



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

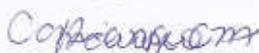
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Profª. Drª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profª. Drª. MARIA ANGELICA MARTINS COSTA
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profª. Drª. 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 H_2O_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 H_2O_2 e entre a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) da água de chuva e taxa de consumo de H_2O_2 , sugerindo que quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio no meio, maior a oxidação de etanol, mas que o H_2O_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 H_2O_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 H_2O_2 concentration and between the dissolved organic carbon (COD) concentration of rainwater and the rate of H_2O_2 consumption, suggesting that the higher the concentration of hydrogen peroxide, higher the oxidation of ethanol, but H_2O_2 also oxidizes other organic species present in rainwater samples.

Lista de Figuras

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).....	17
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).....	21
Figura 3. Mapa do estado de São Paulo, com destaque da região de Araraquara.....	30
Figura 4. 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
Figura 5. Montagem do experimento de fotoquímica mostrando o radiômetro, sensor e tubos de quartzo parcialmente imersos em água.....	35
Figura 6. Imagem de soluções com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	36
Figura 7. Espectro de absorção do DPD após reação com POD e H ₂ O ₂ de acordo com a variação da concentração de H ₂ O ₂ de 1,0 a 25,0 µmol L ⁻¹	37
Figura 8. Cinética da reação de oxidação do DPD contendo: (–) 5 µmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ ; (–) 10 µmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ ; e (–) 30 µmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , utilizando POD 0,01 mg mL ⁻¹	38
Figura 9. Concentração de H ₂ O ₂ em amostra de água de chuva em função do tempo de armazenagem em geladeira.....	39
Figura 10. Correlação entre concentrações de H ₂ O ₂ 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
Figura 11. Curva analítica de H ₂ O ₂	40
Figura 12. Curvas analíticas para acetaldeído. (A) concentrações de 0,1 a 1,5 µmol L ⁻¹ ; (B) concentrações de 1,5 a 10 µmol L ⁻¹	41
Figura 13. Curvas analíticas para formaldeído. (A) concentrações de 0,3 a 7 µmol L ⁻¹ ; (B) concentrações de 7 a 30 µmol L ⁻¹	42
Figura 14. Cromatograma de uma amostra de água de chuva (01/02/2017) após derivatização com 2,4DNPH.	43

Figura 15. Curvaanalítica para determinação de concentração de (A) etanol e (B) metanol.	43
Figura 16. 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
Figura 17. 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
Figura 18. Concentração de peróxido de hidrogênio <i>versus</i> concentração de COD determinados em amostras de água de chuva.	52
Figura 19. Concentração de H ₂ O ₂ , 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
Figura 20. Concentração de H ₂ O ₂ , 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 ⁻¹) coletada no dia 05/11/2017; B: amostra AR_14.18 (COD 200 μmol CL ⁻¹) coletada no dia 20/03/2018.	56
Figura 21. Concentrações de H ₂ O ₂ (A), EtOH (B) e AA (C) em amostras de água de chuva filtrada e não filtrada durante exposição à radiação solar.	58
Figura 22. Influência da irradiação na geração de acetaldeído em água de chuva com concentração inicial de etanol de 6,4 μmol L ⁻¹ , de AA de <LD e de H ₂ O ₂ de 16,3 μmol L ⁻¹ com dose de energia de 49 J cm ⁻² para a amostra irradiada por 3 horas.	60
Figura 23. 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
Figura 24. 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 ⁻¹) e peróxido de hidrogênio (8,4 μmol L ⁻¹).	63
Figura 25. 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 ⁻¹ de etanol e 42 μmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	64

Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para aldeídos. 42
- Tabela 2.** Equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) para os álcoois..... 44
- Tabela 3.** MPV e concentrações máximas e mínimas determinadas para acetaldeído, formaldeído, etanol, metanol e COD nas amostras de água de chuva de Araraquara. 50
- Tabela 4.** Taxas de produção e consumo de H_2O_2 , 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
- Tabela 5.** Taxas de produção/consumo de H_2O_2 , AA e EtOH durante experimento fotoquímico realizado com água de chuva filtrada e não filtrada. 58
- Tabela 6.** Dados experimentais de COD, H_2O_2 , AA e etOH durante experimento fotoquímico realizado com controle no escuro, bem como as taxas de produção/consumo das espécies. 65
- Tabela 7.** Condições e resultados dos experimentos de fotoquímica realizados com amostras de água de chuva (1 a 19). 66
- Tabela 8.** 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
- Tabela 9.** 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
- Tabela 10.** Correlações de Pearson das concentrações iniciais de COD, H_2O_2 , 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 ₂ , SO ₃ , H ₂ S, Mercaptanas, Dissulfeto de carbono, sulfatos
Compostos de Nitrogênio	NO, NO ₂ , NH ₃ , HNO ₃ , 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 ₃ , 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 ν , a frequência da radiação que está relacionada com o comprimento de onda da radiação (λ) 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)

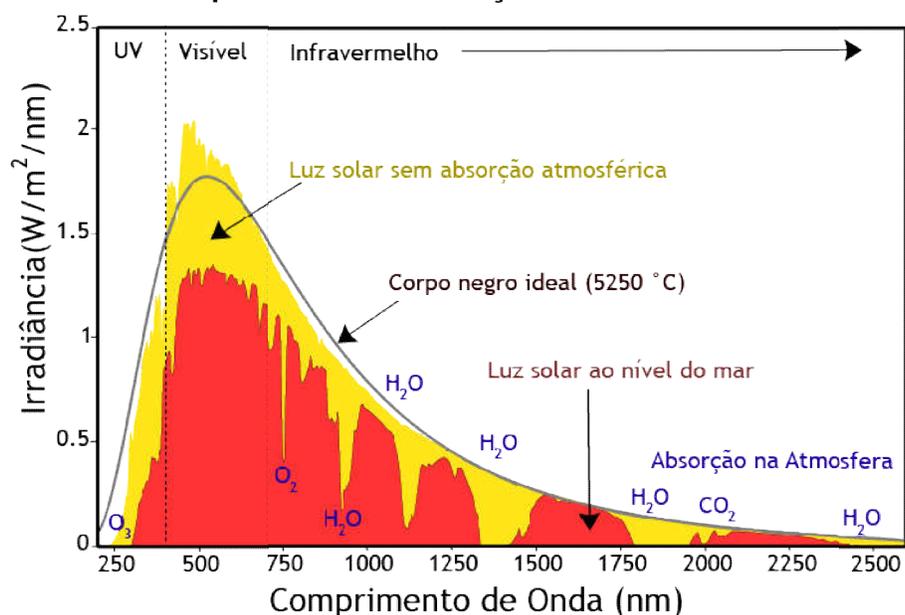
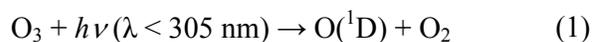


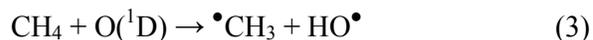
Figura 1. Irradiância solar na superfície da Terra de acordo com o comprimento de onda e a absorção dos principais gases que absorvem a radiação. (Fonte: Santos et al., 2015)

A energia das ligações químicas está na faixa de 300 – 500 kJ mol⁻¹, 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•) é o principal oxidante de moléculas orgânicas, sendo produzido majoritariamente pela fotólise do ozônio (O₃), produzindo O(¹D) – 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(¹D) então reage diretamente com água, CH₄ ou H₂ e produz HO• (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 (H_2O_2). Diversos trabalhos discutem a relação entre o radical OH e o H_2O_2 , sendo consenso que o H_2O_2 é um reservatório de radicais hidropoxila (HO_2^\bullet) e hidroxila (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

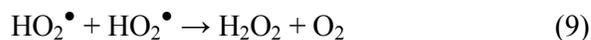
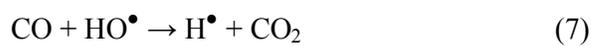
A química da fase aquosa ocorre em sistemas diluídos, como gotículas de nuvem, névoa, chuva e aerossol aquoso. Como exposto, a troposfera é um ambiente oxidante e a todo o momento são emitidas espécies voláteis que são oxidadas gerando produtos menos voláteis e mais propensos a se dispersarem na fase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

1.3.1 Peróxido de hidrogênio

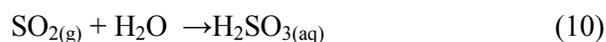
O peróxido de hidrogênio tem absorvância máxima em 220 nm, sendo fonte de radical HO^\bullet pela fotólise da ligação O-O ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}^\bullet$) (Sakugawa et al., 1990; Lee et al., 2000; Herrmann et al., 2015). O peróxido de hidrogênio também é capaz de oxidar 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 H₂O₂ por fontes naturais ou antrópicas. Portanto há uma transferência do H₂O₂ 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 H₂O₂, sendo que a oxidação de compostos que contêm carbono (como CO, CH₄, C_xH_y, dentre outros) pelo HO• gera radicais intermediários que reagem com O₂ e produzem radical hidroperoxila (HO₂•) (Equações 7 e 8). A reação bimolecular do HO₂• é o principal mecanismo de produção de H₂O₂ tanto na fase gasosa quanto na aquosa (Equação 9; Gunz; Hoffmann, 1990; Möller, 2009).



A importância do H₂O₂ na química dos compostos inorgânicos foi muito estudada, como, por exemplo, sua reação com dióxido de enxofre (SO₂) em fase aquosa que leva à formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), 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 (1,2x10⁵ mol L⁻¹ atm⁻¹ 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 H₂O₂ (Marinoni et al., 2011).

Existem vários métodos para determinação de H₂O₂ 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.

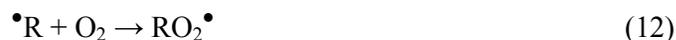
Trabalhos recentes determinaram a concentração de H₂O₂ em amostras de água de chuva. Mullaugh e colaboradores (2011) determinaram a concentração de H₂O₂ em 637 eventos de chuva coletadas na cidade de Wilmington (EUA) no período de 2001-2010, que variou de 0,12 a 167,8 μmol L⁻¹. O método utilizado foi aquele baseado no decaimento da fluorescência durante oxidação da escopoletina pelo H₂O₂ 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⁻¹ com mínima de 4,8 μmol L⁻¹ e máxima de 67,7 μmol L⁻¹ (Cerqueira et al., 2014). Na cidade de Ribeirão Preto também determinou-se H₂O₂ 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⁻¹ (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).

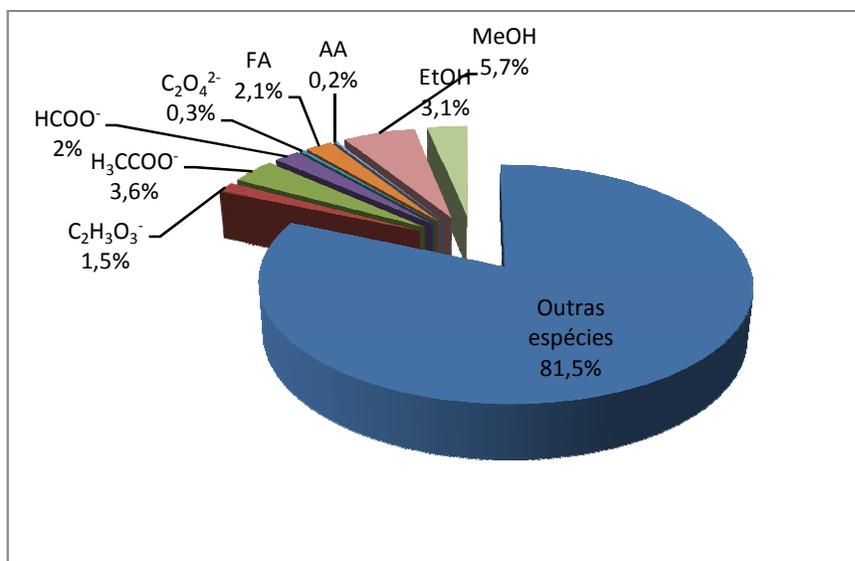


Figura 2. Contribuição das espécies orgânicas em relação ao carbono orgânico dissolvido total determinado em água de chuva de Araraquara (Adaptado de Godoy-Silva, 2017).

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

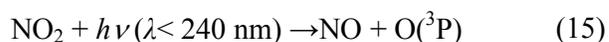
O ciclo global de etanol foi estudado por diversos autores (Naik et al., 2010; Millet et al., 2010; Singh et al., 2004; Kirstine; Galbally, 2012) e as principais fontes de emissão são de

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⁻¹, muito superior às determinadas em trabalhos anteriores de 6, 17 e 9,2 Tg ano⁻¹ (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⁻¹), antrópica (6 Tg ano⁻¹), oceânica (4 Tg ano⁻¹) e reações na atmosfera (0,5 Tg ano⁻¹). 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 nmol L^{-1} , quase trinta vezes menor do que a encontrada no Brasil (Kieber et al., 2014).

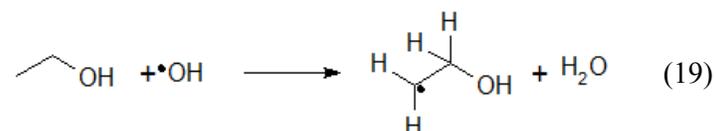
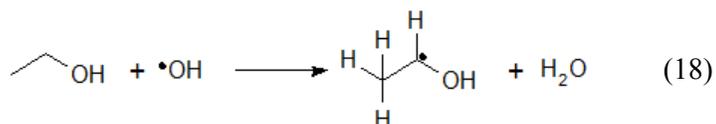
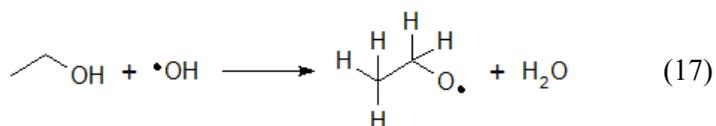
Um problema comum encontrado nos centros urbanos que usam etanol como combustível é a geração de ozônio troposférico. A emissão de álcool e aldeídos leva à formação de NO₂ (reações 12 a 14), que sofre fotodissociação gerando óxido nítrico e oxigênio no estado ativo O(³P). O O(³P) reage com oxigênio molecular formando ozônio (reações 15 e 16) (Sillman, 1999),



O O₃ 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 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 α -hidroxialquila produzidos pelas reações 17 e 18 são oxidados em reação com O_2 levando à formação de acetaldeído e radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), 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).

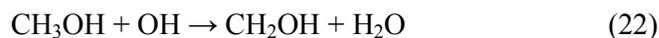
Na atmosfera os aldeídos também sofrem reações fotoquímicas gerando produtos radicalares que influenciam na química da troposfera, além de causarem impactos na saúde humana (Matsumoto et al. 2005).

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 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

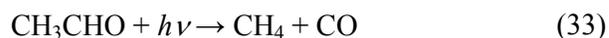
A principal fonte de acetaldeído atmosférico é pela degradação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (Millet et al., 2012). Dentre os produtos da fotooxidação do etanol, o majoritário é o acetaldeído (Andrade et al., 2002; Millet et al., 2012; Arbilla; Oliveira, 1999). Além da fonte secundária 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 HO₂[•] (Matsumoto et al., 2005; Andrade et al., 2002), tendo um tempo de vida atmosférico em relação às reações com [•]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 hidroperoxila e monóxido de carbono (equações 34 e 35).



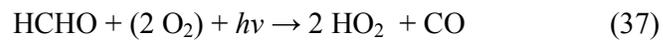
A deposição úmida e seca são outros processos de remoção do aldeído, tendo grande impacto na química das águas superficiais e na vegetação (Balla; Papageorgiou; Voutsas, 2014).

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).



1.5 Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar a ação da radiação solar na oxidação de etanol em água de chuva considerando a presença de peróxido de hidrogênio, carbono orgânico dissolvido e acetaldeído.

Os objetivos específicos são:

- Aperfeiçoar o método espectrofotométrico para determinação de peróxido de hidrogênio em baixa concentração;
- Determinar a concentração de peróxido de hidrogênio, acetaldeído, formaldeído, etanol, metanol e COD em água de chuva coletada em Araraquara;
- Avaliar as perdas e produção de etanol, acetaldeído e peróxido de hidrogênio sob irradiação solar.

2. Parte Experimental:

2.1. Limpeza de Vidraria

Toda vidraria utilizada na coleta, filtração e armazenagem de água de chuva passou por processo de limpeza para minimizar a possível contaminação por carbono orgânico. Os frascos foram lavados com detergente diluído e enxaguados com água deionizada e em seguida foram tratados com solução de Fenton composta por $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe (II)}$ (Campos et al, 2007). Após uma hora em solução de Fenton os frascos foram enxaguados dez vezes com água desionizada. A solução de Fenton é utilizada a fim de promover a decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de Fe^{2+} , originando radical hidroxila que oxida substâncias orgânicas.

Os tubos de quartzo utilizados nos experimentos de irradiação solar foram enxaguados com água desionizada logo após seu uso e em seguida tratados com solução de ácido nítrico 10% por uma hora e depois enxaguados com água desionizada.

2.2. Amostragem

As amostras de água de chuva foram coletadas no Instituto de Química na cidade de Araraquara ($21^\circ 47' 37'' \text{S}$ e $48^\circ 10' 52'' \text{O}$), situada no interior do estado de São Paulo a 270 km da capital a uma altitude de 664 m (Figura 3). O clima do município é tropical com inverno seco e verão chuvoso.

A coleta de água de chuva foi feita no período de março de 2016 a março de 2018 utilizando um frasco âmbar de 500 mL acoplado a um funil de vidro de 23 cm de diâmetro por um encaixe de teflon. A coleta das amostras de água de chuva foi realizada com um coletor automático instalado na laje do prédio principal do Instituto de Química. Este coletor (Figura 4) é constituído por dois suportes para funis e possui um sensor que ao ser atingido pela chuva abre a tampa para deixar o funil exposto, sendo que no momento que a chuva cessa o sensor se aquece e as tampas são fechadas automaticamente.



Figura 3. Mapa do estado de São Paulo, com destaque da região de Araraquara.

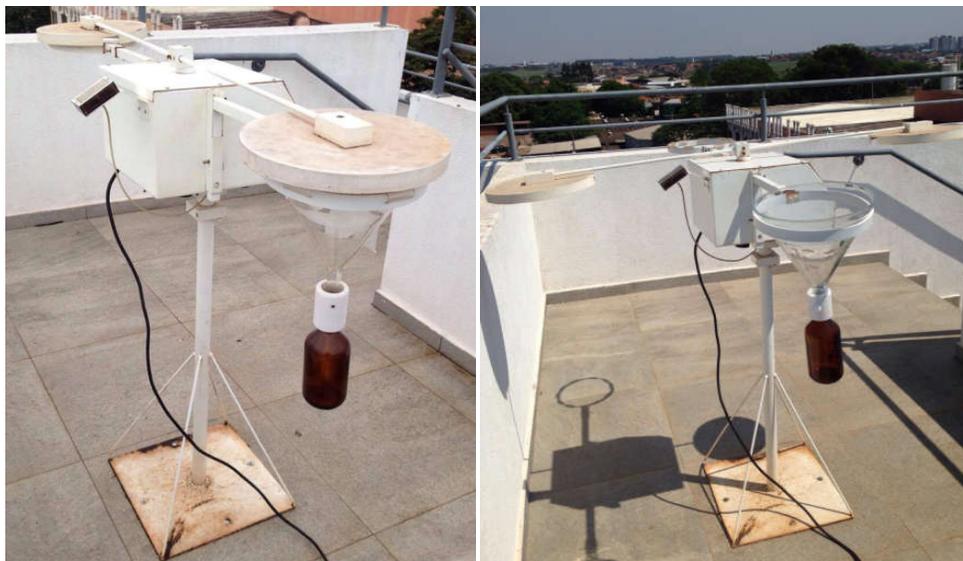


Figura 4. Sistema de coleta de amostras de água de chuva com coletor automático. (A) sistema fechado. (B) coletor com tampa aberta para coleta da amostra.

O volume de água de chuva coletado foi calculado pela medida da massa do frasco utilizado na coleta antes e após o evento. Logo após a coleta a amostra foi filtrada em membrana de polietersulfona (PES) com diâmetro de poro de $0,22 \mu\text{m}$, previamente condicionada com 20 mL de água deionizada e 20 mL da própria amostra.

2.3. Determinação de Carbono Orgânico

A determinação do carbono orgânico foi feita utilizando um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC 5000A. As curvas de calibração foram feitas a partir de soluções padrões de ftalato ácido de potássio para determinação de carbono total (CT), e de carbonato e bicarbonato de sódio para determinação de carbono inorgânico (CI).

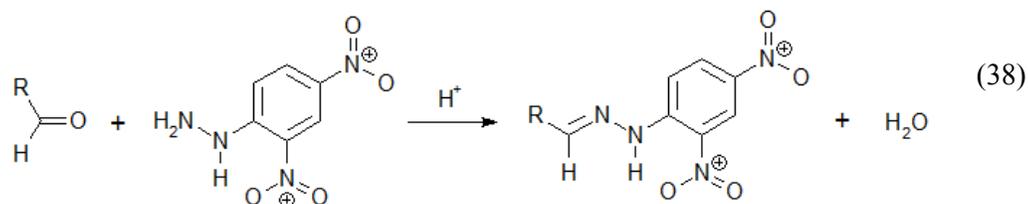
A análise é dividida em duas etapas. A primeira consiste na determinação do CT, em que a amostra injetada é carregada por fluxo de ar sintético e passa por um forno a 680 °C contendo platina suportada em alumina que atua como catalisador, onde ocorre a oxidação da matéria orgânica a CO₂, que é medido por absorção no infravermelho. A segunda etapa consiste na determinação do CI, em que a amostra passa por um reator contendo ácido fosfórico 25%, onde é liberado o CO₂ de carbonatos e bicarbonatos também medido por absorção no infravermelho.

A diferença entre o CT e o CI permite o cálculo da concentração do carbono orgânico total (COT). Como a amostra é previamente filtrada, o resultado obtido corresponde ao carbono orgânico dissolvido (COD) (Campos et al., 2007).

2.4. Determinação de acetaldeído e formaldeído

Para a determinação de formaldeído e acetaldeído em amostras de água de chuva, preparou-se uma solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH, 1000 mg L⁻¹), pela dissolução de 25 mg de 2,4-DNPH purificada em 25 mL de acetonitrila e cinco gotas de HCl concentrado. As curvas de calibração foram feitas a partir de soluções padrão de acetaldeído anidro com 99,5% de pureza e de formaldeído 37%.

Transferiu-se para um frasco, 1000 µL de água de chuva filtrada e adicionou-se 15 µL da solução de 2,4-DNPH. O aldeído reage com a 2,4-DNPH formando hidrazona (reação 38):



Após a completa reação no escuro e sem agitação (60 min), as hidrazonas de aldeídos foram separadas e quantificadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-DAD) (Basheer et al., 2010; Silva, 2013).

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a líquido LC 20AT Prominense com detector de arranjo de diodos SPD-M20A, coluna Gemini 5 μm C-18 fase reversa (150 X 4,60 mm) (Phenomex) mantida em forno a 40 °C. A fase móvel utilizada foi acetonitrila:água (45:55) a uma vazão de 1 mL min^{-1} . O volume de injeção foi de 40 μL e o comprimento de onda de detecção em 360 nm.

2.4.1 Purificação do reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina

A purificação do reagente 2,4-DNPH foi feita por recristalização titulativa. O procedimento segue da seguinte maneira: adiciona-se 10 mL de etanol a aproximadamente 2 g do reagente em um balão sob aquecimento. O balão é acoplado em um condensador por onde goteja-se etanol quando a solução entra no estado de ebulição. O etanol foi gotejado até ser observada completa dissolução do reagente. A solução foi então armazenada em geladeira por 12 horas para que os cristais fossem formados. Estes foram filtrados, lavados com água desionizada e secos em dessecador por dois dias.

2.4.2 Padronização do acetaldeído

Considerando que o acetaldeído é volátil, foi necessário fazer sua padronização antes de construir sua curva analítica. Sua padronização consistiu na titulação do acetaldeído com tri-iodeto na presença de excesso de bissulfito de sódio (Tomoda, 1929).

O volume de 25,00 mL de acetaldeído diluído (0,2 mL em 250 mL de água desionizada) reagiu em solução aquosa tamponada em pH 7,0 (0,1 mol L^{-1}) por 20 minutos com 5 mL de bissulfito de sódio (2% m/v), que está em excesso, para formação do composto acetaldeído-bissulfito (Equação 39). Após a reação ser completada, a solução foi acidificada para pH 1-2 com ácido clorídrico (25% v/v) para assegurar que o composto não fosse decomposto. Assim o excesso de bissulfito foi removido em reação com solução de tri-iodeto (0,05 mol L^{-1}) usando amido como indicador, até a solução se tornar azul. A solução de acetaldeído-bissulfito teve o pH aumentado para 8 com adição de carbonato de sódio sólido até restarem sólidos em solução, sendo que o bissulfito liberado foi titulado com solução de tri-iodeto (0,05 mol L^{-1}) (Equação 40).



2.5. Determinação de álcoois

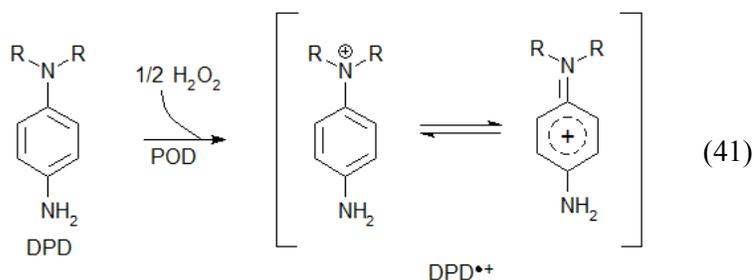
A determinação de etanol e metanol em água de chuva é baseada na oxidação dos álcoois aos aldeídos pela enzima álcool oxidase. O aldeído por sua vez reage com 2,4-DNPH (1000 mg L⁻¹) formando hidrazona, que é quantificada por CLAE. As curvas de calibração foram construídas com padrões de etanol e metanol após a reação de oxidação e derivatização.

A solução da enzima álcool oxidase foi preparada pela dissolução de 100 unidades da enzima em 5 mL de tampão fosfato de potássio 0,1 mol L⁻¹ (pH 9,0). Misturou-se 1000 µL da amostra a 10 µL do tampão e 100 µL da solução da enzima. A mistura reagiu por 120 minutos a 40 °C e, em seguida adicionou-se 15 µL de solução de 2,4-DNPH (1000 mg L⁻¹) (Kieber et al., 2013; Silva, 2013).

A concentração de etanol foi calculada pela diferença entre a concentração de acetaldeído antes da oxidação do etanol e a concentração de acetaldeído obtida depois da oxidação do etanol.

2.6. Determinação de peróxido de hidrogênio por método espectrofotométrico

A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por método espectrofotométrico em que N,N-dietil-*p*-fenilenodiamina (DPD) é oxidada em uma reação catalisada pela enzima peroxidase de raiz forte (POD). O método consiste na oxidação da enzima peroxidase de raiz forte (POD) pelo H₂O₂ para um estado de alta valência, que então é responsável pela oxidação de duas moléculas de DPD para o cátion radicalar DPD•+ (Equação 41), que é estabilizado por ressonância e apresenta absorção máxima em 551 nm (Bader; Sturzenegger; Hoigné, 1988). A enzima POD é ao final regenerada para o seu estado mais estável.



As condições experimentais foram feitas de acordo com Bader et al. (1988), em que os reagentes são misturados em cubeta de 1 cm de caminho ótico da seguinte maneira: 0,4 mL de tampão fosfato pH 6 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 2 mL de amostra, 30 μL de DPD (1% em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) e 25 μL de peroxidase de raiz forte. Por fim mediu-se a absorvância da mistura em 551 nm (espectrofotômetro Shimadzu UV mini-1240).

2.7. Irradiação das amostras de água de chuva

Amostras de água de chuva e de solução aquosa de etanol e H_2O_2 foram irradiadas sob luz solar em tubos de quartzo com capacidade de 47 mL (15 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro) vedados com tampa de teflon e colocados na posição horizontal em recipiente com água que cobria até a metade do tubo para evitar variações extremas na temperatura, que foi mantida entre 25 e 30°C (Figura 5). Todos os experimentos foram feitos com amostras de água de chuva filtradas com exceção dos experimentos em que foi avaliada a influência do material particulado na concentração das espécies avaliadas durante irradiação solar.

Os tubos foram totalmente preenchidos com a amostra e a cada hora de experimento um tubo era retirado para determinação de etanol, acetaldeído e H_2O_2 . As análises das soluções de cada tubo foram feitas em duplicata. Para evitar contaminação e perda dos compostos em análise, os tubos que eram retirados não retornavam para exposição solar.

A dose de energia UV acumulada durante o experimento foi monitorada por radiômetro PMA Solar Light Co na região UVA (320-400 nm), com sensor posicionado horizontalmente.



Figura 5. Montagem do experimento de fotoquímica mostrando o radiômetro, sensor e tubos de quartzo parcialmente imersos em água.

3. Resultados e discussão

3.1 Aspectos analíticos da determinação de peróxido de hidrogênio

3.1.1 Estudo das condições do método de determinação de peróxido de hidrogênio por reação com DPD

Por ser um método simples de ser realizado de forma rotineira no laboratório e não sofrer interferência de materiais dissolvidos nas águas naturais, o método espectrofotométrico proposto por Bader et al. (1990), foi escolhido para a determinação de H_2O_2 em água de chuva. Dependendo da concentração de peróxido é possível visualizar a intensidade da cor formada (Figura 6).



Figura 6. Imagem de soluções com diferentes concentrações de H_2O_2 .

A figura 7 mostra o espectro de absorção de soluções com diferentes concentrações de H_2O_2 . O reagente DPD oxidado apresenta duas bandas de absorção, uma em 510 e outra em 551 nm. A absorção em 551 foi usada para as medições por ser mais intensa.

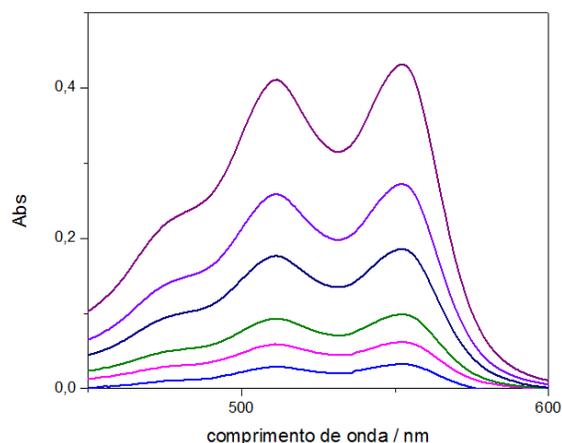
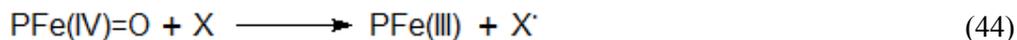
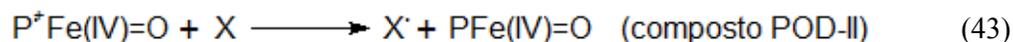
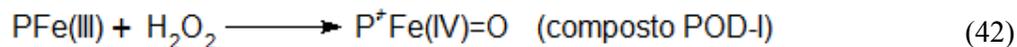


Figura 7. Espectro de absorção do DPD após reação com POD e H_2O_2 de acordo com a variação da concentração de H_2O_2 de 1,0 a 25,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Como descrito anteriormente, o método consiste na reação que se dá pela mistura de 0,4 mL de tampão fosfato pH 6 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 2 mL de amostra, 30 μL de DPD (1% m/v em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) e 25 μL de peroxidase de raiz forte (POD) tipo II ($2,5 \text{ mg mL}^{-1}$). Nessas condições a reação de oxidação do DPD ocorre muito rapidamente, o que dificulta a medição fotométrica, pois muitas vezes não era possível registrar o valor máximo da absorbância, já que esta diminui muito rapidamente.

O aduto formado entre a enzima POD e o H_2O_2 é responsável pela oxidação da DPD (equações 42 a 44). A enzima POD é uma heme peroxidase, cuja forma férrica é sua forma nativa (PFe(III)) (Toledo et al., 2011). O composto POD-I (Equação 43) é instável devido à sua alta reatividade como oxidante. Nas equações, X representa o substrato oxidado, que no caso é o DPD.



Conforme observado nas equações, a concentração de H_2O_2 e da enzima POD determinam a velocidade da reação de oxidação, assim, diluiu-se a solução de POD para $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$, o que possibilitou um melhor monitoramento da reação. A Figura 8 mostra a cinética de reação de oxidação do DPD para três diferentes concentrações de H_2O_2 . Foi observado que quanto menor a

concentração de peróxido mais rapidamente se completa a reação de oxidação. Percebeu-se também que depois da absorvância máxima há um patamar, o que permite maior tempo para análise. Assim decidiu-se por medir a absorvância da solução após 7 min, tempo suficiente para a reação se complete em qualquer concentração.

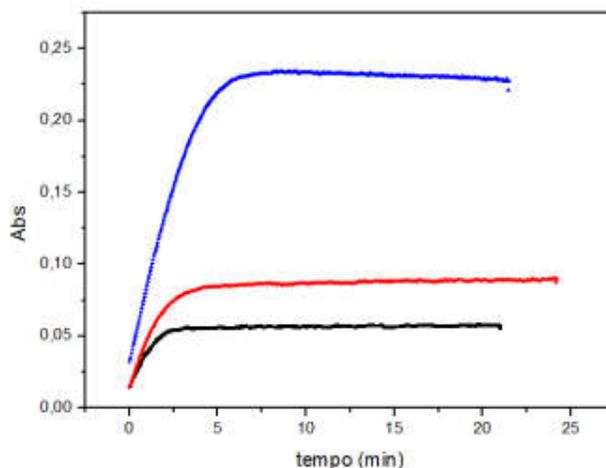


Figura 8. Cinética da reação de oxidação do DPD contendo: (—) 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ; (—) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ; e (—) 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , utilizando POD 0,01 mg mL^{-1} .

3.1.2 Estudo da estabilidade do peróxido de hidrogênio em água de chuva

A fim de verificar o tempo máximo de armazenamento da amostra de água de chuva para determinação de peróxido de hidrogênio sem perda da concentração inicial, uma amostra de água de chuva recém coletada e filtrada foi distribuída em frascos âmbar de 10 mL que foram armazenados em geladeira e retirados para análise a cada hora.

Pode-se perceber que no período de 3 horas não houve perda significativa de peróxido de hidrogênio na amostra armazenada em geladeira, porém, a partir da quarta hora há diminuição de 10% da concentração inicial de peróxido, que é significativamente diferente da concentração inicial (teste t, $P=0,05$; Figura 9). Portanto, as medidas de peróxido em água de chuva foram feitas em no máximo 3 horas após a coleta.

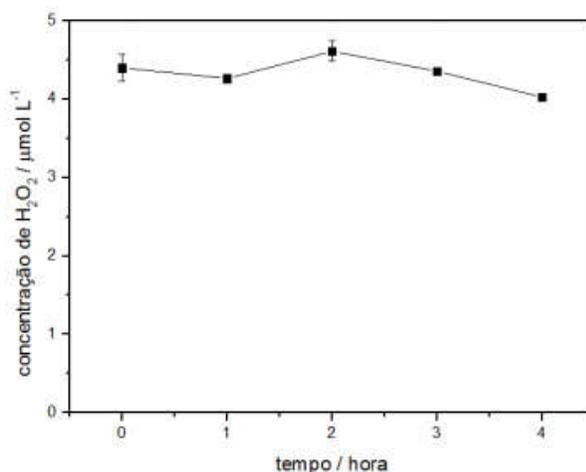


Figura 9. Concentração de H₂O₂ em amostra de água de chuva em função do tempo de armazenagem em geladeira.

3.1.3 Comparação entre o método espectrofotométrico e fluorimétrico para determinação de H₂O₂

Considerando que amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto foram analisadas para peróxido de hidrogênio por método fluorimétrico, fez-se uma comparação entre os dois métodos. Esta foi feita em parceria com a aluna de mestrado Caroline Scaramboni na USP, campus de Ribeirão Preto, que fez uma adaptação do método para determinação em amostras de água de chuva. O método se baseia na medida de fluorescência da 2'-7'-diclorofluoresceína (DCF), que é o produto da reação de oxidação do 2'-7'-diclorodihidrofloreceína (DCFH) pelo peróxido de hidrogênio, catalisada pela enzima peroxidase de raiz forte (POD) (Keston; Brandt, 1965; Scaramboni et al., 2018).

A comparação entre os métodos foi feita analisando amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto e imediatamente analisadas, além de amostras armazenadas que foram fortificadas com padrão de H₂O₂. Observa-se boa concordância entre os métodos, com um coeficiente angular de $0,90 \pm 0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$, coeficiente linear de $2,79 \pm 1,73 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $r = 0,974$ (Figura 10). Pelo teste F (ANOVA, $P=0,05$) também é possível afirmar que não há diferença significativa entre as variâncias, confirmando que os métodos são equivalentes.

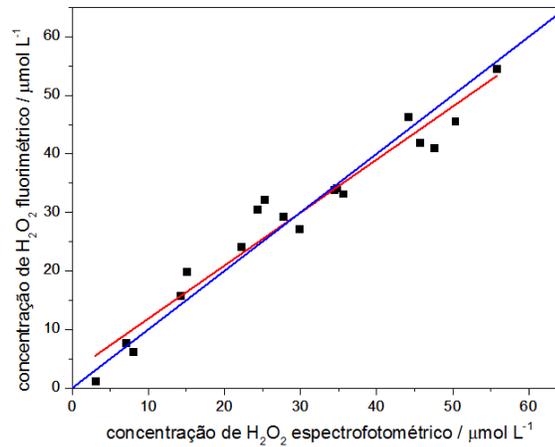


Figura 10. Correlação entre concentrações de H_2O_2 determinadas pelos métodos fluorimétrico e espectrofotométrico em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto. A linha vermelha representa a regressão linear das concentrações determinadas pelos métodos e a linha azul representa a correlação ideal ($b = 0$, $a = r = 1$).

3.1.4 Curva analítica para determinação de peróxido de hidrogênio

Os padrões de peróxido de hidrogênio utilizados para a construção da curva analítica foram preparados a partir da solução comercial 30% v/v (Merck) previamente padronizada com permanganato de potássio padronizado. Todos os pontos foram feitos em triplicata e a equação da curva analítica e o coeficiente de correlação linear (r) foram $y = (0,012x + 0,0004) \mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,999, respectivamente (Figura 11).

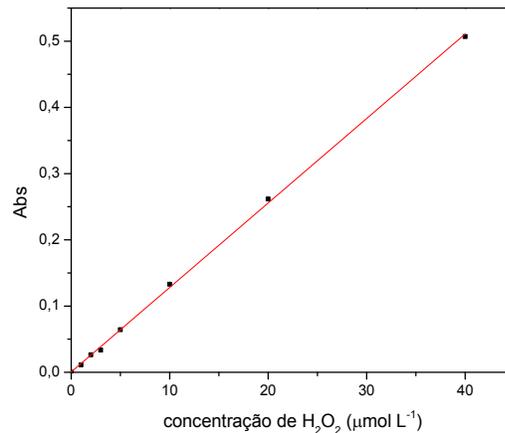


Figura 11. Curva analítica de H_2O_2 .

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir da curva analítica conforme as equações 45 e 46.

$$LD = \frac{3 * \text{desvio padrão dos coeficientes lineares}}{\text{coeficiente angular}} \quad (45)$$

$$LQ = \frac{10 * \text{desvio padrão dos coeficientes lineares}}{\text{coeficiente angular}} \quad (46)$$

Os limites de detecção e quantificação calculados por meio das curvas analíticas foram $0,99 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $3,30 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

3.2 Aspectos analíticos da determinação dos aldeídos e álcoois

Após a padronização da solução de acetaldeído, foi possível construir curvas analíticas, uma de $0,1$ a $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e outra de $1,5$ a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 12). A curva analítica de formaldeído também foi dividida em duas faixas, uma de $0,3$ a $7 \mu\text{mol L}^{-1}$ e outra de 7 a $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 13). Todas as curvas foram feitas em triplicata e seus dados estão contidos na tabela 1.

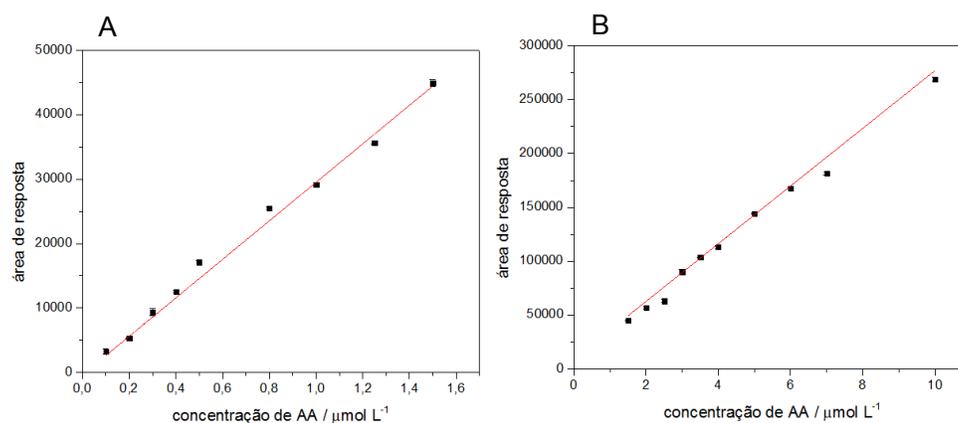


Figura 12. Curvas analíticas para acetaldeído. (A) concentrações de $0,1$ a $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$; (B) concentrações de $1,5$ a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

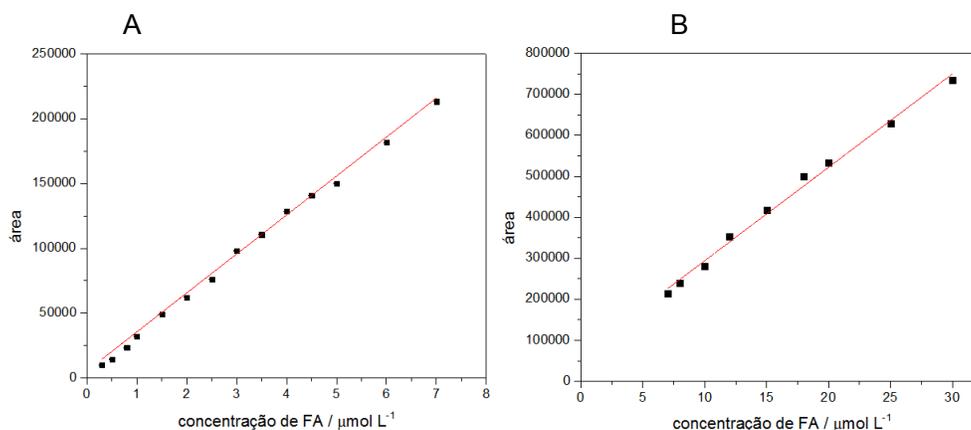


Figura 13. Curvas analíticas para formaldeído. (A) concentrações de 0,3 a 7 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (B) concentrações de 7 a 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 1. Equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para aldeídos.

composto	Curva analítica	Intervalo ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	r	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
AA	$y = 29129 x + 730,9$	0,1-1,5	0,994	0,12	0,41
AA	$y = 26232 x + 6639$	1,5-10,0	0,992		
FA	$y = 30434 x + 1728$	0,3-7,0	0,998	0,29	0,98
FA	$y = 22778 x + 66321$	7,0-30,0	0,994		

A figura 14 mostra um cromatograma típico de uma amostra de água de chuva filtrada e com adição de 15 μL do reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina. Na imagem se observa o pico do reagente que é colocado em excesso e dos produtos da derivatização, 2,4-dinitrofenilhidrazona de formaldeído e de acetaldeído.

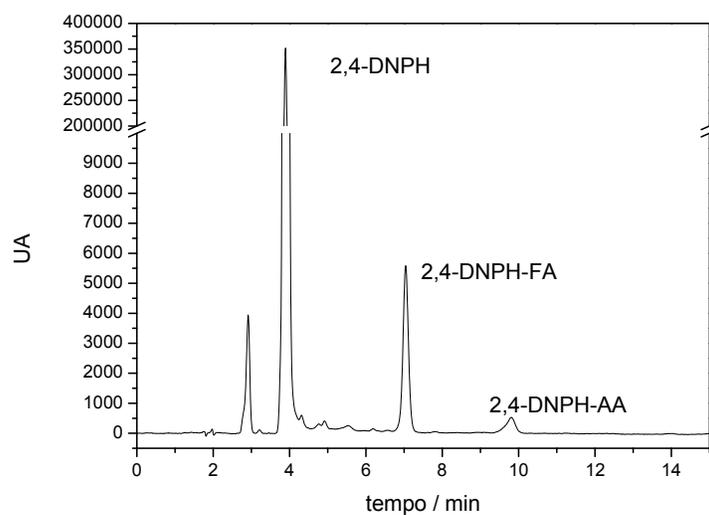


Figura 14. Cromatograma de uma amostra de água de chuva (01/02/2017) após derivatização com 2,4DNPH.

A curva analítica do etanol foi construída de 0,1 a 49,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e a curva de metanol de 0,1 a 39,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 15). As curvas foram feitas em triplicata e seus dados estão descritos na tabela 2.

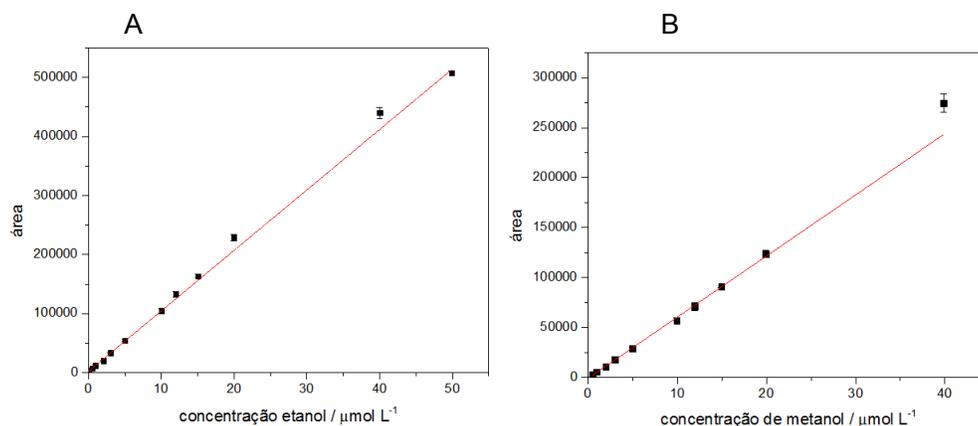


Figura 15. Curva analítica para determinação de concentração de (A) etanol e (B) metanol.

Tabela 2. Equação da curva analítica, coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) para os álcoois.

Composto	Curva analítica	Intervalo ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	r	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Etanol	$y = 10474x + 4027$	0,1-50,0	0,996	1,04	3,49
Metanol	$y = 6835x - 5665,3$	0,4-40,0	0,995	2,5	8,3

3.3 Composição das Amostras de água de chuva

Na tabela 3 estão as concentrações de COD, acetaldeído, formaldeído, etanol, metanol e H_2O_2 nas amostras de água de chuva coletadas de 2016 a 2018, totalizando 98 amostras. As amostras foram nomeadas conforme local de coleta, número da amostra e ano, por exemplo AR_14.16 é a 14ª amostra coletada em Araraquara no ano 2016.

Tabela 3. Concentrações de COD ($\mu\text{mol C L}^{-1}$), AA ($\mu\text{mol L}^{-1}$), FA ($\mu\text{mol L}^{-1}$), etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$), metanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$), H_2O_2 ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva em Araraquara.

chuva	Data	Volume (mL)	COD	AA	FA	Etanol	Metanol	H_2O_2
AR_14.16	01/03/2016	244,4	111,5	0,13	2,18	2,88	19,32	nd
AR_15.16	03-04/03/2016	519,5	124,8	0,21	1,17	6,49	13,21	nd
AR_16.16	08/03/2016	509,8	187,1	0,42	4,44	4,91	24,73	nd
AR_17.16	10/03/2016	24,4	417,5	nd	nd	nd	nd	nd
AR_18.16	15/03/2016	500,1	172,8	0,13	3,26	5,20	17,23	nd
AR_19.16	23-24/03/2016	531,9	221,6	<LD	0,55	1,54	24,42	nd
AR_20.16	26-27/04/2016	532,9	342,8	0,32	17,84	6,53	14,41	nd
AR_21.16	09-10/05/2016	261,7	509,3	0,24	19,19	6,00	12,13	nd
AR_22.16	16/05/2016	538,1	158,0	0,14	15,87	3,92	14,15	nd
AR_23.16	27/05/2016	59,3	182,3	nd	nd	nd	nd	nd
AR_24.16	28-29/05/2016	471,4	89,8	<LD	31,19	2,97	11,84	nd
AR_25.16	29-30/05/2016	204,4	170,8	0,65	22,05	3,48	13,33	nd
AR_26.16	06-07/06/2016	371,9	154,9	0,16	3,91	4,73	12,41	nd
AR_27.16	07/06/2016	204,9	154,0	0,16	2,00	2,00	9,89	nd
AR_28.16	10/08/2016	39,4	1310,0	nd	nd	nd	nd	29,61
AR_29.16	15/08/2016	160,9	2304,2	0,37	19,69	3,89	9,42	nd
AR_30.16	15-16/08/2016	232,2	702,3	0,16	1,78	4,02	10,47	nd
AR_31.16	30-31/08/2016	531,2	223,3	0,39	6,30	9,92	10,43	nd
AR_32.16	31/08/2016	106,9	290,0	0,74	6,81	7,83	8,94	nd
AR_33.16	05-06/09/2016	385,3	338,7	<LD	29,91	6,32	9,43	nd
AR_34.16	11-12/10/2016	519,9	445,7	0,24	0,45	4,43	17,42	nd

AR_35.16	13/10/2016	69,3	866,7	0,52	34,95	10,00	21,90	22,45
AR_36.16	24-25/10/2016	533,3	100,2	0,16	2,64	4,17	18,92	nd
AR_37.16	25/10/2016	56,6	116,5	nd	nd	nd	nd	nd
AR_38.16	26-27/10/2016	356,6	179,9	0,96	2,68	1,79	20,53	nd
AR_39.16	03/11/2016	240,8	228,6	<LD	28,81	5,27	16,32	nd
AR_40.16	16/11/2016	29,1	222,1	nd	nd	nd	nd	nd
AR_41.16	17/11/2016	81,5	413,3	0,32	20,55	3,31	19,19	2,71
AR_42.16	23/11/2016	22,3	617,3	nd	nd	nd	nd	nd
AR_43.16	25/11/2016	298,9	274,8	<LD	3,32	1,21	15,59	nd
AR_44.16	29/11/2016	520,6	172,6	0,15	16,18	nd	nd	23,62
AR_45.16	07/12/2016	310,5	186,2	0,30	15,79	nd	nd	23,98
AR_46.16	08/12/2016	519,2	153,8	0,21	4,28	nd	nd	23,01
AR_47.16	09/12/2016	60,0	317,4	nd	nd	6,50	17,96	3,28
AR_48.16	12/12/2016	166,0	204,1	0,47	38,14	7,69	27,18	45,86
AR_49.16	13/12/2016	117,4	244,3	<LD	3,68	3,04	15,89	7,80
AR_50.16	19-20/12/2016	519,0	183,1	0,48	6,55	1,78	16,37	22,18
AR_01.17	10-11/01/2017	431,9	126,3	1,44	7,01	1,78	19,45	32,74
AR_02.17	11-12/01/2017	184,4	261,4	<LD	2,10	15,08	38,94	20,47
AR_03.17	12-13/01/2017	534,3	57,4	<LD	2,27	nd	nd	8,37
AR_04.17	16-17/01/2017	382,9	115,8	0,29	18,74	nd	nd	23,71
AR_05.17	17-18/01/2017	499,2	52,8	<LD	22,09	2,10	17,34	11,61
AR_06.17	18-19/01/2017	270,5	72,9	0,61	1,60	3,27	16,12	16,12
AR_07.17	19-20/01/2017	266,7	60,3	0,17	1,42	4,60	21,83	16,63
AR_08.17	20-21/01/2017	267,9	80,6	<LD	0,54	<LD	15,21	nd
AR_09.17	21-22/01/2017	113,1	190,4	<LD	17,01	2,87	22,77	11,70
AR_10.17	22-23/01/2017	74,6	109,7	<LD	36,50	2,64	22,42	nd
AR_11.17	24/01/2017	519,7	46,4	0,31	39,59	2,34	19,03	1,87
AR_12.17	26/01/2017	235,9	167,3	1,16	10,76	8,07	18,97	nd
AR_13.17	01/02/2017	521,2	127,3	0,45	4,35	4,52	17,99	nd
AR_14.17	06/02/2017	231,2	90,9	<LD	0,40	3,53	12,88	nd
AR_15.17	01-02/03/2017	519,6	89,2	0,23	1,17	2,36	26,32	nd
AR_16.17	02/03/2017	124,1	134,9	0,14	1,50	3,08	18,73	19,97
AR_17.17	03/03/2017	521,8	34,7	0,17	1,66	2,42	18,01	nd
AR_18.17	06/03/2017	519,0	148,4	<LD	0,54	3,80	19,88	nd
AR_19.17	06-07/03/2017	265,6	78,5	0,18	2,29	4,70	24,81	25,27
AR_20.17	15/03/2017	267,3	184,2	0,13	2,06	1,80	19,04	9,51
AR_21.17	16/03/2017	267,8	229,8	0,20	1,99	1,30	12,68	nd
AR_22.17	06/04/2017	519,8	144,9	0,71	nd	2,79	15,23	nd
AR_23.17	21/04/2017	520,2	96,9	0,25	nd	2,59	15,44	nd
AR_24.17	26/04/2017	521,5	81,4	0,72	nd	4,13	13,69	13,50
AR_25.17	18/05/2017	519,7	0,0	10,38	nd	2,65	nd	12,37
AR_26.17	19/05/2017	267,8	0,0	13,59	nd	nd	nd	15,69
AR_27.17	20/05/2017	270,2	0,0	1,97	nd	11,97	nd	6,92
AR_28.17		521,5	518,6	15,80	nd	nd	nd	nd
AR_29.17	09/06/2017	45,4	341,4	nd	nd	nd	nd	nd
AR_30.17	12/06/2017	90,6	423,3	nd	nd	nd	nd	nd

AR_31.17	13/06/2017	55,9	0,0	nd	nd	nd	nd	nd
AR_32.17	16/08/2017	32,3	2596,7	1,10	nd	20,94	nd	39,93
AR_33.17	18/08/2017	513,0	323,9	1,73	nd	3,67	nd	6,26
AR_34.17	20/08/2017	306,7	350,3	<LD	nd	1,22	nd	2,11
AR_35.17	29-30/09/17	517,5	622,8	0,31	3,55	1,24	4,99	33,36
AR_36.17	23/10/2017	425,3	715,6	0,24	3,36	1,27	4,39	nd
AR_37.17	30/10/2017	512,0	154,4	0,35	2,82	1,47	4,98	51,85
AR_38.17		72,4	nd	0,67	2,08	<LD	6,04	nd
AR_40.17	18-19/11/2017	513,8	nd	<LD	0,77	1,93	2,51	3,89
AR_41.17	20/11/2017	516,3	nd	0,20	2,04	1,98	3,90	13,25
AR_42.17		310,5	nd	<LD	<LD	2,25	<LD	nd
AR_43.17	06/12/2017	507,4	nd	0,48	3,60	1,57	8,01	14,17
AR_01.18	09/01/2018	486,7	74,8	0,14	<LD	<LD	3,64	nd
AR_02.18	10/01/2018	243,4	161,1	<LD	<LD	1,07	12,90	nd
AR_03.18	15/01/2018	515,2	111,7	<LD	<LD	1,38	6,07	nd
AR_04.18	16/01/2018	517,6	101,3	0,23	1,69	<LD	5,62	nd
AR_05.18	16/01/2018	437,5	119,8	0,40	2,26	<LD	6,29	nd
AR_06.18	18/01/2018	80,9	267,8	0,30	4,57	1,02	8,67	nd
AR_07.18	26/01/2018	514,0	188,3	0,56	4,83	<LD	9,55	nd
AR_08.18	30/01/2018	517,6	175,8	0,16	1,27	1,12	2,27	10,09
AR_09.18	30/01/2018	517,0	82,6	0,17	0,89	1,07	<LD	5,53
AR_10.18	20/02/2018	248,0	128,3	0,23	1,59	1,24	2,62	17,65
AR_11.18	27/02/2018	516,7	66,0	0,23	0,99	1,02	<LD	nd
AR_12.18	15/03/2018	228,4	186,6	0,17	0,37	1,18	<LD	0,24
AR_13.18	16/03/2018	513,1	143,3	0,28	2,54	1,47	2,97	2,11
AR_14.18	20/03/2018	518,7	159,9	0,42	3,06	1,13	3,91	31,16
AR_15.18	21/03/2018	516,6	158,2	0,29	2,57	1,51	3,98	25,35
AR_16.18	26/03/2018	514,0	133,8	nd	nd	nd	nd	4,08
AR_17.18	27/03/2018	290,5	223,4	0,56	4,69	<LD	6,46	23,82
AR_18.18	03/04/2018	88,3	187,9	0,13	1,84	1,88	3,29	6,12

nd: não determinado.

3.3.1 Peróxido de hidrogênio dissolvido em amostras de água de chuva

Determinou-se a concentração de H₂O₂ dissolvido em 43 amostras de água de chuva coletadas em Araraquara, havendo variação de 1,87 µmol L⁻¹ a 68,50 µmol L⁻¹. As amostras foram divididas por ano e por período seco e chuvoso (Figura 16).

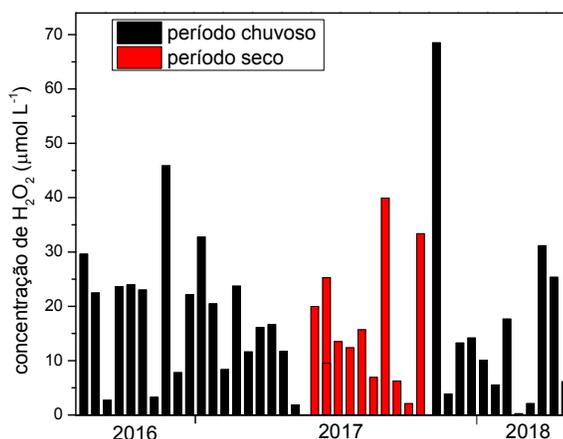


Figura 16. Concentração de peróxido de hidrogênio em amostras de água de chuva de Araraquara no período de agosto de 2016 a março de 2018 (n=41).

Como se pode observar na figura 16, a maior concentração determinada para H_2O_2 é de uma amostra coletada em outubro de 2017, durante a primavera, período chuvoso na cidade de Araraquara. Porém, como o volume da água de chuva pode influenciar na concentração das espécies, é feito o cálculo da média ponderada pelo volume (MPV, Equação 47) e o desvio padrão da média ponderada (SD_{MPV} , Equação 48).

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i * V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (47)$$

$$SD_{MPV} = \left\{ \frac{n \sum_{i=1}^n (C_i V_i)^2 - [\sum_{i=1}^n C_i V_i]^2}{[\sum_{i=1}^n V_i]^2 (n - 1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

O peróxido de hidrogênio determinado nas amostras de Araraquara possui MPV de $17,4 \pm 2,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=41). Essa média é superior à determinada em Berlim, Alemanha, que apresentou concentração média de peróxido de hidrogênio de $7,2 \pm 6,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=37) nos meses de verão (Möller, 2009). A diferença entre as concentrações pode ser explicada pela intensidade da radiação solar que é maior em Araraquara, de clima tropical, do que em Berlim, de clima temperado. Segundo Sakugawa e colaboradores (1990) alta radiação solar resulta em reações fotoquímicas na atmosfera que podem formar espécies radiculares como OH, RO, HO_2 e

RO₂. Como a recombinação de dois HO₂ é a principal rota de formação do H₂O₂ (Equação 9), tem-se alta geração de H₂O₂ sob intensa radiação solar.

A água de chuva de Wilmington, Carolina do Norte, Estados Unidos, apresentou concentração MPV de peróxido de hidrogênio de $17,3 \pm 1,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=65) no ano de 2010 (Mullaugh et al., 2011). Alta concentração de H₂O₂ para o local, que também é de clima temperado, foi explicada pelo autor como sendo consequência da diminuição de emissão de SO₂ com relação a anos anteriores, principal espécie que consome H₂O₂ na fase aquosa da atmosfera em pH abaixo de 5.

Já no Brasil, em estudo realizado em Juiz de Fora, a concentração média determinada para o H₂O₂ foi de $19,2 \pm 17,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ no ano de 2010 (Cerqueira et al., 2014). Em Ribeirão Preto, a MPV foi de $28,6 \pm 1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ nos anos de 2014 a 2017 (Scaramboni et al., 2018), sendo observado aumento na concentração média de H₂O₂ ao longo dos anos, passando de aproximadamente $17 \mu\text{mol L}^{-1}$ em 2014 a $35 \mu\text{mol L}^{-1}$ em 2017.

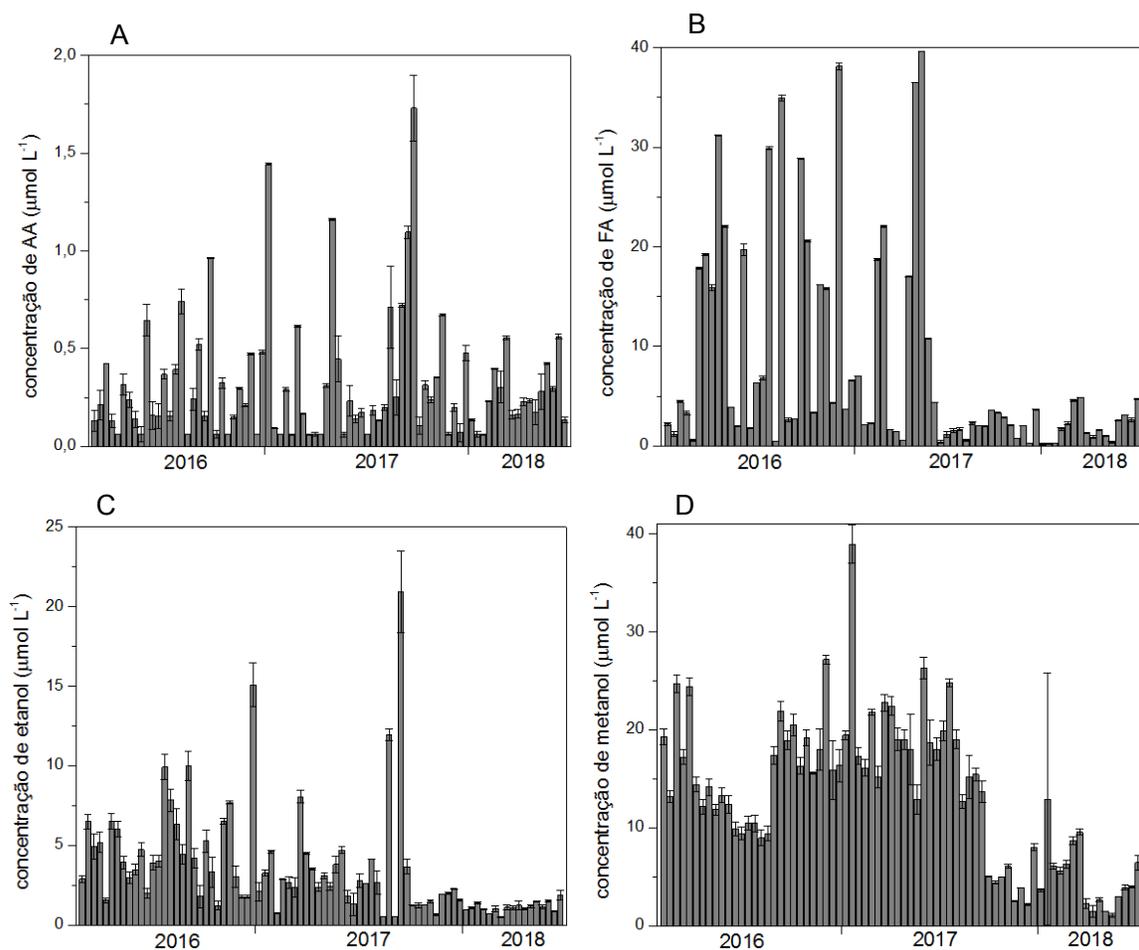
As amostras deste trabalho foram divididas em período seco (inverno) e chuvoso (verão), em que se observou que a concentração de H₂O₂ em água de chuva é dependente da época do ano ($p = 0,05$), com MPV do período chuvoso de $18,3 \pm 3,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=31) e do período de seca de $14,9 \pm 4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=12). A pequena diferença entre as médias é devido à baixa variação da temperatura e da incidência de radiação solar ao longo do ano em Araraquara. A dependência sazonal do H₂O₂ já foi discutida em diversos trabalhos (Mullaugh et al., 2011; Gonçalves et al., 2010; Olszyna et al., 1988), com médias maiores nos meses de primavera e verão e menores no outono e inverno. Já era esperado que houvesse uma variação sazonal do oxidante nas amostras de água de chuva de Araraquara, já que a formação de H₂O₂ na atmosfera é influenciada pela intensidade de radiação solar, vapor de água, altitude, O₃ e NO_x (Gunz; Hoffmann, 1990). Essas características de clima são potencializadas no período chuvoso, que corresponde à primavera e verão na cidade de Araraquara.

Dessa forma temos que as mudanças que ocorrem no clima têm diversas implicações na química atmosférica de uma região, pois o H₂O₂ é um importante oxidante presente na fase aquosa e gasosa da atmosfera, além de ser fonte de radicais que pode alterar sua capacidade oxidante.

3.3.2 Espécies orgânicas dissolvidas em água de chuva

A determinação de aldeídos e álcoois em amostras de água de chuva de Araraquara tem sido realizada no nosso grupo de pesquisa desde 2013, e a determinação de COD desde 2004. Neste trabalho as amostras de água de chuva foram coletadas em Araraquara no período de março de 2016 a março de 2018, e estas espécies foram determinadas a fim de avaliar possível correlação com H_2O_2 e espécies orgânicas, além de dar continuidade à série temporal de dados.

Os aldeídos determinados nesse trabalho foram o acetaldeído e o formaldeído, enquanto os álcoois foram o etanol e o metanol, cujas concentrações são apresentadas na Figura 17, juntamente com COD.



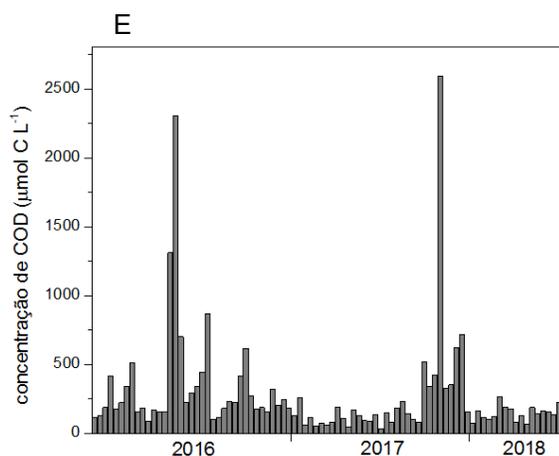


Figura 17. Distribuição da concentração de (A) acetaldeído, (B) formaldeído, (C) etanol, (D) metanol e (E) COD em amostras de água de chuva coletadas em Araraquara.

A variação das concentrações e a MPV de cada espécie estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. MPV e concentrações máximas e mínimas determinadas para acetaldeído, formaldeído, etanol, metanol e COD nas amostras de água de chuva de Araraquara.

Composto	Conc. Máxima ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Conc. Mínima ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
AA	1,73	<0,12	$0,56 \pm 0,07$
FA	39,59	<0,29	11 ± 2
Etanol	20,94	<1,04	$5,1 \pm 0,5$
Metanol	38,94	< 2,5	20 ± 2
COD	2596	46,4	377 ± 39

A concentração máxima de COD determinada em Araraquara ($2596 \mu\text{mol L}^{-1}$) é muito maior que as determinadas em outros lugares do mundo, como por exemplo nos Estados Unidos, em que se observou uma variação de 5 a $815 \mu\text{mol C L}^{-1}$ (Willey et al., 2006), ou na China, que variou de 28 a $616 \mu\text{mol C L}^{-1}$ (Wang et al., 2015).

Godoy-Silva (2017) discute os fatores que influenciam na concentração de COD na água de chuva, sendo que não houve uma correlação clara entre volume de chuva e concentração de COD, demonstrando que as espécies solúveis de carbono estão principalmente presentes nos processos de formação da nuvem.

As concentrações de COD foram relacionadas com a direção do vento, constatando que a queima de biomassa em regiões próximas ao ponto de coleta de chuva influenciam na

concentração de compostos orgânicos dissolvidos. Outra observação é que o COD na água de chuva de Araraquara varia conforme o período do ano, sendo que no período seco (quando há mais queima de biomassa), que compreende os meses de abril a setembro, observou-se as maiores concentrações médias de COD, o que também foi observado neste trabalho.

Quanto ao acetaldeído, a média foi dez vezes inferior à determinada na cidade de São Paulo (MPV = $5,6 \mu\text{mol L}^{-1}$) no ano de 2006 (Gonçalvez et al., 2010), porém superior à média dos Estados Unidos de $0,193 \pm 0,025 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Kieber et al., 2014) e do Japão $0,10 \pm 0,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Matsumoto et al., 2005). A alta concentração determinada em São Paulo para acetaldeído foi justificada pelos autores como sendo proveniente das elevadas emissões veiculares.

O formaldeído determinado nas chuvas de agosto de 2016 a março de 2018 teve média de $11 \mu\text{mol L}^{-1}$, a média obtida entre agosto de 2013 a dezembro de 2016 foi de $6,12 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n = 135) (Godoy-Silva, 2017). Sua concentração também é superior à de outros lugares, em São Paulo a média foi de $0,11 \pm 0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Gonçalvez et al., 2010) e no Japão, $1,22 \pm 1,41 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Matsumoto et al., 2005). A elevada concentração de formaldeído na cidade de Araraquara pode ser decorrente da elevada queima de biomassa que ocorre na região, bem como a abundância de radiação solar que favorece reações secundárias que levam à formação de formaldeído.

Na cidade de Ribeirão Preto foi realizada a determinação dos álcoois em amostras de água de chuva (Giubbina, 2017), sendo que foram as médias mais próximas às encontradas em Araraquara. A MPV para etanol foi de $5,28 \pm 0,49 \mu\text{mol L}^{-1}$ e para metanol foi de $10,9 \pm 1,19 \mu\text{mol L}^{-1}$. Nos Estados Unidos, a concentração de metanol variou de $< 6 \text{ nmol L}^{-1}$ a $9,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, com média de $1 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Felix et al., 2014) e a concentração média de etanol foi de $0,19 \pm 0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Kieber et al., 2014). A alta concentração dos álcoois na água de chuva brasileira é justificada pelo elevado uso de etanol combustível.

3.3.3 Correlação entre as espécies determinadas

Como a oxidação dos compostos orgânicos menos polares presentes na atmosfera gera espécies mais solúveis em água, uma atmosfera mais oxidante, ou seja, com maior concentração de H_2O_2 , pode gerar espécies de carbono orgânico presente no material particulado mais oxidadas e, portanto, mais solúveis. Por esse motivo foi estudado se havia correlação entre a concentração de H_2O_2 e COD nas amostras de água de chuva (Figura 18). Como observado na Figura 18 houve baixa correlação positiva entre essas espécies.

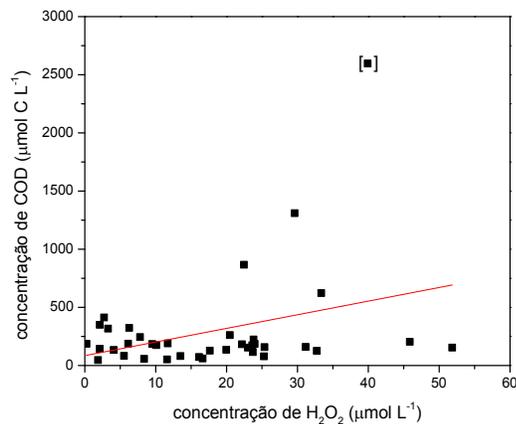


Figura 18. Concentração de peróxido de hidrogênio *versus* concentração de COD determinados em amostras de água de chuva.

A amostra (AR_32.17) em destaque na figura foi coletada em agosto de 2017 após dois meses de estiagem, com precipitação de 0,8 mm. Em Godoy-Silva (2018) verificou-se que há uma correlação exponencial significativa entre a concentração de COD e a precipitação, o que pode explicar a alta concentração de COD na amostra. Ao retirar a amostra da análise de correlação entre concentração de H₂O₂ e de COD observou-se que não há correlação significativa entre as espécies.

3.4. Estudos fotoquímicos

O etanol combustível é largamente utilizado no Brasil, porém pouco se sabe sobre suas transformações na atmosfera. Para contribuir à elucidação dessa questão, realizou-se um estudo de irradiação solar da água de chuva em que foram monitoradas as concentrações de etanol e acetaldeído, seu principal produto fotoquímico, e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), um dos principais oxidantes na fase aquosa, a fim de avaliar o consumo e produção destas espécies bem como de COD.

Foram feitos também experimentos com solução aquosa de etanol para avaliar o efeito da composição da água de chuva na produção e consumo destas espécies frente à exposição à radiação solar. Os resultados estão expressos em termos da dose de energia solar a fim de permitir a comparação dos resultados dos diferentes experimentos.

3.4.1. Avaliação dos tubos expostos à radiação solar

A fim de verificar possíveis diferenças entre os tubos, foram realizados dois experimentos simultaneamente, em que 10 tubos de quartzo (cinco para cada experimento) foram preenchidos com água de chuva coletada em 12 de setembro de 2017 e expostos à radiação solar em banho de água para manter a temperatura entre 25-30 °C. A cada hora, um tubo de cada experimento, ou seja, dois tubos que foram expostos à mesma dose de radiação, foram retirados e as concentrações de peróxido de hidrogênio, COD, etanol e acetaldeído foram determinadas em duplicata na amostra de cada tubo.

Com as concentrações das espécies determinadas para cada dose de energia construiu-se os perfis de variação de concentração para cada experimento (Figura 19).

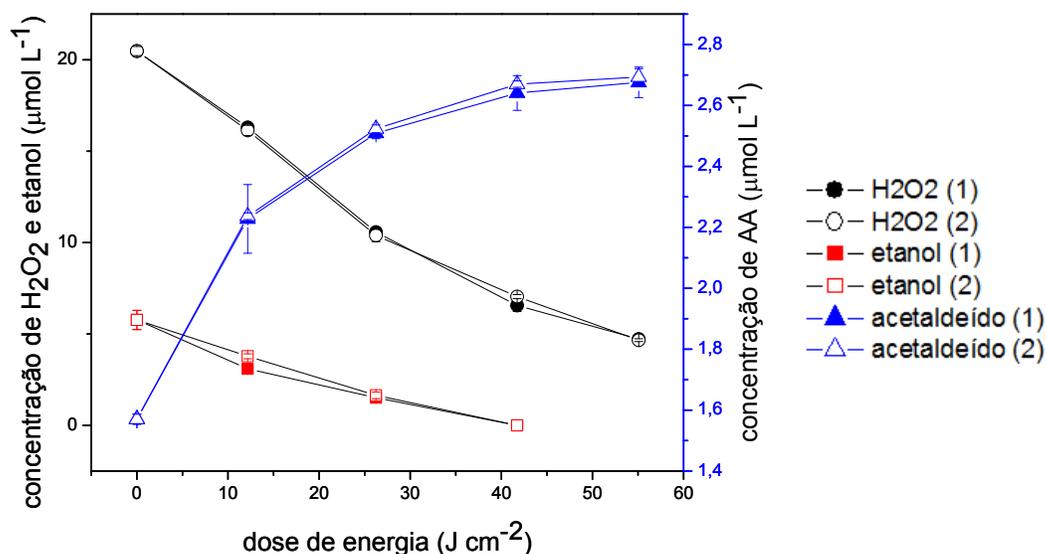


Figura 19. Concentração de H₂O₂, EtOH e AA de dois experimentos para verificar semelhança entre os tubos (1 e 2) preenchidos com água de chuva expostos à radiação em função da dose de energia irradiada durante experimento fotoquímico.

O perfil encontrado nos experimentos foi de diminuição na concentração de etanol e peróxido de hidrogênio e aumento na concentração de acetaldeído. Esse comportamento observado para as espécies está conforme o esperado, que é a oxidação do etanol pelo H₂O₂ catalisado pela radiação solar para produção de acetaldeído.

Como não houve diferença entre as concentrações das espécies analisadas, concluiu-se que as mesmas reações estão ocorrendo nos diferentes tubos e que, portanto, é possível traçar o perfil das espécies em função da dose de irradiação.

A partir dos perfis traçados, foram calculadas as taxas de produção de AA e de consumo de H₂O₂ e EtOH nos dois experimentos (Tabela 4). As taxas são calculadas pela razão da diferença de concentração observada para cada espécie por dose de energia. Taxas negativas significam consumo da substância, enquanto taxas positivas significam produção.

Tabela 4. Taxas de produção e consumo de H₂O₂, 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.

EXP	taxa/ $\mu\text{mol L}^{-1} \text{cm}^2 \text{J}^{-1}$		
	H ₂ O ₂	AA	EtOH
1	-0,289	0,021	-0,143
2	-0,288	0,022	-0,140

As taxas calculadas para cada experimento diferem entre si em menos de 5%.

3.4.2 Efeito do contato da solução com o ar na degradação de etanol

A energia de ligação do oxigênio molecular é alta (120 kcal mol⁻¹), mas este sofre dissociação com radiação ultravioleta nas regiões de 135-176 nm e 240-260 nm (Schirmer; Lisboa, 2008), resultando em oxigênio atômico (Equação 49) que pode recombinar e formar oxigênio monoatômico na sua forma excitada (O*), que é altamente reativa (Equação 50).

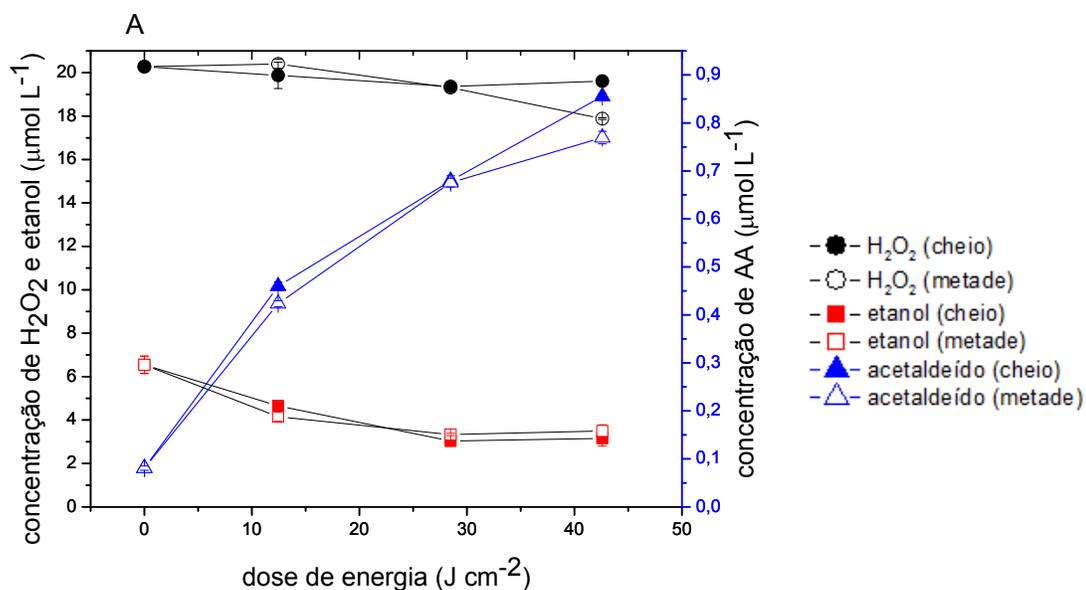


Para avaliar se o contato entra a água de chuva e O₂ do ar teria algum efeito na fotólise do H₂O₂ e na oxidação do etanol realizou-se um experimento em que 4 tubos foram preenchidos somente até a metade com amostra de água de chuva e simultaneamente outros 4 tubos estavam totalmente preenchidos com alíquotas da mesma amostra. Esses experimentos foram realizados para 2 amostras de água de chuva (Figura 20).

Dois experimentos foram realizados com diferentes concentrações de COD (Figura 20). Não houve diferença significativa de concentração das espécies avaliadas nas amostras que

foram irradiadas na presença e ausência de espaço livre. O ar dentro dos tubos não influenciou na velocidade de oxidação do etanol e nem na de formação de acetaldeído, que também apresentou comportamento semelhante nos tubos cheios e somente com metade do volume. A única diferença observada foi na concentração de H_2O_2 , em que houve diminuição na ultima hora de irradiação.

Apesar de o O_2 ser altamente reativo, o que influencia na reação é sua concentração no meio aquoso sendo que a sua solubilidade depende da pressão e da temperatura do meio, ou seja, como os tubos foram submetidos às mesmas condições, com variação de temperatura de 25 ± 5 °C, a concentração de oxigênio molecular dissolvido nos meios é a mesma.



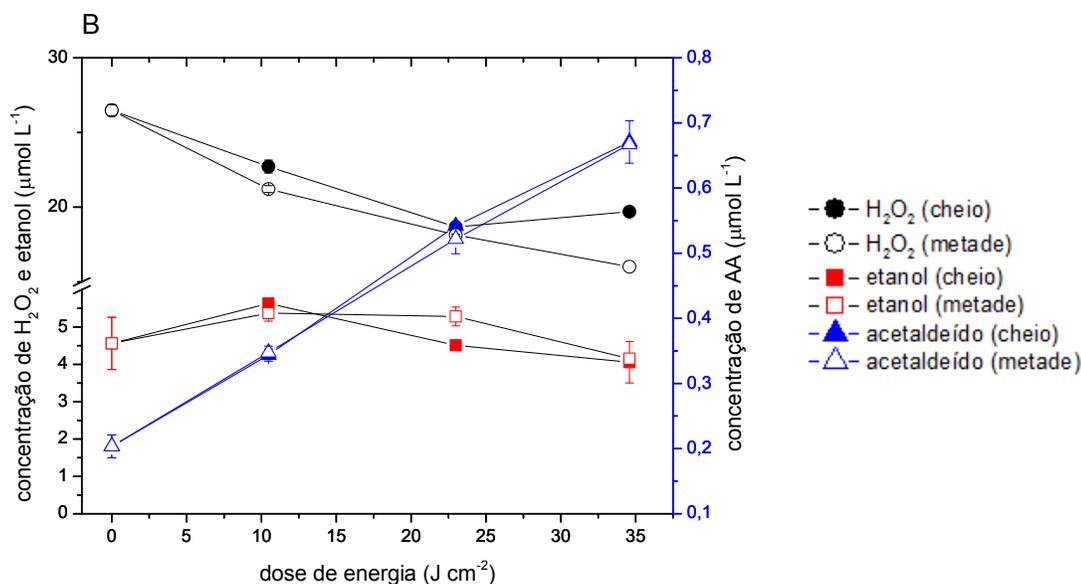


Figura 20. Concentração de H₂O₂, etOH e AA durante irradiação de amostras de água de chuva utilizando tubos parcialmente e totalmente preenchidos. A: amostra AR_39.17 (COD 723 μmol C L⁻¹) coletada no dia 05/11/2017; B: amostra AR_14.18 (COD 200 μmol CL⁻¹) coletada no dia 20/03/2018.

Independentemente das diferenças na composição da água de chuva, não houve diferença significativa nas reações que foram acompanhadas durante a irradiação das amostras com ou sem espaço livre. Estes resultados sugerem que as concentrações de oxigênio dissolvido foram suficientemente elevadas para suprir as reações mediadas por essa espécie.

Em ambas as amostras foi observado decaimento nas concentrações de peróxido de hidrogênio e aumento nas concentrações de acetaldeído. Na amostra A, a concentração de etanol diminuiu 49% em relação à concentração inicial em dose de energia de 42 J cm⁻² e, na amostra B, diminuiu 10% em dose de energia de 35 J cm⁻².

3.4.3 Efeito do material particulado da água de chuva no comportamento fotoquímico das espécies analisadas

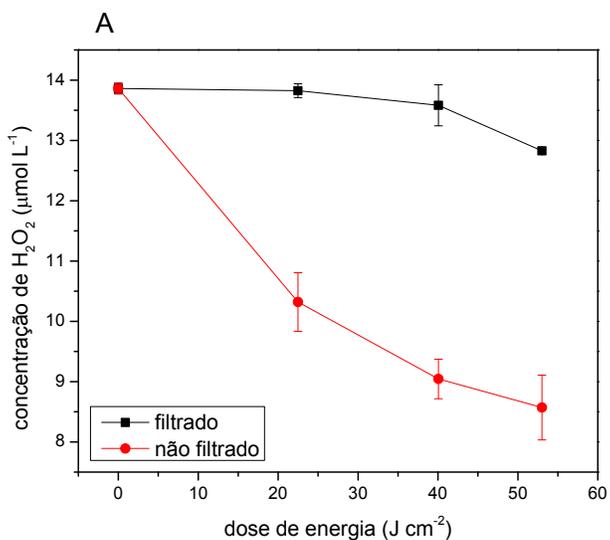
Estudou-se também se o material particulado da água de chuva poderia influenciar a cinética das reações fotoquímicas das espécies envolvidas durante exposição à radiação solar. As substâncias orgânicas presentes no material particulado podem em presença de H₂O₂ ser oxidadas, levando ao consumo mais rápido do H₂O₂, uma vez que o decaimento fotoquímico do peróxido de hidrogênio depende da abundância da matéria orgânica (Kieber et al., 2009).

Espécies mais oxidadas tendem a ser mais reativas, e nesse meio pode haver reação com os aldeídos, que são mais reativos por possuírem o grupo carbonílico em sua estrutura (Andrade et al., 2002).

Para essa avaliação foram feitos experimentos com três tubos preenchidos com água de chuva (coletada dia 07/11/2017) filtrada e outros três com a mesma amostra não filtrada.

A cada hora de irradiação foram retirados dois tubos para análise, um preenchido com amostra de água de chuva filtrada e outro que continha a amostra não filtrada. Anotou-se o valor da dose de energia de irradiação e por fim foram determinadas as concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em duplicata para cada tubo.

Observou-se que o consumo de peróxido de hidrogênio foi muito mais rápido no experimento realizado com água de chuva não filtrada, porém, a perda de etanol foi mais acentuada na amostra filtrada, assim como a produção de acetaldeído (Figura 21).



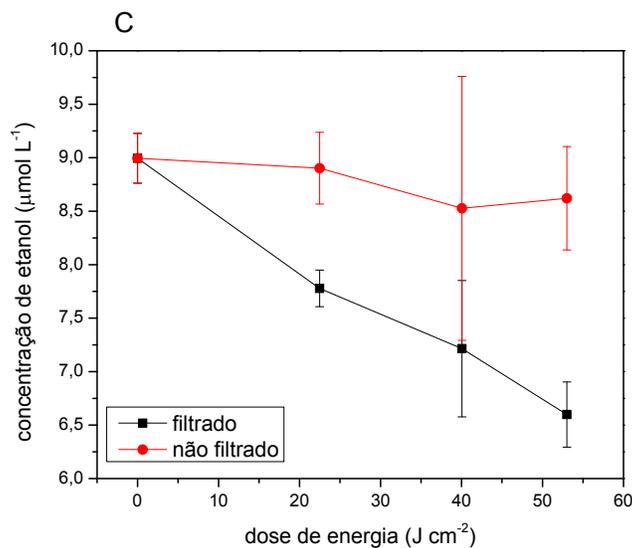
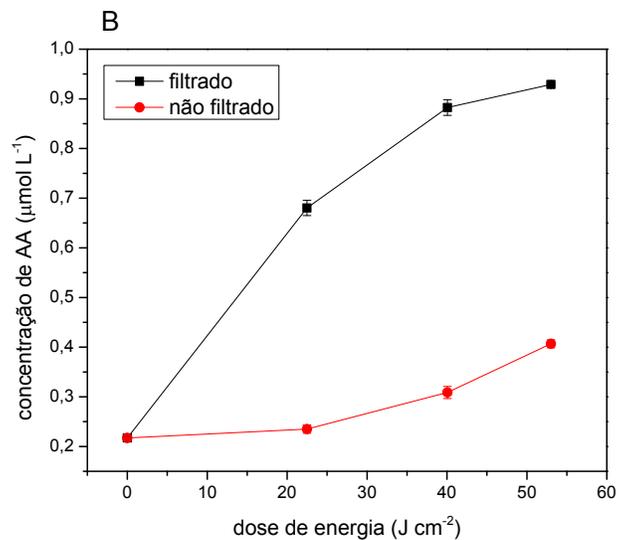


Figura 21. Concentrações de H₂O₂ (A), EtOH (B) e AA (C) em amostras de água de chuva filtrada e não filtrada durante exposição à radiação solar.

Tabela 5. Taxas de produção/consumo de H₂O₂, AA e EtOH durante experimento fotoquímico realizado com água de chuva filtrada e não filtrada.

Condição	taxa /µmol L ⁻¹ cm ² J ⁻¹		
	H ₂ O ₂	AA	EtOH
Filtrada	-0,025	0,012	-0,045
não-filtrada	-0,089	0,004	-0,006

Esse comportamento observado na Figura 21 e Tabela 5 para o peróxido de hidrogênio indica que o material particulado foi responsável por um consumo 3,6 vezes mais rápido do oxidante. A oxidação de compostos orgânicos origina espécies mais solúveis, como espécies carbonílicas (Bruyn et al., 2011), que podem ter consumido H_2O_2 com maior eficiência, além de possivelmente ter produzido acetaldeído, o que explica a baixa variação na sua concentração ao longo do experimento.

Esse experimento demonstrou a complexidade das reações que podem estar ocorrendo simultaneamente tanto dentro da nuvem como abaixo dela. A dinâmica de sistemas heterogêneos é muito complexa e, portanto, optou-se por fazer os experimentos seguintes somente com água de chuva previamente filtrada.

3.4.4 Experimento sob radiação solar com controle no escuro

Para estudar a influência da radiação solar na oxidação do etanol, realizaram-se experimentos com controle no escuro, em que os tubos que continham amostra de água de chuva (AR_35.17) contendo $6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol e $16 \mu\text{mol L}^{-1}$ de peróxido foram envoltos em filme de alumínio e submetidos às mesmas condições experimentais que os tubos expostos à radiação.

A amostra de chuva foi previamente filtrada e possuía concentração inicial de COD de $394 \mu\text{mol L}^{-1}$. Na maioria das chuvas determinou-se a concentração de carbono orgânico dissolvido antes de iniciar o experimento, pois este pode influenciar nas reações fotoquímicas.

Após três horas de irradiação solar, a concentração de acetaldeído aumentou de $<0,12$ a $0,71 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto que na amostra que permaneceu no escuro houve um aumento pouco significativo de AA, chegando a apenas $0,13 \mu\text{mol L}^{-1}$. Esse resultado indica que 85% da produção de AA observada foi mediada pela radiação solar (Figura 22).

Assim como observado para o acetaldeído, Southwell e colaboradores (2010) estudaram a produção de formaldeído a partir da fotólise de carbono dissolvido em amostras de água de chuva e constataram que não houve produção do aldeído em amostras controles no escuro.

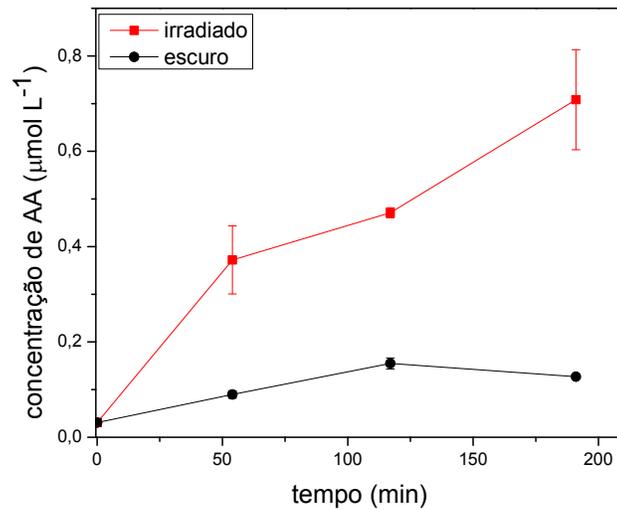


Figura 22. Influência da irradiação na geração de acetaldeído em água de chuva com concentração inicial de etanol de $6,4 \mu\text{mol L}^{-1}$, de AA de <LD e de H_2O_2 de $16,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ com dose de energia de 49 J cm^{-2} para a amostra irradiada por 3 horas.

A concentração de etanol passou de $6,4$ a $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que corresponde a um consumo de 60% da concentração inicial de etanol, enquanto que no escuro a concentração final foi de $3,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, que corresponde a um consumo de 42,5%. Isso indica 30% do consumo de etanol foi mediado pela radiação solar (Figura 23A).

O peróxido de hidrogênio na água de chuva apresentou concentração inicial de $16,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, que diminuiu para $9,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ após 3 horas de irradiação, enquanto que no escuro a concentração foi reduzida para $12,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ após o mesmo tempo. Isso implica que 50% da perda de H_2O_2 foi mediada pela radiação solar (Figura 23B).

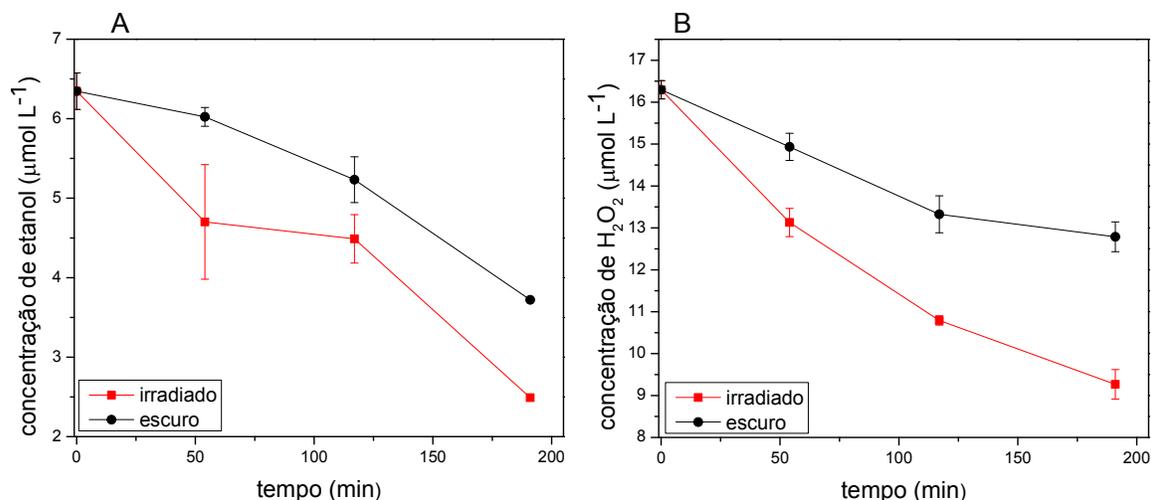
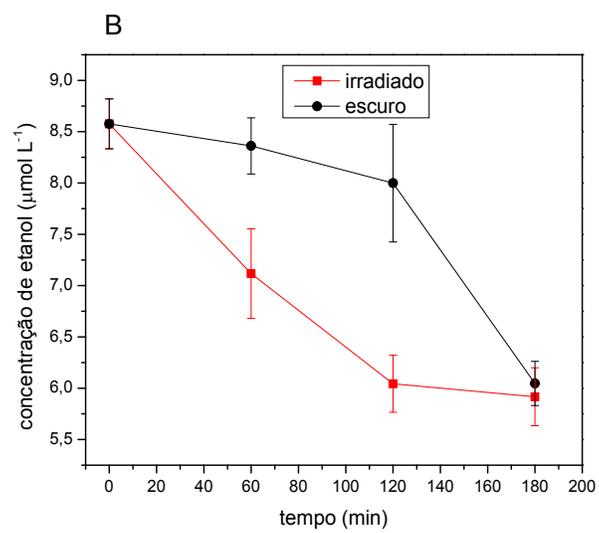
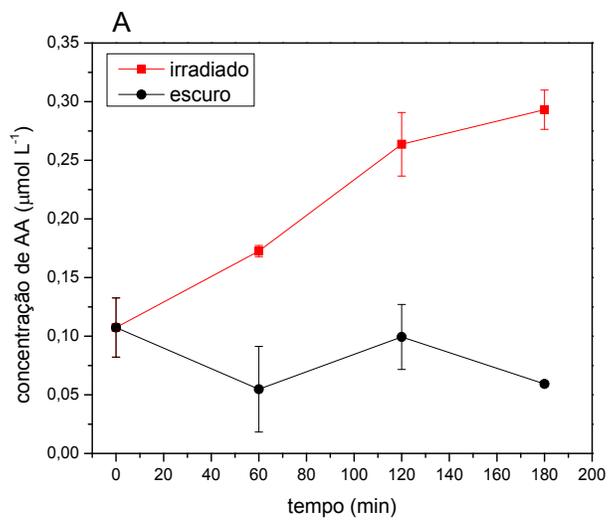


Figura 23. Influência da irradiação na concentração de etanol (A) e peróxido de hidrogênio (B) em amostra de água de chuva (AR_35.17) fortificada em função do tempo.

A produção de acetaldeído e a diminuição nas concentrações de etanol e peróxido de hidrogênio na amostra controle no escuro, mais uma vez demonstra a complexidade das reações que ocorrem na água de chuva, indicando que esses compostos são muito reativos, mesmo na ausência de irradiação.

O mesmo controle no escuro foi feito com uma solução de água desionizada fortificada com peróxido de hidrogênio ($8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) e etanol ($8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) a fim de avaliar se a presença de compostos orgânicos dissolvidos na água de chuva tem relação com as reações que ocorrem na ausência de irradiação.

A concentração de acetaldeído aumentou de concentração abaixo do LD a $0,29 \mu\text{mol L}^{-1}$ na amostra irradiada, enquanto que na amostra que permaneceu no escuro não houve mudança significativa na sua concentração (Figura 24A), o que indica que todo acetaldeído gerado foi devido a reações mediadas pela radiação solar, diferente do que ocorreu em amostra de água de chuva. Como a água de chuva é uma amostra complexa, acredita-se que outras substâncias presentes possam ser oxidadas a AA e nas condições em que há etanol e peróxido de hidrogênio em água desionizada, a produção de acetaldeído deverá ocorrer a partir da fotooxidação do etanol.



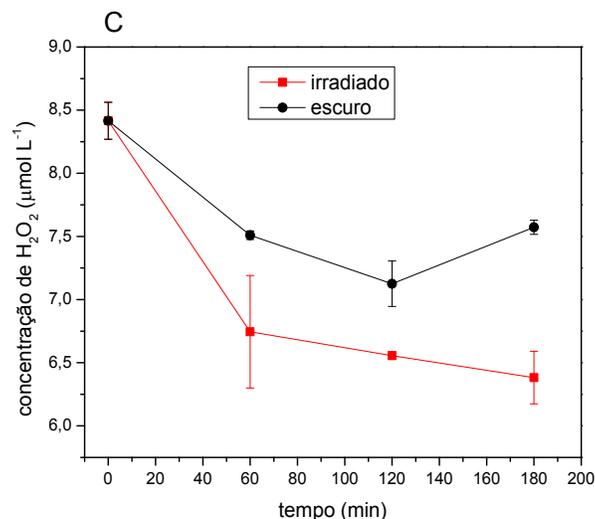


Figura 24. Influência da irradiação na concentração de acetaldeído (A), etanol (B) e peróxido de hidrogênio (C) de acordo com o tempo para uma amostra sintética contendo água desionizada fortificada com etanol ($8,6 \mu\text{mol L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio ($8,4 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Apesar da baixa concentração de COD em água desionizada ($29 \mu\text{mol L}^{-1}$), a concentração de AA aumentou aproximadamente 2,5 vezes em três horas de irradiação, houve um consumo de 30% do etanol e 24% do peróxido de hidrogênio. Após 2 horas de radiação, 77% de todo etanol foi consumido em reações fotoquímicas, porém, na terceira hora de experimento houve um rápido consumo de etanol no escuro, que pode ser devido a erros experimentais como contaminação do frasco ou ainda consumo pela ação microbiana.

O aumento da concentração do peróxido de hidrogênio na última hora de experimento pode ter sido devido à contaminação, mas até a segunda hora de experimento o consumo de 30% de H_2O_2 foi devido a reações mediadas pela luz.

Contudo, observou-se o consumo de etanol e peróxido de hidrogênio na ausência de radiação solar tanto em amostra de água de chuva quanto em água desionizada fortificada com peróxido de hidrogênio e etanol, o que sugere que tais espécies não participam somente de reações fotoquímicas, além de poder haver a decomposição do peróxido em O_2 e água. Observou-se também que independentemente da matriz, o consumo molar de etanol é sempre superior à produção de AA, ou seja, é provável que o etanol seja precursor de diversas outras espécies no meio.

Realizou-se um experimento com controle no escuro com amostra de água de chuva fortificada com etanol ($17,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($42 \mu\text{mol L}^{-1}$), concentrações superiores às médias dessas espécies na água de chuva, para avaliar o efeito das concentrações. O COD inicial determinado após a fortificação foi de $200,5 \mu\text{mol C L}^{-1}$.

A concentração de acetaldeído aumentou consideravelmente no escuro, de $0,23$ a $0,77 \mu\text{mol L}^{-1}$, o que representou 61% do acetaldeído formado após 5 horas de radiação solar ($1,11 \mu\text{mol L}^{-1}$). Nesse mesmo experimento o consumo de peróxido foi maior no escuro e o consumo de etanol foi semelhante quando irradiado e no escuro (Figura 25).

De acordo com George e colaboradores (2015) o peróxido de hidrogênio não só é uma fonte de radical hidroxila pela fotólise, como também é capaz de oxidar diretamente alguns compostos presentes na atmosfera, o que pode explicar o comportamento das amostras quando não submetidas à radiação solar.

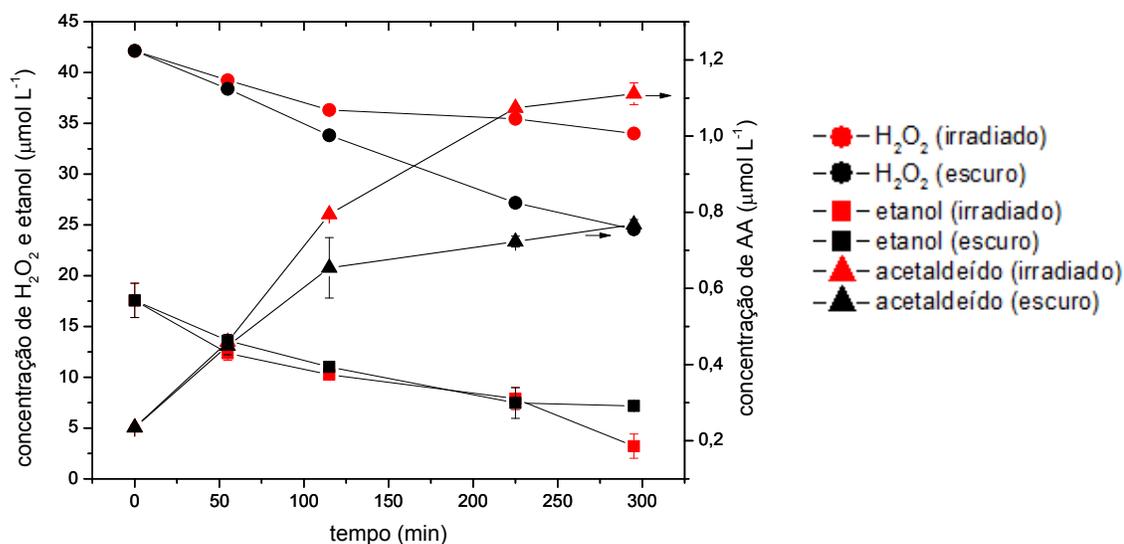


Figura 25. Concentração de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em função do tempo durante experimento fotoquímico com controle no escuro de amostra de água de chuva fortificada com $17,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol e $42 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

A tabela 6 mostra as concentrações no início e fim de cada experimento apresentados nas figuras 21, 22, 23 e taxas calculadas para os três experimentos realizados com controle no escuro. Para esses experimentos as taxas foram calculadas em função do tempo para ser possível a comparação entre amostras irradiadas e as que permaneceram no escuro.

Tabela 6. Dados experimentais de COD, H₂O₂, AA e etOH durante experimento fotoquímico realizado com controle no escuro, bem como as taxas de produção/consumo das espécies.

		Experimento					
		Chuva AR_35.17		Água desionizada fortificada		Chuva fortificada	
		Irradiado	Escuro	Irradiado	Escuro	Irradiado	Escuro
COD ($\mu\text{mol CL}^{-1}$)	Início	394	394	29	29	200	200
	Fim	384	396	92	96	200	226
H ₂ O ₂ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Início	16,3	16,3	8,4	8,4	42,1	42,1
	Fim	9,3	12,8	6,4	7,6	34	24,6
	Taxa ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	-2,33	-1,16	-0,68	-0,28	-1,95	-3,63
EtOH ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Início	6,4	6,4	8,6	8,6	17,6	17,6
	Fim	2,5	3,7	5,9	6	3,2	7,2
	Taxa ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	-1,22	-0,78	-0,89	-0,84	-3,26	-2,27
AA ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Início	<LD	<LD	0,11	<LD	0,23	0,23
	Fim	0,71	<LD	0,29	<LD	1,11	0,77
	Taxa ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	0,222	-	0,062	-	0,191	0,129

Mesmo na ausência de luz foi observado que em altas concentrações de peróxido de hidrogênio e etanol ocorrem diversas reações, já que a concentração do etanol diminui quase tanto quanto sob irradiação e o consumo de peróxido é muito maior do que sob irradiação. A radiação solar promove reações fotoquímicas que resultam em espécies radicalares, levando a uma maior produção de H₂O₂, este fator deve ter sido determinante para o menor consumo aparente de H₂O₂ nas amostras irradiadas.

A tabela 7 resume as condições iniciais e finais dos experimentos fotoquímicos com amostra de água de chuva e, a tabela 8 as condições dos experimentos realizados com água desionizada fortificada e água de chuva sem filtração prévia, bem como as taxas de produção/consumo de acetaldeído, peróxido de hidrogênio e etanol e também a porcentagem de quanto foi produzido de acetaldeído por dose de energia em função da sua concentração inicial.

Tabela 7. Condições e resultados dos experimentos de fotoquímica realizados com amostras de água de chuva (1 a 19).

EXP	Dose (J cm ⁻²)	início				Fim				taxa média			(taxa média AA/[AA] inicial)*100
		COD (μmol C L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (μmol L ⁻¹)	EtOH (μmol L ⁻¹)	AA (μmol L ⁻¹)	COD (μmol C L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (μmol L ⁻¹)	EtOH (μmol L ⁻¹)	AA (μmol L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (μmol L ⁻¹ J ⁻¹ cm ²)	EtOH (μmol L ⁻¹ J ⁻¹ cm ²)	AA (μmol L ⁻¹ J ⁻¹ cm ²)	
1	45	154	15,0	11,3	0,35	172	12,9	9,3	1,17	-0,05	-0,02	0,019	5,3
2	45	163	15,0	11,3	0,35	169	13,2	8,9	1,12	-0,03	-0,06	0,017	4,9
3	54	273	17,4	0,9	<LD	257	7,8	<LD	0,31	-0,22	0,00	0,004	6,5
4	54	273	17,4	0,9	<LD	257	9,3	1,0	0,30	-0,15	0,01	0,001	2,1
5	48	230	1,7	5,0	0,36	248	3,0	1,5	0,68	0,02	-0,07	0,007	2,1
6	48	230	1,7	5,0	0,36	246	4,1	1,9	0,57	0,04	-0,06	0,003	0,9
7	49	394	16,3	6,3	<LD	384	9,3	2,5	0,71	-0,15	-0,08	0,015	24,7
8	53		13,9	9,0	0,217		12,8	6,6	0,93	-0,02	-0,04	0,012	5,5
9	43		20,3	6,5	<LD		17,9	3,2	0,86	-0,05	-0,08	0,019	31,5
10	43		20,3	6,5	<LD		19,6	3,5	0,77	-0,02	-0,08	0,017	27,7
11	46	240	15,3	3,4	0,21	243	10,8	<LD	0,48	-0,13	-0,06	0,006	3,0
12	46	261	15,6	3,8	0,29	298	10,7	<LD	0,85	-0,15	-0,08	0,013	4,7
13	46	286	15,8	6,4	0,34	300	12,1	<LD	1,32	-0,11	-0,19	0,024	6,9
14	39	185	12,1	5,2	0,15	170	6,0	3,6	0,44	-0,19	-0,04	0,008	5,1
15	39	150	17,5	6,5	0,16	161	10,8	3,6	0,50	-0,14	-0,08	0,009	5,7
16	39	167	30,3	5,6	0,17	175	21,7	3,5	0,70	-0,21	-0,05	0,014	8,0
17	43	200	42,1	17,6	0,23	200	34,0	3,2	1,11	-0,24	-0,54	0,019	8,1
18	35	723	26,5	4,6	0,20	690	19,7	4,1	0,67	-0,20	-0,01	0,013	6,6
19	35	723	26,5	4,6	0,20	674	16,0	4,2	0,67	-0,31	-0,01	0,013	6,6

Tabela 8. 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).

EXP	Dose (J cm ⁻²)	início				Fim				taxa média			(taxa média AA/[AA] inicial)*100
		COD (μmol C L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (μmol L ⁻¹)	EtOH (μmol L ⁻¹)	AA (μmol L ⁻¹)	COD (μmol C L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (μmol L ⁻¹)	EtOH (μmol L ⁻¹)	AA (μmol L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (μmol L ⁻¹ J ⁻¹ cm ²)	EtOH (μmol L ⁻¹ J ⁻¹ cm ²)	AA (μmol L ⁻¹ J ⁻¹ cm ²)	
I	43	23	21,7	5,4	<LD	33	19,5	3,7	0,70	-0,06	-0,04	0,014	23,3
II	43	23	21,7	5,4	<LD	32	19,3	4,4	0,84	-0,06	-0,01	0,019	31,1
III	54	14	17,9	2,4	<LD	35	11,4	<LD	0,35	-0,13	-0,03	0,004	6,7
IV	54	14	17,9	2,4	<LD	26	12,0	<LD	0,40	-0,06	-0,05	0,009	15,2
V	46	29	8,4	8,6	<LD	92	6,4	6,1	0,29	-0,05	-0,06	0,004	6,9
VI	28	48	1,9	10,2	0,14	70	1,5	5,6	0,26	-0,01	-0,19	0,003	2,2
VII	28	48	1,9	10,2	0,14	71	2,0	5,1	0,28	0,00	-0,20	0,006	4,0
A	55	443	20,5	5,8	1,57	423	4,7	<LD	2,68	-0,29	-0,14	0,021	1,4
B	55	443	20,5	5,8	1,57	419	4,7	<LD	2,69	-0,29	-0,14	0,022	1,4
C	53		13,9	9,0	0,22		8,6	8,6	0,41	-0,09	-0,01	0,004	1,9

Os experimentos apresentaram comportamentos similares, isto é, aumento na concentração de acetaldeído e diminuição nas concentrações de etanol e peróxido de hidrogênio, com exceção dos experimentos 4, 5 e 6, em que se observou taxas médias positivas para etanol ou H₂O₂. Nesses experimentos as concentrações iniciais e finais de H₂O₂ ou de etanol estão próximas do limite de detecção do método, não sendo possível observar claramente o comportamento dessas espécies.

Em períodos de irradiação de 3 a 5 horas observou-se aumento significativo na concentração de acetaldeído, com produção por dose de energia de 0,9 a 31,5% da concentração inicial do aldeído. Já o etanol, teve uma taxa de consumo por dose de energia que representa até 3,1% da sua concentração inicial. Esses resultados demonstram que as reações foto-mediadas são capazes de modificar a concentração do AA e do etanol nesta escala de tempo na ordem de algumas horas.

Em 14 dos 29 experimentos a concentração do AA mais do que dobrou já na primeira hora, sendo que em 20 dos 29 experimentos, foi observado que o maior aumento na concentração do AA se deu nesse início de irradiação. Por causa desse perfil, calculou-se além das taxas de produção/consumo de AA, H₂O₂ e etanol média de todo o período de experimento, também para a primeira hora de irradiação em função da dose de energia.

Correlacionou-se as taxas calculadas (Tabela 9) e também as concentrações iniciais das espécies com as taxas (Tabela 10). Assim, se observa os parâmetros que teriam maior influência na primeira hora de experimento.

Tabela 9. 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.

		Taxa Inicial		Taxa Média	
		H ₂ O ₂	AA	H ₂ O ₂	AA
Taxa	EtOH	-0,117	-0,488	0,171	-0,281
	AA	-0,167		-0,294	

Tabela 10. Correlações de Pearson das concentrações iniciais de COD, H₂O₂, AA e EtOH (μmol L⁻¹) e as taxas calculadas (μmol L⁻¹ J⁻¹ cm²) para as espécies na primeira hora de experimento e durante todo o período de experimento, com correlações significativas em negrito.

		Taxa Inicial			Taxa Média		
		H ₂ O ₂	AA	EtOH	H ₂ O ₂	AA	EtOH
Concentração inicial	COD	-0,519	0,323	0,114	-0,644	0,313	0,076
	H ₂ O ₂	-0,54	0,344	-0,161	-0,665	0,536	-0,299
	AA	-0,199	0,729	-0,292	-0,426	0,445	-0,184
	EtOH	0,162	0,144	-0,62	0,161	0,283	-0,689

Observa-se que no início dos experimentos, a produção de AA é mais acentuada, havendo maior correlação com a taxa de consumo de etanol (-0,488), do que com a taxa média dos experimentos (-0,281). Isso pode indicar que o consumo de etanol está relacionado com a produção de AA principalmente no início do processo de irradiação, mas que outras espécies também influenciam na sua produção ao longo do tempo.

Outra possível reação que envolve o AA é a sua fotooxidação a outras espécies, como ácido acético e formaldeído por exemplo, que não foram analisados (Andrade et al., 2012), porém seu consumo é sempre inferior à sua produção, já que em todos os casos estudados se observou um aumento na sua concentração. Isso pode explicar o motivo da correlação entre a taxa média de consumo de etanol e a taxa média de produção de AA ser baixa.

Além do etanol, a produção de AA é influenciada pela concentração de carbono orgânico dissolvido inicial e concentração inicial de H₂O₂. Em estudo anterior realizado por Southwelle colaboradores (2010) nos Estados Unidos constatou-se que havia correlação entre a taxa média de produção de formaldeído e concentração de formaldeído inicial (n=13), e que, portanto, a produção fotoquímica do formaldeído na hora do evento da chuva influenciava sua concentração na chuva. O mesmo pode ser observado para acetaldeído em água de chuva coletada em Araraquara, já que se observa correlação significativa entre a taxa média de produção de AA e a sua concentração inicial (r=0,445, n=29).

A taxa de consumo de etanol não apresentou correlação significativa com a taxa de consumo de peróxido de hidrogênio nem nos momentos iniciais nem no experimento como um todo. Esse comportamento era esperado, já que o H₂O₂ é um oxidante não seletivo que irá participar de diversas reações no meio complexo que é a amostra de água de chuva.

Porém, há uma baixa correlação negativa, mas significativa, entre a taxa média de consumo de etanol e a concentração inicial de H_2O_2 , que indica que a quantidade de peróxido no meio vai influenciar na cinética de oxidação do etanol na água de chuva. Observa-se também que há uma alta correlação negativa entre a taxa média de consumo de H_2O_2 e a concentração de COD, o que sugere que o H_2O_2 oxida a matéria orgânica dissolvida na água de chuva, originando espécies reativas e álcoois e aldeídos, como já discutido anteriormente sobre a fotoprodução de compostos carbonílicos a partir de COD em águas naturais e em água de chuva (Bruyn et al., 2011; Southwell et al., 2010).

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 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 H_2O_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 H_2O_2 ocorre no escuro em qualquer situação.

A correlação negativa significativa observada entre a taxa de consumo de etanol e a concentração inicial de H_2O_2 sugere que o peróxido seja o responsável pela oxidação do etanol, porém a falta de correlação entre as taxas de consumo de H_2O_2 e etanol sugere que o H_2O_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 NO_x. *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*. 1^a 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 canavieira. 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 mid-sized 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_x 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}C and ^{13}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