

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 15/08/2020.



Universidade Estadual Paulista - UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química de Araraquara



Dissertação de Mestrado

EFEITO DA IRRADIAÇÃO SOLAR NA OXIDAÇÃO DO ETANOL EM ÁGUA  
DE CHUVA

Igrayne Nogueira Pedroza Dias Mello

Araraquara

2018

IGRAYNE NOGUEIRA PEDROZA DIAS MELLO

**EFEITO DA IRRADIAÇÃO SOLAR NA OXIDAÇÃO DO ETANOL EM  
ÁGUA DE CHUVA**

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

Orientadora: Profa. Dra. Raquel F. Pupo Nogueira

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

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

M527e Mello, Igrayne Nogueira Pedroza Dias  
Efeito da irradiação solar na oxidação do etanol em água  
de chuva / Igrayne Nogueira Pedroza Dias Mello. –  
Araraquara : [s.n.], 2018  
77 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química

Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Coorientador: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

1. Chuvas. 2. Fotoquímica. 3. Etanol. 4. Peróxido de  
hidrogênio. 5. Acetaldeído. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

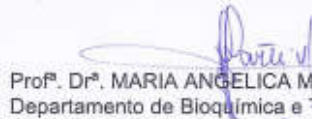
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Efeito da radiação solar na oxidação do etanol em água de chuva"

**AUTORA: IGRAYNE NOGUEIRA PEDROZA DIAS MELLO**  
**ORIENTADORA: RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA**  
**COORIENTADORA: MARIA LÚCIA ARRUDA DE MOURA CAMPOS**


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



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



Prof.ª. Dr.ª. MARIA ANGELICA MARTINS COSTA  
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.ª. Dr.ª. CASSIANA CAROLINA MONTAGNER RAIMUNDO  
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

Araraquara, 15 de agosto de 2018

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a todas as pessoas que sempre estiveram presente na minha vida, meus pais, avós, irmãos e amigos.

## **Agradecimento**

Primeiramente a Deus por iluminar minha vida, concedendo saúde e força para enfrentar os desafios.

Aos meus pais, Ericson e Alda, por todo apoio, incentivo, amor e carinho. Aos meus avós, Alarico e Stella, por acreditarem em mim e estarem sempre ao meu lado me incentivando. À minha madrasta Claudia e padrasto Uziel que estiveram sempre presente.

Aos meus irmãos Hugo, Yasmin e Yago pelo amor, carinho, amizade e cumplicidade. Por tudo que superamos juntos e estarmos sempre unidos. Às crianças Branquinho, Safira e Pérola por todo amor e alegria que me proporcionaram.

À minha orientadora Raquel, pelos ensinamentos, apoio e orientação nesse trabalho. À Daniely e Caroline pelo conhecimento compartilhado. E também à professora Lúcia pelas sugestões e contribuições.

Agradeço aos amigos do laboratório, Amanda, Elissandro, Hernan, Karla, Manuel, Nayara, Saily e Fauller. Aos amigos do IQ: Amanda, Beatriz, Fernandinho, Lucy, Monica e Andreza pelas conversas, trocas de experiência e risadas.

Aos amigos de graduação que duram até hoje, Leda, Julia, Priscilla e Marcela, pelas risadas, alegria, conversas e por mantermos a amizade apesar da distancia.

À minha amiga Alana e os meninos Sírius e Snow pela convivência e risadas que tornaram a vida em Araraquara mais alegre.

Aos membros da banca examinadora que gentilmente aceitarem o convite.

À Universidade Estadual Paulista, ao Instituto de Química Araraquara pela infraestrutura oferecida e à CAPES pela bolsa concedida.

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

E, a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.  
Muito obrigada!

“... o lugar para onde o caminho nos levará depende da nossa própria vontade e de nossos  
pensamentos”

Morgana – As brumas de Avalon



## Resumo

Devido ao uso de etanol como combustível no Brasil e suas perspectivas de aumento de consumo como biocombustível mundialmente, as emissões desse composto devem aumentar, sendo importante o estudo dos impactos causados na atmosfera e na saúde pública. Os álcoois na atmosfera são considerados poluentes primários e sua oxidação fotoquímica tem como produto diversas espécies, dentre elas o acetaldeído, composto de alta toxicidade. A chuva é um processo eficiente de remoção de substâncias da atmosfera e sua composição fornece informações sobre reações que ocorrem na atmosfera. Considerando a escassez de informações sobre as reações fotoquímicas que envolvem etanol na atmosfera e em águas, este trabalho teve como objetivo investigar a ação da radiação solar na oxidação do etanol. As amostras de água de chuva foram coletadas em Araraquara no período de agosto de 2016 a março de 2018 e foram determinadas as concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol, acetaldeído, formaldeído e metanol. A concentração média de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi  $17,4 \pm 2,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $n=41$ ) com concentração mais elevada nos meses de verão e primavera. A exposição das amostras de água de chuva à irradiação solar mostrou que houve perda de etanol e formação de acetaldeído, porém não há proporção estequiométrica entre as espécies. Foi observada correlação negativa significativa entre a taxa de consumo de etanol e a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e entre a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) da água de chuva e taxa de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sugerindo que quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio no meio, maior a oxidação de etanol, mas que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  também oxida outras espécies orgânicas presentes nas amostras de água de chuva.

## Abstract

Due to the use of ethanol as fuel in Brazil and its prospects of increasing consumption as a biofuel worldwide, the emissions of this compound should increase, being important the study of the impacts caused in the atmosphere and public health. The alcohols in the atmosphere are considered primary pollutants and their photochemical oxidation has as product several species, among them acetaldehyde, compound of high toxicity. Rain is an efficient process of removing substances from the atmosphere and its composition provides information on reactions occurring in the atmosphere. Considering the scarcity of information about the photochemical reactions involving ethanol in the atmosphere and in waters, this work aimed to investigate the action of solar radiation on the oxidation of ethanol. Rainwater samples were collected in Araraquara from August 2016 to March 2018 and the concentrations of hydrogen peroxide, ethanol, acetaldehyde, formaldehyde and methanol were determined. The mean  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was  $17.4 \pm 2.9 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $n = 41$ ) with highest concentration in the summer and spring months. Exposure of rainwater samples to solar irradiation showed that there was loss of ethanol and formation of acetaldehyde, but there is no stoichiometric proportion among the species. A significant negative correlation was observed between the rate of ethanol consumption and the initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and between the dissolved organic carbon (COD) concentration of rainwater and the rate of  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumption, suggesting that the higher the concentration of hydrogen peroxide, higher the oxidation of ethanol, but  $\text{H}_2\text{O}_2$  also oxidizes other organic species present in rainwater samples.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Irradiância solar na superfície da Terra de acordo com o comprimento de onda e a absorção dos principais gases que absorvem a radiação. (Fonte: Santos et al., 2015).....	17
<b>Figura 2.</b> Contribuição das espécies orgânicas em relação ao carbono orgânico dissolvido total determinado em água de chuva de Araraquara (Adaptado de Godoy-Silva, 2017).....	21
<b>Figura 3.</b> Mapa do estado de São Paulo, com destaque da região de Araraquara.....	30
<b>Figura 4.</b> Sistema de coleta de amostras de água de chuva com coletor automático. (A) sistema fechado. (B) coletor com tampa aberta para coleta da amostra. ....	30
<b>Figura 5.</b> Montagem do experimento de fotoquímica mostrando o radiômetro, sensor e tubos de quartzo parcialmente imersos em água.....	35
<b>Figura 6.</b> Imagem de soluções com diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	36
<b>Figura 7.</b> Espectro de absorção do DPD após reação com POD e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de acordo com a variação da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1,0 a 25,0 µmol L <sup>-1</sup> .....	37
<b>Figura 8.</b> Cinética da reação de oxidação do DPD contendo: (–) 5 µmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (–) 10 µmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; e (–) 30 µmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , utilizando POD 0,01 mg mL <sup>-1</sup> . ....	38
<b>Figura 9.</b> Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em amostra de água de chuva em função do tempo de armazenagem em geladeira.....	39
<b>Figura 10.</b> Correlação entre concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> determinadas pelos métodos fluorimétrico e espectrofotométrico em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto. A linha vermelha representa a regressão linear das concentrações determinadas pelos métodos e a linha azul representa a correlação ideal (b = 0, a = r = 1). ....	40
<b>Figura 11.</b> Curva analítica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	40
<b>Figura 12.</b> Curvas analíticas para acetaldeído. (A) concentrações de 0,1 a 1,5 µmol L <sup>-1</sup> ; (B) concentrações de 1,5 a 10 µmol L <sup>-1</sup> .....	41
<b>Figura 13.</b> Curvas analíticas para formaldeído. (A) concentrações de 0,3 a 7 µmol L <sup>-1</sup> ; (B) concentrações de 7 a 30 µmol L <sup>-1</sup> . ....	42
<b>Figura 14.</b> Cromatograma de uma amostra de água de chuva (01/02/2017) após derivatização com 2,4DNPH. ....	43

<b>Figura 15.</b> Curvaanalítica para determinação de concentração de (A) etanol e (B) metanol. ....	43
<b>Figura 16.</b> Concentração de peróxido de hidrogênio em amostras de água de chuva de Araraquara no período de agosto de 2016 a março de 2018 (n=41). ....	47
<b>Figura 17.</b> Distribuição da concentração de (A) acetaldeído, (B) formaldeído, (C) etanol, (D) metanol e (E) COD em amostras de água de chuva coletadas em Araraquara. ....	50
<b>Figura 18.</b> Concentração de peróxido de hidrogênio <i>versus</i> concentração de COD determinados em amostras de água de chuva. ....	52
<b>Figura 19.</b> Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , EtOH e AA de dois experimentos para verificar semelhança entre os tubos (1 e 2) preenchidos com água de chuva expostos à radiação em função da dose de energia irradiada durante experimento fotoquímico. ....	53
<b>Figura 20.</b> Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , etOH e AA durante irradiação de amostras de água de chuva utilizando tubos parcialmente e totalmente preenchidos. A: amostra AR_39.17 (COD 723 μmol C L <sup>-1</sup> ) coletada no dia 05/11/2017; B: amostra AR_14.18 (COD 200 μmol CL <sup>-1</sup> ) coletada no dia 20/03/2018. ....	56
<b>Figura 21.</b> Concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (A), EtOH (B) e AA (C) em amostras de água de chuva filtrada e não filtrada durante exposição à radiação solar. ....	58
<b>Figura 22.</b> Influência da irradiação na geração de acetaldeído em água de chuva com concentração inicial de etanol de 6,4 μmol L <sup>-1</sup> , de AA de <LD e de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 16,3 μmol L <sup>-1</sup> com dose de energia de 49 J cm <sup>-2</sup> para a amostra irradiada por 3 horas. ....	60
<b>Figura 23.</b> Influência da irradiação na concentração de etanol (A) e peróxido de hidrogênio (B) em amostra de água de chuva (AR_35.17) fortificada em função do tempo. ....	61
<b>Figura 24.</b> Influência da irradiação na concentração de acetaldeído (A), etanol (B) e peróxido de hidrogênio (C) de acordo com o tempo para uma amostra sintética contendo água desionizada fortificada com etanol (8,6 μmol L <sup>-1</sup> ) e peróxido de hidrogênio (8,4 μmol L <sup>-1</sup> ). ....	63
<b>Figura 25.</b> Concentração de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em função do tempo durante experimento fotoquímico com controle no escuro de amostra de água de chuva fortificada com 17,6 μmol L <sup>-1</sup> de etanol e 42 μmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	64

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para aldeídos. ....	42
<b>Tabela 2.</b> Equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) para os álcoois.....	44
<b>Tabela 3.</b> MPV e concentrações máximas e mínimas determinadas para acetaldeído, formaldeído, etanol, metanol e COD nas amostras de água de chuva de Araraquara. ....	50
<b>Tabela 4.</b> Taxas de produção e consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , AA e EtOH durante experimento fotoquímico para comparação de dois tubos distintos preenchidos com água de chuva e expostos à mesma dose de radiação solar.....	54
<b>Tabela 5.</b> Taxas de produção/consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , AA e EtOH durante experimento fotoquímico realizado com água de chuva filtrada e não filtrada.....	58
<b>Tabela 6.</b> Dados experimentais de COD, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , AA e etOH durante experimento fotoquímico realizado com controle no escuro, bem como as taxas de produção/consumo das espécies.....	65
<b>Tabela 7.</b> Condições e resultados dos experimentos de fotoquímica realizados com amostras de água de chuva (1 a 19).....	66
<b>Tabela 8.</b> Condições e resultados dos experimentos de fotoquímica realizados com água desionizada fortificada com etanol e peróxido de hidrogênio (I a VII) e água de chuva sem filtração prévia (A, B e C). ....	67
<b>Tabela 9.</b> Correlações de Pearson entre as taxas calculadas ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{J}^{-1} \text{cm}^2$ ) de consumo de peróxido e de etanol, e de geração de AA na primeira hora de experimento e durante todo o período de experimento, com correlações significativas em negrito. ....	68
<b>Tabela 10.</b> Correlações de Pearson das concentrações iniciais de COD, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , AA e EtOH ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e as taxas calculadas ( $\mu\text{mol L}^{-1} \text{J}^{-1} \text{cm}^2$ ) para as espécies na primeira hora de experimento e durante todo o período de experimento, com correlações significativas em negrito. ....	69

## Lista de Abreviaturas

2,4 – DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
AA	Acetaldeído
CI	Carbono Inorgânico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CT	Carbono Total
DCF	2'-7'-diclorofluoresceína
DCFH	2'-7'-diclorodihidrofluoresceína
DNPH – AA	Dinitrofenilhidrazona de acetaldeído
DNPH – FA	Dinitrofenilhidrazona de formaldeído
DPD	N,N-dietil-p-fenilenodiamina
FA	Formaldeído
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MPV	Média Ponderada pelo Volume
POD	Peroxidase de Raíz Forte

## Índice

Resumo .....	8
1. Introdução .....	14
1.1. Atmosfera .....	14
1.1.1 Composição da Atmosfera.....	14
1.1.2 Poluentes da atmosfera.....	15
1.2. Reações Fotoquímicas na Atmosfera .....	16
1.3. Oxidantes da fase aquosa da troposfera .....	18
1.3.1 Peróxido de hidrogênio .....	18
1.4. Compostos Orgânicos Dissolvidos .....	20
1.4.1 Álcoois .....	21
1.4.2 Aldeídos .....	25
1.5 Objetivos .....	28
2. Parte Experimental: .....	29
2.1. Limpeza de Vidraria.....	29
2.2. Amostragem.....	29
2.3. Determinação de Carbono Orgânico.....	30
2.4. Determinação de acetaldeído e formaldeído .....	31
2.4.1 Purificação do reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina .....	32
2.4.2 Padronização do acetaldeído .....	32
2.5. Determinação de álcoois .....	33
2.6. Determinação de peróxido de hidrogênio por método espectrofotométrico .....	33
2.7. Irradiação das amostras de água de chuva.....	34
3. Resultados e discussão.....	36
3.1 Aspectos analíticos da determinação de peróxido de hidrogênio .....	36
3.1.1 Estudo das condições do método de determinação de peróxido de hidrogênio por reação com DPD .....	36
3.1.2 Estudo da estabilidade do peróxido de hidrogênio em água de chuva .....	38
3.1.4 Curva analítica para determinação de peróxido de hidrogênio .....	40
3.2 Aspectos analíticos da determinação dos aldeídos e álcoois.....	41
3.3 Composição das Amostras de água de chuva.....	44
3.3.1 Peróxido de hidrogênio dissolvido em amostras de água de chuva .....	46
3.3.2 Espécies orgânicas dissolvidas em água de chuva .....	48
3.3.3 Correlação entre as espécies determinadas .....	51

3.4. Estudos fotoquímicos .....	52
3.4.1. Avaliação dos tubos expostos à radiação solar .....	52
3.4.2 Efeito do contato da solução com o ar na degradação de etanol.....	54
3.4.3 Efeito do material particulado da água de chuva no comportamento fotoquímico das espécies analisadas .....	56
3.4.4 Experimento sob radiação solar com controle no escuro.....	59
4. Conclusões .....	71



## **1. Introdução**

### **1.1. Atmosfera**

A atmosfera é composta de diversas espécies distintas em concentrações variáveis, com origem em processos geológicos, biológicos, químicos e antropogênicos (Seinfeld; Pandis, 1998). O estudo da química da atmosfera teve início no século XVIII, quando o principal objetivo era determinar os principais componentes da atmosfera. Com o tempo, as pesquisas foram avançando, e no século XIX o foco dos estudos era os constituintes presentes na faixa de ppm. Devido às inovações tecnológicas, atualmente já é possível identificar espécies no nível de ppt.

#### **1.1.1 Composição da Atmosfera**

A atmosfera se apresenta como uma mistura heterogênea que é constituída de material particulado em suspensão, partículas líquidas e gases que estão em contato com a superfície terrestre (George et al., 2015), como um sistema integrado em que ocorrem diversos processos que modificam sua composição

Considerando a atmosfera sem água, sua maior parte (99%) é constituída por nitrogênio e oxigênio, sendo que 1% restante é composto por argônio, compostos inorgânicos e orgânicos. Essa parcela minoritária, apesar de estar presente no nível de traço, desempenha importante papel na atmosfera e também na vida terrestre. Essas espécies são responsáveis por fenômenos como smog fotoquímico, chuva ácida, destruição do ozônio estratosférico, dentre outros.

Há grande variação de temperatura e pressão em função da altura da atmosfera e essas características definem as camadas atmosféricas terrestres. A troposfera é a região em que ocorrem intensa movimentação e transformação das substâncias, além de ter contato direto com superfície terrestre, de onde vem a maior parte do calor. Dessa forma é de grande interesse conhecer como a composição química dessa faixa e verificar como é modificada com o tempo levando em consideração as perturbações naturais e antrópicas (Rocha; Rosa; Cardoso, 2009).

As mudanças climáticas estão relacionadas principalmente com a variação da composição química da atmosfera e com a variação na intensidade solar (Nobre et al., 2007). Estudos mostram que a concentração de gases minoritários aumentou significativamente no último século e como consequência as propriedades químicas e físicas da atmosfera também estão se

modificando (Berner; Berner, 1996; Seinfeld; Pandis, 1998). Os modelos climáticos também indicam que se as tendências de crescimento de gases de efeito estufa continuarem da forma que estão, poderá ocorrer uma variação de temperatura maior que 1,5 °C até o final do século XXI (IPCC, 2013).

### 1.1.2 Poluentes da atmosfera

A Resolução CONAMA nº3/1990 estabelece os padrões de qualidade do ar no Brasil e define poluentes atmosféricos como sendo “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou passam tornar o ar: I – impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; II – inconveniente ao bem-estar público; III – danoso aos materiais, à fauna e flora; IV – prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”. O quadro 1 contém a classificação das substâncias poluentes segundo a CETESB.

**Quadro 1.** Classificação das substâncias poluentes da atmosfera

Compostos de Enxofre	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, Mercaptanas, Dissulfeto de carbono, sulfatos
Compostos de Nitrogênio	NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , nitratos
Compostos Orgânicos	Hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos
Monóxido de Carbono	CO
Compostos Halogenados	HCl, HF, cloretos, fluoretos
Material Particulado	Mistura de compostos no estado sólido ou líquido
Oxidantes fotoquímicos	O <sub>3</sub> , formaldeído, acroleína, PAN

Fonte: CETESB

As fontes de poluentes podem ser naturais, como vulcões e a degradação da matéria orgânica, ou antrópicas, originárias da ação humana como queimas, processos industriais e outros. Os poluentes também podem ser classificados como primários, emitidos diretamente das fontes de emissão, e os secundários, que são formados na atmosfera por reação química entre poluentes primários e componentes da atmosfera (Rocha; Rosa; Cardoso, 2009).

A remoção dos compostos da atmosfera pode ocorrer por processos diretos, como a deposição úmida como a chuva, que é capaz de dissolver os compostos mais solúveis, e a deposição seca, em que o vento e a gravidade arrastam os compostos para o solo (Rocha; Rosa;

Cardoso, 2009), como por processos indiretos, que se baseiam em reações químicas que ocorrem na própria atmosfera (Artaxo et al., 2005).

A chuva é um importante mecanismo de remoção de substâncias da atmosfera e, portanto, reflete sua composição química (Monks et al., 2009). Devido às fontes de emissões locais, a composição da água de chuva varia de acordo com a região. A remoção pela chuva é caracterizada por dois processos distintos, o processo de arraste das substâncias químicas que estão entre a nuvem e o solo, o chamado "washout", e o processo que ocorre dentro da nuvem, em que as espécies são dissolvidas na água durante a formação da nuvem (Rocha; Rosa; Cardoso, 2009).

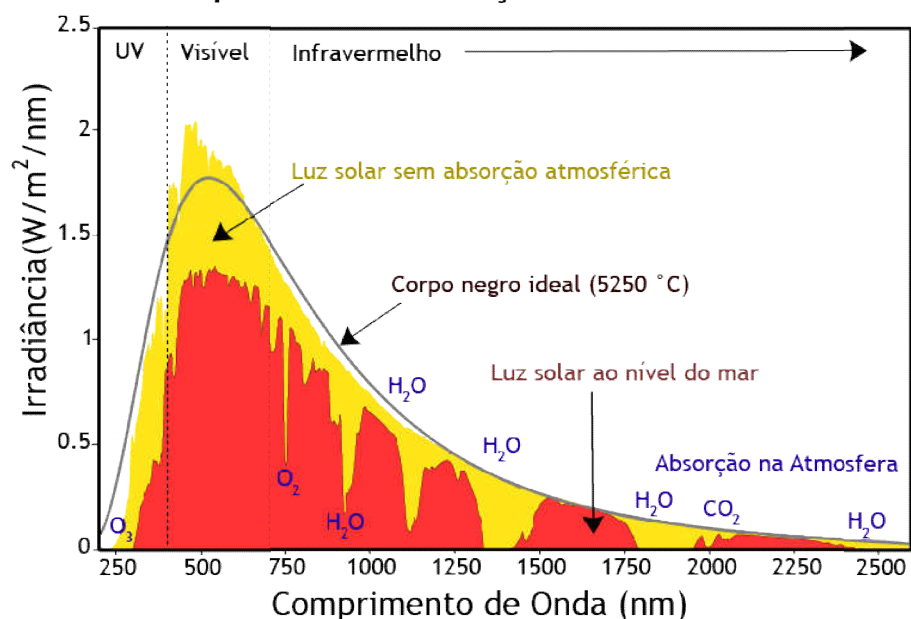
Para que ocorra a transformação de substâncias na atmosfera é necessário que haja energia suficiente para iniciar reações entre reagentes estáveis. Na maioria dos casos a energia térmica disponível na troposfera não é suficiente para promover reações entre as substâncias atmosféricas, sendo a maioria iniciada pela radiação solar (George et al., 2015).

## **1.2. Reações Fotoquímicas na Atmosfera**

O sol é uma fonte inesgotável de energia e estima-se que irradia o equivalente a  $1,17 \times 10^{31}$  kJ por ano (Spiro; Stigliani, 2009). Portanto, reações fotoquímicas ocorrem com muita frequência na atmosfera, iniciadas pela absorção do fóton que ativa quanticamente uma espécie (átomo, molécula, radical livre ou íon). Após essa etapa, várias reações podem ocorrer, como dissociação, reação direta, fluorescência, ionização, dentre outras (Cadle; Allen, 1970).

A energia do fóton é calculada por  $E = h\nu$ , em que  $h$  é a constante de Plank e  $\nu$ , a frequência da radiação que está relacionada com o comprimento de onda da radiação ( $\lambda$ ) por  $\nu = 1/\lambda$ . A figura 1 mostra a distribuição espectral de radiação solar com os principais gases que absorvem essa energia.

## Espectro da Radiação Solar (Terra)

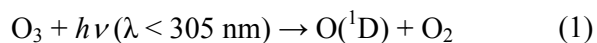


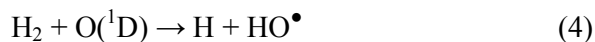
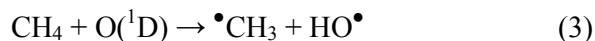
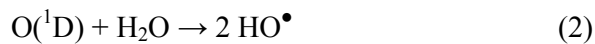
**Figura 1.** Irradiância solar na superfície da Terra de acordo com o comprimento de onda e a absorção dos principais gases que absorvem a radiação. (Fonte: Santos et al., 2015)

A energia das ligações químicas está na faixa de 300 – 500 kJ mol<sup>-1</sup>, equivalente à energia dos fótons na região espectral do UV. Assim, a energia solar é capaz de promover processos fotoquímicos e gerar radicais livres e outras espécies oxidantes na atmosfera (Calvert e Pitts, 1966).

Compostos oxidantes são espécies que se tornam mais estáveis pelo ganho de elétrons. Os oxidantes são essenciais para a remoção de diversos compostos da atmosfera. O processo de oxidação gera produtos menos voláteis e mais polares, que possuem maior afinidade pela fase aquosa, o que facilita a deposição úmida pela água da chuva.

Na troposfera, o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>) é o principal oxidante de moléculas orgânicas, sendo produzido majoritariamente pela fotólise do ozônio (O<sub>3</sub>), produzindo O(<sup>1</sup>D) – oxigênio atômico singleto com todos elétrons emparelhados. A reação necessita de energia correspondente a comprimento de onda de radiação menor que 305 nm. A espécie O(<sup>1</sup>D) então reage diretamente com água, CH<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub> e produz HO<sup>•</sup> (Equações 1 a 4) (Lee et al., 2000; Hewitt; Harrison, 1984).





Na fase aquosa da troposfera o oxidante mais abundante é o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Diversos trabalhos discutem a relação entre o radical OH e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo consenso que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um reservatório de radicais hidropoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) e hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) (Equações 5 e 6) (Sakugawa et al., 1990; Gunz; Hoffmann, 1990; Lee et al., 2000).



Muitos compostos orgânicos solúveis são emitidos para a atmosfera, sendo que uma particularidade da atmosfera brasileira é a elevada emissão de etanol quando comparado com outros países.

Se por um lado, o etanol é vantajoso com relação à gasolina por ser um combustível renovável, por outro lado, este emite mais espécies oxigenadas como aldeídos, ácidos carboxílicos, monóxido de carbono e hidrocarbonetos do que a gasolina (CETESB, 2016).

### 1.3. Oxidantes da fase aquosa da troposfera

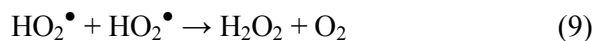
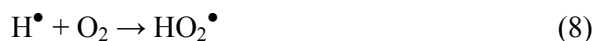
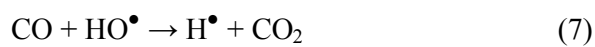
A química da fase aquosa ocorre em sistemas diluídos, como gotículas de nuvem, névoa, chuva e aerossol aquoso. Como exposto, a troposfera é um ambiente oxidante e a todo o momento são emitidas espécies voláteis que são oxidadas gerando produtos menos voláteis e mais propensos a se dispersarem na fase aquosa, onde participam de outros processos químicos (Herrmann et al., 2015).

#### 1.3.1 Peróxido de hidrogênio

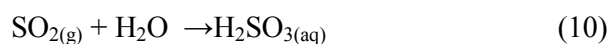
O peróxido de hidrogênio tem absorvância máxima em 220 nm, sendo fonte de radical  $\text{HO}^\bullet$  pela fotólise da ligação O-O ( $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}^\bullet$ ) (Sakugawa et al., 1990; Lee et al., 2000; Herrmann et al., 2015). O peróxido de hidrogênio também é capaz de oxidar alguns compostos atmosféricos diretamente por reações de oxidação não radicalares (George et al., 2015).

Segundo Sakugawa e colaboradores (1990), acredita-se que o peróxido de hidrogênio seja formado por reação fotoquímica na atmosfera, já que não há emissão significativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por fontes naturais ou antrópicas. Portanto há uma transferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da fase gasosa para a fase aquosa além de produção fotoquímica *in situ* do oxidante (Herrmann et al., 2015).

Gunz e Hoffmann (1990) fazem uma descrição detalhada das reações que envolvem o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo que a oxidação de compostos que contêm carbono (como CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, dentre outros) pelo HO• gera radicais intermediários que reagem com O<sub>2</sub> e produzem radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•) (Equações 7 e 8). A reação bimolecular do HO<sub>2</sub>• é o principal mecanismo de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tanto na fase gasosa quanto na aquosa (Equação 9; Gunz; Hoffmann, 1990; Möller, 2009).



A importância do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na química dos compostos inorgânicos foi muito estudada, como, por exemplo, sua reação com dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) em fase aquosa que leva à formação de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que é responsável pela acidificação da chuva (equações 10e 11) (Schirmer; Lisboa, 2008; Mullaugh et al, 2011).



A relevância do peróxido de hidrogênio na química da fase aquosa na troposfera é devida à sua alta solubilidade em água devido sua elevada constante de Henry (1,2x10<sup>5</sup> mol L<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> a 25°C) (Gonçalves et al., 2010), sendo portanto o principal oxidante da fase aquosa. Ainda devido à sua alta solubilidade, seu principal mecanismo de remoção da atmosfera é por deposição úmida, mas os processos fotoquímicos que ocorrem em fase aquosa também têm seu destaque na química do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Marinoni et al., 2011).

Existem vários métodos para determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tanto na fase gasosa quanto na aquosa, os quais foram revisados em artigos de Gunz e Hoffmann (1990) e Sakugawa e colaboradores (1990), que discorrem sobre vários métodos disponíveis na literatura.

Trabalhos recentes determinaram a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em amostras de água de chuva. Mullaugh e colaboradores (2011) determinaram a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 637 eventos de chuva coletadas na cidade de Wilmington (EUA) no período de 2001-2010, que variou de 0,12 a 167,8 μmol L<sup>-1</sup>. O método utilizado foi aquele baseado no decaimento da fluorescência durante oxidação da escopoletina pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediado pela enzima peroxidase. Em estudo realizado em Juiz de Fora, no Brasil, foi utilizado um método colorimétrico usando peroxidase quimicamente imobilizada em resina amberlito IRA-743 para a determinação do peróxido de hidrogênio, onde a concentração média foi de 19,2 μmol L<sup>-1</sup> com mínima de 4,8 μmol L<sup>-1</sup> e máxima de 67,7 μmol L<sup>-1</sup> (Cerqueira et al., 2014). Na cidade de Ribeirão Preto também determinou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em água de chuva utilizando o método de fluorescência no período de 2014 a 2017, com concentração variando de 5,8 a 96 μmol L<sup>-1</sup> (Scaramboni et al., 2018).

#### 1.4. Compostos Orgânicos Dissolvidos

A chuva é um mecanismo importante para a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) na atmosfera (Godoy-Silva et al., 2017). O COD é o componente majoritário presente nas chuvas marinhas e continentais, além de ser reagente essencial para as reações que ocorrem na fase aquosa da troposfera, como os processos fotoquímicos e complexação de metais (Willey et al., 2000).

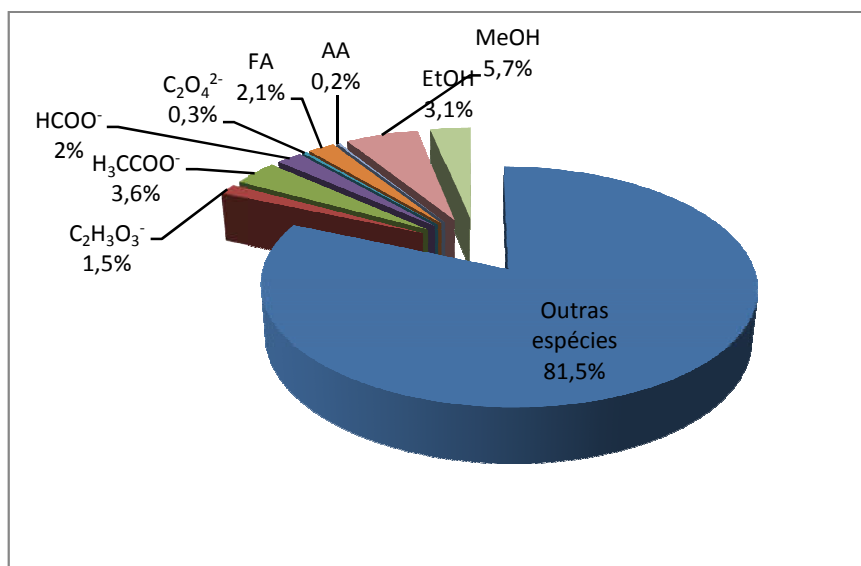
As fontes de COD são inúmeras, podendo ter origem biogênica e antropogênica (Kawamura et al., 2001). Avery e colaboradores (2013) estimaram que 42 a 61% do COD tem origem na combustão incompleta de combustíveis fósseis na cidade de Wilmington, nos EUA.

As reações fotoquímicas que envolvem os compostos orgânicos resultam na formação de espécies oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio (Andrade et al., 2002). As reações de 12 a 14 mostram reações genéricas entre radical  $\bullet R$  formado a partir do ataque de espécies reativas a compostos orgânicos na atmosfera.



Em trabalho realizado em Araraquara (Godoy-Silva, 2017) foi identificado apenas cerca de 20% do total de carbono orgânico dissolvido em água de chuva. As espécies analisadas na

água de chuva foram:  $C_2H_3O_3^-$ ,  $H_3CCOO^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , formaldeído, acetaldeído, etanol e metanol, sendo que o etanol e metanol representaram juntos 8,8% em média, com relação ao total de carbono dissolvido na água de chuva. (Figura 2).



**Figura 2.** Contribuição das espécies orgânicas em relação ao carbono orgânico dissolvido total determinado em água de chuva de Araraquara (Adaptado de Godoy-Silva, 2017).

Godoy-Silva (2017) avaliou a correlação entre as principais espécies orgânicas determinadas em amostras de água de chuva, sendo encontrada uma correlação positiva significativa entre etanol e acetaldeído e formaldeído, sugerindo que a emissão veicular é uma fonte comum dessas espécies. Porém a falta de correlação entre o etanol e os ácidos acético e fórmico indica que as reações fotoquímicas na atmosfera são complexas.

### 1.4.1 Álcoois

O uso de combustíveis alternativos, como o etanol e o metanol, derivados da biomassa, tem elevado a concentração atmosférica de álcoois e de compostos carbonílicos na atmosfera. Os álcoois sofrem evaporação e quando sua combustão é incompleta produzem compostos carbonílicos, para os quais não existem padrões de emissão.

#### 1.4.1.1 Etanol

O ciclo global de etanol foi estudado por diversos autores (Naik et al., 2010; Millet et al., 2010; Singh et al., 2004; Kirstine; Galbally, 2012) e as principais fontes de emissão são de

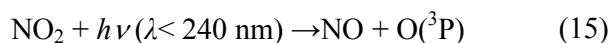


plantas vivas em condições de estresse, decomposição de plantas, queima de biomassa, produção na atmosfera, emissões oceânicas, processos industriais e uso de biocombustíveis.

De acordo com o estudo de Kirstine e Galbally (2012), a taxa de emissão global anual de etanol foi de 42 Tg, sendo a emissão por plantas vivas a principal fonte estimada em 26 Tg ano<sup>-1</sup>, muito superior às determinadas em trabalhos anteriores de 6, 17 e 9,2 Tg ano<sup>-1</sup> (Singh et al., 2004; Millet et al., 2010; Naik et al., 2010). Outras fontes que contribuíram com os altos valores foram queima de biomassa (0,8 Tg ano<sup>-1</sup>), antrópica (6 Tg ano<sup>-1</sup>), oceânica (4 Tg ano<sup>-1</sup>) e reações na atmosfera (0,5 Tg ano<sup>-1</sup>). As fontes urbanas de etanol não foram consideradas para o cálculo global, porém há uma tendência de aumento dessas emissões devido ao aumento do uso de etanol como combustível.

No Brasil o uso de etanol como combustível é tão difundido, que as concentrações de etanol em águas de chuva de Ribeirão Preto e Araraquara, foram superiores às encontradas em Wilmington, cidade situada na Carolina do Norte nos EUA, país que mais se produz etanol no mundo (AFDC, 2016). A concentração média ponderada pelo volume (MPV) de etanol encontrada na cidade de Ribeirão Preto foi de  $5,30 \pm 1,17 \mu\text{mol L}^{-1}$  (n=45) (Giubbina, 2013), enquanto que a MPV determinada em Wilmington, Estados Unidos, foi de  $192 \text{ nmol L}^{-1}$ , quase trinta vezes menor do que a encontrada no Brasil (Kieber et al., 2014).

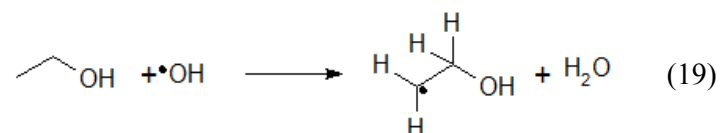
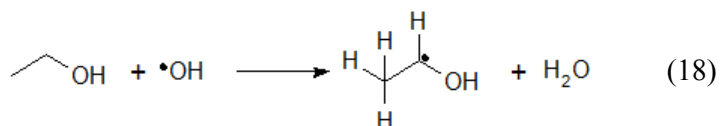
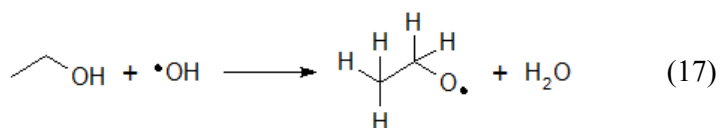
Um problema comum encontrado nos centros urbanos que usam etanol como combustível é a geração de ozônio troposférico. A emissão de álcool e aldeídos leva à formação de NO<sub>2</sub> (reações 12 a 14), que sofre fotodissociação gerando óxido nítrico e oxigênio no estado ativo O(<sup>3</sup>P). O O(<sup>3</sup>P) reage com oxigênio molecular formando ozônio (reações 15 e 16) (Sillman, 1999),



O O<sub>3</sub> troposférico é um dos principais problemas de contaminação atmosférica nos grandes centros urbanos, sendo consequência do aumento do uso de transporte urbano. A reação 16 ocorre sob radiação com comprimento de onda menor que 424 nm e, portanto, ocorre facilmente próxima da superfície terrestre.

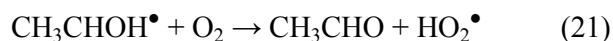
O tempo médio de residência do etanol na atmosfera varia de 2,8 a 4 dias (Naik et al., 2010; Millet et al., 2012). De acordo com Naik e colaboradores (2010), o principal dissipador de

etanol na atmosfera é a oxidação por radical hidroxila. A oxidação ocorre em três sítios diferentes da molécula, nos carbonos e no grupo hidroxila, segundo equações 17 a 19.



Segundo Ervens e colaboradores (2003), a constante de taxa de reação do etanol com o radical OH é de  $(1,3 \pm 0,7) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Kirstine e Galbally (2012) estimaram que na fase gasosa e aquosa da troposfera, a taxa média de perda de etanol por reações com  $\cdot\text{OH}$  é de  $53 \text{ Tg ano}^{-1}$ .

A reação 18 é a mais importante, estima-se que 90% das reações de oxidação ocorram por essa via. Os radicais alcóxila e  $\alpha$ -hidroxialquila produzidos pelas reações 17 e 18 são oxidados em reação com  $\text{O}_2$  levando à formação de acetaldeído e radical hidropéroxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ), sendo o acetaldeído formado com 95% de rendimento (Equações 20 e 21) (Millet et al., 2012; Arbilla; Oliveira, 1999).



Apesar dos mecanismos, outros fatores influenciam o tempo e o rendimento das reações de oxidação do etanol, tais como condições meteorológicas, topográficas, propriedades de outros compostos poluentes (Pereira; Andrade, 1998).

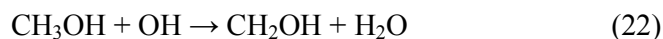
Na atmosfera os aldeídos também sofrem reações fotoquímicas gerando produtos radicalares que influenciam na química da troposfera, além de causarem impactos na saúde humana (Matsumoto et al. 2005).

Além da oxidação por  $\bullet\text{OH}$ , o etanol também é removido da atmosfera por deposição seca e úmida (Naik et al., 2010). Estima-se que o etanol que retorna para a superfície terrestre pelas deposições é dissolvido nas águas superficiais e usado por microorganismos.

#### 1.4.1.2 Metanol

De acordo com Wells e colaboradores (2012) as principais fontes antropogênicas de metanol na atmosfera são a queima da biomassa e de biocombustíveis, exaustão de veículos, e uso como solvente em processos industriais. O metanol é mais abundante do que o etanol na troposfera de Araraquara (Godoy-Silva, 2017) e Ribeirão Preto (Giubbina, 2017). Segundo Millet e colaboradores (2008), a principal fonte de metanol são os processos biogênicos como crescimento celular de plantas e emissões marinhas, no entanto, o contexto brasileiro é diferente, tendo em vista o elevado uso de etanol combustível.

A química da atmosfera é influenciada pela presença do metanol, pois este é capaz de aumentar a concentração de formaldeído, CO (reações 22 a 26) e  $\text{O}_3$  (reação 27, 15 e 16) e diminuir a concentração do radical  $\bullet\text{OH}$  (Millet et al., 2008).



## 1.4.2 Aldeídos

Os compostos carbonílicos mais abundantes na atmosfera são os aldeídos formaldeído e acetaldeído, sendo os processos de combustão os principais responsáveis pelo acúmulo dessas espécies em áreas urbanas devido à queima de combustíveis veiculares (Andrade et al., 2002).

Estudos mostraram que veículos leves movidos a etanol emitem mais aldeídos que os que utilizam gasolina como combustível devido à combustão incompleta do etanol (Andrade et al., 2002).

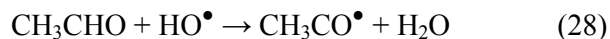
Os aldeídos são mais reativos que os álcoois na atmosfera e têm efeitos nocivos para a saúde humana e ecossistemas. Esses compostos são absorvidos pelo homem pela pele e seus vapores são facilmente inalados, sendo que alguns compostos possuem características fitotóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (Andrade et al., 2002).

Os aldeídos na atmosfera geram produtos fotoquímicos como monóxido de carbono e espécies radicalares que contribuem para a produção de ozônio e nitrato de peroxiacil na troposfera (Atkinson, 2000).

### 1.4.2.1 Acetaldeído

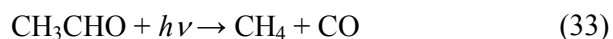
A principal fonte de acetaldeído atmosférico é pela degradação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (Millet et al., 2012). Dentre os produtos da fotooxidação do etanol, o majoritário é o acetaldeído (Andrade et al., 2002; Millet et al., 2012; Arbilla; Oliveira, 1999). Além da fonte secundária do aldeído, também foi registrado que existem fontes de emissões diretas a partir de atividades biogênicas e antropogênicas (Millet et al., 2012; Andrade et al., 2002).

O acetaldeído tem papel importante na química da atmosfera, já que este é precursor de ozônio ( $O_3$ ), radicais HOx e nitrato de peroxiacetil (PAN) (Equações 28 a 30) (Singh et al., 1995; Andrade et al., 2002). O acetaldeído é considerado um poluente atmosférico perigoso por ser irritante aos olhos e às vias respiratórias superiores (Andrade et al., 2002).



O principal mecanismo de remoção do acetaldeído da troposfera é pela fotólise via radical OH, gerando monóxido de carbono (CO) e radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (Matsumoto et al., 2005; Andrade et al., 2002), tendo um tempo de vida atmosférico em relação às reações com <sup>•</sup>OH de aproximadamente um dia (Atkinson et al., 2006). Segundo Pimentel e Arbilla (1997), o tempo de vida do acetaldeído com relação à fotólise é de aproximadamente três dias no verão e de cinco dias no inverno.

O acetaldeído pode sofrer fotólise por três vias distintas (equações 31 a 33) quando exposto à radiação na região do ultravioleta próximo (Andrade et al., 2002).



Os radicais formados nas equações 31 e 32 reagem com oxigênio formando radical hidropoxila e monóxido de carbono (equações 34 e 35).



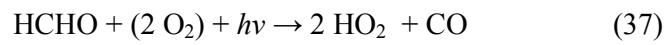
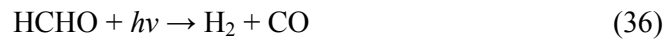
A deposição úmida e seca são outros processos de remoção do aldeído, tendo grande impacto na química das águas superficiais e na vegetação (Balla; Papageorgiou; Voutsas, 2014).

#### 1.4.2.2 Formaldeído

Na atmosfera de centros urbanos o formaldeído é o aldeído que aparece em maiores concentrações (Matsumoto et al., 2005; Godoy-Silva, 2017; Andrade et al., 2002). As fontes primárias são as que mais interferem nas concentrações do formaldeído por este ser um produto da combustão incompleta dos combustíveis usados em veículos leves nas áreas urbanas. Outras fontes primárias estão as emissões industriais, a queima da biomassa e respiração e degradação de plantas (Andrade et al., 2002; Matsumoto, 2005; Atkinson et al., 2000).

Em áreas mais remotas, onde a interferência antrópica é menor, o formaldeído é produto de reações de fotooxidação e ozonólise de espécies orgânicas emitidas naturalmente (Andrade et al., 2002; Southwell et al., 2010).

De acordo com Pimentel e Arbilla (1997), o principal sumidouro de formaldeído é por reações de foto decomposição, com permanência na atmosfera por 6,3 horas no verão e 8,1 horas no inverno em relação à fotólise (equações 36 e 37). Outro processo muito eficiente para remoção do formaldeído da atmosfera é a deposição úmida (Matsumoto et al., 2005).



#### 4. Conclusões

A concentração média ponderada pelo volume de peróxido de hidrogênio nas amostras de água de chuva coletadas em Araraquara foi de  $17,4 \pm 2,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  (n=43), com valores superiores no período chuvoso que abrange os meses de verão e primavera, o que era esperado, já que a intensidade da radiação solar é um parâmetro determinante na formação do oxidante na atmosfera.

Nos experimentos fotoquímicos, tubos de quartzo foram preenchidos com as amostras de água de chuva e expostos à radiação solar. Foi observado que há sempre produção de acetaldeído e consumo de etanol e peróxido de hidrogênio, sendo que as amostras que recebiam a mesma dose de energia apresentavam concentrações semelhantes de acetaldeído, etanol e peróxido de hidrogênio.

A exposição das amostras à irradiação solar mostrou que ocorre consumo de etanol e de peróxido de hidrogênio e formação de acetaldeído, porém os processos não ocorrem na mesma taxa e nem na mesma proporção estequiométrica, indicando que uma variedade de produtos que não foram identificados neste estudo podem estar sendo formados. Essa situação mostra quão complexa é a matriz de água de chuva e as reações que ocorrem na atmosfera.

Em períodos de três a cinco horas de exposição de água de chuva à radiação não foi observado que o  $\text{O}_2$  dissolvido foi suficiente para as reações oxidativas uma vez que não foi observada diferença nas concentrações de acetaldeído, etanol e peróxido de hidrogênio quando a solução esteve em contato com o ar em tubos parcialmente preenchidos em relação aos completamente preenchidos.

Nos experimentos com controle no escuro constatou-se que o acetaldeído só é produzido por reações fotoquímicas, porém ao aumentar as concentrações de etanol e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 3,5 vezes e 2,5 vezes, respectivamente, em relação às concentrações médias determinadas em água de chuva, foi observada produção de acetaldeído no escuro. Já o consumo de etanol e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre no escuro em qualquer situação.

A correlação negativa significativa observada entre a taxa de consumo de etanol e a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sugere que o peróxido seja o responsável pela oxidação do etanol, porém a falta de correlação entre as taxas de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e etanol sugere que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxide outras espécies presentes na água de chuva.

Os processos foto-mediados foram suficientes para elevar a concentração de acetaldeído nas amostras de água de chuva em até 14 vezes. Mesmo em amostras de água de chuva com baixa concentração de etanol foi observada formação de acetaldeído, porém essa produção foi mais baixa em comparação com as que possuíam maior concentração.

A correlação entre a taxa média de produção de acetaldeído e a concentração inicial de etanol indica que o aumento de etanol na atmosfera, pelo crescente uso de etanol combustível, aumenta a velocidade de formação de acetaldeído, que possui toxicidade maior que a do etanol, acarretando uma piora na qualidade do ar.



## 5. Referências

- ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER (AFDC). Disponível em: <<http://www.afdc.energy.gov/data/10331>> acessado em 5 de março de 2018.
- 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*, vol. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.
- ARBILLA, G.; OLIVEIRA, K. M. P. G. Otimização de um Mecanismo Fotoquímico para a Simulação da Atmosfera Urbana Brasileira. *Química Nova*, vol. 22, n. 6, p. 790-800, 1999.
- ARTAXO, P.; GATTI, L. V.; LEAL, A. M. C.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; 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.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 2063-2101, 2000.
- BADER, H.; STURZENEGGER, V.; HOIGNÉ, J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). *Wat. Res.* Vol. 22, n 9, p. 1109-1115, 1998.
- BALLA, D.; PAPAGEORGIOU, A.; VOUTSA, D. Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere. *EnvironSciPollut Res*, vol. 21, p. 12062-12073, 2014.
- 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*, 1217, p. 6366-6372, 2010.
- BRUYN, W. J.; CLARK, C. D.; PAGEL, L.; TAKEHARA, C. Photochemical production of formaldehyde, acetaldehyde and acetone from chromophoric dissolved organic matter in coastal waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 226, p. 16-22, 2011.
- CADLE, R. D.; ALLEN, E. R. Atmospheric photochemistry: The photochemistry of the lower atmosphere is dominated by atoms, molecules, and free radicals. *Science*, v. 167, n 3916, p. 243-249, 1970.
- CALVERT, J. G.; PITTS, J. N. *Photochemistry*. 1ª ed. John Willey & Sons. Nova York-Londres-Sidnei, 1966.
- 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*, 41, p. 8924-8931. 2007.

Cerqueira, M.R.F., Pinto, M.F., Derossi, I.N., Esteves, W.T., Rachid Santos, M.D., Costa Matos, M.A., Lowinsohn, D., Matos, R.C.. Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil. *Atmospheric Pollution Research* 5, 253–261, 2014.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://veicular.cetesb.sp.gov.br/combustiveis/>> acessado em: 10 de abril de 2016>.

ERVENS, B.; GLIGOROVSKI, S.; HERRMANN, H. Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1811–1824, 2003.

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

GEORGE, C.; AMMANN, M.; D'ANNA, B.; DONALDSON, D. J.; NIZKORODOV, S. A. Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, 2015. DOI: 10.1021/cr500648z.

GIUBBINA, F. F. Íons majoritários e etanol na água de chuva de Ribeirão Preto: uma cidade com elevada atividade canvieira. Dissertação de Mestrado – Universidade São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 2013.

GODOY-SILVA, D. Especificação química do carbono dissolvido na água de chuva de Araraquara (SP): variabilidade interanual e sazonal. Tese de Doutorado – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2017.

GONÇALVES, C.; SANTOS, M. A.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J. J. Hydrogen Peroxide in the Rainwater of Sao Paulo Megacity: Measurements and Controlling Factors. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, n. 2, p. 331-339, 2010.

GUNZ, D. W.; HOFFMANN, M. R. Atmospheric chemistry of peroxides: a review. *Atmospheric Environment*, v. 24A, n. 7. P. 1601-1633, 1990.

HERRMANN, H.; SCHAEFER, T.; TILGNER, A.; STYLER, S.A.; WELLWE, C.; TEICH, M.; OTTO, T. Tropospheric aqueous-phase chemistry: kinetics, mechanisms and its coupling to a changing gas phase. *Chemical Reviews*, 2014.

HEWITT, C. N.; HARRISON, R. M. Tropospheric Concentrations of the Hydroxyl Radical – A Review. *Atmospheric Environment*, vol. 19, n 4, p. 545-554, 1985.

IPCC Mudança do Clima: Principais conclusões do 5º Relatório IPCC. Novembro de 2013.

KAWAMURA, K.; STEINBERG, S.; NGM L.; KAPLAN, I. 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.

KESTON, A.S., BRANDT, R.. The fluorometric analysis of ultramicro quantities of hydrogenperoxide. *Analytical Biochemistry*, 11, 1–5, 1965.

KIEBER, R. J.; SMITH, J.; MULLAUGH, K. M.; SOUTHWELL, M. W.; AVERY, G. B.; WILLEY, J. D. Influence of dissolved organic carbon on photochemically

mediated cycling of hydrogen peroxide in Rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 64, p. 149-158, 2009.

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*, 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*, vol. 84, p. 172-177, 2014.

KIRSTINE, W. V.; GALBALLY, I. E. The global atmospheric budget of ethanol revisited. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 12, p. 545-555, 2012.

LEE, M.; HEIKES, B. G.; O'SULLIVAN, D. W. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmospheric Environment*, n. 34, p. 3475-3494, 2000.

MARINONI, A.; PARAZOLS, M.; BRIGANTE, M.; DEGUILLAUME, L.; AMATO, P.; DELORTE, A. M.; LAJ, P.; MAILHOT, G. Hydrogen peroxide in natural cloud water: sources and photoreactivity. *Atmospheric Research*, v. 101, p. 256-263, 2011.

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.

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. *Environ. Sci. Technol.*, 46, p. 8484-8492. 2012.

MILLET, D. B.; JACOB D. J.; CUSTER, T. G.; GOUW, J. A.; GOLDSTEIN, A. H.; KARL, T.; SINGH, H. B.; SIVE, B. C.; TALBOR, R. W.; WARNEKE, C.; WILLIAMS, J. New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, p. 6887-6905, 2008.

MÖLLER, D. Atmospheric hydrogen peroxide: Evidence for aqueous-phase formation from a historic perspective and a one-year measurement campaign. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 5923-5936, 2009.

MONKS, P. S. et al. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 33, p. 5268-5350, 2009.

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. *Environ. Sci. Technol.*, 45, p. 9538-9542. 2011.

NAIK, V.; FIORE, A. M. HOROWITZ, L. W.; SINGH, H. B.; WIEDINMYER, C.; GUENTHER, A.; GOUW, J. A.; MILLET, D. B.; GOLDAN, P. D.; KUSTER, W. C.; GOLDSTEIN, A. Observational constraints on the globalatmospheric budget of ethanol. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, p. 5361-5370, 2010.

- OLSZYNA, K. J.; MEAGHER, J. F.; BAILEY, E. M. Gas-phase, cloud and rain-water measurements of hydrogen peroxide at high-elevation site. *Atmospheric Environment*, v. 22, n. 8, p. 1699-1706, 1988.
- PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. *Química Nova*, v. 21, n. 6, p. 744-754, 1998.
- PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. Simulação da química da atmosfera poluída por automóveis movidos a álcool. *Química Nova*, v. 20, p. 252-260, 1996.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução à química ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.
- SANTOS, F. H.; BÜHLER, A. J.; FILHO, N. B.; ZAMBRA, D. A. B. A importância da determinação do espectro de radiação local para um correto dimensionamento das tecnologias de conversão. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, v. 19, p. 11.43-11.54, 2015.
- SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I. R.; TSAI, W.; COHEN, Y. Atmospheric hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, n. 10, 1990.
- SCARAMBONI, C.; CRISPIM C. P.; TOLEDO, J. C.; CAMPOS, M. L. A. M. Investigating hydrogen peroxide in rainwater of a typical midsized city in tropical Brazil using a novel application of a fluorometric method. *Atmospheric Environment*, 176, p. 201-208, 2018.
- SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M. Química da atmosfera: Constituintes naturais, poluentes e suas reações. *Tecno-Lógica*, v. 12, n. 2, p. 37-46, 2008.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change - 2ª edição*. John Wiley & Sons, Nova Jersey, 1998.
- SILLMAN, S. The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 1821-1845, 1999.
- SILVA, D. de G. Determinação de acetaldeído e formaldeído em água de chuva e suas correlações com carbono orgânico dissolvido em uma região canavieira. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2013.
- 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, D15S07, 2004.
- 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.
- TOLEDO JR, J. C.; AUDI, R.; OGUSUCU, R.; MONTEIRO, G.; NETTO, L. E. S.; AUGUSTO, O. Horseradish peroxidase compound I as a tool to investigate reactive protein-cysteine residues: from quantification to kinetics. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 50, n. 9, p. 1032-1038, 2011.

TOMODA, Y. A simple method for the determination of acetaldehyde. *Journal of the Society of Chemical Industry*, v. 48, p. 73-76, 1929.

WANG, X.; GE, T.; XU, C.; XUE, Y.; LUO, C. Carbon isotopic ( $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ ) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2015.

WELLS, K. C.; MILLET, D. B.; HU, L.; CADY-PEREIRA, K. E.; XIAO, Y.; SHEPHARD, M. W.; CLERBAUX, C. L.; CLARISSE, L.; COHEUR, P. F.; APEL, E. C.; GOUW, J.; WARNEKE, C.; SINGH, H. B.; GOLDSTEIN, A. H.; SIVE, B. C. Tropospheric methanol observations from space: retrieval evaluation and constraints on the seasonality of biogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 12, p. 5897-5912, 2012.

WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J.; WILLIAMS, K. H.; CROZIER, J. S.; SKRABAL, S. A.; AVERY, G. B. Temporal variability of iron speciation in coastal rainwater. *Journal of atmospheric chemistry*, v. 37, p. 185-205, 2000.

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