

Revista Virtual de Química

ISSN 1984-6835

### Artigo

# Métodos de Estimativas de Fluxo de Gases de Efeito Estufa e a Influência da Ação Humana na Redução da Capacidade de Remoção de CO<sub>2</sub> na Floresta Amazônica

Marani, L.;\* Gatti, L. V.; Miller, J. B.; Domingues, L. G.; Correia, C. C. S.; Gloor, M.; Peters, W.; Basso, L. S.; Crispim, S. P.; Neves, R. A. L.

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (5), 1129-1144. Data de publicação na Web: 23 de Julho de 2020

### http://rvq.sbq.org.br

# Estimation Methods of Greenhouse Gases Fluxes and The Human Influence in the CO, Removal Capability of the Amazon Forest

**Abstract:** The Amazon Forest play an important rule to tropical climate of South America, particularly to the water vapor atmospheric recirculation and represent a potential strong carbon storage that if totally released, will contribute largely to the global warming. The entire region is over strong human pressure, through logging, forest conversion and others resources explorations. In this work, we present a way to study the amazon carbon fluxes using regular CO<sub>2</sub> vertical atmospheric profiles with aircrafts with regional representability. By combining these measurements with the background measurements in Barbados and Ascension, the carbon flux for 20 % of the Amazon area can be estimated. There are two primary challenges in these CO<sub>2</sub> measurements: precision and accuracy. The methodology developed to achieve both precision and accuracy is presented. The analyses of the differences in trend lines of the measurements bellow the Planetary Boundary Layer and the top of the profile show a change in the contribution over the study period, confirmed also by the analysis of the annual mean CO<sub>2</sub> fluxes. The trend in the fluxes show a similar behavior to that observed in the trends of the land use change over the influenced area of SAN, mainly the conversion of forest to agriculture and livestock areas, highlighting the influence of human actions in the conversion of the East Amazon from a sink to a source of atmospheric CO<sub>2</sub>.

*Keywords:* Greenhouse gases; climate changes; CO<sub>2</sub>; amazon.

## Resumo

A Floresta Amazônica desempenha um papel importante para o clima tropical da América do Sul, em particular para a recirculação do vapor d'água para a atmosfera e representa um potencial reservatório de carbono que se fosse liberado totalmente contribuiria significativamente com o aquecimento global. Toda a região está sob forte pressão humana, através de exploração madeireira, conversão de floresta e outras formas de exploração de recursos. Este trabalho apresenta uma forma de examinar os fluxos de carbono na Amazônia, ao realizar perfis verticais atmosféricos de CO<sub>2</sub> com aeronaves de pequeno porte regularmente e que sejam representativos de escalas regionais. Ao combinar estas medidas com os registros de background nas ilhas de Barbados e de Ascenção, o fluxo médio mensal de carbono para cerca de 20 % da Amazônia Brasileira pode ser estimado. Existem dois desafios primários nas medidas de CO<sub>2</sub>: precisão e acurácia. O método desenvolvido para garantir tanto a precisão quanto a acurácia dessas medidas realizadas abaixo da Camada Limite Planetária mostra uma mudança de contribuição ao longo do período estudado, que é confirmada quando se analisam os fluxos médios anuais de CO<sub>2</sub>. A tendência de mudança nos fluxos mostra comportamentos similares aos observados na mudança do uso da terra, principalmente na conversão de áreas de floresta em áreas de agropecuária, destacando a influência da ação humana na mudança da Amazônia Oriental de um sumidouro para um emissor de CO<sub>2</sub> atmosférico.

Palavras-chave: Gases de Efeito Estufa; mudanças climáticas; CO<sub>2</sub>; amazônia.

\* Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Centro de ciência do Sistema Terrestre, Laboratório de Gases de Efeito Estufa, Avenida dos Astronautas 1758. CEP 12227-010, São José dos Campos-SP, Brasil. <u>Imarani@gmail.com</u> DOI: 10.21577/1984-6835.20200091 Volume 12, Número 5



Setembro-Outubro 2020

Revista Virtual de Química ISSN 1984-6835

# Métodos de Estimativas de Fluxo de Gases de Efeito Estufa e a Influência da Ação Humana na Redução da Capacidade de Remoção de CO, na Floresta Amazônica

# Luciano Marani,<sup>a,\*</sup><sup>©</sup> Luciana V. Gatti,<sup>a,b</sup> John B. Miller,<sup>c,d</sup> Lucas G. Domingues,<sup>b</sup> Caio C. S. Correia,<sup>b</sup> Manuel Gloor,<sup>e</sup> Wouter Peters,<sup>f,g</sup> Luana S. Basso,<sup>a</sup> Stephane P. Crispim,<sup>a</sup> Raiane A. L. Neves<sup>a</sup>

 <sup>a</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Centro de ciência do Sistema Terrestre, Laboratório de Gases de Efeito Estufa, Avenida dos Astronautas 1758, CEP 12227-010, São José dos Campos-SP, Brasil.
 <sup>b</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Atmospheric Chemistry Laboratory, Avenida Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo-SP, Brasil.

<sup>c</sup> Divisão de Monitoramento Global, Earth System Research Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration 325, Broadway, Boulder, Colorado 80305, EUA.

<sup>d</sup> Universidade do Colorado, Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences, Boulder, Colorado 80309, EUA.

<sup>e</sup> Universidade de Leeds, Escola de Geografia, Woodhouse Lane, Leeds LS9 2JT, Reino Unido.

<sup>f</sup>Universidade de Wageningen, Grupo de Ciências Ambientais, Wageningen, Holanda.

<sup>g</sup> Universidade de Groningen, Centro de Pesquisas de Isótopos, Groningen, Holanda.

### \*<u>lmarani@gmail.com</u>

Recebido em 31 de Maio de 2019. Aceito para publicação em 8 de Julho de 2020.

### 1. Introdução

- 2. Métodos
  - 2.1. Local, área de influência e procedimento de amostragem
  - 2.2. Medidas de CO<sub>2</sub>
  - 2.3. Cálculo do fluxo de CO,

### 3. Resultados e discussão

- 3.1. Observação de gradientes verticais
- 3.2. Fluxos de CO, da superfície
- 4. Conclusões

# 1. Introdução

A Floresta Amazônica desempenha um papel importante para o clima tropical da América do Sul, em particular para a recirculação do vapor d'água para a atmosfera ao longo da corrente de ar principal da bacia amazônica.<sup>1-4</sup> A Bacia também é um componente importante do ramo tropical das circulações globais de Hadley e Walker. As florestas são, além disso, uma potencial fonte de carbono (~100 PgC em biomassa acima do solo<sup>5</sup>), que, se fosse liberado totalmente contribuiria significativamente com o aquecimento global (na ordem de 0,5°C). Os feedbacks entre florestas tropicais e clima podem ser importantes para o clima global nas próximas décadas<sup>6</sup>.



O clima na Amazônia vem mudando nas últimas décadas. As temperaturas aumentaram rapidamente nas últimas três décadas (~0,7 °C)<sup>13</sup>. Entre 2000 e 2017, o aumento observado para a região de Santarém foi de 0,4 °C, como pode ser observado na Figura 1a. Além disso, o ciclo hidrológico tornou-se mais variável, com o aumento da frequência de eventos de secas extremas (2004/5, 2006/7, 2009/10, 2015/16) bem como inundações extremas (2007/8/9, 2010/11). Na Figura 1b pode ser observado o acumulado anual de precipitação na região de SAN.



Este é provavelmente o resultado de dois fatores: uma mudança de fase da Oscilação Inter-Decadal do Pacífico em meados da década de 1990<sup>14,15</sup> e o aquecimento do Atlântico Norte tropical. O aquecimento no Atlântico Norte tropical durante a estação seca também é a provável causa do contraste crescente entre a estação chuvosa e seca<sup>16</sup>. Uma preocupação importante que foi discutida por muito tempo<sup>3,6,17,18</sup> é como a Floresta Amazônica irá mudar no futuro como resultado das mudancas climáticas. A relação carbonoclima está diretamente relacionada a atividade humana através do desmatamento, da pecuária e da agricultura. A Figura 2 apresenta as taxas de desmatamento para a Amazônia Legal Brasileira de 1988 a 2018, segundo dados do Monitoramento do Desmatamento da Floresta Amazônica Brasileira por Satélite do Projeto PRODES<sup>19</sup>.

Uma abordagem que tem fornecido informações sobre como a floresta Amazônica pode mudar é o uso de censos regulares de parcelas florestais em uma rede disseminada em toda a Bacia<sup>20-22</sup>. Esses dados levaram a importantes descobertas em larga escala sobre a resposta da floresta, especificamente o reconhecimento de que as florestas da Bacia Amazônica como um todo têm absorvido carbono nas últimas décadas, mas com indicações recentes de que a taxa de absorção de carbono é decrescente. No entanto, existem algumas lacunas desta abordagem; as medidas biométricas das árvores utilizadas pelos censos capturam apenas uma parte de todos os processos em andamento, deixando escapar a respiração do solo e perda de carbono através de gueimadas.







Figura 2. Taxas de desmatamento entre 1988 e 2018 na Amazônia Legal Brasileira (adaptado de PRODES, 2019)

Uma abordagem complementar monitora regularmente as concentrações de gases de efeito estufa na região intermediária da troposfera sobre a Bacia. Os fluxos de gases de efeito estufa terraatmosfera totais podem então ser estimados usando informações sobre transporte atmosférico e mistura. O fluxo líquido de carbono (Troca líquida no bioma ou NBE – *Net Biome Exchange*) revela se a vegetação terrestre perde ou ganha carbono, portanto, se remove ou emite carbono para a atmosfera.

Fundamentalmente, observações de carbono na Amazônia apresentam sérias lacunas de escala, que levam a estas grandes incertezas. Isto é, muitos dos estudos de balanço de carbono têm sido focados até agora em escalas espaciais pequenas (biométrica e micrometeorológicas), que requerem grande grau de extrapolação, ou então em modelos globais de inversão, que falham ao restringir massas de terra tropicais até à escala continental. Muitas das campanhas com aviões dão uma visualização dos fluxos regionais, mas ao longo de um período de tempo muito pequeno para determinar fluxos anuais, pois ocorrem por um período de tempo insuficiente para se definir as variabilidades anuais.

Um aspecto particularmente atraente desta abordagem é que a amostragem regional do ar capta um sinal que se integra em todos os processos em curso e em uma área muito grande: toda a área terrestre do fluxo de ar principal direcionado desde a costa brasileira, no Atlântico tropical até o local de amostragem com avião como pode ser visto na Figura 3, que apresenta, como exemplo, as trajetórias das massas de ar, obtidas através do Modelo de Trajetória Integrada Híbrida Lagrangiana de Partícula Única (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model - HYSPLIT), durante as amostragens em 2012 e a área com influência nas medidas.



**Figura 3.** (a) Localização do ponto de amostragem (SAN) e as trajetórias retrocedentes das massas de ar (Modelo HYSPLIT) para cada frasco coletado durante o ano de 2012. (b) Área de influência média para os perfis de avião coletados no local de estudo e determinada a partir da densidade das trajetórias (número de pontos de trajetória dentro de um grid de 2 graus de latitude por 2 graus de longitude)



Neste trabalho, apresenta-se uma forma alternativa de examinar os fluxos de carbono na Amazônia, ao realizar perfis verticais de  $CO_2$  e outros Gases de Efeito Estufa (GEE) regularmente<sup>9-12</sup> que sejam representativos de escalas regionais (~10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>). Mesmo que o local de realização dos perfis representado neste trabalho seja sensível apenas a uma parte da bacia, os resultados sugerem uma forma de obter fluxos representativos na escala da área amazônica total que sejam robustos e integrados e permitem relacionar a influência da ação humana através das mudanças do uso de solo às mudanças observadas na capacidade de remoção do  $CO_2$  da região amazônica.

Este diagnóstico do balanço de carbono amazônico é fornecido pelo enriquecimento ou depleção do CO de um volume de ar atmosférico, movendo-se sobre o continente na Amazônia, usando medidas de perfis verticais de CO, obtidos com aviões. Os resultados de medidas realizadas de dezembro do ano de 2000 a junho de 2018 na Amazônia Oriental, próximo a Santarém (denominado SAN), no estado do Pará, são apresentados neste trabalho. Especificamente, foram realizadas medidas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), monóxido de carbono (CO) e hexafluoreto de enxofre (SF<sub>c</sub>). Ao combinar estas medidas com os registros de background para estes gases, medidos pela NOAA/ESRL (National Oceanic and Atmospheric Adminstration/Earh System Research Laboratory) nas ilhas de Barbados (RBA) e de Ascensão (ASC), o fluxo médio mensal de carbono para cerca de 20% da Amazônia Brasileira (~5x10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>) pôde ser estimado. Esta técnica se torna possível pela presença constante dos ventos alísios, que se estendem da superfície até o topo dos nossos perfis de avião (~4 km acima do nível do mar), o que implica que as medidas de perfil vertical são sensíveis ao fluxo integrado da região que se estende da costa atlântica até o local de estudo (SAN).

## 2. Métodos

# 2.1. Local, área de influência e procedimento de amostragem

As medidas de perfis verticais de GEE com aviões de pequeno porte reportados neste trabalho tiveram início em dezembro de 2000, com voos sobre a Floresta Nacional de Tapajós, no estado do Pará, Brasil (2°51'42" S, 54°57'54" O), na altura do Km 67 da Rodovia BR-163, que liga Santarém a Cuiabá (SAN).

Entre dezembro de 2000 e junho de 2018 foram obtidos 233 perfis verticais de GEE. As amostras de ar foram coletadas com um sistema portátil de amostragem, que consiste em uma unidade contendo o sistema de compressão (PCP) e outra unidade contendo 17 frascos de amostragem de 700 mL (PFP). Estas unidades são embarcadas em uma aeronave de pequeno porte (Cessna 206). O ar ambiente é aspirado através de um tubo de amostragem (Bevaline -  ${}^{3}/{}_{8}$ " o.d., ¼" i.d.) posicionado externamente na janela da asa direita, a cerca de 1 metro da cabine. Desde 2007, sensores GPS e de temperatura e umidade relativa também foram ligados à PCP. O piloto inicia a amostragem à altitude pré-programada usando um controle manual.

Entre 2000 e 2006, cada amostragem consistia na realização de um perfil descendente (de 3600 m a 300 m de altitude) e de um perfil ascendente (de 300 m a 3600 m de altitude). Desde 2007, as amostras passaram a ser coletadas durante um perfil helicoidal apenas descendente (Figura 4), indo de 4400 m a 300 m de altitude acima do nível do mar.

Durante a coleta do perfil vertical, das altitudes de 4400 até 1200 metros, foram realizadas amostragens a cada 300 metros e de 1200 até a base do perfil, a cada 150 metros, até próximo à altura da copa das árvores. Os perfis foram normalmente obtidos entre as 12:00 e 13:00 horas (hora local), que é o período do dia em que a camada limite planetária está completamente desenvolvida. Este período também representa o tempo em que a média da coluna é mais similar à média diária<sup>23</sup>. Entre 2000 e 2003, as amostras foram enviadas para análise no laboratório da NOAA/ESLR em Boulder, EUA. A precisão das medidas para o CO, no laboratório da NOAA é estimada para ser melhor que 0,05 ppm (partes por milhão). Desde 2004, as análises passaram a serem realizadas no Brasil. Foi construída uma réplica do sistema de análise de Gases de Efeito Estufa da NOAA e esta replica foi instalada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em São Paulo, que operou com acurácia similar à da NOAA (0,04 ppm). Desde 2015, este sistema foi transferido e está operando no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em São José dos Campos, no CCST (Centro de Ciências do Sistema Terrestre), atualmente denominado LaGEE (Laboratório de Gases de Efeito Estufa).



Figura 4. (a) Representação da coleta vista em altitude, em pés (1000 pés = 304,8 m), e visão superior
(b) em espiral descendente para determinação do perfil vertical de GEE. A altitude está O traço em vermelho representa a trajetória no momento da coleta e a linha verde o ponto programado

Além dos dados de perfis com aeronave de SAN, a análise apresentada neste trabalho também usa dados da Ilha de Ascensão (ASC – 7,92°S e 14,42°O) e Barbados (RPB – 13,17°N e 59,43°O) que são parte da rede global de amostragem atmosférica do ESRL/NOAA. Nestes locais de amostragem em solo, o ar é coletado em frascos de vidro de 2,2 litros, com válvulas de fechamento de teflon. Os frascos são cheios com cerca de 120 kPa<sup>24</sup>, e enviados para análise na NOAA/ERSL para o mesmo conjunto de gases.

A área para a qual nossas medidas em SAN são sensíveis é caracterizada pela floresta tropical úmida na região próxima e também pela Amazônia Oriental e áreas a nordeste, como vemos na Figura 5<sup>25</sup>. No setor sudeste, existe uma considerável quantidade de áreas desmatadas no leste e sul do Pará. As trajetórias de massa de ar também sugerem alguma influência adicional do cerrado e caatinga nos estados do Nordeste (Maranhão, Piauí e Ceará), mas o maior peso da contribuição vem da Amazônia.

principais mudanças observadas As nos estados do Amapá, Pará e Maranhão no período 2000/2016 foram a redução da Vegetação Florestal e o aumento da classe Pastagem com Manejo. Em destaque, observa-se que no Pará a Pastagem com Manejo vem diretamente da conversão de áreas de Vegetação Florestal, no Amapá as mudanças estão concentradas no entorno das rodovias BR-210 e BR-156, com a redução da Vegetação Florestal e o aumento da classe Mosaico de Vegetação Florestal com Atividade Agrícola e no Maranhão as principais alterações predominam na área de floresta no norte do estado, com a redução do Mosaico de Vegetação Florestal com Atividade Agrícola e o aumento da classe Pastagem com Manejo.

Observa-se que as Áreas Agrícolas são provenientes principalmente da conversão de áreas de Pastagem Natural; e que a Pastagem com Manejo vem, principalmente, de áreas de mosaico com vegetação florestal (Mosaico de Atividade Agrícola com Remanescentes Florestais e Mosaico de Vegetação Florestal com Atividade Agrícola). De forma combinada, temos uma redução persistente nas áreas de vegetação florestal nestes estados, como mostrado na Figura 6, que combina as informações de cobertura e uso da terra nos estados do Pará, Amapá e Maranhão os anos 2000, 2010, 2012, 2014 e 2016. Observase que a redução contínua das áreas florestais leva a aumentos as áreas de agricultura e pastagem.

### 2.2. Medidas de CO,

Existem dois desafios primários nas medidas de CO<sub>2</sub>: precisão e acurácia. A precisão foi avaliada com a realização periódica 20 medidas de um cilindro de ar natural de concentração determinada pela NOAA/ESRL. A estabilidade dos resultados e a variação (desvio padrão) dentro das 20 medidas representam a precisão das medidas realizadas no LaGEE. Já a comparação da média de 20 medidas com o resultado da NOAA/ESRL é uma verificação da acurácia.

A avaliação da acurácia é muito importante nestes estudos, pois na estimativa de fluxo de GEE são combinadas medidas de dois diferentes laboratórios (LaGEE e NOAA/ESRL), portanto se faz necessário ter certeza de que as diferenças





Figura 5. Mapa de cobertura do uso da terra para a área de influência de SAN destacando as mudanças entre 2000 e 2016 (adaptado de IBGE, 2018)



Figura 6. Cobertura e uso da terra em 2000, 2010, 2012, 2014 e 2016 nos os estados do Pará, Amapá e Maranhão (adaptado de IBGE, 2018) observadas entre os valores medidos em SAN (pelo LaGEE) e o background de RPB e ASC (medidos pela NOAA/ESRL) são geofísicos, e não um artefato causado por diferenças de calibração entre os dois sistemas analíticos. Além disso, deve-se ter certeza que qualquer tendência observada nos dados não seja artefato da mudança do laboratório do IPEN para o INPE em 2015. Para garantir isto, as medidas tanto no INPE, IPEN e NOAA/ ESRL estão diretamente ligadas à escala molar de  $CO_2$  da Organização Meteorológica Mundial (World Meteorological Organization, WMO).

O CO<sub>2</sub> é medido usando um analisador NDIR (Licor LI-7000) que é operado em uma configuração com um gás referência (na célula de referência) de aproximadamente 370 ppm e gases referência entre a faixa de 360-415 ppm na configuração atual. Mesmo com a linearidade apresentada pelo LI-7000, utiliza-se um método de calibração de 3 pontos, com gases referência calibrados pela NOAA/ESRL (Ref Low, Ref Medio e Ref High) onde se alternam as alíquotas de amostras na seguinte sequência: Ref\_Medio, Ref\_High, amostra, Ref Low, amostra, Ref Medio, amostra, Ref High, amostra, Ref Low, amostra, Ref Medio, etc (Figura 7). Desta forma, a cada 2 amostras, é obtida uma curva de calibração (três referências com concentração diferentes). Este modo de operação é o mesmo empregado na NOAA/ESRL.

Para garantir tanto a acurácia quanto a repetibilidade de longo termo nas medidas de CO<sub>2</sub>, um cilindro previamente calibrado é medido como amostra no sistema (cilindro alvo, *target tank*). O cilindro CA05558 foi utilizado desde a montagem do sistema analítico no Brasil. A partir de junho de 2006, foi introduzido o cilindro CA04533. Já o cilindro CB11162 passou a ser o target tank a partir de 2016, quando o laboratório foi transferido para o INPE.

Na Figura 8 são apresentados os resultados dos três target tank utilizados no LaGEE. Cada ponto representa a média da análise de 20 alíquotas por calibração e as barras de erro representam o desvio padrão destas 20 análises. A repetibilidade é o desvio padrão dos resultados de todas as calibrações. A estabilidade do cilindro CA05558, especialmente, demonstra a repetibilidade de longo termo do sistema analítico. O cilindro CA04533 foi calibrado pela NOAA com 378,60 ± 0,03 ppm, comparado com 378,57 ± 0,02 ppm obtido no IPEN dá a acurácia dentro do desvio padrão da concentração medida pela NOAA. O cilindro CB11162 (406,47 ± 0,03 ppm) mostra a acurácia do sistema desde sua mudanca para o INPE dentro da calibração da NOAA de 406,49 ± 0,01 ppm.

Os resultados destes *target tank* mostram a repetibilidade de 0,03 ppm para o sistema analítico, mostrando um alto nível de concordância entre os sistemas de análise da NOAA/ESRL e LaGEE/INPE.



Figura 7. Esquema de análise de amostra com curva de calibração com três gases referência (Ref\_ Medio, Ref\_High, amostra, Ref\_Low, amostra, Ref\_Medio, amostra, Ref\_High, repetido ao longo da análise de 12 frascos de uma PFP) no sistema analítico do LaGEE





Figura 8. Série temporal de medidas de target tank para os cilindros CA05558, CA04533 e CB11162

### 2.3. Cálculo do fluxo de CO,

Para estudar o acúmulo ou a depleção do CO ao longo do caminho das parcelas de ar da costa até o local de amostragem, utiliza-se neste trabalho uma técnica de integração de coluna em que não é necessário considerar as trocas entre a Camada Limite Planetária (Convective Boundary Layer – CBL) e a troposfera livre, descrita pela primeira vez por Chou et al.23. Miller et al.9 utilizaram esta técnica e adicionaram o uso da diferenca entre a coluna observada e o background de entrada na costa. Esta técnica precisa de uma estimativa para os valores de background da razão de mistura do CO, nas massas de ar que entram no continente na costa atlântica entre as latitudes de 2° N e 10° S. Como mostram as simulações do modelo HYSPLIT (Figura 1), as massas de ar amostradas em SAN podem ter origem tanto na troposfera do Hemisfério Norte (HN) quanto no do Hemisfério Sul (HS), estando sua origem principalmente relacionada à posição da Zona de Convergência Intertropical (Inter-Tropical Convergence Zone, ITCZ). Desta forma, a determinação das concentrações de background deve ser dinâmica. O método de determinação dos valores de background que foram utilizados neste trabalho é brevemente descrito abaixo.

2.3.1. Cálculo das concentrações de Background

Determinar a concentração de CO<sub>2</sub> (e outros gases) no ar que entra no continente é um componente crítico da modelagem inversa regional e para cada medida de concentração utilizada na inversão, um background deve ser definido. Na Técnica de Integração de Coluna, a determinação da concentração de entrada (Background - BKG) é um componente crítico. Neste trabalho, o método adotado para estima-lo baseia-se em utilizar a concentração de Hexafluoreto de Enxofre (SF6) obtida para cada amostra como um traçador da massa de ar. Estas concentrações são relacionadas com as amostragens realizadas na Ilha de Ascenção (ASC) e Barbados (RPB), localizadas no Atlântico tropical. Para isto, se assume que não existem fontes/ sumidouros de SF ao longo do caminho das massas de ar no continente.

Os valores medianos da razão de mistura do SF6 das amostras são utilizados para interpolar a contribuição do Hemisfério Norte e do Hemisfério Sul utilizando as observações de RPB e ASC, respectivamente. Então, utilizando-se de um simples modelo de dois pontos<sup>9</sup>, a fração de ar chegando ao continente do Hemisfério Norte (RPB) e do Hemisfério SUL (ASC) pode ser determinada. Esta fração é então aplicada para o CO<sub>2</sub> para a determinação da concentração de BKG<sup>11</sup>.

### 2.3.2. Estimativa do Fluxo de CO<sub>2</sub>

Ao longo do seu caminho pela Bacia Amazônica, desde a costa até SAN, a parcela de ar acumula fluxo de  $CO_2$  da superfície. Assim, a diferença entre nossas medidas em SAN e o background no Oceano Atlântico pode ser diretamente relacionada aos fluxos terrestres de  $CO_2$  de todos os processos de emissão e absorção, conhecidos ou não, incluindo NEE de ecossistemas nativos e agropecuários, incluindo queima e qualquer uso de combustíveis fósseis. Os diferentes perfis (SAN menos background) podem ser convertidos em fluxos de superfície ao integrar o  $CO_2$  da superfície até o topo do perfil, e dividindo pelo tempo de viagem (t) da parcela de ar da costa até o local onde o perfil é medido<sup>9</sup>.

$$F_{CO_s} = \frac{\int_{z=0}^{4 \ km} ([CO_2]_{SAN} - [CO_2]_{BKG})dz}{t} \qquad \text{eq. 1}$$

onde  $[CO_2]$  é a concentração de  $CO_2$  em µmol m<sup>-3</sup>, que é determinada das observações de  $CO_2$  em SAN e dos perfis verticais de temperatura e pressão. O tempo de trajetória *t* é o tempo que a massa de ar levou da costa até o ponto de amostragem, simulado a partir do modelo HYSPLIT. A área de superfície coberta pelas trajetórias simuladas é a área representativa. As trajetórias inversas simuladas pelo modelo HYSPLIT confirmam que o ar que chega até SAN tem origem em ambos os hemisférios e a área englobada pelas trajetórias representa a área para o cálculo dos fluxos. Esta, quando todos os dias de amostragem são considerados, cobre entre 0,5 e 1 milhão de km<sup>2</sup>.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Observação de gradientes verticais

Um caminho inicial para entender as fontes e sumidouros terrestres de gases traço é comparar as razões de mistura observadas no local de amostragem com as razões de mistura de background tanto para na troposfera livre na mesma latitude e longitude<sup>26</sup> ou em um local de amostragem remoto<sup>9</sup>. Frações molares maiores que as observações de background indicam fontes ao longo do caminho da massa de ar enquanto frações molares menores indicam absorção, já que a coluna de ar integra as contribuições para o fluxo ao longo do caminho. Entre dezembro de 2000 e junho de 2018 foram obtidos 231 perfis verticais. Os valores médios da razão de mistura de CO, para cada perfil é mostrada na Figura 9, que também apresenta as curvas de background de ASC e RPB.

Na Figura 9 são apresentados os valores médios para os frascos coletados na troposfera livre (topo do perfil, acima de 3,8 km), que representam o ar que entra no continente, sem a influência continental, e para os pontos do



Figura 9. Valores médios da razão de mistura do CO<sub>2</sub> atmosférico para cada perfil vertical de SAN e curvas de concentração de background em ASC e RPB



perfil considerados dentro da Camada Limite Planetária (CLP, abaixo de 1,2 km altitude), que representa as emissões e absorções que estão ocorrendo na superfície e se acumulam até a CLP. A diferença média entre o topo do perfil e abaixo da camada limite para o período de 2000 a 2018 foi de 0,51 ± 2,77 ppm, sugerindo que a área de influência de SAN tem uma contribuição positiva no fluxo de carbono, isto é, apresenta mais emissão do que absorção de carbono.

A análise das linhas de tendência, representadas pelas linhas azul e vermelha na Figura 10ª, mostra uma mudança de contribuição ao longo do tempo, pois a linha vermelha, que é a média abaixo da CLP, que representa as atividades entre a superfície até a CPL, apresentam uma inclinação maior que a linha azul, que representa a parte alta do perfil, que corresponde principalmente ao ar de entrada no continente. No início das coletas as duas linhas eram quase coincidentes e com o passar do tempo a linha vermelha foi ficando mais alta, isto é, a concentração média entre a superfície e a CPL foi enriquecendo em relação ao ar que entra no continente, indicando claramente uma maior emissão para a atmosfera de CO<sub>2</sub>. Esta mudança de comportamento é evidenciada quando se observa a diferença entre as medidas realizadas abaixo da CPL (1,2 km) e acima de 3,8 km, apresentada na figura 10b. Considerando a linha de tendência, observa-se um aumento de 0,12 ppm por ano, ao longo do período de 18 anos de observação. A análise dos 98 perfis medidos de 2000 a 2009 mostra que a diferença em SAN se apresentava quase neutra, com média de -0.05 ± 2.52 ppm. De 2010 a 2018, foram obtidos 135 perfis verticais, onde a diferença entre a troposfera livre (acima de 3,8 km) e abaixo da Camada Limite Planetária (abaixo de 1,2km) ficou em 0.93 ± 2.89 ppm, sugerindo que SAN passou de uma condição próxima a neutralidade para a de fonte de CO, ao longo do período estudado.

### 3.2. Fluxos de CO, da superfície

Embora gradientes verticais tenham sido empregados anteriormente para estimar fluxos de carbono da superfície<sup>26</sup>, a abordagem neste trabalho foi de estimar a resultante dos fluxos de carbono da Amazônia Oriental utilizando a técnica de integração de coluna descrita anteriormente. Este método contorna a questão da redistribuição convectiva dos fluxos acima do topo da camada limite planetária, que técnicas de conteúdo da camada limite não conseguem tratar<sup>9,23</sup>. Como pode ser visto na equação 1, não é necessário realizar nenhuma suposição sobre a altura máxima da camada limite ou adicionar nenhum termo de troca através do topo da camada. Além disso, na Amazônia, os processos convectivos são componentes extremamente importantes do transporte de massas na atmosfera, mesmo durante escalas de períodos de 2 a 7 dias, e assumir um reservatório troposférico estático pode resultar em significantes desvios nas estimativas<sup>8-12,23</sup>. Além disso, muitos perfis não apresentam uma transição bem definida entre camada limite e troposfera livre. Teoricamente, a técnica de integração de coluna é um método ideal se é possível realizar o voo acima da altitude alcançada pela convecção<sup>9, 23</sup>.

Processosconvectivos(tantosecosquantoúmidos) transportam massas de ar entre a baixa troposfera (abaixo da Camada Limite Planetária) e a troposfera superior, permitindo que o carbono seja perdido para ou recebido de altas altitudes<sup>8,9,23</sup>. Neste estudo, os perfis verticais atingem uma altitude máxima de 4,4 km acima do nível do mar. Dessa forma, a redistribuição convectiva (positiva ou negativa) acima desta altitude foi desconsiderada nesta aproximação. Os fluxos individuais de CO<sub>2</sub> calculados utilizando a Eq. 1, de 2000 a 2015, são mostrados na Figura 11.

Ao longo da série temporal, pode-se observar uma grande variabilidade nos fluxos medidos, principalmente nos últimos anos. Na Figura 11, também é apresentada a tendência de longo prazo para os fluxos de  $CO_2$  em SAN (linha contínua), que mostra uma mudança de um balanço próximo à neutralidade no início da série para um balanço positivo (com emissão líquida positiva).

Os desafios da interpretação quantitativa dos padrões espaço-temporais da concentração de GEE na troposfera resultam da natureza variável do clima, da enorme escala e da heterogeneidade da superfície terrestre e dos atrasos de tempo entre a forçante climática e a resposta do fluxo da superfície. Por exemplo, a Amazônia ocidental difere da Amazônia oriental na intensidade da chuva, teor de matéria orgânica do solo, suprimentos de nutrientes, capacidade de umidade do solo, regime de fogo e outros impulsionadores da troca de carbono<sup>8</sup>. Essas diferenças provavelmente levam a respostas da fotossíntese (GPP) e da respiração (R<sub>eco</sub>) às secas um tanto diferentes



**Figura 10.** (a) Valores médios da concentração de CO<sub>2</sub> para o topo do perfil (troposfera livre, altitude acima de 3,8 km) e base do perfil (abaixo da Camada Limite Planetária, altitude abaixo de 1,2 km), com a linha de tendência) regressão linear, linhas contínuas). (b) Diferença da concentração abaixo de 1,2km e acima de 3,8km



**Figura 11.** Série Temporal (2000-2015) dos fluxos de CO<sub>2</sub> em SAN. A linha de tendência mostra a tendência para os fluxos medidos em SAN, indo de uma condição de próximo à neutralidade para a condição de emissão positiva



(afetando o CO<sub>2</sub>), mas também levando a razões de emissão de CO e CO, variáveis quando a queima ocorre<sup>27</sup>. Os gradientes espaciais em CO<sub>2</sub> resultantes de fluxos de superfície e trocas são, além disso, transportados através da bacia pelos ventos alísios, ao serem submetidos a processos convectivos secos e úmidos que os modelos de transporte atuais simulam em diferentes graus de precisão. Esses processos desempenham um papel na interpretação dos dados de concentração atmosférica para determinar quantitativamente a resposta da Bacia em relação à variação climática. Observa-se que os modelos de transporte atmosférico, que são a principal razão para este projeto de amostragem na baixa troposfera baseado em aeronaves, podem mais facilmente prever integrais verticais de concentrações atmosféricas.

Tendo em mente a complexidade do sistema, pode-se abordar mudanças nas estimativas de fluxo atmosférico do  $CO_2$  e sua relação com os dados de sensoriamento remoto de mudança de uso da terra. A Figura 12 apresenta o fluxo médio anual de  $CO_2$  no período de 2000 a 2017 e dados de uso da terra nos estados da Amazônia sob a área de influência de SAN (Pará, Amapá e Maranhão)<sup>25</sup>, agrupados em dois grupos principais, separados pelo nível de influência antrópica. No grupo Cobertura Florestal (em verde) estão agrupadas áreas predominantemente nativas (Áreas Florestais), que compreendem áreas de Vegetação Florestal, Silvicultura, Mosaico de Ocupações em Área Florestal, Vegetação Campestre e Mosaico de ocupações em Áreas Campestres. Já no grupo Agropecuária, estão agrupadas as áreas com maior influência antrópica (Área Artificial, Área Agrícola, Pastagem com Manejo e Áreas Descobertas).

Pode-se observar visualmente que a tendência no aumento das áreas de agropecuária (e de redução da área florestal) mostra reflexo no aumento dos fluxos de  $CO_2$  para a atmosfera entre 2000 e 2017, indicando que a mudança do uso da terra nesta região da Amazônia pode ser em parte responsável pelo aumento de emissão de  $CO_2$  dentro da área de influência estudada, mostrada na Figura 1.b. A conversão de florestas para áreas com predominância de agropecuária nos estados do Pará, Amapá e Maranhão, entre os anos de 2000 e final de 2016, que tem levaria então a uma menor capacidade de remoção do  $CO_2$  atmosférico.

Além da mudança no uso do solo, alterações nas variáveis climáticas, como a precipitação e temperatura, que podem ser induzidas localmente pela mudança do uso da terra, queimadas e degradação da floresta e globalmente pelas mudanças climáticas podem ter participação importante e contribuir para a conversão desta área da Amazônia de uma condição de sumidouro para a de emissora de CO<sub>2</sub> para a atmosfera.



**Figura 12.** Média anual para os fluxos de CO<sub>2</sub> (em azul) medidos em SAN entre 2001 e 2017, área de cobertura florestal (verde) e de uso em agropecuária (vermelho) para os estados do Pará, Amapá e Maranhão em 2000, 2010, 2012, 2014 e 2016 (IBGE, 2018) e suas linhas de tendência

# 4. Conclusões

A Floresta Amazônica desempenha um papel importante para o clima tropical da América do Sul. Mudanças na cobertura vegetal podem ter impacto importante na temperatura e nas taxas de precipitação tanto da própria Amazônia quanto do restante da América do Sul.

A utilização de um método analítico que permita medidas de alta precisão para as concentrações atmosféricas de GEE e um método mais abrangente para a estimativa de fluxos destes gases com uma maior representatividade espacial e um período amostral maior, permitiram avaliar as alterações na capacidade de remoção do CO<sub>2</sub> atmosférico e sua relação com as mudanças de uso do solo.

A mudança de comportamento do CO<sub>2</sub> nos perfis obtidos por avião é evidenciada quando se observa a diferença entre as medidas realizadas abaixo da CPL (1,2 km) e acima de 3,8 km (que se pode ser considerado uma medida mais próxima do background regional). Considerando a linha de tendência, observamos um aumento de 0,12 ppm por ano na diferença entre o topo e a base dos perfis ao longo do período de 18 anos de observação.

Além disso, as mudanças no uso da terra podem fazer com que a Amazônia deixe de atuar como um sumidouro do carbono atmosférico, e passe a ser um importante emissor de Gases de Efeito Estufa. Ao longo de 18 anos (2000 a 2017), o fluxo de  $CO_2$  na área estudada mostra uma clara tendência de aumento, em concordância com o aumento das áreas de agropecuária e de redução da área florestal. A mudança no uso da terra tem alterado a capacidade da região amazônica de atuar como sumidouro de  $CO_2$  atmosférico, e nos últimos anos tem se comportado como uma fonte de  $CO_2$ .

# Agradecimentos

Agradecemos a Wethank P. Tans e P. Bakwin, que tiveram a iniciativa de vislumbrar um laboratório de medidas de alta precisão para Gases de Efeito Estufa em São Paulo, e D. Wickland, que deu suporte a esta iniciativa. Este trabalho foi financiado inicialmente pelo Environmental Research Council (NERC), do Reino Unido, via projeto AMAZONICA (NE/F005806/1) e também pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através do projeto 'Carbon Tracker' (2008/58120-3), CARBAM (2016/02018-2) e União Europeia, através do 7th Grant Framework, projeto GEOCARBON (283080) e Projeto ASICA.

NASA, NOAA e IPEN são responsáveis por grandes contribuições para a construção e manutenção do laboratório de GEE no Brasil. As medidas intensivas foram financiadas pelo NERC, pelo ERC, e bolsas foram fornecidas pelo CNPq, CAPES e FAPESP ao longo da execução destes 18 anos de medidas. Basso agradece à FAPESP pela bolsa de pós-doutorado 2018/14006-4.

Agradecemos também aos analistas e cientistas da NOAA por prover dados fundamentais neste estudo e E. Dlugokencky que disponibilizou dados da Ilha de Ascensão e de Barbados.

### **Referências Bibliográficas**

<sup>1</sup>Salati, E.; Dall'Olio, A.; Matsui, E.; Gat, J. R. Recycling of Water in the Amazon, Brazil: an isotopic study. *Water Resources Research* **1979**, *15*, 1250. [CrossRef]

<sup>2</sup> Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Silveira Lobo Sternberg, L.; Ribeiro, A.; Zacharias Moreira, M. Using stable isotopes to determine sources of evaporated water to the atmosphere in the Amazon basin. *Journal of Hydrology* **1996**, *183*, 191. [CrossRef]

<sup>3</sup> Silva Dias, M. A. F.; Rutledge, S.; Kabat, P.; Silva Dias, P. L.; Nobre, C.; Fisch, G.; Dolman, A. J.; Zipser, E.; Garstang, M.; Manzi, A. O.; Fuentes, J. D.; Rocha, H. R.; Marengo, J.; Plana-Fattori, A; Sa, L. D. A.; Alvala, R. C. S.; Andreae, M. O.; Artaxo, P.; Gielow, R.; Gatti, L. V. Cloud and rain processes in a biosphere-atmosphere interaction context in the Amazon Region. *Journal of Geophysical Research* **2002**, *107*, 8072. [CrossRef]

<sup>4</sup> Spracklen, D. V.; Arnold, S.R.; Taylor, C. M. Observations o f increased tropical rainfall preceded by air passage over forests. *Nature* **2012**, *489*, 282. [CrossRef]

<sup>5</sup> Feldpausch, T. R.; Lloyd, J.; Lewis, S. L.; Brienen, R. J. W.; Gloor, M.; Monteagudo Mendoza, A.; Lopez-Gonzalez, G.; Banin, L.; Phillips, O. L. Tree height integrated into pantropical forest biomass estimates. *Biogeosciences* **2012**, *9*, 3381. [CrossRef]

<sup>6</sup> Oyama, M. D.; Nobre, C. A. A new climatevegetation e quilibrium state for Tropical South America. *Geophysical Research Letters* **2003**, *30*, 2199. [CrossRef]



<sup>7</sup> University Malhi, Y.; Phillips, O. L.; *Tropical Forests and Global Atmospheric Change*, Oxford Press: Oxford, 2005.

<sup>8</sup> Gloor, M.; Gatti, L.; Brienen, R.; Feldpausch, T. R.; Phillips, O. L.; Miller, J.; Ometto, J. P.; Rocha, H.; Baker, T.; Houghton, R. A.; Malhi, Y.; Aragao, L. E. O. C.; Zhao, K.; Peylin, P.; Huntingford, C.; Levy, P.; Lloyd, J. The carbon balance of South America: a review of the status, decadal trends and main determinants. *Biogeosciences* **2012**, *9*, 5407. [CrossRef]

<sup>9</sup> Miller, J. B.; Gatti, L. V.; D'amelio, M. T. S.; Crotwell, A.; Dlugokencky, E. J.; Bakwin, P. Artaxo, P.; Tans, P. Airborne measurements indicate large methane emissions from the eastern Amazon basin. *Geophysical Research Letters* **2007**, *34*, L1080. [CrossRef]

<sup>10</sup> D'Amelio, M. T. S.; Gatti, L. V.; Miller, J. B.; Tans, P. Regional N<sub>2</sub>O fluxes in Amazonia derived from aircraft vertical profiles. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9*, 8785. [CrossRef]

<sup>11</sup>Gatti, L. V.; Miller, J. B.; D'Amelio, D.; Martinewski, A.; Basso, L. S.; Gloor, M.; Wofsy, S.; Tans, P. Vertical profiles of CO<sub>2</sub> above eastern Amazonia suggest a net carbon flux to the atmosphere and balanced biosphere between 2000 and 2009. *Tellus B* **2010**, *62*, 581. [CrossRef]

<sup>12</sup> Gatti, L. V.; Gloor, M.; Miller, J. B.; Doughty, C. E.; Malhi, Y.; Domingues, L. G.; Basso, L. S.; Martineswki, A.; Correia, C. S. C.; Borges, V. F.; Freitas, S.; Braz, R.; Anderson, L. O.; Rocha, H.; Grace, J.; Phillips, O. L.; Lloyd, J. Drought sensitivity of Amazonian carbon balance revealed by atmospheric measurements. *Nature* **2014**, *506*, 76. [CrossRef]

<sup>13</sup> Gloor, M., R. J. W. Brienen, D. Galbraith, T. R. Feldpausch, J. Schöngart, J.-L. Guyot, J. C. Espinoza, J. Lloyd and O. L. Phillips, Intensification of the Amazon hydrological cycle over the last two decades. *Geophysical Research Letters* **2013**, *40*, **1**. [CrossRef]

<sup>14</sup> Folland C. K., Renwick J. A., Salinger M. J.; A. B. Mullan; Relative influences of the Interdecadal Pacific Oscillation and ENSO on the South Pacific Convergence Zone. *Geophysical Research Letters* **2002**, *29*, 1643. [CrossRef]

<sup>15</sup> McGregor, S., A. Timmermann, M. F. Stuecker, M. H. England, M. Merrifield, F.-F. Jin, and Y. Chikamoto. Recent Walker circulation strengthening and Pacific cooling amplified by Atlantic warming. *Nature Climate Change* **2014**, *4*, 888. [CrossRef] <sup>16</sup> Gloor, M.; Barichivich, J.; Ziv, G.; Brienen, R.; Schöngart, J.; Peylin, P.; Ladvocat Cintra, B. B.; Feldpausch, T.; Phillips, O.; Baker, J.; Recent Amazon climate as background for possible ongoing and future changes of Amazon humid forests. *Global Biogeochemical Cycles* **2015**, *29*, 1384. [CrossRef]

<sup>17</sup> Cox, P. M., Betts, R. A., Jones, C. D., Spall, S. A.; Totterdell, I. J.; Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature* **2000**, *408*, 184. [CrossRef]

<sup>18</sup> Huntingford, C.; Zelazowski, P.; Galbraith, D.; Mercado, L. M.; Sitch, S.; Fisher, R.; Lomas, M.; Walker, A.; Jones, C. D.; Booth, B. B. B.; Malhi, Y.; Hemming, D.; Kay, G.; Good, P.; Lewis, S. L.; Phillips, O. L.; Atkin, O. K.; Lloyd, J.; Gloor, E.; Zaragoza-Castells, J.; Meir, P.; Betts, R.; Harris, P. P.; Nobre C.; Marengo, J.; Simulated resilience of tropical rainforests to CO2-induced climate change. *Nature Geoscience* **2013**, *6*, 268. [CrossRef]

<sup>19</sup> Sítio do Projeto PRODIS/Monitoramento da Floresta Amazônica Brasileira por Satélite do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Disponível em: <a href="http://terrabrasilis.dpi.inpe.br/">http://terrabrasilis.dpi.inpe.br/</a> app/dashboard/deforestation/biomes/legal\_ amaz on/rates>. Acesso em: 21 maio 2019.

<sup>20</sup> Phillips, O. L.; Malhi, Y.; Higuchi, N.; Laurance, W. F.; Nunez, P. V.; Vasquez, R. M.; Laurance, S. G.; Ferreira, L. V.; Stern, M., Brown, S.; Grace, J.; Changes in the carbon balance of tropical forests: Evidence from long-term plots. Science **1998**, *282*, 439. [CrossRef]

<sup>21</sup>Phillips, O. L.; Aragão, L. E. O. C.; Lewis, S. L.; Fisher, J. B.; Lloyd, J. Drought sensitivity of the Amazon rainforest. *Science* **2009**, *323*, 1344. [<u>CrossRef</u>]

<sup>22</sup> Brienen, R.; Phillips, O.; Feldpausch, T.; Gloor, M.; Galbraith, D. Long-term decline of the Amazon carbon sink. *Nature* **2015**, *519*, 344. [CrossRef]

<sup>23</sup> Chou, W. W.; Wofsy, S. C.; Harriss, R. C.; Lin, J. C.; Gerbig, C.; Sachse, G. W.; Net fluxes of CO<sub>2</sub> in Amazonia derived from aircraft observations. *Journal of Geophysical Research* **2002**, *107*, 4614. [CrossRef]

<sup>24</sup> Conway, T. J.; Tans, P. P.; Waterman, L. S.; Thoning, K. W.; Kitzis, D. R. Evidence for interannual variability of the carbon cycle for the national oceanic and atmospheric administration/ climate monitoring diagnostics laboratory global air sampling network. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* **1994**, *99*, 22831. [CrossRef] <sup>25</sup> Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; Monitoramento da Cobertura e Uso da Terra do Brasil 2014-2016. Rio de Janeiro, 2018. <sup>26</sup> Lloyd, J.; Kolle, O.; Fritsch, H.; De Freitas, S. R.; Dias, M. An airborne regional carbon balance for central Amazonia. *Biogeosciences* **2007**, *4*, 759. [CrossRef]

<sup>27</sup> van Leeuwen, T. T.; Peters, W.; Krol, M. C.; Werf, G. R.; Dynamic biomass burning emission factors and their impact on atmospheric CO mixing ratios, *Journal of Geophysical Research Atmospheres* **2013**, *118*, 6797. [CrossRef]