

Caracterização de Compostos Voláteis em Cavidades Naturais Impactadas por Mudanças Climáticas

Characterization of Volatile Compounds in Natural Cavities Impacted by Climate Changes

Izabel C. C. Turatti,^a Rodrigo Moreira da Silva,^a Jurandir A. Dos-Santos,^b Juliana Conrado,^c Norberto P. Lopes^{a,*}

^a Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Departamento de Ciências Biomoleculares, Núcleo de Pesquisa em Produtos Naturais e Sintéticos, CEP 14040-903, Ribeirão Preto-SP, Brasil

^b Parque Aventuras PETAR, Rodovia Antonio Honorio da Silva SP-165, Km 13 - Bairro da Serra Petar, CEP 18330-000, Iporanga-SP, Brasil

^c Fundação Florestal, Av. Prof. Frederico Hermann Jr 345, CEP 05459-010, São Paulo-SP, Brasil

*E-mail: npelopes@fcrfp.usp.br

Submissão: 12 de Fevereiro de 2025

Aceite: 11 de Abril de 2025

Publicado online: 8 de Maio de 2025

Caves are unique ecosystems characterized by constant microclimates and low nutrient availability, harboring a biodiversity that has yet to be explored, especially microbial biodiversity. However, climate change, such as heat waves and heavy rainfall, threatens their stability, affecting trophic and hydrogeological interactions. In December 2024, precipitation and elevations caused large land penetrations, resulting in the accumulation of trees, soil, and other organic materials inside the Couto Cave at PETAR, obstructing passages and galleries. During the clearing work, intense and unusual odors were reported by volunteers, leading to the spread of the idea by volunteers that they could be exposed to an uncalculated danger. Currently, news without scientific basis can spread quickly through social media, generating unexpected impacts and requiring agile responses from authorities to contain misinformation. In this study, we collected samples from different points in the cave, using headspace and solid-phase microextraction techniques (SPME) for analysis by gas chromatography coupled to mass spectrometer (GC-MS). The results indicated that dimethyl disulfide was the main cause of the intense odor, but it was detected only at one point in the cave where the largest accumulation of external biomass occurred. Its occurrence was no longer detected a few meters away. In addition, microextraction techniques allowed the identification of a profile of volatile compounds, including low molecular weight alkanes, alcohols, ketones and aldehydes, derived from the degradation of organic matter in almost all environments of the cavity. These occurrences are in agreement with previous studies on the manipulation of wood by fungi.

Keywords: Dimethyl disulfide; natural cavities; climate change; headspace; GC-MS.

1. Introdução

As cavidades naturais, ou cavernas, são ecossistemas singulares e vulneráveis, caracterizados por microclimas constantes e limitada disponibilidade de nutrientes.¹ Devido à sua relativa inacessibilidade e à ausência de fatores ambientais como desidratação e radiação ultravioleta, esses ambientes abrigam uma biodiversidade ainda pouco explorada, especialmente no que se refere à diversidade microbiana.² Microrganismos cavernícolas apresentam adaptações especializadas que lhes permitem desempenhar papéis ecológicos fundamentais no ambiente em que vivem. No entanto, as mudanças climáticas globais ameaçam a estabilidade desses ecossistemas subterrâneos.³ Fenômenos como ondas de calor, estiagens prolongadas e chuvas intensas alteram a dinâmica de interações tróficas e hidrogeológicas entre os ambientes subterrâneos e a superfície, afetando o fluxo de matéria orgânica, a umidade e a temperatura interna das cavernas.³

Essas alterações podem modificar as barreiras abióticas naturais, favorecendo a dispersão de organismos antes restritos e comprometendo a biodiversidade e a funcionalidade especializadas desses ecossistemas.⁴ Atualmente, conteúdos sobre temas controversos, como desastres naturais e mudanças climáticas, se propagam com uma velocidade quase instantânea. Além disso, a falta de precisão nas redes sociais frequentemente leva à divulgação de informações distorcidas, potencialmente causando impactos negativos nas comunidades afetadas.⁵ No caso de acidentes naturais envolvendo cavernas, processos fermentativos podem acontecer devido à decomposição da matéria orgânica acumulada, liberando odores intensos em ambientes fechados.⁵ Esse cheiro desagradável leva frequentadores a interpretar erroneamente que sua saúde está em risco, disseminando informações incorretas nas redes sociais, em aplicativos de mensagem ou em outros canais de comunicação digital.

Na comunidade de Brejinho, localizada a 40 km da cidade de Miracema do Tocantins, a população detectou um odor que se espalhava até dois quilômetros da Gruta da Fumaça, e a

vegetação ao redor apresentava sinais de queima intensa. Inicialmente, aventou-se a hipótese de liberação do gás corrosivo sulfeto de hidrogênio (H_2S). No entanto, o laudo técnico revelou que a causa era um incêndio provocado por altas concentrações de ureia e ação humana, descartando a presença de fontes de H_2S .^{6,7} Essas *fake news* impactam negativamente as comunidades locais, especialmente quando estas dependem do ecoturismo como fonte de renda. Notícias distorcidas e sem base científica podem tanto afastar visitantes e comprometer a atividade econômica, como por outro lado, causar danos à saúde se não avaliada com cautela. Assim, ações rápidas de análise e pesquisa, associadas à ampla divulgação, tornam-se instrumentos essenciais para mitigar os impactos sociais ou quando realmente existir o problema levar a atitudes mais severas para garantir a segurança de todos.

Em dezembro de 2024, chuvas intensas resultaram em grandes deslizamentos na sede do Núcleo Santana do PETAR, no Vale do Ribeira. Esse evento promoveu um acúmulo significativo de plantas, camadas de solo, insetos e pequenos animais que foram arrastados para a Caverna do Couto, alterando as condições ecológicas internas e impactando diretamente a dinâmica dos organismos ali presentes. Esse fenômeno resultou em um odor desagradável, percebido no início do mês janeiro de 2025, e que foi interpretado por parte da comunidade como prejudicial à saúde, demandando assim de análises para elucidação deste problema e avaliação dos potenciais riscos tanto à saúde quanto econômicos o mais rapidamente possível. Esse fato assustou parte das equipes que trabalham com turismo e estimulou guias e colaboradores do PETAR a buscarem auxílio de pesquisadores de Universidades do Estado de São Paulo e entre estes pesquisadores da área de cromatografia e espectrometria de massas. Isso, porque a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas com ionização por elétrons (GC-EI-MS) é sem dúvida uma importante ferramenta para a caracterização e controle de substâncias voláteis, proporcionando alta sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade.^{8,9} Esta técnica permite a separação eficiente dos compostos por meio da separação cromatografia em fase gasosa, enquanto a ionização por elétrons fornece espectros de massa altamente reprodutíveis, com padrões de fragmentação característicos que facilitam a identificação estrutural dos analitos.⁹ Além disso, a disponibilidade de extensas bibliotecas espectrais para EI-MS possibilita uma rápida comparação e identificação de substâncias desconhecidas, tornando essa técnica uma das mais poderosas e consolidadas para o estudo de compostos voláteis.⁹

A partir dessa demanda da sociedade o presente artigo teve como objetivo a realização de um imediato trabalho de campo, em janeiro de 2025, seguido do monitoramento e identificação de compostos voláteis dispersos na Caverna do Couto. Para isso, foram coletadas amostras e analisadas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, visando compreender a composição e possíveis impactos dessas substâncias no ambiente subterrâneo.

2. Experimental

2.1. Materiais

Colunas cromatográficas, acessórios e reagentes foram listados a seguir. O equipamento utilizado foi cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM), modelo QP-2010, Ultra da Shimadzu Corp. Capacetes, mochilas Montana (São Paulo) e Lanternas Fenix com bateria recarregável foram utilizados nas expedições. As amostragens em campo foram realizadas entre os dias 18 a 26 de janeiro de 2025.

2.2. Métodos

As seções a seguir apresentam diferentes métodos aplicados para caracterizar os constituintes voláteis dentro do ambiente da Caverna do Couto (Parque Estadual do Turístico do Alto Ribeira).

2.2.1. Amostragem e análise por Headspace-CG-EM

Frascos de 10 mL e 20 mL selados, contendo ar capturado na caverna, bem como as amostras de água e madeira, foram submetidos à análise do *Headspace* em um CG-EM. Utilizou-se uma coluna ZB-624 de 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 1,4 μ m de fase estacionária (Phenomenex). O gás hélio foi empregado como gás de arraste, com um fluxo constante de 2,10 mL/min. A temperatura da coluna foi inicialmente ajustada para 35°C, mantendo-se por 6 minutos, seguida de um aumento de 5°C/min até atingir 250°C. Em seguida, a temperatura foi elevada a 10°C/min até 250°C, permanecendo nesse patamar por 10 minutos. A temperatura da linha de transferência foi mantida em 240°C, enquanto a da fonte de ionização foi de 250°C. As injeções foram realizadas no modo splitless, com o injetor a 240°C, utilizando um auto injetor AOC 5000 Shimadzu, equipado com seringa de 2,5 mL para *Headspace*. As condições do *Headspace* no auto injetor foram as seguintes: volume de ar injetado de 1,5 mL, com incubação a 75°C por 20 minutos e agitação a 260 rpm.

2.2.2. Amostragem e microextração em fase sólida (SPME)

Para a análise por SPME, foram utilizadas fibras DVB/CAR/PDMS de 50/30 μ m (2 cm StableFlex, Supelco) e PDMS/DVB de 65 μ m (Supelco), que foram expostas na caverna por vários dias para adsorção dos componentes presentes no ar. Após a exposição, as fibras foram armazenadas em frascos lacrados até o momento da análise por GC-MS. Na análise por GC-MS via SPME, utilizou-se uma coluna ZB-5MS de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de fase estacionária (Phenomenex). O gás hélio foi empregado com um fluxo constante de 1,35 mL/min. A temperatura da coluna foi inicialmente ajustada para 35°C, aumentando-se a uma taxa de 3°C/min até atingir 220°C. A temperatura da linha

de transferência foi de 240°C e a da fonte de ionização, 250°C. As injeções foram realizadas no modo split (relação 1:5), com o injetor a 240°C e tempo de dessorção de 10 minutos. As amostras líquidas e as madeiras também foram submetidas à extração por SPME. As condições para a extração por SPME foram as seguintes: as amostras líquidas e as madeiras foram acondicionadas em frascos de 10 mL com tampa de rosca e septo de silicone/PTFE. O tempo de incubação foi de 10 minutos a 75°C. Em seguida, a fibra foi inserida no frasco e permaneceu na extração por 30 minutos a 75°C. Após esse período, a fibra foi transferida para o injetor do GC-MS para dessorção (temperatura de 250°C por 5 minutos).

3. Resultados e Discussão

Após o acidente, as expedições iniciais de limpeza encontraram a Caverna do Couto severamente impactada pelo grande deslizamento de terra ocorrido no PETAR (Figura 1A). Uma grande quantidade de sedimentos, galhos e até árvores inteiras foram arrastadas para seu interior, bloqueando passagens e verificou-se acúmulos significativos de matéria orgânica (Figura 1B, 1D). Esses depósitos modificaram a disponibilidade de matéria orgânica e a microbiota dentro da caverna, criando condições ambientais que podem ter influenciado sua dinâmica química e biológica.

Durante as atividades de limpeza da caverna, diversos voluntários relataram um aumento gradativo de um odor desagradável, levantando questionamentos sobre a segurança do ambiente. Rapidamente, começaram a circular notícias de que a cavidade poderia estar liberando gases tóxicos. Como exemplos de gases tóxicos já encontrados

em cavernas podemos citar o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂) e o sulfeto de hidrogênio (H₂S).⁴ Em determinados ambientes, o H₂S pode ser gerado pela decomposição anaeróbica de matéria orgânica por bactérias redutoras de sulfato. No entanto, sua maior ocorrência se dá em cavernas hipogênicas, que se formam a partir de recarga subterrânea, sem influência direta da infiltração da superfície. O processo de espeleogênese dessas cavernas envolve a geração de CO₂ ou H₂S em profundidade, frequentemente resultando em sistemas labirínticos com desenvolvimento ascendente.^{4,8} No caso da Caverna do Couto sua formação pode ser considerada epigênica, ou seja, formadas pelo fluxo descendente de água derivada do solo, como demonstra o croqui da Figura 2. Logo, o odor ali formado estaria coerente com a degradação do material que foi arrastado para seu interior.

Como já discutido, informações não técnicas propagadas em canais de comunicação digital (redes sociais e aplicativos de mensagens) podem apresentar um impacto negativo devido a desinformação propagada, o que exige uma resposta rápida de órgãos do governo e da sociedade civil organizada. Buscando compreender os efeitos desse aporte de material sobre o ecossistema subterrâneo e os processos químicos em andamento, iniciamos os trabalhos delimitando a área de interesse para a coleta de dados. A Caverna do Couto é relatada turisticamente como tendo uma entrada, nível mais baixo (onde sai um riacho e forma-se uma cachoeira externa) e uma saída (final do roteiro turístico) por onde adentra a cavidade um pequeno curso de água, ou seja, um ambiente epigênico.⁸ A Figura 2 apresenta um croqui de localização com as medidas em metros permitindo o entendimento do percurso e o problema encontrado. O deslizamento ocorreu em diversas regiões do Parque, sendo uma delas no vale onde o pequeno riacho chega à Caverna



Figura 1. Detalhes do desastre ocorrido em função das chuvas intensas no Vale do Ribeirão na região do PETAR (Parque Estadual Turístico do Vale do Ribeira). (A) Uma das áreas de deslizamento; (B) Árvore arrastada para o interior da caverna do Couto; (C) Detalhe das coletas de condensação e exposição da fibra de microextração em fase sólida (SPME); (D) Região de bloqueio de acesso ao conduto do riacho. Fonte: J. A. Dos-Santos, J. S. Barbosa e N. P. Lopes

do Couto. Uma grande quantidade de material orgânico, incluindo árvores inteiras, foram arrastados para o interior da cavidade e promovendo um acúmulo na região marcada como 1 (Figura 2) e nas imagens B e D da Figura 1. Na região de número 2 (Figura 2) ocorreu também acúmulo de material, mas em menor escala. Para avaliar a amplitude da dispersão do odor foi selecionado um ponto no corredor de acesso (ponto 3, Figura 2) na bifurcação para os pontos 1 e 2. Como controle, optamos por colocar o ponto 4 (Figura 2) em uma saída lateral da caverna, em uma zona seca e sem contato direto com o material orgânico que penetrou na cavidade. Dessa maneira, tentamos cobrir toda a extensão e em cada ponto (1-4, Figura 2) foram deixados frascos (com repetições) para recolher condensação e fibras de SPME (Figura 1C).

Durante a incursão na caverna foi observado que o odor se concentrava na região 1 (Figura 2), que também acumulava a maior concentração de matéria orgânica, com um pequeno tombo de água tornando o ambiente muito úmido. Nesse ponto instalamos uma fibra de microextração em fase sólida (SPME) anexa aos detritos e ao fluxo de água. A fibra de SPME ficou exposta durante 72 horas e ao final desse período foi acondicionada para transporte. A Figura 3 apresenta o perfil cromatográfico obtido.

Os dados de espectrometria de massas com ionização por elétrons foram comparados com o banco de dados da biblioteca Wiley instalado no equipamento, utilizando um critério de similaridade superior a 95%. Cada substância identificada foi conferida manualmente com base nas

reações de fragmentação.⁹ Como tratava-se de substâncias conhecidas, também foi realizada uma comparação adicional com bases de dados públicas abertas, como o *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*,¹⁰ visando aumentar a confiabilidade dos resultados.

Foram anotadas quatorze substâncias com intensidade relativa superior a 1%, cujas estruturas foram posteriormente confirmadas (Tabela 1 e Figura 3; dados brutos estão disponíveis na forma de Informação Suplementar – S1). Uma série de alcanos de baixa massa molecular, álcoois, cetonas e aldeídos derivados dessas substâncias foi detectada, em concordância com estudos sobre a decomposição de madeira por fungos.¹¹ A ocorrência de cimeno pode ser explicada pelo acúmulo de folhas de diferentes famílias, sendo sua presença esperada, assim como a de outros terpenos. Nenhuma dessas substâncias possui toxicidade descrita, e muitas estão presentes na dieta humana. Deve-se destacar que o cimeno exalando um cheiro agradável e ocorre em diversas plantas medicinais,¹² contudo mesmo em teor relativo próximo a 10% não foi possível perceber sua contribuição no odor pelo nosso olfato. Foi também detectada (na fibra de SPME coletada na região 1) uma baixa concentração de tolueno. Embora essa substância apresente toxicidade, os tubos de condensação analisados por *headspace* desta mesma região e das outras regiões, bem como as fibras de SPME coletadas em outras áreas da caverna não indicaram a presença de tolueno, sugerindo que sua ocorrência era restrita ou decorrente de uma contaminação cruzada. Além disso, análises da água

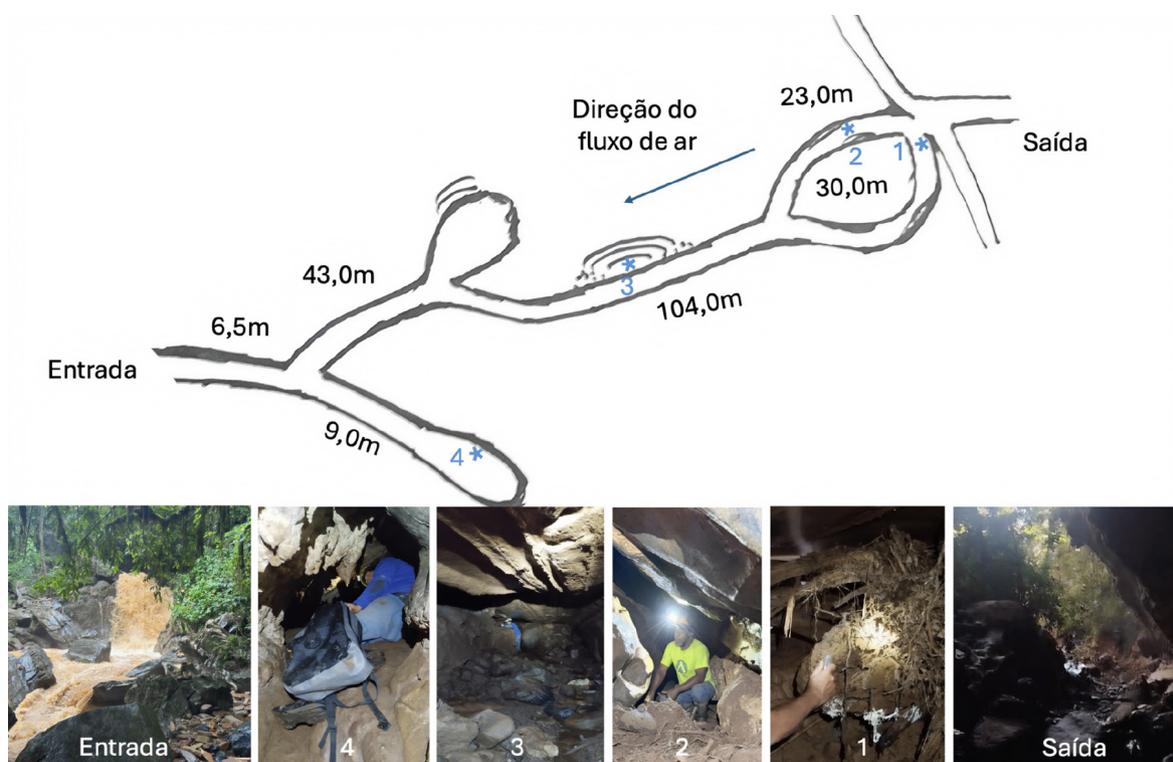


Figura 2. Croqui de localização do interior Caverna do Couto. A denominação “entrada” é relativa à chegada dos turistas na cavidade onde o riacho ressurge. A denominação “saída” é o ponto em que o passeio turístico termina e por onde o riacho adentra a cavidade natural. Pontos de 1 a 4 foram as regiões de amostragem. Fonte: J. A. Dos-Santos, J. S. Barbosa e N. P. Lopes

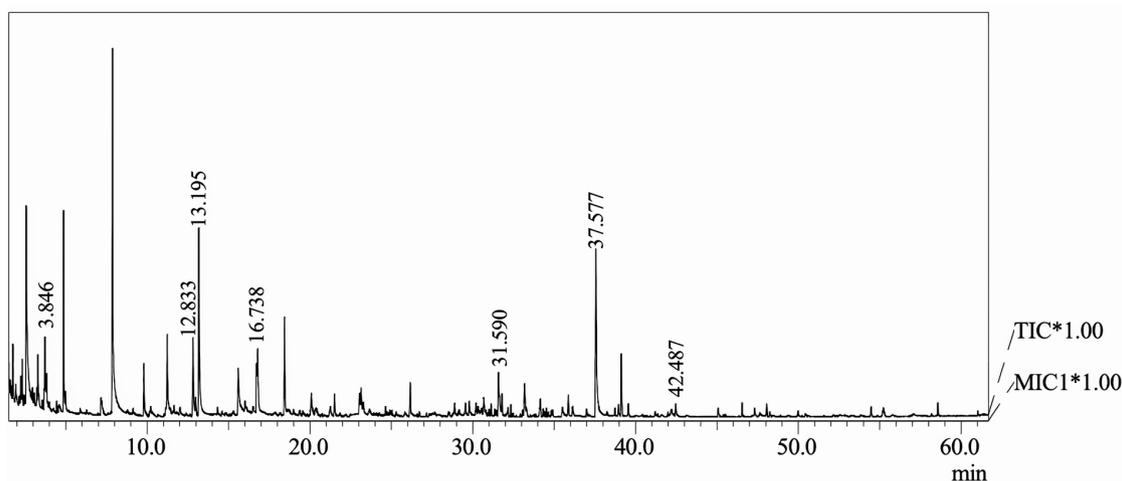


Figura 3. Cromatograma de CG-EM obtido da dessorção da fibra de microextração em fase sólida (SPME) exposta à região 1 da caverna do Couto

e da madeira, realizadas pelas duas técnicas mencionadas, também não evidenciaram a presença desse composto. Dessa forma, o tolueno pode ser descartado como um risco de contaminação para os visitantes.

Por fim, observou-se o acúmulo de dois compostos sulfurados na fibra da região 1: dissulfeto de dimetila e 2,4-ditiapentano. Ambas as substâncias são conhecidas por seu odor desagradável e são formadas durante a decomposição de matéria orgânica por microrganismos. A soma das áreas relativas dessas substâncias corresponde a aproximadamente 6%, indicando uma contribuição reduzida na composição total das substâncias voláteis detectadas. Contudo, mesmo a soma da área relativa de ambas sendo inferior a área do cimeno seu odor característico foi reconhecido rapidamente pelo sistema olfativo de todos os colaboradores que se encontravam na região 1 (Figura 2).

Tabela 1. Substâncias identificadas por CG-EM na fibra instalada na região 1 (Figura 2) da caverna do Couto

Tempo de Retenção (min)	Área Relativa (%)	Nome	Pico Base (m/z)
1,76	3,40	hexano	57
1,96	1,63	hexanol	56
2,25	1,56	2-metil-hexano	43
2,29	1,24	2,3-dimetil-pentano	43
2,35	2,46	2,3-dimetil-hexano	56
3,31	4,17	dissulfeto de dimetila	94
3,73	8,96	tolueno	91
3,85	3,69	3-metil-heptano	43
7,19	1,49	2,4-ditiapentano	61
12,83	9,37	Cimeno	119
13,19	20,66	2-etil-1-hexanol	57
16,74	5,00	nonanal	57
31,59	7,38	1-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-etanova	151
37,58	24,03	ftalato de dietila	149

O próximo passo foi a análise direta da madeira coletada dentro da caverna. Pedacos de madeira em decomposição foram acondicionados em tubos Falcon e transportados para a Central de Espectrometria de Massas de Micromoléculas Orgânicas (CEMMO) na FCFRP-USP. O material foi então transferido para um frasco apropriado e exposto extração por SPME. A análise revelou, novamente, a presença de séries de alcanos de baixa massa molecular, além de álcoois, cetonas e aldeídos derivados desses compostos, assim como observado na fibra exposta no ambiente 1 (dados brutos estão disponíveis na forma de Informação Suplementar – S2). Com isso, foi possível descartar a hipótese de contaminação externa, sugerindo que essas substâncias foram arrastadas pelo fluxo de ar da galeria. Um ponto importante é que em condições brandas não foram detectados compostos derivados de enxofre. Adicionalmente, a análise por *headspace*, com aquecimento do frasco, revelou a presença, ainda que em baixa concentração, de *n*-octil dissulfeto, confirmando a ocorrência destes derivados na madeira (dados brutos estão disponíveis na forma de Informação Suplementar – S3).

Com base nesses resultados e nos relatos de odor reportados pelos voluntários envolvidos na desobstrução das passagens, além do suporte da literatura, surgiu a hipótese de que o ambiente poderia estar saturado com dissulfeto. Para testar essa possibilidade, frascos de vidro foram distribuídos em quatro pontos da caverna (pontos 1 a 4, Figura 2) para captar a condensação. Esse método foi escolhido devido à alta umidade característica da cavidade natural em estudo. Os frascos foram mantidos abertos por quatro dias, sendo possível observar a formação de gotas de condensação já nas primeiras horas. Após esse período, os frascos foram lacrados e transportados para análise na CEMMO da FCFRP-USP.

Como esperado, no ponto 1, onde os relatos de odor intenso eram mais frequentes, foi detectado dissulfeto de dimetila (Figura 4), sem indícios de tolueno ou sulfeto de hidrogênio. A estrutura química foi confirmada por

comparação com bancos de dados, e sua fragmentação (Figura 4D) está de acordo com o comportamento de cátions radicais derivados de enxofre. Inicialmente, ocorreu a retirada de um elétron do orbital não ligante, seguida por uma clivagem alfa, resultando no íon m/z 79, que, após a eliminação neutra de H_2S , formando o íon m/z 45. O íon molecular também pode seguir uma segunda via competitiva, na qual, em vez da clivagem alfa inicial, ocorre um rearranjo da metila, seguido pela eliminação de HS na

forma de radical neutro, resultando no fragmento m/z 61. Informações adicionais, como o incremento do isótopo S-34 no espectro de massas (Figura 4C), corroboram a identidade estrutural do bissulfito de dimetila.

Para reforçar essa análise e dar suporte às discussões de segurança, fibras de microextração em fase sólida (SPME) foram colocadas nos mesmos pontos 2, 3 e 4 (Figura 2), e nenhuma delas revelou a presença de dissulfetos. Assim, podemos descartar a propagação em larga escala dessa

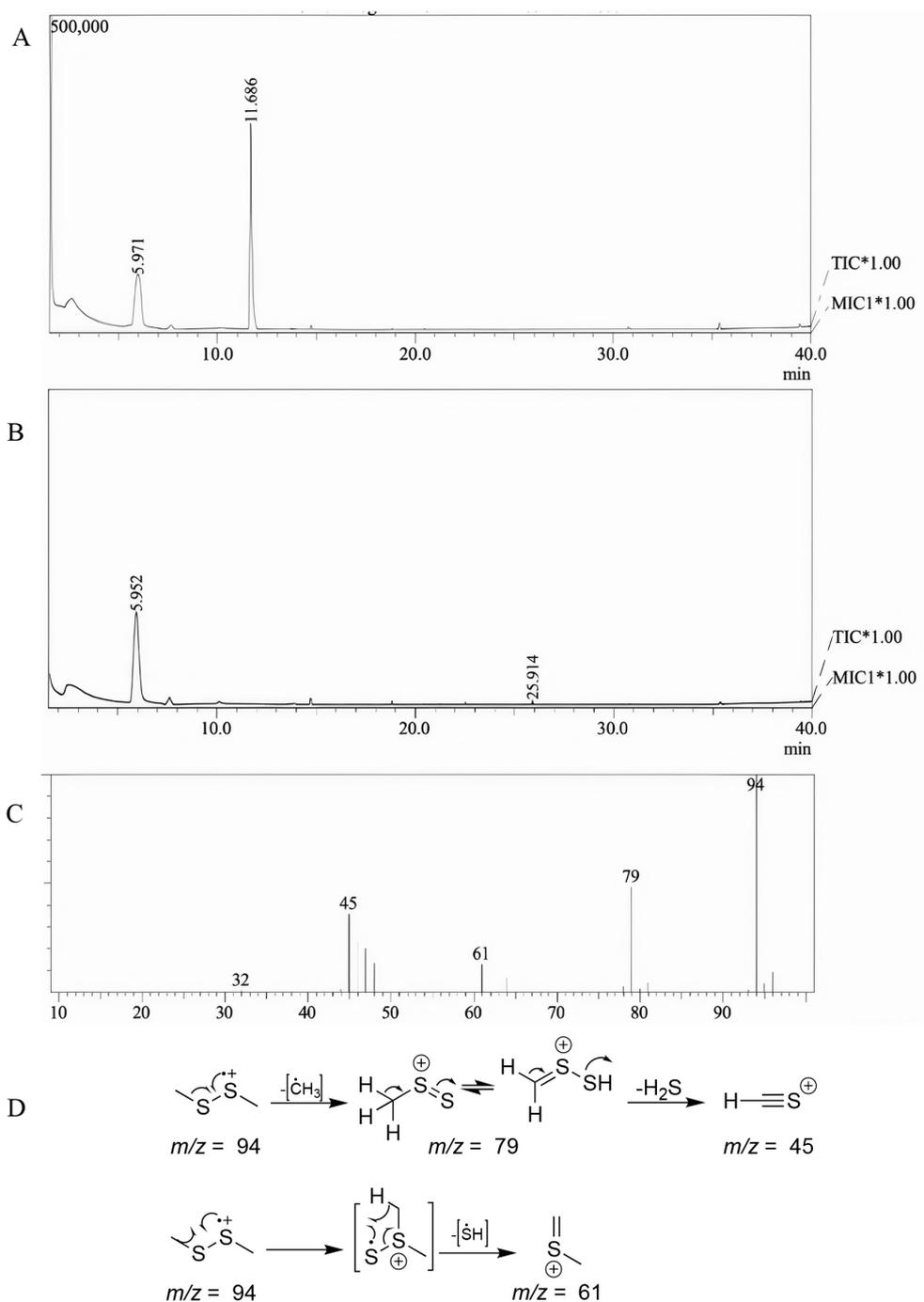


Figura 4. Dados obtidos nas análises do material de condensação na caverna do Couto. (A) Análise do *headspace* de frasco de amostragem na região 1; (B) Análise do *headspace* de frasco de amostragem na região 2; (C) Espectro de massas do íon do dimetil dissulfeto; (D) Vias de fragmentação do dimetil dissulfeto

classe de substâncias. Essa informação em conjunto com a baixa porcentagem relativa observada no cromatograma da fibra na região 1 (Figura 2) indicam uma baixa concentração no ambiente da cavidade natural. Devemos reforçar que, mesmo o ponto 2, localizado a poucos metros do ponto 1, não revelou a ocorrência de dissulfeto de metila, tampouco percebemos seu odor durante a instalação dos recipientes de amostragens, logo dando um reforço adicional à informação. No momento da instalação das fibras de SPME percebemos que, ao nos afastarmos poucos metros do ponto 1, seu cheiro tornava-se imperceptível, corroborando ainda mais que se trata apenas de um processo natural de degradação da matéria orgânica, que libera baixas concentrações de dissulfetos. Logo, a exposição apenas ao odor não significa que estamos sob riscos, mas sim que o dissulfeto de dimetila possui um baixo limiar de odor (concentração mínima detectável pelo olfato humano).¹³

Finalmente, o dado mais significativo quanto à toxicologia do dissulfeto de dimetila foi emitido pelo Painel de Especialistas em Segurança de Fragrâncias (RIFM - Research Institute for Fragrance Materials). Conforme descrito neste estudo o Painel de Especialistas concluiu que o dissulfeto de dimetila é seguro em baixas concentrações. Para cada parâmetro analisado, foram considerados os dados disponíveis na época, obtidos tanto na Base de Dados do próprio RIFM (dados públicos e proprietários) quanto de fontes como SciFinder e PubMed. Os estudos selecionados seguiram critérios rigorosos – como tamanho da amostra, duração, via de exposição e espécie animal relevante – e a escolha de um estudo-chave para cada parâmetro. Ressalta-se que o Painel RIFM é um órgão independente, composto por cientistas de renome internacional, que orienta ações na proteção da saúde humana e ambiental.¹⁴

Dessa forma, os dados reportados neste trabalho como a restrição do odor a uma área física reduzida na Caverna do Couto, sua baixa proporção relativa nos estudos de microextração em fase sólida, o longo período necessário para que a amostragem por headspace captasse um sinal, a alta sensibilidade do olfato humano para o dissulfeto de dimetila e os estudos do RIFM, confirmam nossa hipótese que se trata de um processo natural de decomposição, permitindo a visitação segura deste ambiente turístico.

4. Conclusões

Os resultados deste estudo indicam que o material orgânico arrastado para dentro da Caverna do Couto impactou sua microbiota, promovendo um processo natural de fermentação e decomposição. Esse processo levou à liberação de diversas substâncias voláteis, incluindo o dissulfeto de dimetila. No entanto, as concentrações detectadas estão dentro dos padrões esperados para a degradação de biomassa em ambientes naturais, sem representar riscos significativos aos visitantes. Esses achados reforçam a importância do monitoramento ambiental em

cavernas afetadas por eventos naturais extremos, garantindo a segurança dos ecossistemas subterrâneos e de seus frequentadores. As ações imediatas, como aqui reportadas, garantem a propagação de informação fidedigna e permitem tomadas de decisão seguras pelos gestores de unidades de conservação.

Informações Suplementares

Os principais dados brutos das análises por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas foram organizados como repositório e estão disponíveis gratuitamente em <https://rvq.sbjq.org.br/>, na forma de arquivo PDF e com acesso livre.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (proc. nº: 2020/02207-5) e o CNPq (proc. nº: 308379/2022-5), pelo apoio financeiro recebido. Os autores também agradecem a Secretaria de Meio Ambiente, Infraestrutura e Logística Instituto de Pesquisas Ambientais pela licença de coleta (proc. nº 000000008796/2023).

Referências Bibliográficas

1. Kato, N. N.; Arini, G. S.; Silva, R.R.; Bichuette, M. E.; Bitencourt, J. A. P.; Lopes, N. P.; Vasconcelos, T. A.; The World of Cave Microbiomes: Biodiversity, Ecological Interactions, Chemistry, and the Multi-Omics Integration. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2024**, *35*, e-20230148. [Crossref]
2. Culver, D. C.; Pipan, P. *The Biology of Caves and Other Subterranean Habitats*. 1a. ed., Oxford, UK: Oxford University Press, 2019.
3. Northup, E. D.; Lavoie, K. H.; Geomicrobiology of Caves: A Review. *Geomicrobiology Journal* **2001**, *18*, 199. [Crossref]
4. Audra, P.; D'antoni-Nobecourt, J. D.; Bigot, J. Y.; Hypogenic caves in France. Speleogenesis and morphology of the cave systems. *Bulletin de la Société Géologique de France* **2010**, *181*, 327. [Crossref]
5. Gomes, S. F.; Pena, J. C. B. O.; Fake News Científicas: Percepção, Persuasão e Letramento. *Ciência & Educação* **2020**, *26*, e20018. [Crossref]
6. Sítio do Grupo de Espeleologia Guano Speleo. Disponível em: <<https://guanospelio.blogspot.com/2010/05/caverna-em-tocantins-e-interditada-por.html>>. Acesso em: 09 fevereiro 2025.
7. Morais, F.; Rocha, S. Cavernas em Arenito no Planalto Residual do Tocantins. *Espeleo-Tema* **2011**, *22*, 127. [Link]
8. Klimchouk, A. B.; Subsidence hazards in different types of karst: Evolutionary and speleogenetic approach. *Environmental Geology* **2005**, *48*, 287. [Crossref]
9. Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G. *Introdução à espectroscopia*

- (4^a ed.). Cengage Learning, 2015.
10. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS). Disponível em: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/> Acesso em: 29 janeiro 2025.
 11. Konuma, R.; Umezawa, K.; Mizukoshi, A, Kawarada K, Yoshida M. Analysis of microbial volatile organic compounds produced by wood-decay fungi. *Biotechnology Letters* **2015**, *37*, 1845. [[Crossref](#)]
 12. Keles, L. C.; de Melo, N. I.; Aguiar, G. D.; Wakabayashi, K. A. L.; de Carvalho, C. E.; Cunha, W. R.; Crotti, A. E. M.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P.; Lychnophorinae (asteraceae): a survey of its chemical constituents and biological activities. *Química Nova* **2010**, *33*, 2245. [[Crossref](#)]
 13. Dallago, R. M.; Domenech, F.; Reolon, J.; Di Luccio, M.; Egues, S. M. da S.; Assessment of the photocatalytic degradation of dimethyl disulfide: Effect of pH, temperature and concentration of the organic contaminant. *Química Nova* **2009**, *32*, 343. [[Crossref](#)]
 14. Api, A. M.; Belsito, D.; Biserta, S.; Botelho, D.; Bruze, M.; Burton, G. A.; Buschmann, J.; Cancellieri, M. A.; Dagli, M. L.; Date, M.; Dekant, W.; Deodhar, C.; Fryer, A. D.; Gadhia, S.; Jones, L.; Joshi, K.; Kumar, M.; Lapczynski, A.; Lavelle, M.; Tokura, Y.; RIFM fragrance ingredient safety assessment, dimethyl disulfide, CAS Registry Number 624-92-0. *Food and Chemical Toxicology* **2021**, *149*(Suppl. 1), 112122. [[Crossref](#)]