

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 22/11/2019.



Universidade Estadual Paulista – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química de Araraquara

Tese de Doutorado

ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CARBONO DISSOLVIDO NA ÁGUA DE
CHUVA DE ARARAQUARA (SP): VARIABILIDADE INTERANUAL E
SAZONAL

Daniely de Godoy Silva

Araraquara

2017

DANIELY DE GODOY SILVA

**ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CARBONO DISSOLVIDO NA ÁGUA DE
CHUVA DE ARARAQUARA (SP): VARIABILIDADE INTERANUAL E
SAZONAL**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de doutora em
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia A. M. Campos

Araraquara

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

S586e Silva, Daniely de Godoy
Especiação química do carbono dissolvido na água de chuva de Araraquara (SP): variabilidade interanual e sazonal / Daniely de Godoy Silva. – Araraquara : [s.n.], 2017
139 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Coorientador: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

1. Chuvas. 2. Compostos orgânicos. 3. Aldeídos. 4. Álcoois.
5. Ácidos carboxílicos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Especiação química do carbono dissolvido na água de chuva de Araraquara (SP): variabilidade interanual e sazonal"

AUTORA: DANIELY DE GODOY SILVA

ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

COORIENTADORA: MARIA LÚCIA ARRUDA DE MOURA CAMPOS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Raquel F. Pupo Nogueira

Prof.ª. Dr.ª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Arnaldo Alves Cardoso
Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

João Flavio da Silveira Petrucic
Dr. JOAO FLAVIO DA SILVEIRA PETRUCI
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Pedro Sérgio Fadini
Prof. Dr. PEDRO SÉRGIO FADINI
Departamento de Química / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar - São Carlos

Anne Helene Fostier
Prof.ª. Dr.ª. ANNE HELENE FOSTIER
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 22 de novembro de 2017

Dedico este trabalho aos meus pais, minha irmã e meu noivo.

Obrigada por todo apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS por iluminar o meu caminho.

Aos meus pais, Agnaldo e Dalva, e a minha irmã, Daiany, pela base familiar. Obrigada por sempre estarem presentes na minha vida, me incentivando e apoiando em todas as minhas decisões.

Ao meu noivo Jean, pelo imenso carinho, apoio, incentivo e confiança.

A todos da família Bueno da Silva, Pereira de Godoy e Rafael pelo incentivo e apoio incondicional.

Aos meus avós Maria, Sebastião, Maria e Arlindo (todos *in memorian*) que foram pessoas fundamentais na minha formação, minha eterna gratidão!

Aos meus sogros João Rafael e Elizabete (*in memorian*) por todo apoio.

À minha orientadora Raquel, pela amizade e orientação ao longo desses 10 anos. Muito obrigada por todo ensinamento!

À professora Maria Lúcia Campos pela co-orientação, sugestões e contribuições sempre relevantes.

Às alunas Fernanda, Cris, Carol e Dayane, do grupo de pesquisa da professora Lúcia, pelas discussões dos nossos resultados e no desenvolvimento do trabalho, principalmente com as medidas de cátions e ânions. Obrigada pela companhia sempre agradável nas minhas visitas a Ribeirão Preto.

Agradeço a todos os meus amigos do grupo LaPOA: Ivonete, Jorge, Alam, Michele, Mariana, Thiago, Nicole, Natacha, Jéssica, Ailton, Adriana, Ana Paula, João, André, Beatriz, Vitor, Andreza, Saidy, Hernan, Igrayne, Adriana, Fauller, Laís, Elissandro, Amanda e Karla pelo companheirismo.

Agradeço o apoio dos amigos do IQ: Lucy, Gislaine, Amanda (Pri), Fernandinho.

Aos professores Arnaldo e Maria Angélica pelas contribuições que me ofereceram no exame de qualificação.

Aos membros da Banca Examinadora por aceitar o convite.

À Universidade Estadual Paulista, ao Instituto de Química - Campus Araraquara, ao Departamento de Química Analítica, ao Programa de Pós-Graduação em Química e ao Grupo LaPOA pela infraestrutura oferecida.

A todos os professores, funcionários e colegas do Instituto de Química.

À Capes pela bolsa concedida.

A todos aqueles cujos nomes não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse desenvolvido.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa”
(Albert Einstein)

RESUMO

No estado de São Paulo, desde 2006, a queima da palha de cana-de-açúcar para colheita manual foi gradativamente substituída pela colheita mecanizada. Apesar dessa mudança na prática agrícola, a queima de biomassa no Brasil, seja esta intencional ou acidental, ainda é intensa, contribuindo para a emissão de uma diversidade de espécies gasosas e de material particulado para a atmosfera. Uma característica particular do Brasil é a elevada utilização de etanol como combustível, sendo que essa demanda vem aumentando dentro e fora do país, ocasionando uma maior emissão atmosférica de etanol e de espécies orgânicas correlatas, com consequências ainda pouco conhecidas. Neste contexto, este trabalho apresenta o primeiro estudo ao longo de 13 anos (2004 a 2016) de carbono orgânico dissolvido (COD) na água de chuva das cidades de Araraquara e Ribeirão Preto, localizadas numa região tipicamente agroindustrial do estado de São Paulo. As concentrações de metanol, etanol, formaldeído, acetaldeído, ácido fórmico e ácido acético foram determinadas em água de chuva, a fim de melhor compreender suas fontes, as possíveis oscilações sazonais e ao longo dos anos. A média ponderada pelo volume (MPV) de COD em água de chuva foi de $288 \pm 17 \mu\text{mol C L}^{-1}$. As concentrações MPV no período seco (safra; abril a novembro) foram de $373 \pm 29 \mu\text{mol C L}^{-1}$ ($n = 485$) sendo esta significativamente maior (teste-t, $P = 0,05$) do que aquela obtida no período chuvoso que abrange os meses de dezembro a março ($180 \pm 12 \mu\text{mol C L}^{-1}$; $n = 396$). Apesar da eliminação progressiva da queima da palha de cana-de-açúcar no estado de São Paulo, o número de focos de incêndio continuou elevado, apresentando uma correlação positiva e significativa com a MPV de COD na água de chuva, sugerindo que a queima de biomassa é fonte predominante de carbono orgânico solúvel. Na maioria dos casos, a diluição do COD de acordo com a precipitação foi pequena, mostrando predominância desta espécie no processo de formação da nuvem. Em contraste, a maior parte do carbono orgânico dissolvido volátil (CODV) foi removida da atmosfera nos primeiros milímetros de chuva, mostrando um predomínio da remoção por lavagem abaixo da nuvem. O CODV contribuiu com uma fração significativa de COD para 62% das amostras analisadas ($n = 552$), variando de 5,1 a $488 \mu\text{mol C L}^{-1}$ ($n = 340$). O fluxo médio de deposição úmida de COD foi de $49 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo a concentração média de CODV responsável por 10% do total. Este fluxo de carbono dissolvido é maior do que a média mundial estimada ($34 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$). O COD da água de chuva mostrou ser predominantemente lábil (75% em média) e rapidamente biodisponível (de dias a semanas), em contraste com o carbono dissolvido refratário encontrado na água da chuva com predomínio de combustão fóssil. Os resultados de carbono orgânico indicam que a queima de biomassa pode levar a importantes entradas atmosféricas de matéria orgânica prontamente disponível para deposição na terra e no oceano aberto. As amostras de água de chuva coletadas de agosto de 2013 a dezembro de 2016 em Araraquara apresentaram um valor MPV de pH de 5,7 ($n = 122$), sendo que 45% das amostras apresentaram valores menores que 5,6, indicando um excesso de acidez. As concentrações MPV das espécies orgânicas analisadas foram: $6,12 \pm 0,68 \mu\text{mol L}^{-1}$ formaldeído (FA) ($n = 135$); $0,35 \pm 0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ acetaldeído (AA) ($n = 135$); $16,4 \pm 1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ metanol ($n = 127$); $4,49 \pm 0,34 \mu\text{mol L}^{-1}$ etanol ($n = 127$); $5,9 \pm 1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ácido fórmico ($n = 122$); e $5,2 \pm 1,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ácido acético ($n = 122$). O FA e ácido acético apresentaram variação sazonal com maior concentração no período seco em relação ao chuvoso possivelmente devido às emissões pela queima de biomassa. A variação sazonal da concentração de etanol e de AA não foi clara, sugerindo que a emissão veicular foi similar durante todo o ano. Ainda que tenha sido observada uma sazonalidade significativa entre a

concentração de algumas espécies, fontes pontuais são de difícil identificação, havendo uma competição dinâmica e simultânea entre vários processos de emissão e de perdas, incluindo fontes biogênicas e antropogênicas e reações fotoquímicas. As espécies orgânicas determinadas neste trabalho foram correlacionadas com alguns íons inorgânicos majoritários, a fim de tentar identificar algumas fontes predominantes. O COD teve correlação significativa com todas as espécies estudadas, exceto com o AA, sugerindo múltiplas fontes. O etanol apresentou correlações significativas com FA e AA, sugerindo que a emissão veicular é uma fonte comum dessas espécies, confirmada pela correlação com os íons nitrato e sulfato.

Palavras-chave: água de chuva, COD, carbono orgânico dissolvido volátil, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos.

ABSTRACT

In the state of São Paulo, since 2006, the burning of the sugar cane for manual harvesting has gradually been substituted by the mechanized harvest. Despite this change in agricultural practice, the biomass burning in Brazil, whether intentional or accidental, is still intense, contributing to the emission of a diversity of gaseous species and particulate matter into the atmosphere. A particular characteristic of Brazil is the intense use of ethanol as a fuel, and this demand has been increasing both inside and outside the country, resulting in a higher atmospheric emission of ethanol and correlates organic species, with consequences yet unknown. In this context, this work presents the first study over 13 years (2004 to 2016) of dissolved organic carbon (DOC) in the rainwater of the cities of Araraquara and Ribeirão Preto located in a typically agroindustrial region of the state of São Paulo. The concentrations of methanol, ethanol, formaldehyde, acetaldehyde, formic acid and acetic acid were determined in rainwater in order to better understand their sources, the possible seasonal fluctuations and yearly. The volume weighted average (VWA) of DOC in rainwater was $288 \pm 17 \mu\text{mol C L}^{-1}$. VWA concentrations in the dry period (harvest; April to November) were $373 \pm 29 \mu\text{mol C L}^{-1}$ ($n = 485$) and this was significantly higher (t-test, $P = 0.05$) than that obtained in the rainy season which covers the months from December to March ($180 \pm 12 \mu\text{mol C L}^{-1}$; $n = 396$). Despite the progressive elimination of the burning of sugar cane straw in the state of São Paulo, the number of fire spots continued high, presenting a positive and significant correlation with VWA DOC in rainwater, suggesting that the burning of biomass is the predominant source of soluble organic carbon. In most cases, DOC dilution according to rainfall height was small, showing predominance of this species in the cloud formation process. In contrast, most of the volatile dissolved organic carbon (VDOC) was removed from the atmosphere in the first millimeters of rain, showing a predominance of washout. VDOC contributed a significant fraction of DOC to 62% of the analyzed samples ($n = 552$), ranging from 5.1 to $488 \mu\text{mol C L}^{-1}$ ($n = 340$). The average wet deposition flux of DOC was $49 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, with VDOC accounting for 10% of the total. This dissolved carbon flux is higher than the estimated world average ($34 \text{ kg C ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$). The DOC of rainwater showed to be predominantly labile (75% on average) and rapidly bioavailable (from days to weeks), in contrast to the refractory dissolved carbon found in rainwater with a predominance of fossil fuel combustion. The findings of this work indicate that biomass burning can lead to important atmospheric inputs of readily available organic matter to land and to the open ocean. Rainwater samples collected from August 2013 to December 2016 in Araraquara had an VWA pH value of 5.7 ($n = 122$), and 45% of the samples presented values lower than 5.6, indicating an excess of acidity. The MPV concentrations of the organic species analyzed were: $6.12 \pm 0.68 \mu\text{mol L}^{-1}$ formaldehyde (FA) ($n = 135$); $0.35 \pm 0.03 \mu\text{mol L}^{-1}$ acetaldehyde (AA) ($n = 135$); $16.4 \pm 1.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ methanol ($n = 127$); $4.49 \pm 0.34 \mu\text{mol L}^{-1}$ ethanol ($n = 127$); $5.9 \pm 1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ formic acid ($n = 122$); and $5.2 \pm 1.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ acetic acid ($n = 122$). The FA and acetic acid showed seasonal variation with a higher concentration in the dry period in relation to the rainy season, possibly due to the emissions by the biomass burning. The seasonal variation of ethanol and AA concentration was not clear, suggesting that vehicular emission was similar throughout the year. Although a significant seasonality has been observed among the concentrations of some species, point sources are difficult to identify, and there is a simultaneous and dynamic competition between several emission and loss processes, including biogenic and anthropogenic sources and photochemical reactions. The organic species determined in this work were correlated with some major inorganic ions, in order to try to identify some predominant sources. COD had a significant correlation with

all species studied except AA, suggesting multiple sources. Ethanol had significant correlations with FA and AA, suggesting that the vehicular emission is a common source of these species, confirmed by the correlation with the nitrate and sulfate ions.

Keywords: rainwater, COD, volatile dissolved organic carbon, aldehydes, alcohols, carboxylic acids.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Processos de remoção da água de chuva (A) “washout” e (B) “rainout” (Fonte: LENZI e FAVERO, 2012). 29
- Figura 2.** Área colhida com queima ■ e sem queima ■ da palha de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. Nos períodos de 2004 e 2005 apenas a área total colhida está indicada no gráfico. (Fonte: INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2012; UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2016)..... 31
- Figura 3.** Número de focos de incêndio no Estado de São Paulo (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2017). 32
- Figura 4.** Estimativa do consumo anual de combustíveis no Estado de São Paulo. Fonte: CETESB, 2016. 33
- Figura 5.** A) Mapa do Brasil onde são indicadas em vermelho as regiões plantadas com cana-de-açúcar e B) mapa do estado de São Paulo com as áreas plantadas com cana. Um círculo foi introduzido para mostrar a localização da região de Araraquara e de Ribeirão Preto (IBGE, 2016 e INPE, 2016). 58
- Figura 6.** Temperatura média (pontos negros) e índice pluviométrico médio (barras azuis) da cidade de Araraquara. Esses dados foram fornecidos por pesquisadores do CEPAGRI para o período de 1961 a 1990. 59
- Figura 7.** Localização do Instituto de Química de Araraquara. 60
- Figura 8.** Foto dos coletores automático (A) e manual (B) utilizados para a coleta de água de chuva. 61
- Figura 9.** Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina. 66
- Figura 10.** Mapa do Estado de São Paulo com a localização de Araraquara e rosa dos ventos com a classificação dos quadrantes. 72
- Figura 11.** Mapa do Brasil com destaque da área definida por 1200 km de lado, centrada em Ribeirão Preto, que foi utilizada para a contabilização do número de focos de incêndio. 73
- Figura 12.** Concentração de COD de 13 amostras de água de chuva de Ribeirão Preto após filtração através de membrana PES (■) e membrana de fibra de vidro (□). 76
- Figura 13.** Concentrações de COD nas amostras de água de chuva de Araraquara (2008 – 2016), totalizando 267 amostras. 79

Figura 14. Concentração de COD <i>versus</i> precipitação (mm) nas amostras de água de chuva de Araraquara (n = 267) do período de janeiro de 2008 a dezembro de 2016.....	81
Figura 15. Concentração de COD na água da chuva de Araraquara de acordo com a direção do vento (agosto de 2013 – dezembro de 2016).....	82
Figura 17. MPV anual ou bianual de COD nas amostras de água de chuva de Araraquara e Ribeirão Preto, totalizando 881 amostras (2004 a 2016). O número de amostras (n) para cada período é mostrado na parte inferior do gráfico.	83
Figura 18. MPV de COD na água da chuva de Araraquara e Ribeirão Preto em função do número de focos de incêndio acumulados dentro de uma área definida por 1200 km de lado, centrada em Ribeirão Preto, de 2004 a 2016.	85
Figura 19. MPV de COD de acordo com as estações do ano para as amostras de água de chuva de Araraquara e Ribeirão Preto (2004 – 2016), sendo n o número de amostras.	86
Figura 20. Concentrações de CODV em amostras de água de chuva de Araraquara e Ribeirão Preto (2008 a 2016, n = 340).....	87
Figura 21. MPV de CODV de acordo com a estação do ano para as amostras de água de chuva de Araraquara e Ribeirão Preto (2008 – 2016, n = 340).....	89
Figura 22. Razões entre as concentrações iniciais (i) e as concentrações globais (t) de CODV (A) e COD (B) em 38 amostras de águas de chuva coletadas em Araraquara.	90
Figura 23. Concentrações de COD (A) e CODV (B) em amostras de água de chuva da cidade de Ribeirão Preto de acordo com o tempo de armazenamento à temperatura ambiente.	91
Figura 24. Concentração de carbono orgânico em amostras de água de chuva filtradas (■) e não filtradas (□) da cidade Araraquara.	92
Figura 25. Curva analítica para (a) 2,4-dinitrofenilhidrazona de formaldeído e (b) 2,4-dinitrofenilhidrazona de acetaldeído.	93
Figura 26. Curva analítica para (A) formaldeído e (B) acetaldeído em solução aquosa obtidas a após reação com solução de 2,4-DNPH 1000 mg L ⁻¹	93
Figura 27. Cromatograma de uma amostra de água de chuva coletada em 08/03/2016. Os picos são correspondentes ao 2,4-DNPH residual; DNPH-FA e DNPH-AA nas concentrações de 0,42 µmol L ⁻¹ e 4,44 µmol L ⁻¹ , respectivamente.	94

Figura 28. Curva analítica para metanol (A) e etanol (B) após a oxidação enzimática e derivatização com a 2,4-DNPH.	95
Figura 29. Gráfico da razão sinal/concentração versus concentração de metanol (A), e de etanol (B), admitindo variação de 5%.	96
Figura 30. Cromatograma da chuva coletada em 08/03/2016 antes (A) e depois (B) da oxidação enzimática. As concentrações de metanol e etanol são de 4,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 24,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.	96
Figura 31. Concentrações de FA (A) e AA (B) nas amostras de água de chuva da cidade de Araraquara no período de agosto de 2013 a dezembro de 2016, totalizando 135 amostras.	97
Figura 32. Concentração de FA <i>versus</i> precipitação de chuva (mm) (A) e concentração de AA <i>versus</i> precipitação (mm) (B) nas amostras de água de chuva de Araraquara (n = 135).	97
Figura 33. Número de focos de incêndio acumulados dentro de uma área definida por 1200 km de lado centrado em Ribeirão Preto, de 2005 a 2016 (https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas/).	98
Figura 34. Correlação entre concentração de metanol (A) e etanol (B) com a precipitação, totalizando 127 amostras.	101
Figura 35. Concentração de metanol nas amostras de água de chuva da cidade de Araraquara no período de agosto de 2013 a dezembro de 2016 (n = 127).	102
Figura 36. Concentração de etanol nas amostras de água de chuva da cidade de Araraquara no período de agosto de 2013 a dezembro de 2016 (n = 127).	103
Figura 37. Concentração de etanol na água da chuva de Araraquara de acordo com a direção do vento (agosto de 2013 – dezembro de 2016).	105
Figura 38. Concentração de ácido fórmico (A) e acético (B) em amostras de água de chuva de Araraquara (2013 – 2016, n = 122).	106
Figura 39. MPV dos ácidos acético e fórmico nas amostras de água de chuva Araraquara (2013 – 2016, n = 122).	108
Figura 40. Frequência percentual da distribuição de pH para as amostras de água de chuva de Araraquara (2013 a 2016, n = 122).	110
Figura 41. Variação mensal da média aritmética de pH nas amostras de água de chuva de Araraquara (n = 122) no período de 2013 a 2016.	111

Figura 42. Porcentagem de carbono em relação ao carbono orgânico dissolvido medido. 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de qualidade do ar segundo critérios estabelecidos no Brasil, no Estado de São Paulo, União Europeia, USEPA e OMS.....	26
Tabela 2. Constante de Henry para as espécies orgânicas de interesse.....	35
Tabela 3. Faixa de concentração e média (quando disponível, entre parênteses) das espécies orgânicas em amostras de água de chuva ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e em fase gasosa (ppbv).....	50
Tabela 4. Período de amostragem e dados utilizados na discussão da Tese.....	62
Tabela 5. Concentração de COD na água deionizada utilizada para filtrações sucessivas das membranas utilizadas. A concentração de COD antes da filtração foi de $15,5 \mu\text{mol C L}^{-1}$	76
Tabela 6. Faixa de concentração da curva analítica, equação da curva analítica, coeficiente de correlação (r) e limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o CT e o CI, concentração em $\mu\text{mol C L}^{-1}$	77
Tabela 7. Concentração de COD nas amostras de água de chuva de Araraquara com diferentes períodos de estiação.....	80
Tabela 8. Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$), equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r) e LD e LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$) da reação.....	94
Tabela 9. Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$), equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r) e LD e LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$).....	95
Tabela 10. Médias ponderadas pelo volume de formaldeído e acetaldeído em água de chuva de diferentes regiões.....	100
Tabela 11. MPV de ácido fórmico e acético ($\mu\text{mol L}^{-1}$), e razão ácido fórmico/ácido acético em água de chuva de diferentes regiões, entre parêntese o número de amostras.....	107
Tabela 12. Valor mínimo, máximo, média aritmética e médias ponderadas pelo volume (MPV) de pH das amostras de água de chuva de Araraquara (2013 a 2016); o número de amostras está entre parênteses.....	108
Tabela 13. Valores de pH em água de chuva de algumas regiões do Brasil.....	113
Tabela 14. Coeficiente de correlação entre as espécies estudadas. Os números em negrito correspondem às correlações significativas com 95% de confiança.....	115
Tabela 15. Fluxo de deposição úmida em termos de carbono.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
AA	Acetaldeído
CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CODV	Carbono Orgânico Dissolvido Volátil
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONP	Carbono Orgânico Não Purgável
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DNPH-AA	Dinitrofenilhidrazona de acetaldeído
DNPH-FA	Dinitrofenilhidrazona de formaldeído
FA	Formaldeído
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (Modelo de Trajetória Integrada Lagrangeana de Partícula Híbrida Única)
LD	Limite de detecção
MPV	Média Ponderada pelo Volume
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OMS	Organização Mundial da Saúde
PES	Poliestersulfona
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
1.1. Introdução	25
1.2. Processos de remoção de espécies químicas da atmosfera	28
1.3. Produção de cana-de-açúcar no Brasil	30
1.4. Compostos orgânicos na chuva	33
1.4.1. Compostos Carbonílicos	35
1.4.2. Álcoois	41
1.4.3. Ácidos carboxílicos	46
2. OBJETIVO	55
3. PARTE EXPERIMENTAL	57
3.1. Caracterização do sítio amostral	58
3.2. Amostragem	60
3.2.1. Limpeza da vidraria	62
3.2.2. Filtração e armazenamento das amostras	63
3.3. Análises Químicas	64
3.3.1. Determinação de carbono orgânico	64
3.3.2. Determinação de formaldeído e acetaldeído	65
3.3.3. Determinação de metanol e etanol	67
3.3.4. Determinação de pH	68
3.3.5. Determinação de íons majoritários	69
3.4. Tratamento dos dados	70
3.4.1. Teste t	70
3.4.2. Limite de detecção	71
3.4.3. Média Ponderada pelo Volume (MPV)	71
3.4.4. Cálculo do fluxo	72
3.4.5. Classificação das trajetórias de massas de ar	72
3.4.6. Contabilização do número de focos de incêndio	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1. Avaliação de membranas de filtração	75
4.2. Espécies de carbono dissolvido na água de chuva	77
4.2.1. Curva analítica	77

4.2.2.	Carbono inorgânico.....	78
4.2.3.	Carbono Orgânico Dissolvido.....	78
4.2.4.	Variação sazonal de carbono orgânico dissolvido.....	82
4.2.5.	Concentração de carbono orgânico dissolvido volátil (CODV).....	87
4.2.6.	Processos de remoção de COD e CODV	89
4.2.7.	Labilidade de COD e CODV	90
4.2.8.	COD versus COT	91
4.3.	Formaldeído (FA), acetaldeído (AA), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) na água de chuva	92
4.3.1.	Aspectos analíticos da determinação de FA e AA	92
4.3.2.	Aspectos analíticos da determinação de metanol e etanol	94
4.3.3.	Concentrações de FA e AA na água de chuva	97
4.3.4.	Concentrações de metanol e etanol.....	100
4.3.5.	Ácidos Orgânicos.....	106
4.4.	Acidez da água de chuva	108
4.5.	Correlação dos Íons Majoritários com os compostos orgânicos	113
4.6.	Porcentagem das espécies orgânicas.....	116
5.	CONCLUSÕES.....	119
6.	REFERÊNCIAS	123

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

A atmosfera é um compartimento complexo, composta por diversas substâncias orgânicas e inorgânicas, responsável pelo transporte e acúmulo de gases, partículas e vapor de água, as quais são essenciais para a manutenção da vida na Terra. Os componentes presentes na atmosfera possuem várias funções como a de reter radiação ultravioleta e armazenar calor para manter o balanço térmico no planeta (SEINFELD; PANDIS, 1998; LENZI; FAVERO, 2012).

Dentre as espécies presentes na atmosfera seca, 99% correspondem a nitrogênio e oxigênio e apenas 1% compreendem espécies como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, ozônio, compostos orgânicos, entre outros (SINGH, 1995). Essas espécies minoritárias são responsáveis pelas condições atmosféricas que afetam o clima e a saúde da população (RICHARDSON et al., 2007; ROCKSTROM et al., 2009; OLIVEIRA; FIGUEIREDO; CARDOSO, 2012; SAIKI et al., 2014).

1.1.1. Legislação

Segundo a resolução nº 3 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1990) “poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

No Brasil, a legislação vigente é a do CONAMA 03 que utiliza partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, fumaça, SO₂, CO, O₃, NO₂ como indicadores de qualidade do ar. Esses poluentes foram escolhidos devido aos diversos efeitos que podem causar (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 1990). Os valores máximos de cada espécie usados como parâmetros no Brasil são superiores aos utilizados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), União Europeia (UE) e Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), exceto o CO, que apresenta mesmo valor máximo para todos os órgãos (Tabela 1; MMA, 2017).

Em 2013, o Estado de São Paulo estabeleceu um decreto (nº 59.113 de 23/04/2013) visando o aprimoramento da política de controle das emissões atmosféricas. Esse decreto é composto por três metas intermediárias (MI), em que os níveis máximos desses poluentes vão diminuindo até chegar a valores máximos próximo da OMS. Atualmente está em vigor a MI 1, que apresenta valores inferiores aos do CONAMA (1990) e, em alguns casos, superiores aos valores da OMS. Essa MI 1 foi possível devido a algumas melhorias, como a utilização de injeção eletrônica nos veículos, o uso de catalisadores, e a redução de enxofre nos combustíveis (CETESB, 2016).

Tabela 1. Parâmetros de qualidade do ar segundo critérios estabelecidos no Brasil, no Estado de São Paulo, União Europeia, USEPA e OMS

Poluente ($\mu\text{g m}^{-3}$)	CONAMA 03 Padrão Primário	Decreto Estadual (MI 1)	UE	EUA	OMS
MP ₁₀ (24 h)	150	120	50	150	50
MP _{2,5} (24 h)	-----	60	15	35	10
SO ₂ (24 h)	365	60	125	-----	20
NO ₂ (1 h)	320	260	200	188	200
O ₃ (8 h)	-----	140	120	147	100
CO (8 h)	9 ppm	9 ppm	9 ppm	9 ppm	9 ppm

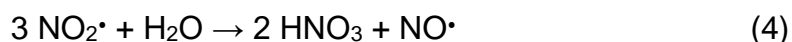
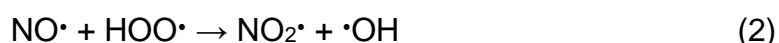
1.1.1.1. Espécies não legisladas

Além dos poluentes utilizados como parâmetros da qualidade do ar, outras espécies não legisladas como compostos orgânicos (aldeídos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, álcoois, ácidos carboxílicos), ácido nítrico e sulfúrico

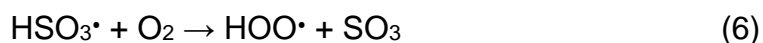
merecem atenção devido aos seus efeitos tanto no ambiente quanto à saúde humana.

Os compostos orgânicos participam de reações químicas que podem contribuir para diversos efeitos ambientais, tais como smog fotoquímico e mudanças climáticas (CRUTZEN E ANDREAE, 1990; SINGH, 1995; VIERA-FILHO et al., 2015).

O ácido nítrico e sulfúrico são os principais gases responsáveis pela chuva ácida (FINLAYSON-PITTS; PITTS Jr., 1999; VANLOON; DUFFY, 2000). Uma das fontes de formação do ácido nítrico na atmosfera é a queima de combustível no motor de veículos, gerando NO, que posteriormente é oxidado a NO₂, devido à presença do radical hidroperóxil (HOO•), produzido a partir de reações fotoquímicas de espécies orgânicas ou inorgânicas. Em seguida o NO₂ formado, reage com o radical hidroxila gerando HNO₃ (Eq. 1 - 4) (SINGH, 1995).



O ácido sulfúrico é formado a partir do SO₂, que provém principalmente de fontes antrópicas, sendo a queima de combustíveis fósseis uma das principais fontes de SO₂ para a atmosfera (VIEIRA-FILHO et al., 2015). Na fase gasosa, o dióxido de enxofre reage com HO• formando HSO₃• (Eq. 5), que em atmosfera oxidante forma radical HOO• e SO₃ (Eq. 6). O trióxido de enxofre em fase aquosa gera ácido sulfúrico, principal causador da chuva ácida (Eq. 7).



Os efeitos tóxicos à saúde podem ser agudos ou crônicos. Os efeitos agudos incluem lacrimejamento, dificuldade de respiração e baixa capacidade física,

enquanto os crônicos abrangem alterações visuais, asma, bronquite, enfisema pulmonar, entre outros (COSTA et al., 2014). A queima de biomassa emite diversos compostos que geram diversos prejuízos à saúde humana. Em trabalho recente de Alves et al. (2017), foi verificado que ao expor as células do pulmão humano a partículas menores que 10 μm (PM_{10}) houve um aumento significativo de espécies de oxigênio reativo, como oxigênio, peróxido de oxigênio, radical hidroxila, superóxido. Continuando com a exposição a essas partículas houve inclusive dano ao DNA e morte celular. A espécie responsável pelos danos à célula é provavelmente o reteno, um composto que pertence à classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Desta forma, a remoção dos contaminantes atmosféricos promove uma melhoria da qualidade do ar, além de ter um papel importante no aporte de nutrientes e outras espécies para ecossistemas aquáticos e terrestres (SEINFELD; PANDIS, 1998; ARTAXO et al., 2005).

1.2. Processos de remoção de espécies químicas da atmosfera

Os processos de remoção das substâncias emitidas para a atmosfera incluem os processos diretos, deposição seca (ação do vento e gravidade que arrastam as substâncias em direção ao solo) e deposição úmida (chuva e neve). O processo indireto ocorre por meio de reações químicas na atmosfera (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Na deposição seca, os gases e o material particulado podem ser removidos da atmosfera pela absorção na superfície do solo, água ou vegetação (FINLAYSON-PITTS, PITTS Jr., 1999). Na deposição úmida, a água de chuva é um mecanismo bastante eficiente de remoção das espécies, portanto, a análise da sua composição pode trazer informações importantes sobre as emissões de origem antrópica e natural que ocorrem para atmosfera. (COELHO et al., 2008; COTTRELL et al., 2013; KIEBER et al., 2014; MIMURA et al., 2016). Os dois processos de remoção que caracterizam a água de chuva são: o processo que ocorre abaixo da nuvem (“washout”) e o processo que ocorre dentro da nuvem (“rainout”). O processo abaixo da nuvem está associado à remoção de espécies químicas da atmosfera por arraste durante o percurso da chuva (Figura 1A). No processo dentro da nuvem as espécies são incorporadas à água durante a nucleação, condensação e dissolução de gases

(Figura 1B). A nucleação envolve a ativação de núcleos de condensação de nuvens (CCN), os quais são ativados quando a supersaturação do meio apresenta-se maior que um determinado valor crítico, com isso o vapor d'água condensa-se sobre estes núcleos, formando pequenas gotículas d'água, que crescem por deliquescência e que juntas formam a precipitação. A dissolução está relacionada com gases solúveis ou parcialmente solúveis na gotícula de crescimento dentro da nuvem (BERNER; BERNER, 1996; SEYFIOGLU et al., 2006; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; KAJINO, AIKAWA, 2015).

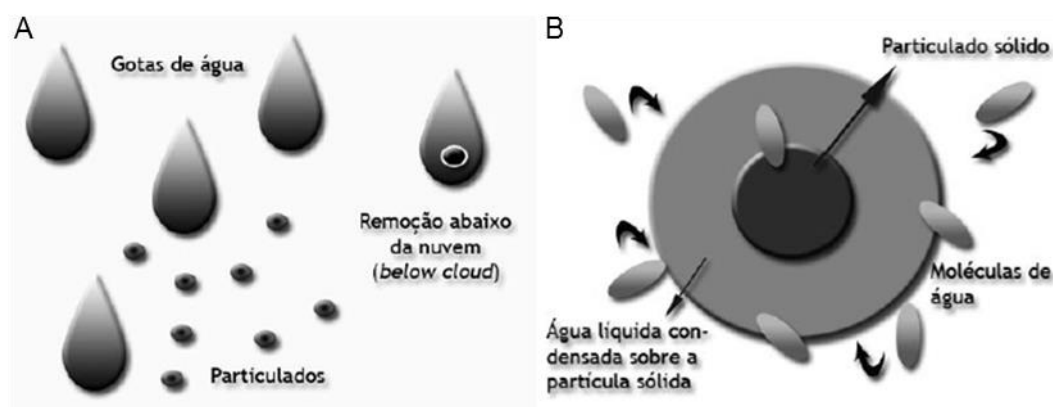


Figura 1. Processos de remoção da água de chuva (A) “washout” e (B) “rainout” (Fonte: LENZI e FAVERO, 2012).

A composição química da água de chuva varia regionalmente devido à influência das fontes de emissão, por isso a necessidade de um monitoramento constante. Algumas regiões estão sob forte influência de fontes antrópicas como atividades industriais e emissão veicular, acarretando uma maior concentração de SO_2 e NO_x (FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009; CERQUEIRA et al., 2014), atividades agrícolas, com a emissão de espécies alcalinas, acarretando uma neutralização das espécies ácidas presentes na chuva (COELHO et al., 2011; WU et al., 2016), e a queima de biomassa também acarreta uma maior emissão de espécies orgânicas à atmosfera (LARA et al., 2001; COELHO et al., 2008). O Brasil apresenta todas essas influências e dependendo da região de estudo há predominância de uma ou mais fontes.

1.3. Produção de cana-de-açúcar no Brasil

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar com uma área cultivada de 11 milhões de hectares (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2016; UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2016), seguido pela Índia, China (Continental) e Tailândia que juntas produzem menos que o Brasil. Essa produção começou a crescer a partir de 1979, com a implantação do “Programa Nacional do Álcool” (Proálcool), que visa a utilização de etanol como combustível (FERREIRA FILHO; HORRIDGE, 2014). Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol depois dos EUA e produz aproximadamente 12 bilhões de litros, um aumento de 20% nos últimos 4 anos (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2016; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2016).

O Estado de São Paulo é responsável por cerca de 56% da produção nacional de cana-de-açúcar (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2016). A colheita de cana-de-açúcar pode ser manual ou mecanizada, sendo que a colheita manual é geralmente precedida da queima da palha de cana-de-açúcar para facilitar o corte. Essa prática também diminui a quantidade de matéria vegetal indesejada, ou seja, a cana colhida é mais limpa, garantindo mais matéria prima por tonelada transportada. Porém, a queima da palha emite diversas espécies químicas para a atmosfera (ESTRELLAN; LINO, 2010; OLIVEIRA et al., 2011; BORDONAL et al., 2013; FRANÇA et al., 2014).

Nos últimos 10 anos, a colheita manual precedida da queima da palha da cana-de-açúcar foi progressivamente substituída pela colheita mecanizada. Em 2006, a área de cana-de-açúcar colhida no Estado de São Paulo era de aproximadamente 3 milhões de ha e 66% foram colhidos manualmente. Em 2016 a área plantada aumentou para 5 milhões de ha, onde somente 9% foram colhidos manualmente (Figura 2) (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2015; UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2017; SMA, 2017). Segundo o Protocolo firmado em 2007 pelo Estado de São Paulo e a União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, em 2017 toda cana-de-açúcar no estado deve ser colhida por maquinário.

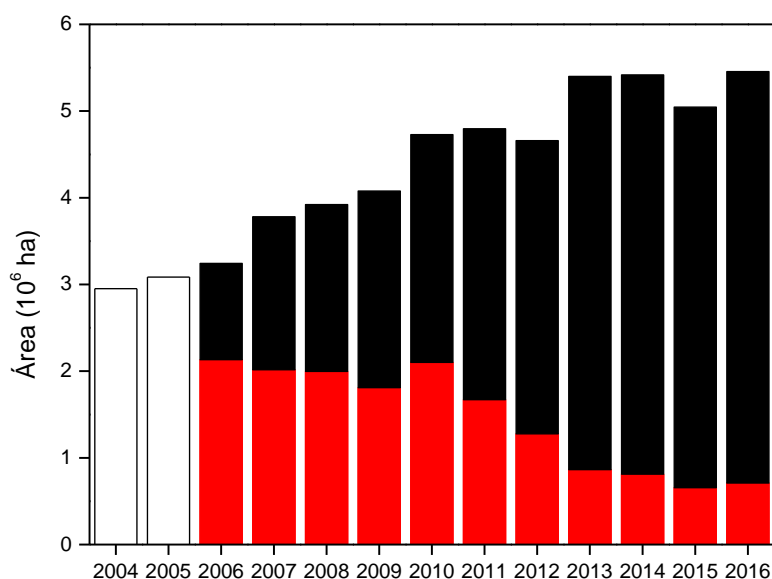


Figura 2. Área colhida com queima ■ e sem queima ■ da palha de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. Nos períodos de 2004 e 2005 apenas a área total colhida está indicada no gráfico. (Fonte: INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2012; UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2016).

Apesar da eliminação da queima da palha de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, existe o uso do bagaço da cana como combustível na indústria de processamento de cana-de-açúcar ou na produção e distribuição de eletricidade à rede pública. Nos últimos anos houve um aumento significativo no número de usinas que utilizam o bagaço para gerar energia, pois passou de 33 em 2007 para 76 em 2014 (<http://www.ambiente.sp.gov.br>). Portanto, mesmo com o fim da queima da palha no campo, espera-se ainda ter uma significativa queima de biomassa nas regiões canavieiras.

A queima da palha de cana-de-açúcar diminuiu drasticamente nos últimos anos no Estado de São Paulo, entretanto, as queimadas naturais, acidentais e/ou intencionais ainda ocorrem em grande número, ocasionando emissões elevadas de espécies orgânicas à atmosfera. Segundo dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), no Estado de São Paulo o número de queimadas variou de 1 mil a 5 mil por ano, no período de 2006 a 2016 (Figura 3; INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2017). Esses dados levam em consideração o satélite de

referência e uma frente mínima de fogo detectada, com cerca de 30 m de extensão por 1 m de largura.

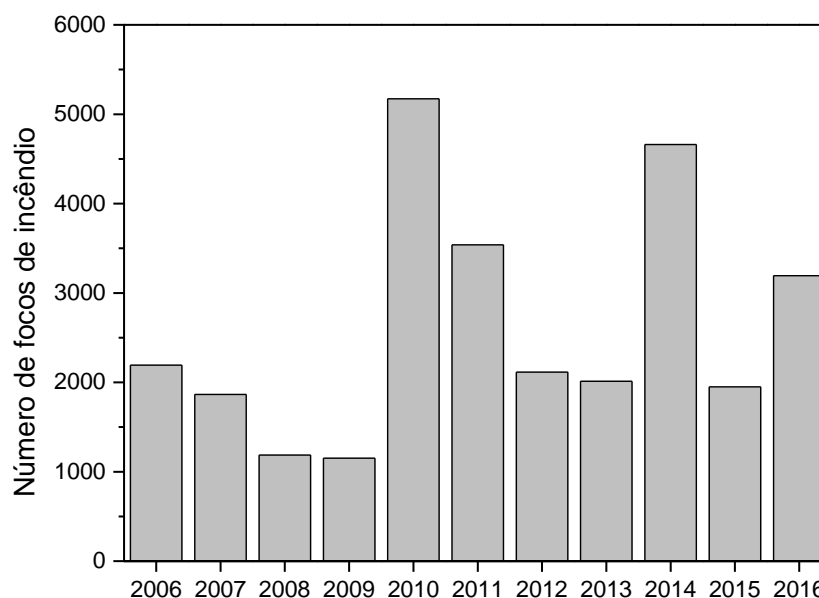


Figura 3. Número de focos de incêndio no Estado de São Paulo (INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, 2017).

1.3.1. Produção de etanol combustível

No Brasil, além da utilização de etanol hidratado (até 4% de água) como combustível automotivo, este também é utilizado como aditivo na gasolina-C (etanol anidro), a uma porcentagem que chega a 27% (CETESB, 2016).

Em 2003, os veículos “flexfuel” entraram no mercado brasileiro, visando à redução da emissão de CO₂ para a atmosfera, pois são motores capazes de funcionar utilizando tanto gasolina quanto etanol em qualquer proporção (BUCKERIDGE et al., 2012). A estimativa do consumo anual de combustíveis no Estado de São Paulo aumentou ao longo dos anos, com algumas variações (Figura 4, CETESB, 2016). No ano de 2016, para veículos leves, cerca de 54% da frota do Estado de São Paulo, utilizaram etanol hidratado como combustível, 40% gasolina-C, e 6% diesel.

Apesar da redução de emissão de CO₂ para a atmosfera, os veículos movidos a etanol emitem mais espécies orgânicas do que a gasolina, como aldeídos, álcoois,

ácidos carboxílicos e outros (CETESB, 2016; NOGUEIRA et al., 2015; FÉLIX et al., 2017). Esses compostos orgânicos participam de uma série de reações químicas na atmosfera, podendo reagir com radicais hidroxila e participar da formação do “smog” fotoquímico.

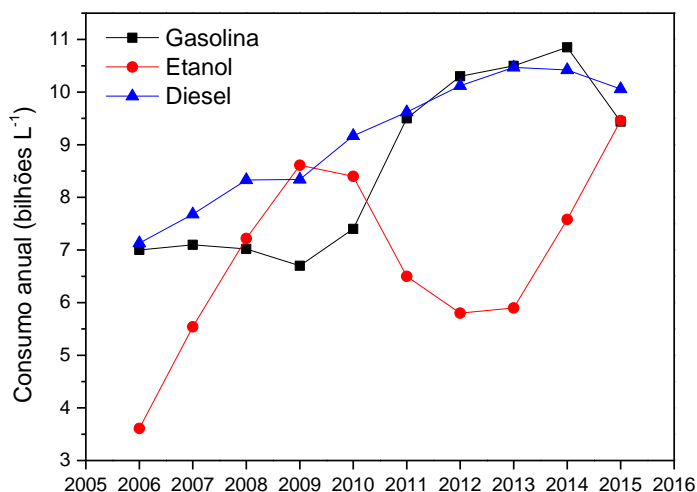


Figura 4. Estimativa do consumo anual de combustíveis no Estado de São Paulo. Fonte: CETESB, 2016.

Dado o exposto, é possível notar que o Brasil apresenta características específicas de emissão devido à intensa queima de biomassa e o uso intensivo de etanol como combustível (COELHO et al., 2011; FÉLIX et al., 2017).

1.4. Compostos orgânicos na chuva

O carbono orgânico dissolvido (COD) está presente tanto na chuva marinha quanto continental (KIEBER et al., 2002). Estudos de Willey et al. (2000) e Pan et al. (2010) indicaram que a maior fração (67%-79%) do carbono na precipitação está na forma orgânica. No trabalho de Kanakidou et al. (2012), usando um modelo global tridimensional, foi estimado que são emitidos anualmente para a atmosfera 1108 Tg de carbono orgânico, que são removidos por meio de precipitação úmida (60%) e deposição seca (40%). Do carbono orgânico emitido globalmente, 489 Tg C ano⁻¹ são depositados de volta à superfície da Terra como carbono orgânico dissolvido, sendo que cerca de 50% é depositado em terra e os outros 50% no oceano. O restante emitido (619 Tg C ano⁻¹) é transformado na atmosfera em produtos orgânicos secundários, monóxido de carbono e, finalmente, dióxido de carbono.

Em regiões de clima temperado, que apresentam estações do ano bem definidas, é possível verificar a influência das emissões biogênicas, geralmente com máximos no verão e mínimos no inverno (SANTOS et al., 2013; IAVORIVSKA et al., 2016). As emissões biogênicas são importante fonte de carbono orgânico, principalmente de carbono orgânico volátil, com predomínio de isopreno e monoterpenos (KANAKIDOU et al., 2012).

Em algumas cidades as maiores concentrações de COD foram registradas no inverno, devido a algumas fontes como uso intensivo de carvão para aquecimento doméstico (PAN et al., 2010) e maior queima de biomassa, seja de forma natural e/ou artificial. Nas regiões onde se inserem as cidades de Araraquara, Ribeirão Preto e Piracicaba, as principais fontes de carbono orgânico para a atmosfera foram atribuídas à queima de biomassa (LARA et al., 2001; COELHO et al., 2008).

No trabalho de Pan et al. (2010) foi verificado que as maiores concentrações de carbono orgânico dissolvido estavam relacionadas a trajetórias de massas de ar provenientes do sudoeste da China, região muito industrializada. Em trabalho de Willey et al. (2000) a concentração média de COD foi de $114 \mu\text{mol C L}^{-1}$ em Wilmington quando tinha maior influência continental, mas no caso de amostras com maior componente marinho a concentração média de COD na chuva foi de $24 \mu\text{mol C L}^{-1}$ na Nova Zelândia.

A combustão incompleta de combustíveis fósseis foi considerada uma importante fonte de COD, sendo responsável por 42% do COD, conforme discutido em trabalho de Avery et al. (2013).

As emissões veiculares também são responsáveis pela emissão de carbono orgânico dissolvido volátil (CODV). Foi constatado na cidade de Wilmington (Carolina do Norte- EUA) que as chuvas que atravessavam o território onde havia maior uso de etanol combustível apresentaram as maiores concentrações de CODV (AVERY et al., 2009).

Dentre os compostos orgânicos presentes na atmosfera, o formaldeído, acetaldeído, metanol, etanol, ácido acético e ácido fórmico são algumas espécies que apresentam alta solubilidade em água com consequente elevada constante de Henry (K_H ; Tabela 2). Essas espécies, uma vez na atmosfera, participam de uma série de reações fotoquímicas, resultando na formação de espécies oxidantes como

ozônio e peróxido de hidrogênio, e outras espécies com efeito carcinogênico, tais como nitrato de peroxiacetila (PAN; 8 - 10), superóxido entre outros (ANDRADE et al., 2002; COOK et al., 2011).

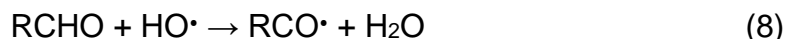


Tabela 2. Constante de Henry para as espécies orgânicas de interesse

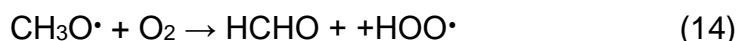
	K_H (mol L ⁻¹ atm ⁻¹), a 25 °C	Referências
FA	2500	ALLOU; MAIMOUNI; CALVÉ, 2011
AA	13,4	BENKELBERG; HAMM; WARNECK, 1995
MeOH	194	WARNECK et al., 2006
EtOH	216	WARNECK et al., 2006
Ácido Acético	10000	SANDER, 1999
Ácido Fórmico	6000	SANDER, 1999

1.4.1. Compostos Carbonílicos

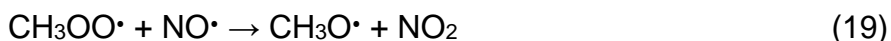
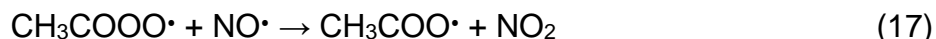
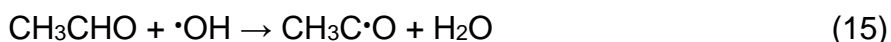
Os compostos carbonílicos, além de serem emitidos para a atmosfera por diversas fontes naturais e antrópicas, são formados na própria atmosfera na fotólise e fotoxidação de outros compostos orgânicos (POSSANZINI et al., 2007; GANG et al., 2010). Diversos aldeídos foram determinados na fase gasosa e em amostras de chuva, tais como formaldeído, acetaldeído, propanal, butanal, pentanal, hexanal, glioxal, acroleína, (PEÑA et al., 2002; CÉRON; CÉRON; MURIEL, 2007; DABROWSKA; NAWROCKI, 2013). Dentre os aldeídos os mais abundantes na atmosfera são o formaldeído e o acetaldeído (WANG; ZHANG; CHEN, 2009; NOGUEIRA et al., 2014).

O tempo de vida do formaldeído na atmosfera com relação à fotólise é de aproximadamente 6-8 horas, enquanto o acetaldeído é de cerca de 3 a 5 dias, sendo controlada pela intensidade da radiação solar (PIMENTEL; ARBILLA, 1997).

O formaldeído pode ser emitido diretamente na queima de biomassa, emissão veicular, atividades biológicas, ou industriais, e também pode ser formado a partir da oxidação de hidrocarbonetos, sendo o formaldeído o produto majoritário da oxidação do metano (Eq. 11-14).

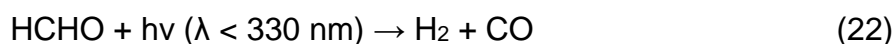
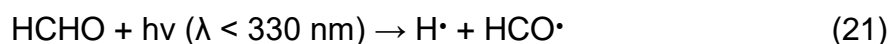


O formaldeído também pode ser formado a partir da fotólise de acetaldeído e da reação com o radical OH (Eq. 15 – 20) (SINGH, 1995; MARTINS et al., 2007).



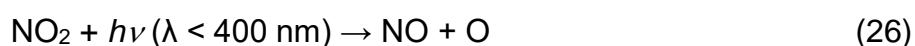
Southwell et al. (2010) destacaram a importância da fotólise de carbono orgânico dissolvido em amostras de água de chuva para a formação de formaldeído. Amostras de chuva da cidade de Wilmington (n = 13) foram irradiadas, em um simulador solar, e as taxas de produção de formaldeído variaram de 0,03 a 2,9 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$, indicando que pode haver uma significativa contribuição para a formação dessa espécie.

A remoção do formaldeído da atmosfera pode ocorrer por fotólise, formando os radicais $\text{H}\cdot$ e $\text{HCO}\cdot$ (Eq. 21) ou pela decomposição em H_2 e CO (Eq. 22). Os radicais formados (Eq. 21) reagem rapidamente com o O_2 (Eq. 23 - 24), gerando o radical hidroperóxil (SEINFELD, 1998; MARTINS; ARBILLA, 2003).

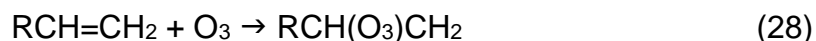




O radical hidroperoxil é um dos precursores para a formação do ozônio, pois reage com o monóxido de nitrogênio (abundante na atmosfera), formando o dióxido de nitrogênio (Eq. 25), que por sua vez é fotolisado formando um átomo de oxigênio no estado ativo (O). O átomo de oxigênio ativo reage com o oxigênio molecular formando ozônio (Eq. 26 - 27) (SILLMAN, 1999). A taxa de produção de O₃ está relacionada com a taxa de produção do radical orgânico peroxil (ROO•) ou hidroperoxil (HOO•) (FINLAYSON-PITTS, PITTS Jr., 1999; VANLOON e DUFFY, 2000).



O acetaldeído possui diversas fontes de emissão, como: emissão biogênica, emissão veicular, atividades industriais e reações de foto-oxidação de hidrocarbonetos (KIMMERER E MACDONALD, 1987). Outro mecanismo para formação de aldeídos é via alcenos terminais que reagem com ozônio, formando um ozônídeo (Eq. 28), que é extremamente instável e dissocia-se em um aldeído e um birradical (Eq. 29) (DE ANDRADE et al., 2002).

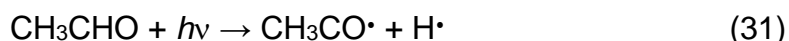


Segundo Millet et al. (2010), a emissão global de acetaldeído para a atmosfera foi estimada em 213 Tg ano⁻¹. Para esse cálculo os autores utilizaram o modelo de transporte químico 3-D (GEOS – CHEM CTM), sendo que a produção atmosférica foi considerada a principal via de formação dessa espécie (128 Tg ano⁻¹). Outras possíveis fontes elencadas foram os oceanos (57 Tg ano⁻¹), vegetação (23 Tg ano⁻¹), queima de biomassa (3 Tg ano⁻¹) e emissões antrópicas (2 Tg ano⁻¹), que

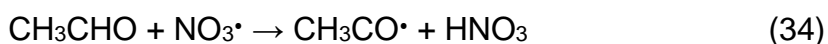
neste trabalho consideraram as atividades industriais e emissão veicular. A contribuição da emissão veicular depende do tipo de combustível utilizado, pois veículos movidos a etanol tendem a emitir mais aldeídos que veículos à gasolina (MARTINS et al., 2007; OCHS et al., 2011; NOGUEIRA et al., 2014).

As vias de remoção global de acetaldeído da atmosfera foram estimadas ser principalmente por oxidação na fase gasosa com o radical hidroxila (88%), seguido da remoção por fotólise (10%) e deposição seca e úmida (2%) (MILLET et al., 2010).

A fotólise do acetaldeído pode ocorrer por três possíveis rotas (SEINFELD, 1998; COOK et al., 2011) (Eq. 30 - 32).



No período noturno, ou seja, na ausência de irradiação, o radical nitrato é o principal responsável pela remoção dos compostos carbonílicos, resultando na formação do nitrato de peroxilacetila (PAN), que acarreta irritação nos olhos e no trato respiratório, e causa danos às plantas (Eq. 33 - 36) (VANLOON e DUFFY, 2000; MARTINS; ARBILLA, 2003; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).



Em áreas urbanas, uma das principais fontes de FA e AA para a atmosfera é a emissão veicular (OCHS et al., 2011; CHENG et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2017), e dependendo do tipo de combustível utilizado há uma maior emissão de FA ou de AA (GROSJEAN; MIGUEL; TAVARES, 1990; MARTINS et al., 2007; CÉRON; CÉRON; MURIEL, 2007; NOGUEIRA et al., 2014). Determinações de acetaldeído e formaldeído emitidos por veículos leves e pesados foram realizadas na atmosfera de dois diferentes túneis na cidade de São Paulo, onde reações fotoquímicas não ocorrem, e foram verificadas elevadas concentrações dessas espécies, sugerindo a

emissão veicular como a principal fonte. Em túnel com circulação apenas de veículos leves (movidos a etanol e gasolina), a razão formaldeído/acetaldeído foi de 0,8, sendo que em túnel com circulação de veículos leves e pesados (movidos a diesel), a razão foi aproximadamente igual a 1,0, provavelmente porque veículos movidos a diesel emitem mais formaldeído quando comparados com aqueles movidos a etanol e gasolina (VASCONCELLOS; CARVALHO; POOL, 2005; NOGUEIRA et al., 2015).

Estudos realizados em fase gasosa mostraram que as concentrações de formaldeído e acetaldeído em São Paulo foram cerca de 2,5 vezes maiores que em Osaka no Japão (NGUYEN et al., 2001). Em Porto Alegre, da década de 1990 até o ano de 2004, houve um aumento gradual nas concentrações atmosféricas de aldeídos atribuídas ao aumento da frota automotiva, devido à utilização de etanol como combustível (TEIXEIRA et al., 2008).

Em estudos mais recentes no Brasil, Nogueira et al. (2017) acompanharam durante cinco anos (2012 – 2016) as concentrações de FA e AA em fase gasosa, que diminuíram levemente neste período, isto é, de $4,3 \pm 1,2$ ppb para $3,7 \pm 1,3$ ppb no caso do FA e de $3,7 \pm 1,5$ ppb para $2,8 \pm 1,5$ ppb para o AA. Isso provavelmente se deu por causa das modificações que vêm ocorrendo nos veículos, como o uso de injeção eletrônica e catalisador. As fontes de aldeídos analisadas neste trabalho foram a emissão veicular e as reações secundárias, portanto, as espécies orgânicas foram correlacionadas com CO (poluente primário, emitido por veículos leves), NO (poluente primário, emitido por veículos pesados) e O₃ (poluente secundário, relacionado a processos fotoquímicos). As maiores concentrações de FA e AA foram no inverno e correlacionaram melhor com os poluentes primários (CO e NO) do que com o ozônio, sugerindo emissão veicular como principal fonte nessa época do ano. Já no verão, houve uma melhor correlação do FA com o ozônio, indicando a contribuição de reações secundárias e o AA também obteve uma melhor correlação com o O₃, no entanto, o AA ainda apresentou melhor correlação com CO.

A concentração de formaldeído e acetaldeído em fase gasosa em diferentes regiões do mundo variou entre 0,1 a 36,1 ppbv e 0,09 a 66,7 ppbv, respectivamente (CÉRON; CÉRON; MURIEL, 2007; NGUYEN et al., 2001; NOMI et al., 2010; POSSANZINI; PALO; CECINATO, 2002; VALACH et al., 2014; CHENG et al., 2014).

Na fase gasosa a razão formaldeído/acetaldeído pode trazer informações importantes, visto que razões inferiores a 1 estão relacionadas com emissões diretas dos aldeídos, razões entre 1 e 2 sugerem áreas urbanas com importante formação fotoquímica de formaldeído e razões superiores a 3 indicam a predominância de reações fotoquímicas (MONTERO et al., 2001).

Emissões biogênicas de compostos carbonílicos foram observadas em áreas de floresta do estado de São Paulo, enquanto que em regiões urbanas as emissões antrópicas são predominantes (CARVALHO et al., 2005).

Li et al. (2014) coletaram amostras de água de chuva na cidade de Ziyang (China) e correlacionaram formaldeído com alguns traçadores, tais como o propano para verificar a emissão veicular, visto que nesta região o transporte público utiliza como combustível o gás natural. Os autores utilizaram também acetonitrila para indicar a queima de biomassa, e nitrato de peroxiacila para as reações secundárias, e com isso estimaram que em média 53% do formaldeído emitido foi proveniente da queima de biomassa, 7% de emissão veicular e 30% de reações secundárias.

Há poucos relatos de determinação de acetaldeído e formaldeído em amostras de água de chuva no Brasil, sendo um na cidade de São Paulo, durante uma campanha realizada no mês de janeiro de 2006 (GONÇALVES et al., 2010), e outro, na cidade de Ribeirão Preto, em 2016 (GIUBBINA, 2017). A concentração média de acetaldeído na cidade de São Paulo foi de $5,7 \pm 3,8 \mu\text{mol L}^{-1}$, que é aproximadamente 7 vezes maior que a registrada em Ribeirão Preto ($0,84 \pm 0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$), provavelmente devido à maior emissão veicular em São Paulo.

Na cidade de Wilmington (EUA) a concentração de acetaldeído em amostras de água de chuva variou de 0,023 a $0,909 \mu\text{mol L}^{-1}$ (KIEBER et al., 2014), sendo portanto, inferior àquelas observadas em cidades brasileiras (GONÇALVES et al., 2010; GIUBBINA, 2017). Outras cidades dos EUA, Polônia, Singapura, China, Japão, Espanha e Grécia também apresentaram concentrações de acetaldeído inferiores às do Brasil (KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 2001; DABROWSKA; NAWROCK, 2013; CZAPLICKA; JAWOREK; WOCHNIK, 2013; BASHER et al., 2010; WANG; ZHANG; CHEN, 2009; RAO et al., 2016; MATSUMOTO; KAWAI; IGAWA, 2005; PEÑA et al., 2002; BALLA; PAPAGEORGIOU; VOUTSA, 2014). Entretanto, em alguns trabalhos foram relatadas concentrações elevadas de AA,

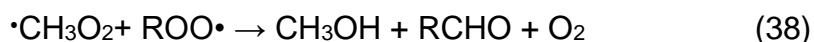
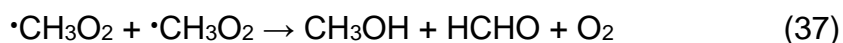
alguns valores superiores ao registrado em Ribeirão Preto, que foram atribuídas à influência de reações fotoquímicas (SNIDER; DAWSON, 1985; TAGUCHI et al., 2012).

A concentração média de FA nas amostras de água de chuva é com frequência superior à concentração média de AA, exceto na cidade de São Paulo, onde a concentração média de AA foi 51 vezes maior que de FA (KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 2001; WANG; ZHANG; CHEN, 2009; GONÇALVEZ et al., 2010; BASHER et al., 2010; TAGUCHI et al., 2012; BALLA; PAPAGEORGIU; VOUTSA, 2014; RAO et al., 2016)

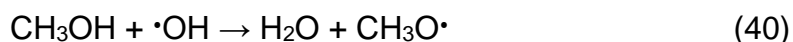
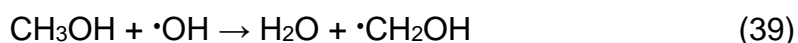
1.4.2. Álcoois

Os principais álcoois presentes na atmosfera são o metanol e o etanol. Estes apresentam diferentes tempos de vida na atmosfera que são estimados de 5 a 12 dias para metanol (PIMENTAL et al., 1997; JACOB et al., 2005; KIEBER et al., 2014) e de 2,8 a 4 dias para etanol (NAIK et al., 2010).

As fontes de metanol incluem principalmente emissões biogênicas, queima de biomassa, emissão veicular e reações secundárias (JACOB et al., 2005; FÉLIX et al., 2014). A emissão global de metanol foi estimada em 206 Tg ano⁻¹, sendo a emissão biogênica em torno de 151 Tg ano⁻¹, as atividades antrópicas em 17 Tg ano⁻¹ e as reações secundárias com radicais peroxila (Eq. 37 - 38) representam 38 Tg ano⁻¹ (JACOB et al., 2005).



O metanol pode ser removido da atmosfera principalmente pela reação de oxidação na fase gasosa com o radical hidroxila (63%) (Eq. 39 - 40), sendo que a remoção por deposição seca foi estimada em cerca de 26%, a remoção pela chuva em 6% e absorção pelo oceano de 5% (PIMENTAL et al., 1997; JACOB et al., 2005).



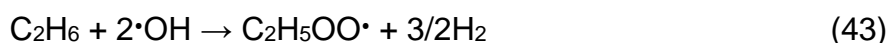
Os radicais $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ formados reagem com O_2 , gerando formaldeído e o radical hidroperoxil ($\text{HOO}\cdot$) (Eq. 41 - 42), que por sua vez é capaz de oxidar o NO a NO_2 , acarretando a formação de O_3 (PIMENTAL et al., 1997), conforme discutido no subitem 1.2.1.



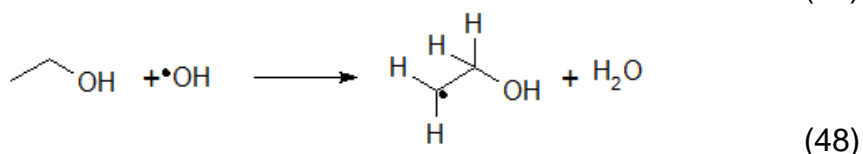
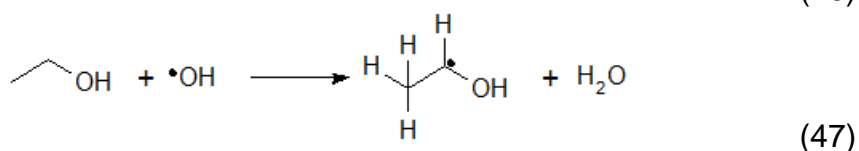
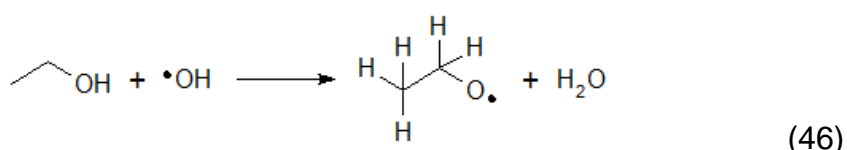
As fontes de etanol para a atmosfera incluem processos industriais, queima de biomassa, emissão veicular, emissão pelos oceanos, decomposição de plantas, produção atmosférica e emissão por plantas vivas – principalmente em situação de estresse (NAIK et al., 2010; GIEBEL et al., 2011; KIRSTINE; GALBALLY, 2012). Esse estresse pode ser decorrente de inundações, secas ou a presença de elevados níveis de gases como O_3 e SO_2 (KIMMERER; MACDONALD, 1987).

A emissão global anual de etanol foi estimada em trabalho de Kirstine e Galbally (2012) como sendo 42 Tg ano^{-1} . A emissão de etanol por plantas vivas foi considerada como sendo 26 Tg ano^{-1} , valor muito superior às estimativas anteriores de 6 Tg ano^{-1} , de $9,2 \text{ Tg ano}^{-1}$ e 17 Tg ano^{-1} (SINGH et al., 2004; NAIK et al., 2010; MILLET et al., 2010). As outras fontes incluíram queima de biomassa ($0,8 \text{ Tg ano}^{-1}$), antrópicas (6 Tg ano^{-1}), oceanos (4 Tg ano^{-1}) e reações secundárias ($0,5 \text{ Tg ano}^{-1}$). Porém, os autores ressaltam a importância de uma maior quantidade de dados, visto que essa emissão global pode ser maior devido à utilização de etanol como biocombustível.

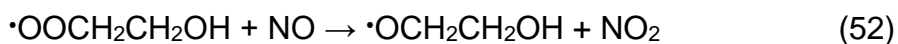
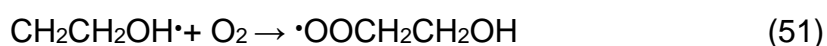
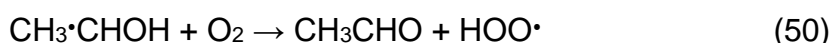
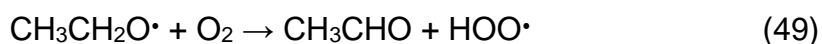
O etanol também pode ser gerado na atmosfera a partir da recombinação do radical peroxi etil (Eq. 43 - 45), gerado na oxidação de etano por $\cdot\text{OH}$ (NAIK et al., 2010). Além do etano, outros compostos orgânicos podem ser oxidados a etanol, como alcenos e dienos (GIEBEL et al.; 2011).



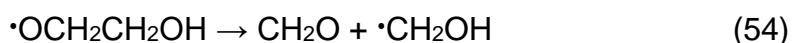
A remoção de etanol da atmosfera se dá principalmente pela reação de oxidação na fase gasosa com o radical hidroxila (65%) (Eq. 46 - 48), sendo a reação 47 a mais importante, pois estima-se que 90% das reações de oxidação se dê por essa via. A remoção por deposição seca foi estimada em cerca de 25%, e a remoção pela deposição úmida em 10%. Esses processos de remoção também foram estimados utilizando o modelo de transporte químico MOZART-4 (NAIK et al., 2010).



Os radicais alcoxil e α -hidroxialquil produzidos nas reações 46 e 47 são oxidados pela reação com O_2 levando à formação de acetaldeído e radical hidroperoxil ($\text{HOO}\cdot$) (Eq. 49 - 50) (MILLET et al., 2012). Já o radical formado na reação 48 reage com o oxigênio, formando o radical $\cdot\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Eq. 51) que poderá oxidar NO a NO_2 e formar radical alcoxi (Eq. 52). Utilizando o modelo CMAQ versão 4.7.1., foi verificado que o etanol contribui de 3% a 6% na formação de AA pela oxidação, variação essa que ocorre devido ao tipo de combustível utilizado (LUECKEN et al., 2012).



O radical alcoxi formado na reação 52 também pode reagir com O₂ para formar hidroxiacetaldeído e o radical hidroperoxila (Eq. 53). Outra possível reação é a clivagem da ligação C – C para formar formaldeído e o radical hidroximetila (Eq. 54).



O radical hidroximetila pode reagir com oxigênio, e formar o formaldeído e radical hidroperoxila (Eq. 55):



Em trabalho de Long et al. (2012) foi avaliado o papel do etanol na formação do ozônio, e foi verificado que em áreas remotas e em cidades que não utilizam biocombustível, o etanol tem uma pequena contribuição para a formação do ozônio. No entanto, o etanol pode ser uma espécie importante para a formação do ozônio em cidades que utilizam o etanol como combustível, pois contribui para a formação dos radicais precursores do O₃.

Cook et al. (2011) fizeram uma previsão de concentração de etanol e alterações da concentração de orgânicos para o ano de 2022, a fim de avaliar o impacto do aumento da utilização de etanol como combustível nos EUA utilizando o modelo comunitário de qualidade do ar multi escala (CMAQ). Os resultados sugerem que com o aumento do uso de etanol as espécies como CO, benzeno e 1,3-butadieno provavelmente terão diminuídas suas concentrações, enquanto que a concentração de etanol aumentará consideravelmente. As concentrações de acetaldeído, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e SO₂ terão um aumento relativamente pequeno. O impacto global relativamente pequeno nas concentrações de acetaldeído foi atribuído à complexidade da formação química de acetaldeído. Já o aumento nas emissões de SO₂ é decorrente de uma maior produção e transporte de produtos químicos agrícolas. Esses resultados apresentam incertezas significativas devido à limitação dos dados disponíveis e nos processos atmosféricos do programa CMAQ.

No Brasil existem dados de concentração de metanol e etanol em fase gasosa em São Paulo, Cubatão, Rio de Janeiro, Porto Alegre e Salvador (PEREIRA et al., 1999; NGUYEN et al., 2001; Cólón et al., 2001; MOREIRA et al., 2005; SCHLLING et al., 1999; GROSJEAN et al., 1998).

Cólón et al. (2001) determinaram a média de metanol em São Paulo em 10,6 ppbv (1998), sendo próxima das outras cidades brasileiras como Rio de Janeiro e Salvador (PEREIRA et al., 1999). Em comparação com outras regiões, a concentração média de metanol foi na mesma ordem de magnitude daquela encontrada na cidade de Los Angeles (EUA) de 16,7 ppbv (CÓLON et al., 2001) e superior ao registrado em Osaka (Japão, $5,8 \pm 3,8$ ppbv), Wank (Alemanha, 2,25 ppbv) e Pequim (China, $7,06 \pm 3,8$ ppbv) (NGUYEN et al., 2001; LEIBROCK; SLEMIR, 1997; LIU et al., 2015). As amostragens em São Paulo ocorreram no período em que há maior emissão biogênica (verão), o que contribuiu para a maior concentração de metanol na atmosfera. Geralmente, as maiores concentrações de metanol são observadas nos meses de verão, caracterizando a emissão biogênica como uma fonte importante desta espécie para a atmosfera (PEREIRA et al., 1999).

Na literatura foram encontrados poucos trabalhos que relatam a concentração de metanol em água de chuva. As primeiras determinações de metanol em água de chuva foram realizadas por Snider e Dawson (1985) em quatro amostras de chuva coletadas em Tucson (EUA), com média de $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$. Nas amostras de água de chuva coletadas em Wilmington (EUA), a concentração média de metanol foi de $1 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 49$) (FÉLIX et al., 2014). Essas médias foram bem inferiores às registradas em Ribeirão Preto (MPV: $10,9 \pm 1,19 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 62$; GIUBBINA, 2017).

Em trabalho de Naik et al. (2010), as principais fontes de etanol no Brasil são emissões biogênicas, biocombustível, atividades industriais, seguido de queima de biomassa e reações químicas na atmosfera, que foram estimadas utilizando o modelo de transporte químico MOZART-4.

Há poucos dados de concentração de etanol em fase gasosa e em água de chuva no Brasil. Segundo Cólón et al. (2001) a concentração de etanol em amostras gasosas na cidade de São Paulo variou de 0,4 ppbv a 360 ppbv, com média em torno de 414 ppbv, concentração que em comparação com outras cidades como Los Angeles (EUA), Pittsburgh (EUA), Wilmington (EUA), Osaka (Japão), Wank

(Alemanha), Créteil (França), Londres (Reino Unido) é de 10 a 100 vezes superior (PEREIRA et al., 1999; NGUYEN et al., 2001; CÓLON et al., 2001; MOREIRA et al., 2005; SCHLLING et al., 1999; GROSJEAN; GROSJEAN; RASMUSSEN, 1998; GÁRZON et al., 2015; SNIDER e DAWSON, 1985; MILLET et al., 2005; AVERY et al., 2016; LEIBROCK; SLEMIR, 1997; MONOD et al., 2003; VALACH et al., 2014). As variações nas concentrações de etanol na atmosfera de São Paulo foram maiores entre dias diferentes de amostragem do que ao longo do dia, sugerindo que as reações fotoquímicas que levam à remoção de etanol são relativamente lentas (NGUYEN et al., 2001).

No trabalho de Snider e Dawson (1985) a concentração de etanol foi determinada em apenas 4 amostras de água de chuva na cidade de Tucson (EUA), sendo a concentração média de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Monod et al. (2003) determinou etanol em 12 amostras de chuva, coletadas no campus da Universidade de Créteil (França), sendo que a concentração de etanol variou entre <LD e $5 \mu\text{mol L}^{-1}$. O pequeno número de amostras nestes dois trabalhos mostra que a média ou faixa de concentração pode não ser representativa.

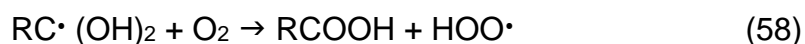
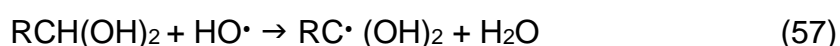
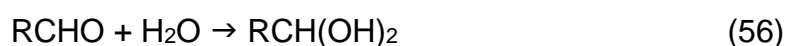
Na cidade de Ribeirão Preto (Brasil), as concentrações de etanol nas amostras de água de chuva variaram de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $12,9 \mu\text{mol L}^{-1}$, totalizando 186 amostras (GIUBBINA, 2017). Na cidade de Wilmington (EUA), as concentrações de etanol variaram de $0,023 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $0,908 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 52$), isto é, mais de uma ordem de magnitude inferior ao relatado em Ribeirão Preto (KIEBER et al., 2014).

Felix et al. (2017) determinaram a concentração de etanol em amostras de água de chuva em diferentes locais, abrangendo ambientes distintos como marinho, terrestre e terrestre com fortes fontes locais (alto uso de biocombustíveis e/ou usinas). As concentrações de etanol variaram de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $12,6 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo as maiores concentrações no grupo terrestre com forte fonte local, que incluem as cidades de Atlanta (EUA), Sioux City (EUA) e Ribeirão Preto (Brasil).

1.4.3. Ácidos carboxílicos

O ácido fórmico e acético podem ser emitidos pela queima de combustível automotivo, queima de biomassa, atividade industrial, incineração de matéria

orgânica e emissão biogênica. Os hidrocarbonetos reagem com radicais hidroxila formando aldeídos que podem ser oxidados por diferentes mecanismos a seus respectivos ácidos. Os ácidos carboxílicos também podem ser formados na atmosfera por precursores como alcenos terminais, alcoóis e aldeídos (SOUZA e CARVALHO, 2001; ANDRADE et al., 2002). Quando o aldeído está em meio aquoso há formação do gem-diol (Eq. 56) que com o ataque do radical hidroxila (Eq. 57) e em presença de O₂ produz o ácido carboxílico (Eq. 58).



O radical hidroxila também participa de reações que levam à remoção de ácido carboxílico da atmosfera (Eq. 59) (FINLAYSON-PITTS, PITTS Jr., 1999). No entanto, os ácidos carboxílicos são pouco reativos na atmosfera, sendo removidos principalmente por deposição seca e úmida (CHEBBI; CARLIER, 1996).



As emissões veiculares são as principais fontes primárias de ácido acético, enquanto que o ácido fórmico (assim com o formaldeído, já mencionado acima) é formado principalmente por reações fotoquímicas, em áreas urbanas durante o dia (SOUZA; VASCONCELLOS; CARVALHO, 1999; CHEBBI e CARLIER, 1996). Razões maiores que uma unidade (ácido fórmico/ácido acético > 1) indicia a predominância da formação secundária do ácido fórmico, e razões menores (ácido fórmico/ácido acético < 1) indicam a prevalência da emissão direta de ácido acético (VASCONCELLOS; POOL; CARVALHO, 2005).

Em trabalho de Vasconcellos et al. (1999), as razões entre ácido fórmico e ácido acético em fase gasosa na atmosfera de túneis da cidade de São Paulo, um com predominância de veículos leves e outro pesados apresentaram valores menores que 1 dentro do túnel, o que pode ser explicado pela ausência de reações fotoquímicas, e portanto maior emissão direta de ácido acético do que fórmico. A formação fotoquímica de ácido fórmico em fase gasosa foi bastante rápida fora do

túnel levando a razão ácido fórmico/ácido acético a 4,3 no exterior do túnel de veículos pesados e a 2,7 no exterior do túnel de veículos leves.

Na cidade de Araraquara a razão ácido fórmico/ácido acético foi de 6,9 para amostras gasosas, sendo superior à razão relatada em São Paulo (4,3), apesar da frota automotiva de Araraquara ser muito menor que de São Paulo, a queima de biomassa e a maior disponibilidade de luz solar podem ter contribuído para essa maior razão ácido fórmico/ácido acético (ROCHA; FRANCO; ALLEN; CARDOSO, 2003; VASCONCELLOS et al., 1999).

As concentrações de ácidos fórmico e acético na água de chuva da cidade de São Paulo foram superiores a outras grandes cidades como Los Angeles (EUA), Wilmington (EUA) e Maracaibo (Venezuela) (FORNARO e GUTZ, 2003; MORALES et al., 1998; WILLEY et al., 2011; KAWAMURA et al., 1995), provavelmente devido à emissão direta de ácidos carboxílicos e aldeídos pelos veículos movidos a etanol.

Na cidade de Ribeirão Preto (COELHO et al., 2011) a MPV de ácido acético foi inferior a de ácido fórmico nas amostras de água de chuva, entretanto o inverso foi observado em São Paulo (SANTOS et al., 2007). A razão ácido fórmico/ácido acético na água da chuva de São Paulo foi de 0,25, indicando o predomínio das emissões diretas, principalmente veiculares de ácido acético (SANTOS et al., 2007).

Os ácidos orgânicos contribuem para a acidez da água de chuva (AVERY et al., 2001, 2006; FORNARO; GUTZ, 2003; WILLEY et al., 2011). Em trabalho de Willey et al. (2011), os ácidos fórmico e acético contribuíram com 19% e 4%, respectivamente, para a acidez nas amostras de água de chuva da cidade de Wilmington (EUA).

As concentrações médias de aldeídos e ácidos carboxílicos juntos contribuem com 10,5% do carbono orgânico total nas amostras de água de chuva de Los Angeles (EUA), indicando que várias espécies orgânicas não foram determinadas, como álcoois, hidrocarbonetos, cetonas e outros (KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 2001). Portanto, a importância de determinação de um maior número de espécies em fase aquosa é ressaltada.

A Tabela 3 apresenta uma compilação dos artigos que relatam as concentrações de formaldeído, acetaldeído, metanol, etanol, ácido fórmico e ácido

acético em amostras de água de chuva e em fase gasosa. Alguns desses dados foram discutidos ao longo do texto.

Tabela 3. Faixa de concentração e média (quando disponível, entre parênteses) das espécies orgânicas em amostras de água de chuva ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e em fase gasosa (ppbv)

Água de Chuva								
Local	Período	FA	AA	Metanol	Etanol	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Referências
Ribeirão Preto (Brasil)	2005 – 2006 (n = 69)					(5 ± 1)	(7,8 ± 1,3)	COELHO et al., 2008
	2013-2015 (n = 58)				0,072 – 12,62 (3,042 ± 0,355)			FÉLIX et al., 2017
	2012-2016 (n = 186)					(5,28 ± 0,49)		GIUBBINA, 2017
	2016 (n = 62)		(0,84 ± 0,12)	(10,9 ± 1,19)				GIUBBINA, 2017
	2016 (n = 67)					(9,76 ± 0,95)	(15,8 ± 1,64)	GIUBBINA, 2017
São Paulo (Brasil)	2000 (n = 52)					(8,9)	(17,1)	FORNARO e GUTZ, 2003
	2002 – 2003 (n = 69)					(16,9)	(4,69)	LEAL et al., 2004
	2002 – 2004 (n = 214)					(17,1)	(4,21)	SANTOS et al., 2007
	2001 – 2006 (n = 129)						0,12 – 72,3 (7,86)	GONÇALVEZ et al., 2010
	Janeiro de 2006 (n = 12)	0,10 – 0,20 (0,11 ± 0,03)	1,32 – 12,8 (5,69 ± 3,82)					GONÇALVEZ et al., 2010
Balbina (Brasil)	1998 – 2001 (n = 87)					(2,6)	(0,45)	PAULIQUEVES et al., 2012
Amazônia (Brasil)	1988 – 1990 (n = 36)					(4,6)	(2,9)	WILLIAMS et al., 1997
Aceguá (Uruguai)	1999 – 2000 (n = 70)					(1,7)	(7,6)	ZUNCKEL et al., 2003
Maracaibo (Venezuela)	1995-1996 (n = 44)					(7,7)	(1,2)	MORALES et al., 1998
Los Angeles (EUA)	1981-1984 (n = 45)	0,85 – 45 (6,9 ± 7,2)	0,08 – 4,8 (0,65 ± 0,72)					KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 2001
	1981-1984 (n = 56)					0,20 – 29 (5,6 ± 5,9)	0,11 – 51 (6,5 ± 8,7)	KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 2001
	1982- 1983 (n = 13)	0,30 – 8,20 (2,7)	0,06 – 0,70 (0,30)			0,37 – 13,5	0,18 – 15,9	KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 1995
	1985 – 1991 (n = 70)	1,5 – 64 (3,3)	0,1 – 2,3 (0,2)					SAKUGAWA; KAPLAN, 1993

Local	Período	FA	AA	Metanol	Etanol	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Referências
Los Angeles (EUA)	1985 – 1991 (n = 57)					0,2 – 27,6 (4,1)	0,9 – 71,1 (12,4)	SAKUGAWA; KAPLAN, 1993
Wilmington (EUA)	1987 – 1989 (n = 101)					(3,8 ± 0,4)	(7,3 ± 0,9)	AVERY, 1989
	1996 – 1998 (n = 111)					(7,3 ± 1,0)	(9,9 ± 1,5)	AVERY Jr. et al., 2006
	1996-1998 (116)	<LD – 13 (3,3 ± 0,3)						KIEBER et al., 1999
	2007–2008 (n = 49)			<LD – 9,3 (1 ± 0,2)				FÉLIX et al., 2014
	2008 – 2009 (n = 78)					(2,8 ± 0,03)	(5,6 ± 0,8)	WILLEY et al., 2011
	2011 – 2012 (n = 52)		0,023 – 0,909 (0,193 ± 0,025)		0,023 – 0,908 (0,192 ± 0,020)			KIEBER et al., 2014
	2015 (n = 64)				0,021 – 1,483 (0,349 ± 0,416)			FÉLIX et al., 2017
Tucson (EUA)	1982 (n = 4)	(0,73)	(1,5)	(0,69)	(0,1)			SNIDER e DAWSON, 1985
Créteil (França)	1996-1997 (n = 11)				<LD - 5			MONOD et al., 2003
Izmir (Turquia)	2003-2004 (n = 27)	0,33 – 10,1 (3,13 ± 2,03)						SEYFIOGLU, ODABASI, CETIN, 2006
Mersin, Turquia	2003 – 2005 (n = 246)	0,01 – 17,9 (1,27)						OZSOY et al., 2008
Póznán (Polônia)	2009 – 2011 (n = 30)	1,5 – 6,4 (3,3)	0,4 – 4,0 (0,9)					DABROWSKA; NAWROCKI, 2013
Polônia	2010 (n = 14)		0,06–0,55					CZAPLICKA; JAWOREK; WOCHNIK, 2014
Singapura	1997 (n = 42)					0,9 – 31,4 (8,4)	1,4 – 105,6 (17,6)	ZHONG, VICTOR, BALASUBRAMANIAN, 2001
	1999 – 2000 (n = 92)					0,52	2,06	Hu et al., 2003
	2009 (n = 12)	0,28 – 4,25 (2,71)	0,15 – 0,68 (0,42)					BASHEER et al., 2010
Guiyang (China)	2006 – 2007 (n = 144)					(9,35)	(14,24)	XU et al., 2009
Shangzhong (China)	2006 – 2007 (n = 47)					(1,35)	(4,95)	XU et al., 2009

Local	Período	FA	AA	Metanol	Etanol	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Referências
Anshun (China)	2007 – 2008 (n = 118)					0,53 – 69,69 (6,90)	0,018 – 115,9 (8,77)	ZHANG et al., 2011
Mt Mangdang (China)	2009 (n = 5)	2,39 – 4,56 (3,35)	0,19 – 0,62 (0,32)					WANG; ZHANG; CHEN, 2009
Pequim (China)	2013 (n = 9)	(4,5)	(0,0075)					RAO et al., 2016
Yokohama (Japão)	2003 (n = 169)	(1,22 ± 1,41)	(0,10 ± 0,15)					MATSUMOTO; KAWAI; IGAWA, 2005
Toyama (Japão)	2008 – 2011 (n = 125)		0,03 – 0,06					TAGUCHI et al., 2012
Djougou (África)	2005 – 2009 (n = 530)					(3,4)	(8,6)	AKPO et al., 2015
Galícia (Espanha)	1996 – 1998 (n = 272)	(0,42)	(0,08)			(8,3)	(7,0)	PEÑA et al., 2002
Tibete	2010 – 2011 (n = 71)					(0,20 ± 0,08)	(0,38 ± 0,16)	LIU et al., 2014
Iasi (Romênia)	2003 – 2006 (n = 178)					(5,93)	(4,08)	ARSENE et al., 2007
Puli (Taiwan)	2009 (n = 5)					(6,8 ± 4,0)	(2,7 ± 1,7)	TSAI; KUO, 2013
Tessalônica (Grécia)	2012-2013	0,20-5,19 (0,97)	0,04–1,20 (0,31)					BALLA; PAPAGEORGIU; VOUTSA, 2014)

Fase Gasosa (ppbv)

Local	Período	FA	AA	Metanol	Etanol	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Referências
São Paulo (Brasil)	1988 (n = 47)	16,3	30,6					De CARVALHO, 1992
	1988 (n = 15)	2,3 – 19,3 (9,3)	0,9 – 18,0 (11)					GROSJEAN; MIGUEL; TAVARES, 1990
	1991 – 1995 (n = 105)		1,2 - 72					De ANDRADE, ANDRADE, ???Pinheiro, 1998
	1994 (n = 7)					(3,38)	(8,76)	SOUZA e CARVALHO, 1996
	1996 – 1997 (n = 9)			<7,6 – 72,5 (19,6)	16,0 – 63,8 (36,2)			DE PAULA PEREIRA et al., 1999
	1998 (n = 11)	1,4 – 9,7 (5,0 ± 2,8)	1,0 – 10,2 (5,4 ± 2,8)	20,8 – 51,1 (34,1 ± 9,2)	109,9 - 242,7 (176,3 ± 38,1)			NGUYEN et al., 2001
	1998 (n = 34)			10,6	414			CÓLON et al., 2001
	2001		1,2 – 56,6					VASCONCELOS; CARVALHO; POOL, 2005

Local	Período	FA	AA	Metanol	Etanol	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Referências
	2004 (n = 14)				13,9			MOREIRA et al., 2005
	2006 (n = 36)		4,00 ± 0,01					ALVIM et al., 2011
	2012-2013 (n = 63)	4,7 – 28,7 (8,6 ± 6,7)	3,2 – 15,2 (5,4 ± 5,2)					NOGUEIRA et al., 2014
	2016 (n = 57)	1,4 – 6,5 (3,7 ± 1,3)	0,9 – 7,1 (2,8 ± 1,5)					NOGUEIRA et al., 2017
Rio de Janeiro (Brasil)	1996 – 1997 (n = 12)			<7,6 – 25,4 (14)	12,5 – 154 (66,4)			De Paula Pereira et al., 1999
	2002-2003 (n = 86)	95 – 270 (151 ± 64)	12 – 55 (30 ± 14)					MARTINS et al., 2007
	2007 – 2008 Cidade (n = 30)	7,93 6,60	5,12 4,09					GUIMARÃES et al., 2010
	Aeroporto (n = 97)	1,84	0,88					
	Floresta (n = 40)							
	2004 – 2009 (n = 183)		3,72 – 33,4					CORRÊA et al., 2010
	2008 (n = 142)		3,1 – 16,9					JORGE; DA SILVA; ARBILLA, 2008
Niterói (Brasil)	2010 (n = 42)	0,28 – 8,84 (3,22)	2,90 – 13,25 (6,53)					OCHS et al., 2011
Porto Alegre (Brasil)	1996 – 1997 (n = 22)				0,4 – 68,2 (12,1 ± 13,3)			GROSJEAN et al., 1998
Salvador (Brasil)	1996 – 1997 (n = 26)			<7,6 – 25,4 (9,8)	21,3 – 354,6 (65,4)			DE PAULA PEREIRA et al., 1999
	2011 (n = 2)		2,18					GARCIA et al., 2013
Cubatão (Brasil)	1996 (n = 23)				20 - 360			SCHLLING et al., 1999
Londrina (Brasil)	2002 (n = 96)		3,0 – 5,7					PINTO; SOLCI, 2007)
Fortaleza (Brasil)	2004 (n = 12)		0,4					CAVALCANTI et al., 2006
Santiago (Chile)	2003 (n = 40)		3,0 ± 0,9					RUBIO et al., 2006
Golfo de Campeche (México)	2004 (n = 175)	(2,25)	(1,6)					CÉRON; CÉRON; MURIEL, 2007
Monterrey (México)	2011-2012 (n = 28)		5,2 – 15,7					MENCHACA-TORRE et al., 2015
Cidade do México (México)	2011-2012				30,8 ± 4,0			GÁRZON et al., 2015
Tucson (EUA)	1982 (n = 17)	(1,8 ± 0,6)	(23 ± 12)	(7,9 ± 2,6)	(3,3 ± 2,0)			SNIDER e DAWSON, 1985

Local	Período	FA	AA	Metanol	Etanol	Ácido Acético	Ácido Fórmico	Referências
Los Angeles (EUA)	1998 (n = 30)			16,7	17,7			COLÓN et al., 2001
Pitsburgo (EUA)	2002 (n = 12)		0,40 – 2,15	2,35 – 14,6	0,67 – 3,57			MILLET et al., 2005
Wilmington (EUA)	2012-2013 (n = 40)				0,42 – 0,79 (0,31 ± 0,16)			AVERY et al., 2016
Ontário (Canadá)	1988 2009-2010	1,7	0,52	0,5 – 2,4				SHEPSON et al., 1991 GORDON et al., 2014
Osaka (Japão)	1997 (n = 11)	0,1 – 4,3 (1,9 ± 0,9)	0,6 – 3,5 (1,5 ± 0,8)	0,3 – 17,3 (5,8 ± 3,8)	1,4 – 21,9 (8,2 ± 4,6)			NGUYEN et al., 2001
Hiroshima (Japão)	2005	0,5 – 4,12	0,17 – 2,03					NOMI et al., 2010
Roma, Itália	1994 - 1997 (n = 228)	7 – 28	3 - 17					POSSANZINI; PALO; CECINATO, 2002
Wank (Alemanha)	1995		0,77	2,25	0,25			LEIBROCK; SLEMIR, 1997
Créteil (França)	1996-1997 (n = 9)				(3 ± 2)			MONOD et al., 2003
Barcelona (Espanha)	2003-2004		0,62 – 6,90	2,78 - 42				FILELLA; PENUELAS, 2006
Londres (Reino Unido)	2012 (n = 4920)		<0,18 – 6,18	0,37 – 6,79	1,34 – 10,4			VALACH et al., 2014
Izmir (Turquia)	2003-2004 (n = 90)	1,1 – 36,9 (7,3 ± 6,5)						SEYFIOGLU, ODABASI, CETIN, 2006
Hong Kong	2011 – 2012 (n = 41) 2013-2014	2,40 ± 1,40	1,11 ± 0,66					CHENG et al., 2014
Xangai (China)	2007 (n = 114)		0,83	8,84±6,70				CUI et al., 2016 HUANG et al., 2008
Pequim (China)	2008 2013 (n = 9)		(2,18 ± 2,59) (4,8)	7,06 ± 8,78				LIU et al., 2015 RAO et al., 2016
Finlândia	2012 (n = 551)		0,40-1,3					KAJOS et al., 2015
Gumi (Coréia do Sul)	2003- 2004 (n = 507)		2,05-7,35					BAEK; SUVARAPU; SEO, 2015

5. CONCLUSÕES

A concentração de COD nas amostras de água de chuva de Araraquara e Ribeirão Preto foi acompanhada ao longo de 13 anos, apresentando uma MPV mais elevada quanto aquela observada na Amazônia, onde a queima de biomassa é notória. Houve uma clara sazonalidade na concentração de COD entre os períodos de seca (safra) e chuvoso (entressafra), mesmo quando a queima da palha de cana para colheita manual já estava praticamente extinta no estado de São Paulo. No entanto, um número elevado de focos de incêndios (natural e/ou artificial) continuou a ser detectado. Uma correlação positiva e significativa entre MPV de COD e o número de focos de incêndio foi observado no período, indicando a influência dessa fonte de emissão. Além da queima da vegetação no campo, outra importante fonte de emissão de carbono orgânico na região é a utilização do bagaço de cana-de-açúcar nas usinas termelétricas.

Emissões veiculares e biogênicas apresentaram menores influências para o COD. Durante o evento de chuva essas espécies de COD foram removidas da atmosfera principalmente por processos que ocorrem dentro da nuvem (“rainout”).

As concentrações de CODV foram significativas em 62% das amostras de água de chuva analisadas ($n = 552$), com concentrações que chegaram a até 53% do valor de COD. A maioria das amostras de chuva que apresentou concentrações significativas de CODV foi do período de seco (safra), mostrando a importância da queima de biomassa na emissão desses compostos. Essas espécies orgânicas voláteis solúveis foram removidas com grande eficiência nos primeiros milímetros de chuva, demonstrando que houve um processo de lavagem da atmosfera que ocorre abaixo da nuvem (“washout”).

O COD da água de chuva é principalmente lábil (75% em média) e rapidamente biodisponível, em contraste com o carbono dissolvido refratário encontrado na água da chuva de regiões como Wilmington, onde a combustão fóssil é a fonte dominante. Isso acarreta em uma importante fonte de nutrientes ao ecossistema terrestre e aquático.

Dentre as espécies orgânicas estudadas nas amostras de água de chuva de Araraquara no período de agosto de 2013 a dezembro de 2016 estão o formaldeído, acetaldeído, metanol, etanol, ácido fórmico e ácido acético. A MPV de FA foi significativamente superior no período seco ($7,80 \pm 0,68 \mu\text{mol L}^{-1}$) em relação ao

chuvoso ($4,38 \pm 1,12 \mu\text{mol L}^{-1}$), sugerindo que durante a queima de biomassa pode haver emissão direta dessa espécie para a atmosfera ou ainda conversão fotoquímica de metano para formaldeído.

A variação sazonal da concentração de etanol e de AA não foi clara, sugerindo que a emissão veicular foi similar durante todo o ano. A concentração média de etanol em Araraquara é cerca de 24 vezes maior do que aquela encontrada na cidade de Wilmington, de $0,19 \pm 0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$, demonstrando que a alta demanda do uso de etanol como combustível no Brasil eleva sua concentração na atmosfera. No estado de São Paulo, as maiores frotas veiculares correspondem às cidades de Campinas e São Paulo, situadas a S - L do sítio amostral. No entanto, apenas uma amostra teve influência de massa de ar desta direção e não apresentou concentração superior a amostras com trajetórias de massa de ar de outras direções.

O ácido fórmico apresentou uma MPV de $5,9 \pm 1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o ácido acético de $5,2 \pm 1,27 \mu\text{mol L}^{-1}$. Essas médias foram próximas, resultando numa razão ácido fórmico/ácido acético de 1,1, sugerindo uma complexidade de fontes como reações fotoquímicas e emissões diretas. As concentrações de ácido fórmico e acético nas amostras de água de chuva de Araraquara foram inferiores às registradas na cidade de São Paulo, devido à frota veicular muito menor.

A concentração média das espécies orgânicas determinadas nesse trabalho (FA, AA, metanol, etanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico e ácido glicólico) foi de $53,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ que corresponde a aproximadamente 19% do COD das amostras de água de chuva. Portanto, há necessidade de um aprofundamento na identificação e quantificação de outras espécies orgânicas presentes em água de chuva.

O pH médio da água de chuva na cidade de Araraquara no período de 2013 - 2016 foi de 5,7, sendo que aproximadamente 45% das amostras de água de chuva apresentaram pH inferior a 5,6, indicando um excesso de acidez. Este valor é maior do que o observado em período anterior (2005-2006) de 4,74 sugerindo uma maior neutralização, devido à ressuspensão do solo, e/ou menor emissão de espécies ácidas. Os valores de pH não apresentaram variação mensal e nem sazonal (período seco e chuvoso).

As correlações entre as espécies orgânicas e os íons K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-} indicaram algumas fontes de emissão. O COD teve correlação significativa com todas as espécies estudadas, exceto com o AA, sugerindo a contribuição de múltiplas fontes, no entanto, vale ressaltar que a melhor correlação de COD foi com o íon K^+ ($r = 0,714$), sugerindo uma maior influência da queima de biomassa. O etanol apresentou correlações significativas com os íons nitrato e sulfato, sugerindo que a emissão veicular é uma fonte importante dessa espécie para a atmosfera. Entretanto, uma ferramenta estatística como análise multivariada poderia contribuir para uma melhor identificação das fontes predominantes.

No período deste trabalho, dois fatores se destacaram, a diminuição da queima da palha de cana-de-açúcar no estado de São Paulo em contraste com o número de focos de incêndio que continuou elevado, e o aumento progressivo da utilização de etanol como combustível, ambos contribuindo para a emissão de compostos orgânicos para a atmosfera. Portanto, um monitoramento constante de diversas substâncias orgânicas se faz necessário, a fim de avaliar suas fontes e variações temporais e consequências ambientais.

6. REFERÊNCIAS

- AKPO, A. B.; GALY-LACAUX, C.; LAOUALI, D.; DELON, C.; LIOUSSE, C.; ADON, M.; GARDRAT, E.; MARISCAL, A.; DARAKPA, C. Precipitation chemistry and wet deposition in a remote wet savanna site in West Africa: Djougou (Benin). **Atmospheric Environment**, v. 115, p. 110-123, 2015.
- AL-KHASHMAN, O. A. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. **Atmospheric Research**, v. 91, p. 53-61, 2009.
- ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; WIATR, A. G.; MACHADO, C. M. D.; PATERLINI, W. C.; BAKER, J. Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 87-97, 2010.
- ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.
- ALLOU, L.; MAIMOUNI, L. E.; CALVÉ, S. L. Henry's law constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 2991-2998, 2011.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, p. 856-870, 2005.
- ALVES, N. O.; VESSONI, A. T.; QUINET, A.; FORTUNATO, R. S.; KAJITANI, G. S.; PEIXOTO, M. S.; HACON, S. S.; ARTAXO, P.; SALDIVA, P.; MENCK, C. F. M.; MEDEIROS, S. R. B. Biomass burning in the Amazon region causes DNA damage and cell death in human lung cells. **Scientific Reports**, v. 7, 2017. doi:10.1038/s41598-017-11024-3.
- ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; SANTOS, M. H.; YAMAZAKI, A. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 189-196, 2011.
- ANDERSON, L. G. Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 1015-1037, 2009.
- ANDRADE, J. B.; PINHEIRO, H. L. C.; ANDRADE, M. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 6, p. 287-290, 1995.
- ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.
- ANDREAE, M. O. Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion derived aerosols. **Science**, v. 220, p. 10-13, 1983.
- ANDREAE, M. O.; MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 15, p. 955-966, 2001.
- ARSENE, C.; OLARIU, R. I.; MIHALOPOULOS, N. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006). **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 9452-9467, 2007.

- ARTAXO, P.; GATTI, L. V.; CÓRDOVA LEAL, A. M.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R. de; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; PROCÓPIO, A. S.; RIZZO, L. V. Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 185-196, 2005.
- AVERY, G. B. Jr.; ROBERT, Y. T.; KIEBER, J.; WILLEY, J. D. Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 19, p. 3353-3359, 2001.
- AVERY, G. B. Jr.; BROWN, J. L. D.; WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J.; SHANK, G. C.; WHITEHEAD, R. F. Flux and bioavailability of Cape Fear River and rainwater dissolved organic carbon to Long Bay, southeastern United States. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 17, p. 1042-1048, 2003.
- AVERY, G. B. Jr.; BROWN, J. L. D.; WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J. Assessment of rainwater volatile organic carbon in southeastern North Carolina, USA. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2678-2681, 2009.
- AVERY, G. B. Jr.; BISWAS, K. F.; MEAD, R.; SOUTHWELL, M.; WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J.; MULLAUGH, K. M. Carbon isotopic characterization of hydrophobic dissolved organic carbon in rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 68, p. 230-234, 2013.
- AVERY, G. B. Jr.; FOLEY, L.; CARROLL, A. L.; ROEBUCK, J. A.; GUY, A.; MEAD, R. N.; KIEBER, R. J.; WILLEY, J. D.; SKRABAL, S. A.; FELIX, J. D.; MULLAUGH, K. M.; HELMS, J. R. Surface waters as a sink and source of atmospheric gas phase ethanol. **Chemosphere**, v. 144, p. 360-365, 2016.
- BAEK, S. -O.; SUVARAPU, L.; SEO, Y.-K. Occurrence and concentrations of toxic VOCs in the ambient air of Gumi, an electronics-industrial city in Korea. **Sensors**, v. 15, n. 8, p. 19102-19123, 2015.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BALLA, D.; PAPAGEORGIOU, A.; VOUTSA, D. Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere. **Environment Science Pollution Research**, 2014. doi:10.1007/s11356-014-3080-8.
- BASHEER, C.; PAVAGADHI, S.; YU, H.; BALASUBRAMANIAN, R.; LEE, H. K. Determination of aldehydes in rainwater using micro-solid-phase extraction and highperformance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 6366-6372, 2010.
- BENKELBERG, H. J.; HAMM, S.; WARNECK, P. Henry's law coefficients for aqueous solutions of acetone, acetaldehyde and acetonitrile, and equilibrium constants for the addition compounds of acetone and acetaldehyde with bisulfite. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 20, p. 17-34, 1995.
- BERNER, E. K.; BERNER, R. A. **Global environment water, air, and a geochemical cycles**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996. 376 p.
- BOIAN, C., KIRCHHOFF, V. W. J. H. High carbon monoxide concentrations during the rainy season in Campo Grande, in central Brazil. **Environmental Pollution**, v. 143, p. 536-544, 2006.

- BORDONAL, R. O.; FIGUEIREDO, E. B.; AGUIAR, D. A.; ADAMI, M.; RUDORFF, B. F. T.; LA SCALA, N. Greenhouse gas mitigation potential from green harvested sugarcane scenarios in São Paulo State, Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 195-207, 2013.
- BORREGO, C.; MONTEIRO, A.; FERREIRA, J.; MORAES, M. R.; CARVALHO, A.; RIBEIRO, I.; MIRANDA, A. I.; MOREIRA, D. M. Modelling the photochemical pollution over the metropolitan área of Porto Alegre, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 370-380, 2010.
- BUCKERIDGE, M. S.; SOUZA, A. P. de; ARUNDALE, R. A.; ANDERSON-TEIXEIRA, K. J.; DeLUCIA, E. Ethanol from sugarcane in Brazil: a “midway” strategy for increasing ethanol production while maximizing environmental benefits. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 4, n. 2, p. 119-126, 2012.
- BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística básica**. 4. ed. São Paulo: Atual, 1987. 321 p.
- CAETANO-SILVA, L.; ALLEN, A. G.; LIMA-SOUZA, M.; CARDOSO, A. A. Na analysis of diurnal cycles in the mass of ambient aerosols derived from biomass burning and agro-industry. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 118, p. 8675-8687, 2013.
- CAMPOS, M. L. A. M. Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos. In_____. **A química das águas marinhas, fluviais e pluviais**. Campinas: Átomo, 2010. Cap. 4, p. 93-106.
- CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; DAMETTO, P. R.; FRANCISCO, J. G.; COELHO, C. H. Dissolved organic carbon in rainwater: glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8924-8931, 2007.
- CAVALCANTE, R. M.; CAMPELO, C. S.; BARBOSA, M. J.; SILVEIRA, E. R.; CARVALHO, T. V.; NASCIMENTO, R. F. Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 29, p. 5701-5711, 2006.
- CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS A AGRICULTURA. **Clima dos municípios paulistas**: a classificação climática de Koeppen para o estado de São Paulo. Campinas, [2017]. Disponível em: <<http://www.cepagri.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 11 fev. 2017.
- CÉRON, R. M.; CÉRON, J. G.; MURIEL, M. Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semi-urban coastal site in the Gulf of Campeche, Mexico. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 63-71, 2007.
- CERQUEIRA, M. R. F.; PINTO, M. F.; DEROSI, I. N.; ESTEVES, W. T.; SANTOS, M. D. R.; MATOS, M. A. C.; LOWINSOHN, M. A. C.; MATOS, R. C. Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, v. 5, p. 253-261, 2014.
- CHARLSON, R. J.; RODHE, H. Factors controlling the acidity of rainwater. **Nature**, v. 295, p. 683-685, 1982.
- CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 4233-4249, 1996.

- CHENG, Y.; LEE, S. C.; HO, K. F.; HO, S. S. H.; YAU, P. S.; LOUIE, P. K. K.; ZHANG, R. J. Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and suburban environment of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 43-51, 2014.
- CIGLASCH, H.; LILIENFEIN, J.; KAISER, K.; WILCKE, W. Dissolved organic matter under native Cerrado and *Pinus Caribaea* plantations in the Brazilian savanna. **Biogeochemistry**, v. 67, p. 157-182, 2004.
- COELHO, C. H.; FRANCISCO, J. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7115-7121, 2008.
- COELHO, C. H.; ALLEN, A. G.; FORNARO, A.; ORLANDO, E. A.; GRIGOLETTO, T. L. B.; CAMPOS, M. L. A. M. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5260-5265, 2011.
- COLÓN, M.; PLEIL, J. D.; HARTLAGE, T. A.; GUARDANI, M. L.; MARTINS, M. H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 23, p. 4017-4031, 2001.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **PCPV**: Plano de controle de poluição veicular 2014-2016. São Paulo, 2014. 60 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/pcpv-2014.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2017.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Emissões veiculares no estado de São Paulo 2015**. São Paulo, 2016. 214 p. (Série relatórios). Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2013/12/Relatorio-Emissoes-Veiculares-2015-v4_.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2017.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resoluções do CONAMA**: resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Brasília, DF, 2012. 1125 p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2017.
- COOK, R.; PHILLIPS, S.; HOUYOUX, M.; DOLWICK, P.; MASON, R.; YANCA, C.; ZAWACKI, M.; DAVIDSON, K.; MICHAELS, H.; HARVEY, C.; SOMERS, J.; LUECKEN, D. Air quality impacts of increased use of ethanol under the United States' Energy Independence and Security Act. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 7714-7724, 2011.
- CORRÊA, S. M.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 23-29, 2003.
- CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARTINS, E. M.; QUITÉRIO, S. L.; GIMARÃES, C. S.; VANNIGATTI, L. Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 19, p. 2302-2308, 2010.
- COSTA, S.; FERREIRA, J.; SILVEIRA, C.; COSTA, C.; LOPES, D.; RELVAS, H.; BORREGO, C.; ROEBELING, P.; MIRANDA, A. I.; TEIXEIRA, J. P. Integrating health on air quality assessment—review report on health risks of two major european outdoor air pollutants: PM and NO₂. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews**, v. 17, p. 307-340, 2014.

COTTRELL, B. A.; GONSIOR, M.; ISABELLE, L. M.; LUO, W.; PERRAUD, V.; MCINTIRE, T. M.; PANKOW, J. F.; SCHIMMITT-KOPPLIN, P.; COOPER, W.; SIMPSON, A. J. A regional study of the seasonal variation in the molecular composition of rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 588-597, 2013.

CRUTZEN, P. J.; ANDREAE, M. O. Biomass burning in the Tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. **Science**, v. 250, p. 1669-1678, 1990.

CUI, L.; ZHANG, Z.; HUANG, Y.; LEE, S. C.; LAKE, D. R.; HO, K. F.; WANG, B.; GAO, Y.; WANG, X. M.; LOUIE, P. K. K. Measuring OVOCs and VOCs by PTR-MS in an urban roadside microenvironment of Hong Kong: relative humidity and temperature dependence, and field inter-comparisons. **Atmospheric Measurement Techniques Discussions**, v. 9, p. 1-27, 2016.

CZAPLICKA, M.; JAWOREK, K.; WOCHNIK, A. Determination of aldehydes in wet deposition. **Archives of Environmental Protection**, v. 40, n. 2, p. 21-31, 2014.

DABROWSKA, A.; NAWROCKI, J. Aldehyde concentrations in wet deposition and river waters. **Science of the Total Environment**, 2013. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.02.037.

DOMINUTTI, P. A.; NOGUEIRA, T.; BORBON, A.; ANDRADE, M. F.; FORNARO, A. One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context. **Atmospheric Environment**, v. 142, p. 371-382, 2016.

DURST, R. A.; DAVISON, W.; KOCH, W. F. Recommendations for the electrometric determination of the pH of atmospheric wet deposition (acid rain). **Pure & Applied Chemistry**, v. 66, n. 3, p. 649-658, 1994.

ESTRELLAN, C. R.; LINO, F. Toxic emissions from open burning. **Chemosphere**, v. 80, p. 193-207, 2010.

FAHEY, T. J.; SICCAMI, T. G.; DRISCOLL, C. T.; LIKENS, G. E.; CAMPBELL, J.; JOHNSON, C. E.; BATTLES, J. J.; ABER, J. D.; COLE, J. J.; FISK, M. C.; GROFFMAN, P. M.; HAMBURG, S. P.; HOLMES, R. T.; SCHWARZ, P. A.; YANAI, R. D. The biogeochemistry of carbon at Hubbard Brook. **Biogeochemistry**, v. 75, p. 109-176, 2005.

FÉLIX, J. D.; JONES, S. B.; AVERY, G. B. Jr.; WILLEY, J. D.; MEAD, R. N.; KIEBER, R. J. Temporal variations in rainwater methanol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 19, p. 10509-10516, 2014.

FÉLIX, J. D.; WILLEY, J. D.; THOMAS, R. K.; MULLAUGH, K. M.; AVERY, G. B. Jr.; KIEBER, R. J.; MEAD, R. N.; HELMS, J.; GIUBBINA, F. F.; CAMPOS, M. L. A. M.; CALA, J. Removal of atmospheric ethanol by wet deposition. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 31, 2017. doi:10.1002/2016GB005516.

FERREIRA FILHO, J. B. S.; HORRIDGE, M. Ethanol expansion and indirect land use change in Brazil. **Land Use Policy**, v. 36, p. 595-604, 2014.

FILELLA, I.; PENUELAS, J. Daily weekly and seasonal relationships among VOCs, NO_x and O₃ in a semi-urban area near Barcelona. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 54, p. 189-201, 2006.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. San Diego: Academic Press, 2000. 955 p.

- FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. J. L.; DANTAS, E. S. K.; FORNARO, A. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2397-2404, 2002.
- FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, p. 839-844, 2009.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Crops**. Rome, 2014. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 08 jul. 2017.
- FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 117-128, 2003.
- FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: trends in precipitation chemistry during 1983–2003. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5893-5901, 2006.
- FRANÇA, D.; LONGO, K.; RUDORFF, B.; AGUIAR, D.; FREITAS, S.; STOCKER, R.; PEREIRA, G. Pre-harvest sugarcane burning emission inventories based on remote sensing data in the state of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 99, p. 446-456, 2014.
- FRANCISCO, J. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. COELHO, C. H. Correlações entre carbono orgânico dissolvido, pH e condutividade em água de chuva de Araraquara e Ribeirão Preto. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 18, 2006, Bauru. **Resumos...** São Paulo: Ed. Unesp, 2006.
- FRANCO, A.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives and mutagenicity study in extracts of PM10 collected in São Paulo, Brazil. **Brazilian Journal of Toxicology**, v. 23, p. 1-10, 2010.
- GANG, X.; HANGBO, S.; XINQIHG, L.; YINGCHUN, L. The annual characteristics of rainwater HCHO in Guinyang City, Southwest of China. **Clean-Soil Air Water**, v. 38, p. 726-731, 2010.
- GARCIA, L. F. A.; CORRÊA, S. M.; PENTEADO, R.; DAEMME, L. C.; GATTI, L. V.; ALVIM, D. S. Measurements of emissions from motorcycles and modeling its impact on air quality. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 3, p. 375-384, 2013.
- GARZÓN, J. P.; HUERTAS, J. I.; MAGAÑA, M.; HUERTAS, M. E.; CÁRDENAS, B.; WATANABE, T.; MAEDA, T.; WAKAMATSU, S.; BLANCO, S. Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City. **Atmospheric Environment**, v. 119, p. 415-429, 2015.
- GERMER, S.; NEILL, C.; KRUSCHE, A. V.; GOUVEIA NETO, S. C.; ELSENBEER, H. Seasonal and within-event dynamics of rainfall and throughfall chemistry in an open tropical rainforest in Rondônia, Brazil. **Biogeochemistry**, v. 86, p. 155-174, 2007.
- GIEBEL, B. M.; SWART, P. K.; RIEMER, D. D. New insights to the use of ethanol in automotive fuels: a stable isotopic tracer for fossil- and bio-fuel combustion inputs to the atmosphere. **Environment Science Technology**, v. 44, p. 6661-6669, 2011.

- GIUBBINA, F. F. **Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto**. 2017. 147 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.
- GIUBBINA, F. F.; SCARAMBONI, C.; MARTINIS, B. S. de; GODOY-SILVA, D.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. A simple method for simultaneous determination of acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol in the atmosphere and natural water. **Analytical Methods**, v. 9, p. 2915-2922, 2017.
- GONÇALVES, C.; SANTOS, M. A.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J. J. Hydrogen peroxide in the rainwater of Sao Paulo megacity: measurements and controlling factors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 331-339, 2010.
- GORDON, M.; VLASENKO, A.; STAEBLER, R. M.; STROUD, C.; MAKAR, P. A.; LIGGIO, J.; LI, S.-M.; BROWN, S. Uptake and emission of VOCs near ground level below a mixed forest at Borden, Ontario. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 17, p. 9087-9097, 2014.
- GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; MOREIRA, L. F. R. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1389-1395, 2002.
- GROSJEAN, D.; MIGUEL, A. H.; TAVARES, T. M. Urbana ir pollution in Brazil: acetaldehyde and other carbonyls. **Atmospheric Environment**, v. 24B, p. 101-106, 1990.
- GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; GUNAWARDENA, R.; RASMUSSEN, R. A. Ambient concentrations of ethanol and methyl tert-butyl ether in Porto Alegre, Brazil, march 1996-april 1997. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 6, p. 736-742, 1998.
- HANSELL, D. A.; KADKO, D.; BATES, N. R. Degradation of terrigenous dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean. **Science**, v. 304, p. 858-861, 2004.
- HONÓRIO, B. A. D.; HORBE, A. M. C.; SEYLER, P. Chemical composition of rainwater in western Amazonia — Brazil. **Atmospheric Research**, v. 98, p. 416-425, 2010.
- HU, G.-P.; BALASUBRAMANIAN, R. Wet deposition of trace metals in Singapore. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 144, p. 285-300, 2003.
- HUANG, J.; FENG, Y.; LI, J.; XIONG, B.; FENG, J.; WEN, S.; SHENG, G.; FU, J.; WU, M. Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 1-20, 2008.
- IAVORIVSKA, L.; BOYER, E. W.; DEWALLE, D. R. Atmospheric deposition of organic carbon via precipitation. **Atmospheric Environment**, v. 146, p. 153-163, 2016.
- IAVORIVSKA, L.; BOYER, E. W.; MILLER, M. P.; BROWN, M. G.; VASILOPOULOS, T. FUENTES, J. D.; DUFFY, C. J. Atmospheric inputs of organic matter to a forested watershed: variations from storm to storm over the seasons. **Atmospheric Environment**, v. 147, p. 284-295, 2016.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Informações do censo demográfico 2010 da cidade de Araraquara**. Disponível em: <<http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow.htm>>. Acesso em: 10 abr. 2017a.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Informações da lavoura temporária da cidade de Araraquara**. Disponível em: <<http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow.htm>>. Acesso em: 10 abr. 2017b.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Informações de focos de queimadas**. Disponível em: <www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>. Acesso em: 26 ago. 2017.

JACOB, D. J.; FIELD, B. D.; LI, Q.; BLAKE, D. R.; GOUW, J.; WARNEKE, C.; HANSEL, A.; WISTHALER, A.; SINGH, H. B.; GUENTHER, A. Global budget of methanol: constraints from atmospheric observations. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, n. 8, p. 1-17, 2005.

KAJINO, M.; AIKAWA, M. A model validation study of the washout/rainout contribution of sulfate and nitrate in wet deposition compared with precipitation chemistry data in Japan. **Atmospheric Environment**, v. 117, p. 124-134, 2015.

KAJOS, M. K.; RANTALA, P.; HILL, M.; HELLÉN, H.; AALTO, J.; PATOKOSKI, J.; TAIPALE, R.; HOERGER, C. C.; REIMANN, S.; RUUSKANEN, T. M.; RINNE, J.; PETÄJÄ, T. Ambient measurements of aromatic and oxidized VOCs by PTR-MS and GC-MS: intercomparison between four instruments in a boreal forest in Finland. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 8, n. 10, p. 4453-4473, 2015.

KANAKIDOU, M.; DUCE, R. A.; PROSPERO, J. M.; BAKER, A. R.; BENITEZ-NELSON, C.; DENTENER, F. J.; HUNTER, K. A.; LISS, P. S.; MAHOWALD, N.; OKIN, G. S.; SARIN, M.; TSIGARIDIS, K.; UEMATSU, M.; ZAMORA, L. M.; ZHU, T. Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 26, 2012. doi:10.1029/2011GB004277.

KAWAMURA, K.; STEINBERG, S.; KAPLAN, I. R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids in southern California wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 1035-1052, 1996.

KAWAMURA, K.; STEINBERG, S.; NG, L.; KAPLAN, I. R. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 3917-3926, 2001.

KIEBER, R. J.; LI, A.; SEATON, P. J. Production of nitrite from the photodegradation of dissolved organic matter in natural waters. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 993-998, 1999.

KIEBER, R. J.; PEAKE, B.; WILLEY, J. D.; AVERY, G. B. Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3557-3563, 2002.

KIEBER, R. J.; GUY, A. L.; ROEBUCK, J. A.; CARROLL, A. L.; MEAD, R. N.; JONES, S. B.; GIUBBINA, F. F.; CAMPOS, M. L. A. M.; WILLEY, J. D.; AVERY, G. B. Determination of ambient ethanol concentrations in aqueous environmental matrixes by two independent analyses. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 6095-6099, 2013.

KIEBER, R. J.; TATUM, S.; WILLEY, J. D.; AVERY, G. B.; MEAD, R. N. Variability of ethanol and acetaldehyde concentrations in rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 84, p. 172-177, 2014.

- KIMMERER, T.; KOZLOWSKI, T. Ethylene, ethane, acetaldehyde, and ethanol production by plants under stress. **Plant Physiology**, v. 69, n. 4, p. 840-847, 1982.
- KIRSTINE, W. V.; GALBALLY, I. E. Ethanol in the environment: a critical review of its roles as a natural product, a biofuel, and a potential environmental pollutant. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 1735-1779, 2012.
- KULSHRESTHA, U. C.; SARKAR, A. K.; SRIVASTAVA, S. S.; PARASHAR, D. C. Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India). **Water Air Soil Pollution**, v. 85, p. 2137-2142, 1995.
- KULSHRESTHA, U. C.; KULSHRESTHA, M. J.; SEKAR, R.; SASTRY, G. S. R.; VAIRAMANI, M. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of southcentral India. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3019-3026, 2003.
- LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.
- LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004.
- LEIBROCK, E.; SLEMIR, J. A method for measurements of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 20, p. 3329-3339, 1997.
- LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 465 p.
- LI, C.; YAN, F.; KANG, S.; CHEN, P.; QU, B.; HU, Z.; SILLANPÄÄ, M. Concentration, sources, and flux of dissolved organic carbon of precipitation at Lhasa city, the Tibetan Plateau. **Environment Science Pollution Research**, 2016. doi:10.1007/s11356-016-6455-1.
- LIU, B.; KANG, S.; SUN, J.; WAN, X.; WANG, Y.; GAO, S.; CONG, Z. Low-molecular-weight organic acids in the Tibetan Plateau: results from one-year of precipitation samples at the SET station. **Atmospheric Environment**, v. 86, p. 68-73, 2014.
- LIU, Y.; YUAN, B.; LI, X.; SHAO, M.; LU, S.; LI, Y.; CHANG, C.-C.; WANG, Z.; HU, W.; HUANG, X.; HE, L.; ZENG, L.; HU, M.; ZHU, T. Impact of pollution controls in Beijing on atmospheric oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) during the 2008 olympic games: observation and modeling implications. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 6, p. 3045-3062, 2015.
- LONG, J. I. A.; YONGFU, X.; YUZHEN, S. Investigation of the ozone formation potential for ethanol using a smog chamber. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, p. 4472-4481, 2012.
- LOPES, M. L. A. **Avaliação ambiental de compostos orgânicos voláteis (VOC) provenientes da queima da cana-de-açúcar**. 2010. 118 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- LUECKEN, D. J.; HUTZELL, W. T.; STRUM, M. L.; POULIOT, G. A. Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 477-490, 2012.

- MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. Computer modeling study of ethanol and aldehyde reactivities in Rio de Janeiro urban air. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 1715-1722, 2003.
- MARTINS, E. M.; ARBILLA, G.; BAUERFELDT, G. F.; PAULA, M. de. Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 2096-2103, 2007.
- MATSUMOTO, K.; KAWAI, S.; IGAWA, M. Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 38, p. 7321-7329, 2005.
- MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 235-242, 2001.
- MENCHACA-TORRE, H. L.; MERCADO-HERNÁNDEZ, R.; RODRIGUEZ-RODRIGUEZ, J.; MENDONZA-DOMÍNQUEZ, A. Diurnal and seasonal variations of carbonyls and their effect on ozone concentrations in the atmosphere of Monterrey, Mexico. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 65, n. 4, p. 500-510, 2015.
- MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M.; FACHEL, J. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1641-1656, 2004.
- MILLER, J. N.; MILLER, J. C. Calibration methods in instrumental analysis: regression and correlation. In: _____. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 4th ed. New York: Prentice Hall, 2000. Chap. 5, p. 107-150.
- MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6th ed. New York: Prentice Hall, 2010. 278 p.
- MILLET, D. B.; DONAHUNE, N. M.; PANDIS, S. N.; POLIDORI, A.; STANIER, C. O.; TURPIN, B. J.; GOLDSTEIN, A. H. Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh air quality study: results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 110, n. 7, p. 1-17, 2005.
- MILLET, D. B.; GUENTHER, A.; SIEGEL, D. A.; NELSON, N. B.; SINGH, H. B.; GOUW, J. A.; WARNEKE, C.; WILLIAMS, J.; EERDEKENS, G.; SINHA, V.; KARL, T.; FLOCKE, F.; APEL, E.; RIEMER, D. D.; PALMER, P. I.; BARKLEY, M. Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 3405-3425, 2010.
- MILLET, D. B.; APEL, E.; HENZE, D. K.; HILL, J.; MARSHALL, J. D.; SINGH, H. B.; TESSUM, C. W. Natural and anthropogenic ethanol sources in North America and potential atmospheric impacts of ethanol fuel use. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 15, p. 8484-8492, 2012.
- MIMURA, A. M. S.; ALMEIDA, J. M.; VAZ, F. A. S.; OLIVEIRA, M. A. L. de; FERREIRA, C. C. M.; SILVA, J. C. J. Chemical composition monitoring of tropical rainwater during an atypical dry year. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 391-399, 2016.
- MONOD, A.; BONNEFOY, N.; KALUZNY, P.; DENIS, I.; FOSTER, P.; CARLIER, P. Methods for sampling and analysis of tropospheric ethanol in gaseous and aqueous phases. **Chemosphere**, v. 52, n. 8, p. 1307-1319, 2003.

- MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R.; PIRES, M. A.; SANCHEZCCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. F.; CARVALHO, L. R. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 15, p. 3071-3081, 2001.
- MORALES, J. A.; GRATEROL, L. S.; VELÁSQUEZ, H.; NAVA, M. G.; BOREGO, B. S. Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. **Journal of Chromatography A**, v. 804, n. 1/2, p. 289-294, 1998.
- MULLAUGH, K. M.; KIEBER, R. J.; WILLEY, J. D.; AVERY, G. B. Jr. Long-term temporal variability in hydrogen peroxide concentrations in Wilmington, North Carolina USA rainwater. **Environmental Science Technology**, v. 45, p. 9538-9542, 2011.
- NAIK, V.; FIORE, A. M.; HOROWITZ, L. W.; SINGH, H. B.; WIEDINMEYER, C.; GUENTHER, A.; GOUW, J. A.; MILLET, D. B.; GOLDAN, P. D.; KUSTER, W. C.; GOLDSTEIN, A. Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 5361-5379, 2010.
- NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. NOAA's Office of Atmospheric Research. Air Resources Laboratory. **Meteorology & Starting Location(s)**. Disponível em: <<http://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajasrc.pl>>. Acesso em: 05 mar. 2017.
- NGUYEN, H. T.; TAKENAKA, N.; BANDOW, H.; MAEDA, Y.; OLIVA, S. T.; BOTELHO, M. M. F.; TAVARES, T. M. Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 3075-3083, 2001.
- NOGUEIRA, T.; DOMINUTTI, P. A.; CARVALHO, L. R. F.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. F. Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: metropolitan area of Sao Paulo (MASP), 2012-2013. **Fuel**, v. 134, p. 505-513, 2014.
- NOGUEIRA, T.; SOUZA, K. F.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. F.; CARVALHO, L. R. F. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 88-97, 2015.
- NOGUEIRA, T.; DOMINUTTI, P. A.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. F. Seasonal trends of formaldehyde and acetaldehyde in the megacity of São Paulo. **Atmosphere**, 2017. doi:10.3390/atmos8080144.
- NOMI, S. N.; SAKUGAWA, H.; TAKEDA, K.; SOLCI, M. C. Atmospheric formaldehyde and acetaldehyde at the campus University of Hiroshima, Japan. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 1, p. 23-29, 2010.
- OCHS, S. M.; ALBUQUERQUE, F. C.; MASSA, M. C. G. P.; PEREIRA NETO, A. D. Evaluation of C1-C13 carbonyl compounds by RRLC-UV in the atmosphere of Niterói City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 29, p. 5183-5190, 2011.
- OLIVEIRA, B. F. A.; IGNOTTI, E.; HACON, S. S. A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuel and health effects in Brazil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 27, p. 1678-1698, 2011.

- OLIVEIRA, P. L.; FIGUEIREDO, B. R.; CARDOSO, A. A. Rainwater major and trace element contents in southeastern Brazil: an assessment of a sugar cane region in dry and wet period. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 2258-2265, 2012.
- ÖZSOY, T.; TÜRKER, P.; ÖRNEKTEKIN, S. Precipitation chemistry as an indicator of urban air quality in Mersin, North-Eastern Mediterranean Region. **Water Air Soil Pollut**, v. 189, p. 69-83, 2008.
- PALMANARI, C.; TIMELLINI, G. A indústria de revestimento italiana e o meio ambiente. **Cerâmicas Industriais**, v. 7, p. 7-11, 2002.
- PAN, X.; ACHTERBERG, E. P.; SANDERS, R.; POULTON, A. J.; OLIVER, K. C.; ROBINSON, C. Dissolved organic carbon and apparent oxygen utilization in the Atlantic Ocean. **Deep-Sea Research I**, v. 85, p. 80-87, 2014.
- PAN, Y.; WANG, Y.; XIN, J.; TANG, G.; SONG, T.; WANG, Y.; LI, X.; WU, F. Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2350-2357, 2010.
- PAULIQUEVIS, T.; LARA, L. L.; ANTUNES, M. L.; ARTAXO, P. Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: the role of biogenic contribution. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 11, p. 4987-5015, 2012.
- PENÁ, R. M.; GARCÍA, S.; HERRERO, C.; LOSADA, M.; VÁZQUEZ, A.; LUCAS, T. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5277-5288, 2002.
- PEREIRA, P. A. de P.; SANTOS, E. T. S.; FERREIRA, T. de F.; ANDRADE, J. B. de. Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florasil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 245-252, 1999.
- PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. Simulação de química da atmosfera poluída por automóveis movidos a álcool. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 252-260, 1997.
- PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 928-936, 2007.
- POSSANZINI, M.; TAGLIACOZZO, G.; CECINATO, A. Ambient levels and sources of lower carbonyls at Monte Libretti, Rome (Italy). **Water Air Soil Pollution**, v. 183, p. 447-454. 2007.
- RAIJ, B.V.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: IAC, 1996. 285 p.
- RAO, Z.; CHEN, Z.; LIANG, H.; HUANG, L.; HUANG, D. Carbonyl compounds over urban Beijing: concentrations on haze and non-haze days and effects on radical chemistry. **Atmospheric Environment**, v. 124, p. 207-216, 2016.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. **Mutation Research**, v. 636, p. 178-242, 2007.

ROCHA, F. R.; SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: part 1. Major inorganic ions rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 105-115, 2003.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

ROCKSTRÖM, J.; STEFFEN, W.; NOONE, K.; PERSSON, A.; CHAPIN, F. S.; LAMBIN, E.; LENTON, T. M.; SCHEFFER, M.; FOLKE, C.; SCHELLNHUBER, H. J.; NYKVIST, B.; WIT, C. A.; HUGHES, T.; LEEUW, S. V. D.; RODHE, H.; SÖRLIN, S.; SNYDER, P. K.; COSTANZA, R.; SYEDIN, U.; FALKENMARK, M.; KARLBERG, L.; CORELL, R. W.; FABRY, V. J.; HANSEN, J.; WALKER, B.; LIVERMAN, D.; RICHARDSON, K.; CRUTZEN, P.; FOLEY, J. Planetary boundaries: exploring the safe operating space for humanity. **Ecology and Society**, v. 14, n. 2, 2009. Disponível em: <<https://www.ecologyandsociety.org/vol14/iss2/art32/>>. Acesso em: 11 out. 2017.

RUBIO, M. A.; ZAMORANO, N.; LISSI, E.; ROJAS, A.; GUTIÉRREZ, L.; VON BAER, D. Volatile carbonylic compounds in downtown Santiago, Chile. **Chemosphere**, v. 62, n. 6, p. 1011-1020, 2006.

SAIKI, M.; SANTOS, O. J.; ALVES, E. R.; GENEZINI, F. A.; MARCELLI, M. P.; SALVIVA, P. H. N. Correlation study of air pollution and cardio-respiratory diseases through NAA of an atmospheric pollution biomonitor. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 299, p. 773-779, 2014.

SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I. R.; SHEPARD, L. S. Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: their sources and deposition rates. **Atmospheric Environment**, v. 27, n. 2, p. 203-219, 1993.

SANDER, R. Compilation of Henry " s law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. **Database**, v. 20, n. 1, p. 107, 1999.

SANTOS, M. A.; ILLANES, C. F.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J. J. Acid rain in downtown São Paulo city, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 7, p. 85-92, 2007.

SANTOS, P. S. M.; DUARTE, R. M. B. O.; DUARTE, A. C. Absorption and fluorescence properties of rainwater during the cold season at a town in Western Portugal. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 62, p. 45-57, 2009.

SANTOS, P. S. M.; SANTOS, E. B. H.; DUARTE, A. C. Seasonal and air mass trajectory effects on dissolved organic matter of bulk deposition at a coastal town in south-western Europe. **Environment Science Pollution Research**, v. 20, p. 227-337, 2013.

- SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. **Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético**: 26,3% da área agricultável de São Paulo está comprometida com boas práticas. São Paulo, [2016]. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/2016/04/28/protocolo-agroambiental-do-setor-sucroenergetico-263-da-areaagricultavel-de-sao-paulo-esta-comprometida-com-boas-praticas/>>. Acesso em: 31 maio 2017.
- SCHILLING, M.; VOIGT, G.; TAVARES, T. M.; KLOCKOW, D. An enzymatic-fluorimetric method for monitoring of ethanol in ambient air. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 364, p. 100-105, 1999.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics**: from air pollution to climate change. New York: John Wiley, 1998. 1326 p.
- SEYFIOGLU, R.; ODABASI, M.; CETIN, E. Wet and dry deposition of formaldehyde in Izmir, Turkey. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 809-818, 2006.
- SHEPSON, P. B.; HASTIE, D. R.; SCHIFF, H. I.; POLIZZI, M.; BOTTENHEIM, J. W.; ANLAUF, K.; MacKAY, G. I.; KARECKI, D. R. Atmospheric concentrations and temporal variations of C-1 C-3 carbonyl-compounds at 2 rural sites in Central Ontario. **Atmospheric Environment Part A: General Topics**, v. 25, p. 2001-2015, 1991.
- SILLMAN, S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1821-1845, 1999.
- SILVA, D. G. **Determinação de acetaldéido e formaldeído em água de chuva e suas correlações com carbono orgânico dissolvido em uma região canavieira**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- SINGH, H. B. **Composition, chemistry, and climate of the atmosphere**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995. 527 p.
- SINGH, H. B.; SALAS, L. J.; CHATFIELD, R. B.; CZECH, E.; FRIED, A.; WALEGA, J.; EVANS, M. J.; FIELD, B. D.; JACOB, D. J.; BLAKE, D.; HEIKES, B.; TALBOT, R.; SACHSE, G.; CRAWFORD, J. H.; AVERY, M. A.; SANDHOLM, S.; FUELBERG, H. Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. **Journal of Geophysical Research**, v. 109, n. 15, 2004. doi:10.1029/2003JD003883.
- SIUDEK, P.; FRANKOWSKI, M.; SIEPAK, J. Seasonal variations of dissolved organic carbon in precipitation over urban and forest sites in central Poland. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 11087-11096, 2015.
- SNIDER, J. R.; DAWSON, G. A. Tropospheric light alcohols carbonyls and acetonitrile: concentrations in the Southwestern United States and Henry's Law data. **Journal of Geophysical Research**, v. 90, n. D2, p. 3797-3805, 1985.
- SOUTHWELL, M. W.; SMITH, J. D.; AVERY, G. B.; KIEBER, R. J.; WILLEY, J. D. Seasonal variability of formaldehyde production from photolysis of rainwater dissolved organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 3638-3643, 2010.
- SOUZA, M. L.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Understanding aerosol formation mechanisms in a subtropical atmosphere impacted by biomass burning and agroindustry. **Atmospheric Research**, v. 183, p. 94-103, 2017.

SOUZA, P. A.; MELLO, W. Z.; MALDONADO, J.; EVANGELISTA, H. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 245-251, 1997.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. de. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 60-67, 2001.

SOUZA, S. R.; VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: winter measurements in São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 2563-2574, 1999.

SZVALACH, A. C.; LANGFORD, B.; NEMITZ, E.; MacKENZIE, A. R.; HEWITT, C. N. Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central London. **Atmospheric Environment**, v. 95, p. 456-467, 2014.

TAGUCHI, S.; MURAI, K.; TAKAMATSU, M.; HAYAKAWA, Y.; TAMIZU, S.; KUWATA, M.; KATAYAMA, Y.; KURAMITZ, H.; HATA, N. Interpretation of the concentrations of aldehydes in rainwater over a wide area and local areas of Japan by some dominant factors. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 588-596, 2012.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; SANTANA, E. R. R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 31, p. 244-248, 2008.

TSAI, Y. I.; KUO, S. C. Contributions of low molecular weight carboxylic acids to aerosols and wet deposition in a natural subtropical broad-leaved forest environment. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 270-279, 2013.

TSIGARIDIS, K.; KANAKIDOU, M. Global modeling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 3, p. 1849-1869, 2003.

TOMODA, T. A simple method for the determination of acetaldehyde. *Journal of the Society of Chemical Industry*, p. 73-76, 1929.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. [Produção: área cultivada com cana-de-açúcar: área total por estado]. São Paulo. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1792&produto=%C3%81rea+colhida&anoIni=2015&anoFim=2015&estado=SP>>. Acesso em: 25 fev. 2017.

URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; CAETANO-SILVA, L.; QUEIROZ, M. E. C.; NOGUEIRA, R. F. P. N.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; HELD, G.; CAMPOS, M. L. A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 562-569, 2012.

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A. M. Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 90, p. 106-112, 2014.

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A. M. Organic aerosols in a Brazilian agro-industrial area: speciation and impact of biomass burning. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 271-279, 2016.

VALACH, A. C.; LANGFORD, B.; NEMITZ, E.; MacKENZIE, R.; HEWITT, C. N. Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central London. **Atmospheric Environment**, v. 95, p. 456-467, 2014.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry: a global perspective**. Oxford: University Press, 2000. 492 p.

VASCONCELOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F.; POOL, C. S. Volatile organic compounds inside urban tunnels of São Paulo city, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1210-1216, 2005.

VIEIRA-FILHO, M. S.; LEHMANN, C.; FORNARO, A. Influence of local sources and topography on air quality and rainwater composition in Cubatão and São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 101, p. 200-208, 2015.

WANG, H.; ZHANG, X.; CHEN, Z. Development of DNPH/HPLC method for the measurement of carbonyl compounds in the aqueous phase: applications to laboratory simulation and field measurement. **Environment Chemistry**, v. 6, p. 389-397, 2009.

WANG, H. K.; HUANG, C. H.; CHEN, K. S.; PENG, Y. P.; LAI, C. H. Measurement and source characteristics of carbonyl compounds in the atmosphere in Kaohsiung city, Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1/3, p. 1115-1121, 2009.

WANG, X.; GE, T.; XU, C.; XUE, Y.; LUO, C. Carbon isotopic (^{14}C and ^{13}C) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China. **Journal of Atmospheric Chemistry**, 2015. doi:10.1007/s10874-015-9323-3.

WANG, X.; GE, T.; XU, C.; XUE, Y.; LUO, C. Carbon isotopic (^{14}C and ^{13}C) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 73, p. 207-221, 2016.

WARNECK, P. A note on the temperature dependence of Henry's Law coefficients for methanol and ethanol. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 37, p. 7146-7151, 2006.

WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J.; AVERY, G. B. Jr. Changing chemical composition of precipitation in Wilmington, North Carolina, USA: Implications for the continental USA. **Environment Science Technology**, v. 40, p. 5675-5680, 2006.

WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J.; EYMAN, M. S.; AVERY, G. B. Jr. Rainwater dissolved and global flux organic carbon: concentrations. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 14, n. 1, p. 139-148, 2000.

WILLEY, J. D.; GLINSKI, D. A.; SOUTHWELL, M.; LONG, M. S.; AVERY, G. B. Jr.; KIEBER, R. J. Decadal variations of rainwater formic and acetic acid concentrations in Wilmington, NC, USA. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 4, p. 1010-1014, 2011.

WILLIAMS, M. R.; FISCHER, T. R.; MELACK, J. M. Chemical composition and deposition of rain in the Central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 207-217, 1997.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. Global Atmosphere Watch. **Total atmospheric deposition**. Disponível em:

<http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/precip_chem.html>. Acesso em: 27 ago. 2017.

XU, Z.; WU, Y.; LIU, W.-J.; LIANG, C.-S.; JI, J.; ZHAO, T.; ZHANG, X. Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China. **Atmospheric Research**, v. 164, p. 278-285, 2015.

YAN, G.; KIM, G. Dissolved organic carbon in the precipitation of Seoul, Korea: implications for global wet depositional flux of fossil-fuel derived organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 117-124, 2012.

ZHANG, Y.; LEE, X.; CAO, F.; HUANG, D. Seasonal variation and sources of low molecular weight organic acids in precipitation in the rural area of Anshun. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 10, p. 1005-1010, 2011.

ZHANG, Y. L.; CERQUEIRA, M.; SALAZAR, G.; ZOTTER, P.; HUEGLIN, C.; ZELLWEGER, C.; PIO, C.; PRÉVÔT, A. S. H.; SZIDAT, S. Wet deposition of fossil and non-fossil derived particulate carbon: insights from radiocarbon measurement. **Atmospheric Environment**, v. 115, p. 257-262, 2015.

ZHONG, Z. C.; VICTOR, T.; BALASUBRAMANIAN, R. Measurement of major organic acids in rainwater in Southeast Asia during burning and non-burning periods. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 130, p. 457-462, 2001.