpene emissions under changing climate, vegetation, CO₂ and land use. *Atmos. Environ.* 155, 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.010>
- Harrison, R.M., Smith, D.I.T., Luhana, L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.* 30, 825–832. <https://doi.org/10.1021/es950252d>
- He, J., Gong, S., Yu, Y., Yu, L., Wu, L., Mao, H., Song, C., Zhao, S., Liu, H., Li, X., Li, R., 2017. Air pollution characteristics and their relation to meteorological conditions during 2014–2015 in major Chinese cities. *Environ. Pollut.* 223, 484–496. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.050>

- Hellén, H., Tykkä, T., Hakola, H., 2012. Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. *Atmos. Environ.* 59, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.049>
- IB - Instituto de Biociências (USP), 2017. Instituto de Biociências: Reserva Florestal [WWW Document]. USP – Univ. São Paulo. URL <https://www.ib.usp.br/reserva-florestal/a-reserva.html> (accessed 2.4.17).
- IBGE, 2018. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. São Paulo [WWW Document]. Port. URL <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/panorama> (accessed 3.30.20).
- Kaltsonoudis, C., Kostenidou, E., Florou, K., Psichoudaki, M., Pandis, S.N., 2016. Temporal variability and sources of VOCs in urban areas of the eastern Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 14825–14842. <https://doi.org/10.5194/acp-16-14825-2016>
- Karl, T., Prazeller, P., Mayr, D., Jordan, A., Rieder, J., Fall, R., Lindinger, W., 2001. Human breath isoprene and its relation to blood cholesterol levels: New measurements and modeling. *J. Appl. Physiol.* 91, 762–770. <https://doi.org/10.1152/jappl.2001.91.2.762>
- King, J., Koc, H., Unterkofler, K., Mochalski, P., Kupferthaler, A., Teschl, G., Teschl, S., Hinterhuber, H., Amann, A., 2010. Physiological modeling of isoprene dynamics in exhaled breath. *J. Theor. Biol.* 267, 626–637. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2010.09.028>
- Kraus, J.E., Höfling, E., Rodrigues, M.T., Sampaio, M.R.A. de, 2005. Fauna and flora of the campus of the Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira, 1^a. ed. ISBN: 85-314-0879-2, São Paulo.
- Landsberg, H.E., 1981. The urban climate, 1st ed. Academic Press.
- Lechner, M., Moser, B., Niederseer, D., Karlseder, A., Holzknecht, B., Fuchs, M., Colvin, S., Tilg, H., Rieder, J., 2006. Gender and age specific differences in exhaled isoprene levels. *Respir. Physiol. Neurobiol.* 154, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.resp.2006.01.007>
- Lee, B.S., Wang, J.L., 2006. Concentration variation of isoprene and its implications for peak ozone concentration. *Atmos. Environ.* 40, 5486–5495. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.035>
- Li, B., Ho, S.S.H., Xue, Y., Huang, Y., Wang, L., Cheng, Y., Dai, W., Zhong, H., Cao, J., Lee, S., 2017. Characterizations of volatile organic compounds (VOCs) from vehicular emissions at roadside environment: The first comprehensive study in Northwestern China. *Atmos. Environ.* 161, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.029>
- Li, Z., Guo, J., Ding, A., Liao, H., Liu, J., Sun, Y., Wang, T., Xue, H., Zhang, H., Zhu, B., 2017. Aerosol and boundary-layer interactions and impact on air quality. *Natl. Sci. Rev.* 4, 810–833. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx117>
- Liu, S., Xing, J., Zhang, H., Ding, D., Zhang, F., Zhao, B., Sahu, S.K., Wang, S., 2019. Climate-driven trends of biogenic volatile organic compound emissions and their impacts on summertime ozone and secondary organic aerosol in China in the 2050s. *Atmos. Environ.* 218, 117020. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117020>
- Liu, Y., Zhao, N., Vanos, J.K., Cao, G., 2017. Effects of synoptic weather on ground-level PM_{2.5} concentrations in the United States. *Atmos. Environ.* 148, 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.052>
- Livesley, S.J., McPherson, E.G., Calfapietra, C., 2016. The Urban Forest and Ecosystem

- Services: Impacts on Urban Water, Heat, and Pollution Cycles at the Tree, Street, and City Scale. *J. Environ. Qual.* 45, 119–124. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.11.0567>
- Logan, B.A., Monson, R.K., Potosnak, M.J., 2000. Biochemistry and physiology of foliar isoprene production. *Trends Plant Sci.* 5, 477–481. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(00\)01765-9](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(00)01765-9)
- Lopes, A.G.D., 2007. Estudo da comunidade fitoplanctônica como bioindicador de poluição em três reservatórios em série do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), Sao Paulo, SP 45.
- Loreto, F., Schnitzler, J.P., 2010. Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends Plant Sci.* 15, 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.006>
- Lu, S., Liu, Y., Shao, M., Huang, S., 2007. Chemical speciation and anthropogenic sources of ambient volatile organic compounds (VOCs) during summer in Beijing, 2004. *Front. Environ. Sci. Eng. China* 1, 147–152. <https://doi.org/10.1007/s11783-007-0026-0>
- Martins, L.D., Andrade, M.D.F., Ynoue, R.Y., De Albuquerque, É.L., Tomaz, E., Vasconcellos, P.D.C., 2008. Ambiental volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. *Quim. Nova* 31, 2009–2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800018>
- Martins, L.D., Andrade, M.F., Freitas, E.D., Pretto, A., Gatti, L. V., Albuquerque, É.L., Tomaz, E., Guardani, M.L., Martins, M.H.R.B., Junior, O.M.A., 2006. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6722–6729. <https://doi.org/10.1021/es052441u>
- Metzger, J.P., Alves, L.F., Goulart, W., Teixeira, A.M. de G., Simões, S.J.C., Catharino, E.L.M., 2006. Uma área de relevante interesse biológico, porém pouco conhecida: a Reserva Florestal do Morro Grande. *Biota Neotrop.* 6, 1–33. <https://doi.org/10.1590/s1676-06032006000200003>
- Nogueira, T., Dominutti, P.A., De Carvalho, L.R.F., Fornaro, A., Andrade, M.D.F., 2014. Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012-2013. *Fuel* 134, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.091>
- Nowak, D.J., Hirabayashi, S., Doyle, M., McGovern, M., Pasher, J., 2018. Air pollution removal by urban forests in Canada and its effect on air quality and human health. *Urban For. Urban Green.* 29, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2017.10.019>
- Oke, T.R., 1987. *Boundary Layer Climates*, 2nd ed. January 28.
- Oliveira-Filho, A.T., Fontes, M.A.L., 2000. Patterns of floristic differentiation among atlantic forests in southeastern Brazil and the influence of climate. *Biotropica* 32, 793–810. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7429.2000.tb00619.x>
- Oliveira, A.P., Bornstein, R.D., Soares, J., 2003. Annual and diurnal wind patterns in the city of São Paulo. *Water, Air, Soil Pollut. Focus* 3, 3–15. <https://doi.org/10.1023/A:1026090103764>
- Prefeitura de São Paulo, 2017. Parques Municipais [WWW Document]. URL https://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/meio_ambiente/parques/programacao/index.php?p=144010 (accessed 7.4.21).

- Prefeitura de São Paulo, 2011. Ações pela biodiversidade da cidade de Sao Paulo - 2010. São Paulo.
- Préndez, M., Carvajal, V., Corada, K., Morales, J., Alarcón, F., Peralta, H., 2013. Biogenic volatile organic compounds from the urban forest of the Metropolitan Region, Chile. *Environ. Pollut.* 183, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.04.003>
- Radar SEADE, 2015. A frota de veículos no estado de São Paulo [WWW Document]. Uma visão das estatísticas em alguns segundos. URL https://www.seade.gov.br/produtos/midia/radar/radar_seade_n4.pdf (accessed 7.4.21).
- Ren, Y., Ge, Y., Gu, B., Min, Y., Tani, A., Chang, J., 2014. Role of management strategies and environmental factors in determining the emissions of biogenic volatile organic compounds from urban greenspaces. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6237–6246. <https://doi.org/10.1021/es4054434>
- Ren, Y., Qu, Z., Du, Y., Xu, R., Ma, D., Yang, G., Shi, Y., Fan, X., Tani, A., Guo, P., Ge, Y., Chang, J., 2017. Air quality and health effects of biogenic volatile organic compounds emissions from urban green spaces and the mitigation strategies. *Environ. Pollut.* 230, 849–861. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.049>
- Ribani, M., Bottoli, C.B.G., Collins, C.H., Jardim, C.S.F., Melo, L.F.C., 2004. Revisão: VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. *Quim. Nova* 27, 771–780. <https://doi.org/https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>
- Roselle, S.J., Pierce, T.E., Schere, K.L., 1991. The sensitivity of regional ozone modeling to biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res. Atmos.* 96, 7371–7394. <https://doi.org/10.1029/91JD00005>
- Safieddine, S.A., Heald, C.L., Henderson, B.H., 2017. The global nonmethane reactive organic carbon budget: A modeling perspective. *Geophys. Res. Lett.* 44, 3897–3906. <https://doi.org/10.1002/2017GL072602>
- Salerno-Kennedy, R., Cashman, K.D., 2005. Potential applications of breath isoprene as a biomarker in modern medicine: A concise overview. *Wien. Klin. Wochenschr.* 117, 180–186. <https://doi.org/10.1007/s00508-005-0336-9>
- Santos, F., Longo, K., Guenther, A., Kim, S., Gu, D., Oram, D., Forster, G., Lee, J., Hopkins, J., Brito, J., Freitas, S., 2018. Biomass burning emission disturbances of isoprene oxidation in a tropical forest. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 12715–12734. <https://doi.org/10.5194/acp-18-12715-2018>
- Sao Paulo (State), 2017. Instituto de Botânica: O Instituto [WWW Document]. *Environ. Dep.* URL <https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/institutodebotanica/instituto-2/instituicao/> (accessed 7.4.21).
- Seinfeld, J.H., 2004. Air pollution: A half century of progress. *AIChE J.* 50, 1096–1108. <https://doi.org/10.1002/aic.10102>
- Selmi, W., Weber, C., Rivière, E., Blond, N., Mehdi, L., Nowak, D., 2016. Air pollution removal by trees in public green spaces in Strasbourg city, France. *Urban For. Urban Green.* 17, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2016.04.010>
- Sharkey, T.D., Monson, R.K., 2017. Isoprene research – 60 years later, the biology is still enigmatic. *Plant Cell Environ.* 40, 1671–1678. <https://doi.org/10.1111/pce.12930>

- Sienra, M. del R., Rosazza, N.G., Préndez, M., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmos. Res.* 75, 267–281. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.01.003>
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J.F., Kuhn, U., Stefani, P., Knorr, W., 2014. Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 9317–9341. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014>
- Souza, S.R., Blande, J.D., Holopainen, J.K., 2013. Pre-exposure to nitric oxide modulates the effect of ozone on oxidative defenses and volatile emissions in lima bean. *Environ. Pollut.* 179, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.065>
- Thomaziello, S.A., 2016. Sustentabilidade ambiental e serviços ecossistêmicos: uma estratégia para avaliar zonas amortecimento de paisagens protegidas – o caso da Reserva Florestal do Morro Grande/SP. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo-Universidade Estadual de Campinas-Unicamp.
- US-EPA, 1999a. Compendium Method TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air.
- US-EPA, 1999b. Compendium Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds in ambient air using active sampling on to sorbent tubes, EPA/625/R-96/010b.
- Vasconcellos, P.C., Zacarias, D., Pires, M.A.F., Pool, C.S., Carvalho, L.R.F., 2003. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmos. Environ.* 37, 3009–3018. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00181-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00181-X)
- Vemado, F., Pereira Filho, A.J., 2016. Severe weather caused by heat island and sea breeze effects in the metropolitan area of são paulo, Brazil. *Adv. Meteorol.* 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/8364134>
- Vickers, C.E., Gershenzon, J., Lerdau, M.T., Loreto, F., 2009. A unified mechanism of action for volatile isoprenoids in plant abiotic stress. *Nat. Chem. Biol.* 5, 283–291. <https://doi.org/10.1038/nchembio.158>
- Von Schneidmesser, E., Monks, P.S., Gros, V., Gauduin, J., Sanchez, O., 2011. How important is biogenic isoprene in an urban environment? A study in London and Paris. *Geophys. Res. Lett.* 38, 1–7. <https://doi.org/10.1029/2011GL048647>
- Wagner, P., Kuttler, W., 2014. Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere - A case study in Essen, Germany. *Sci. Total Environ.* 475, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.026>
- Wang, J.L., Chew, C., Chang, C.Y., Liao, W.C., Lung, S.C.C., Chen, W.N., Lee, P.J., Lin, P.H., Chang, C.C., 2013. Biogenic isoprene in subtropical urban settings and implications for air quality. *Atmos. Environ.* 79, 369–379. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.055>
- Wei, D., Fuentes, J.D., Gerken, T., Chamecki, M., Trowbridge, A.M., Stoy, P.C., Katul, G.G., Fisch, G., Acevedo, O., Manzi, A., von Randow, C., dos Santos, R.M.N., 2018. Environmental and biological controls on seasonal patterns of isoprene above a rain

- forest in central Amazonia. *Agric. For. Meteorol.* 256–257, 391–406. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.03.024>
- Whited, G.M., Feher, F.J., Benko, D.A., Marguerite, A., 2010. Development of a gas-phase 152–163.
- Winters, A.J., Adams, M.A., Bleby, T.M., Rennenberg, H., Steigner, D., Steinbrecher, R., Kreuzwieser, J., 2009. Emissions of isoprene, monoterpene and short-chained carbonyl compounds from *Eucalyptus* spp. in southern Australia. *Atmos. Environ.* 43, 3035–3043. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.03.026>
- Yáñez-Serrano, A.M., Bourtsoukidis, E., Alves, E.G., Bauwens, M., Stavrakou, T., Llusà, J., Filella, I., Guenther, A., Williams, J., Artaxo, P., Sindelarova, K., Doubalova, J., Kesselmeier, J., Peñuelas, J., 2020. Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change. *Glob. Chang. Biol.* 26, 4722–4751. <https://doi.org/10.1111/gcb.15185>
- Yáñez-Serrano, A.M., Mahlau, L., Fasbender, L., Byron, J., Williams, J., Kreuzwieser, J., Werner, C., 2019. Heat stress increases the use of cytosolic pyruvate for isoprene biosynthesis. *J. Exp. Bot.* 70, 5827–5838. <https://doi.org/10.1093/jxb/erz353>
- Yáñez-Serrano, A.M., Nölscher, A.C., Williams, J., Wolff, S., Alves, E., Martins, G.A., Bourtsoukidis, E., Brito, J., Jardine, K., Artaxo, P., Kesselmeier, J., 2015. Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 3359–3378. <https://doi.org/10.5194/acp-15-3359-2015>
- Yee, L.D., Isaacman-VanWertz, G., Wernis, R.A., Kreisberg, N.M., Glasius, M., Riva, M., Surratt, J.D., de Sá, S.S., Martin, S.T., Alexander, M.L., Palm, B.B., Hu, W., Campuzano-Jost, P., Day, D.A., Jimenez, J.L., Liu, Y., Misztal, P.K., Artaxo, P., Viegas, J., Manzi, A., de Souza, R.A.F., Edgerton, E.S., Baumann, K., Goldstein, A.H., 2020. Natural and Anthropogenically Influenced Isoprene Oxidation in Southeastern United States and Central Amazon. *Environ. Sci. Technol.* 54, 5980–5991. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00805>
- Ynoue, R.Y., Reboita, M.S., Ambrizzi, T., Silva, G.A.M. da, 2017. *Meteorologia: Noções Básicas*, 1 st. ed. Sao Paulo.
- Zeng, G., Williams, J.E., Fisher, J.A., Emmons, L.K., Jones, N.B., Morgenstern, O., Robinson, J., Smale, D., Paton-Walsh, C., Griffith, D.W.T., 2015. Multi-model simulation of CO and HCHO in the Southern Hemisphere: comparison with observations and impact of biogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 7217–7245. <https://doi.org/10.5194/acp-15-7217-2015>
- Zhang, D., Lei, W., Zhang, R., 2002. Mechanism of OH formation from ozonolysis of isoprene: Kinetics and product yields. *Chem. Phys. Lett.* 358, 171–179. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00260-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00260-9)
- Zhang, Z., Wang, H., Chen, D., Li, Q., Thai, P., Gong, D., Li, Y., Zhang, C., Gu, Y., Zhou, L., Morawska, L., Wang, B., 2017. Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China. *Sci. Total Environ.* 584–585, 1162–1174. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.179>