



Universidade Estadual Paulista – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química de Araraquara

Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE ACETALDEÍDO E FORMALDEÍDO EM ÁGUA
DE CHUVA E SUAS CORRELAÇÕES COM CARBONO ORGÂNICO
DISSOLVIDO EM UMA REGIÃO CANAVIEIRA**

Daniely de Godoy Silva

Araraquara

2013

DANIELY DE GODOY SILVA

**DETERMINAÇÃO DE ACETALDEÍDO E FORMALDEÍDO EM ÁGUA
DE CHUVA E SUAS CORRELAÇÕES COM CARBONO ORGÂNICO
DISSOLVIDO EM UMA REGIÃO CANAVIEIRA**

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. Campos

Araraquara
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

S586d	Silva, Daniely de Godoy Determinação de acetaldeído e formaldeído em água de chuva e suas correlações com carbono orgânico dissolvido em uma região canavieira / Daniely de Godoy Silva. – Araraquara : [s.n], 2013 90 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira Coorientador: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos 1. Química analítica. 2. Carbono orgânico dissolvido. 3. Acetaldeído. 4. Água de chuva. I. Título.
-------	---

DANIELY DE GODOY SILVA

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

Araraquara, 01 de abril de 2013.

BANCA EXAMINADORA

Raquel F. Pupo Nogueira

Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP

Lilian Rothschild

Profª Drª Lilian Rothschild
Instituto de Química - USP, São Paulo - SP

Adalgiza Fornaro

Profª Drª Adalgiza Fornaro
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP – São Paulo - SP

Dados Curriculares

1. Dados Pessoais

Data de nascimento: 28/01/1986

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Pirassununga – SP

Filiação: Agnaldo Aparecido Bueno da Silva

Ana Dalva Pereira de Godoy Silva

Endereço Profissional:

LAPOA- Laboratório de Processos Oxidativos Avançados
Departamento de Química Analítica, Instituto de Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Instituto de Química de Araraquara

Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Araraquara -SP

Quitandinha - Araraquara

CEP: 14800-900, SP – Brasil

Telefone: 16 3301 9600 (ramal 9742)

e-mail: danielygodoy@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica

LICENCIATURA EM QUÍMICA

Curso de Química concluído em 08/12/2010, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP (Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”).

3. Prêmios e Títulos

“MENÇÃO HONROSA” – SILVA, D.G.; CAMPOS, M.L.A.M.; NOGUEIRA, R.F.P.N.
Concentração de Carbono Orgânico em amostras de água de chuva de Araraquara – SP - XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Araraquara-SP, 2010.

4. Atividades Científicas

4.1. Iniciação Científica, com bolsa PIBIC-CNPq, junto ao Grupo de Química de Processos Oxidativos Avançados, IQ-UNESP, Araraquara

Título: CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NA ÁGUA DE CHUVA DE ARARAQUARA

Orientadora: Profa. Dra. Raquel F. Pupo Nogueira

Período: janeiro/2008 a dezembro/2010

4.2. Trabalhos em Congressos e Outros Eventos

4.2.1. Pedro, N. T. B.; Silva, D. G.; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Determinação de carbono volátil na água de chuva de Araraquara e correlações com cátions Ca^{2+} e K^{+} . In. 1ª Fase do XXIV Congresso de Iniciação Científico da UNESP, 2012, Araraquara.

4.2.2. Silva, D. G.; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Compostos orgânicos voláteis na água de chuva de Araraquara. In. 5º Congreso Iberoamericano de Química Analítica – 2º Congreso Uruguayo de Química Analítica, 2012, Montevideu.

4.2.3. Pedro, N. T. B.; Silva, D. G.; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Sazonalidade de carbono orgânico nas amostras de água de chuva de Araraquara-SP. In. 1ª Fase do XXIII Congresso de Iniciação Científico da UNESP, 2011, Araraquara.

4.2.4. Maria Lúcia de Arruda Moura Campos; Michele de Lima Souza; Daniely de Godoy Silva; Raquel Fernandes Pupo Nogueira; Roberta Cerasi Urban; Maria Eugênia Costa Queiroz; Andrew George Allen; Arnaldo Alves Cardoso. Tendência e sazonalidade na concentração de carbono orgânico solúvel na atmosfera rural do estado de São Paulo. In: IV Conferência regional sobre mudanças globais, 2011, São Paulo.

4.2.5. Daniely de Godoy Silva; Michele Lima Souza, Raquel Fernandes Pupo Nogueira; Maria Lúcia de Arruda Moura Campos. Concentração de Carbono Orgânico em Amostras de Água de Chuva de Araraquara-SP. In. 2ª Fase do XXII Congresso de iniciação científica da UNESP, 2010, Marília.

4.2.6. Daniely de Godoy Silva; Michele Lima Souza, Raquel Fernandes Pupo Nogueira; Maria Lúcia de Arruda Moura Campos. Concentração de carbono orgânico em amostras de água de chuva de Araraquara-SP. In. 1ª Fase do XXII Congresso de iniciação científica da UNESP, 2010, Araraquara.

4.2.7. Silva, D. G.; M. L. Souza, Nogueira, R. F. P., Campos, M. L. A. M. Remoção de carbono orgânico da atmosfera pela chuva em Araraquara-SP, 2010. In. 33ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2010, Águas de Lindóia.

4.2.8. Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Silva, D. G. Wet Deposition of Volatile and Total Dissolved Organic Carbon in rural Sao Paulo State – Brazil. In. The Meeting of the Americas, 2010, Foz do Iguaçu.

4.2.9. Silva, D. G.; Bim, T. L.; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Determinação de carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico volátil na água de chuva de Araraquara e correlações com pH e cátions majoritários. In. XXI Congresso de Iniciação Científico da UNESP, 2009, São José do Rio Preto.

4.2.10. Silva, D. G.; Bim, T. L.; Campos, M. L. A. M.; Nogueira, R. F. P. Carbono Orgânico Dissolvido na Água de Chuva de Araraquara e Correlações com pH e Cátions Majoritários. In. XX Congresso de Iniciação Científico da UNESP, 2008, São José dos Campos.

4.3. Organização de eventos

Organização da XXXIX Semana da Química.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que sempre estiveram presentes em minha vida contribuindo de todas as formas para a minha formação: Deus e minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por iluminar o meu caminho, concedendo saúde, força e coragem para enfrentar todos os desafios surgidos.

Aos meus pais, Agnaldo e Dalva, por todo carinho, compreensão e apoio durante todo o tempo. Muito Obrigada!

À minha irmã, Daiany, pelo apoio, incentivo e amizade.

Ao meu noivo Jean, pelo imenso carinho e por estar sempre presente.

A todos da minha família e da família do Jean pelo incentivo e apoio incondicional. Principalmente aos meus avós (Maria, Sebastião, Maria e Arlindo) e a minha sogra (Elizabete) que mesmo não estando presentes no final dessa etapa, foram pessoas fundamentais para a minha formação, minha eterna gratidão!

À minha orientadora Raquel, pela amizade e pelo apoio e orientação neste trabalho que proporcionaram experiências e aprendizagens para o meu crescimento.

À professora Lúcia Campos pela co-orientação, sugestões e contribuições sempre relevantes. Aos alunos da professora Lúcia pelas medidas de cátions.

À Michele por fornecer seus dados para correlacionar com os dados deste trabalho.

Aos amigos de grupo: João, Laís, André, Maraína, Beatriz, Natacha, Thiago, Michele, Ana Paula, Adriana, Nicole, Ivonete, Alam, Mariana e Jorge pelas sugestões e pela agradável companhia durante esses anos.

As minhas amigas de república, Gislaine e Adriana, pela amizade e pela agradável convivência durante estes anos.

À Lucy pela amizade e conversas agradáveis ao longo dos anos.

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

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

À FAPESP pela bolsa concedida.

Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades. Lembrai-vos de que as grandes proezas da história foram conquistas do que parecia impossível.

CHARLIE CHAPLIN

RESUMO

A chuva é um mecanismo fundamental para a remoção de substâncias da atmosfera, cuja análise pode trazer informações importantes sobre a composição química da baixa troposfera local-regional. Neste trabalho, amostras de água de chuva foram coletadas no Instituto de Química de Araraquara, de janeiro de 2008 a dezembro de 2012. A determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico não purgável (CONP) foi feita pelo analisador de carbono e a quantificação de AA e FA por derivatização com a solução ácida 2,4-DNPH, em que as respectivas hidrazonas formadas foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção em 360 nm. O pH apresentou uma média ponderada pelo volume (MPV) de 5,6 ($n=107$) e uma boa correlação com o íon Ca^{2+} ($r=0,5809$), indicando que a ressuspensão do solo pode ter contribuído para neutralizar parte da acidez. A MPV das concentrações de K^+ e Ca^{2+} foi de 3,9 ($n=106$) e 4,8 ($n=105$) $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, sendo que a concentração de K^+ apresentou variação sazonal, com um aumento no período de safra da cana-de-açúcar, indicando a sua importante fonte na queima de biomassa. A MPV de COD ($n=118$) encontrada em Araraquara foi de $263 \pm 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ sendo superior no período de safra da cana-de-açúcar ($314 \pm 46 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n=74$) do que no período de entressafra ($182 \pm 24 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n=44$). As concentrações de COD em Araraquara apresentaram correlações lineares significativas com K^+ (0,8098) e com Ca^{2+} (0,6972), indicando que a queima de biomassa e a ressuspensão do solo são importantes fontes de emissão de carbono orgânico para a atmosfera. As concentrações de COD foram sempre superiores nos primeiros milímetros de chuva quando comparadas com o evento completo. Porém, o COD teve uma queda menos acentuada que as concentrações de carbono orgânico dissolvido volátil (CODV), indicando que essas espécies são removidas da atmosfera pelo processo que ocorre abaixo da nuvem e dentro da nuvem. A porcentagem de CODV em relação à concentração de COD variou de 5,1 a 53% ($n=109$) e apenas 60 das 109 amostras apresentaram concentração significativa de CODV. Apesar de AA e FA serem espécies voláteis, neste trabalho estas espécies não estão distribuídas na fração do CODV determinada com apenas 10 min de purga, pois este tempo não foi suficiente para eliminar o AA e o FA da amostra de água de chuva. As concentrações de CODV foram bem superiores nos primeiros milímetros de chuva, indicando uma rápida lavagem dessas espécies da atmosfera (abaixo da nuvem). A concentração de AA foi superior no período de safra de cana-de-açúcar, porém essa variação não foi significativa. Já o FA apresentou variação sazonal, indicando que a queima da palha de cana-de-açúcar contribui para o aumento da concentração de FA. A razão FA/AA no período de safra de cana-de-açúcar foi próximo de 1, indicativo de emissão direta de formaldeído predominantemente da queima de palha de cana-de-açúcar e no período de entressafra a razão de 0,527 indica emissão direta de acetaldeído pela frota veicular. A correlação linear significativa de AA e FA com o gás ozônio mostrou a importância das fontes locais de queima de biomassa e das reações fotoquímicas.

Palavras-chave: água de chuva, COD, CODV, AA, FA, queima de palha de cana-de-açúcar

ABSTRACT

The rain is a fundamental mechanism for the removal of substances from the atmosphere, which analysis can provide important information on the local-regional composition. In this work, samples of rainwater were collected at the Institute of Chemistry of Araraquara, from January 2008 to December 2012. Determination of dissolved organic carbon (DOC) and non purgeable organic carbon (NPOC) was made by carbon analyzer and AA and FA were quantified after derivatization with acid solution of 2,4-DNPH, where the respective hydrazones formed were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with detection at 360 nm wavelength. The pH presented a volume weighted average (VWA) of 5.6 ($n = 107$) and presented significant correlation with Ca^{2+} ($r = 0.5809$) indicating that soil resuspension may have contributed to neutralization of part of the acidity. The VWA of K^+ and Ca^{2+} concentration was 3.9 ($n = 106$) and 4.8 ($n = 105$) $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively, and the concentration of K^+ showed seasonal variation, with an increase during the period of sugarcane harvest, indicating its major source in biomass burning. The MPV DOC ($n = 118$) found in Araraquara was $263 \pm 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ being higher during the harvest of sugar cane ($314 \pm 46 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 74$) than in non-harvest period ($182 \pm 24 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 44$). The concentrations of DOC in Araraquara showed significant linear correlations with K^+ (0.8098) and Ca^{2+} (0.6972), indicating that biomass burning and soil resuspension are important sources of organic carbon to the atmosphere. DOC concentrations were always higher in the first millimeters of rain in comparison with the entire event. However, the DOC had a less steep decrease, indicating that these species are removed from the atmosphere by the process of below cloud and in cloud. The percentage of volatile dissolved organic carbon VDOC in relation to the concentration of DOC ranged from 5.1 to 53% ($n = 109$) and only 60 of the 109 samples presented significant concentrations of VDOC. Although AA and FA are volatile species, these species do are not distributed in the fraction of VDOC determined in this work due to the insufficient purge to eliminate the AA and FA from rainwater samples. The VDOC concentrations were much higher in the first millimeters of rain, indicating a rapid wash of these species from the atmosphere (below cloud). The concentration of AA was higher during the harvest of sugar cane, but this variation was not significant. The FA showed seasonal variation, indicating that the burning of sugar cane straw contributes to increased concentration of FA. The ratio FA/AA during the harvest of sugar cane was close to 1, indicating predominant direct emission of formaldehyde from burning of sugar cane straw and in the non-harvest period the ratio of 0.527 indicates direct emission of acetaldehyde from vehicular fleet. The significant linear correlation of AA and FA with ozone, showed the importance of local biomass burning and photochemical reactions.

Keywords: rain water, DOC, VDOC, AA, FA, burning of sugar cane straw

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração das principais camadas da atmosfera terrestre com suas espécies químicas e temperaturas (Fonte: MOZETO, 2001).	18
Figura 2 - Entrada e saída do CO ₂ (Fonte: http://www.mudancasclimaticas.andi.org.br , 2012).	20
Figura 3 - Formação de aldeídos por reação de ozonólise de hidrocarbonetos.....	28
Figura 4 - Localização do sítio de amostragem (Araraquara) a aproximadamente 300 km da cidade de São Paulo.....	33
Figura 5 - Foto do coletor automático utilizado para a coleta de água de chuva.....	35
Figura 6 - Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina (Fonte: SAKURAGAWA et al., 1999).....	40
Figura 7 - Frequência percentual da distribuição de pH para as amostras de água de chuva de Araraquara.	45
Figura 8 – (A) Variação mensal de pH e (B) Concentração mensal de H ⁺ nas amostras de água de chuva de Araraquara no período de 2008 a 2012.	46
Figura 9 - Correlação entre concentração de pH e Ca ²⁺ nas amostras de água de chuva de Araraquara no período de 2008 a 2012.	47
Figura 10 - Concentrações de COD medidas em amostras de água de chuva em Araraquara de janeiro de 2008 a dezembro de 2012.	50
Figura 11 - Correlação entre a concentração de COD e a precipitação no período de 2008 a 2012.	52
Figura 12 - Concentração de Ca ²⁺ <i>versus</i> concentração de COD (A), concentração de K ⁺ <i>versus</i> concentração de COD (B).	53
Figura 13 - Concentração de COD na água de chuva de Araraquara no período diurno (n= 50) e no período noturno (n= 68).	55
Figura 14 - MPV de COD na água de chuva na safra (■) e na entressafra (■), durante o período diurno e noturno em Araraquara de 2008 – 2012.	56
Figura 15 - Concentração de COD em amostras de água de chuva no início do evento (■) e no evento total (■).	57
Figura 16 - Formação do hidrato de formaldeído (MCMURRY, 1997).	60
Figura 17 - Concentração de CODV em amostras de água de chuva coletadas no início (■) e no evento todo (■).	61

Figura 18 - Espectro de absorbância de 2,4-DNPH (A), DNPH-AA (B) e DNPH-FA (C).	62
Figura 19 - Cromatograma do reagente 2,4-DNPH purificado.	63
Figura 20 - Cromatogramas de DNPH-AA (A) ACN:água (40:60); (B) ACN:água (45:55) e (C) ACN:água (50:50).	64
Figura 21 - Cromatogramas com diferentes volumes de injeção de DNPH-FA (A) 40 μ L (B) 50 μ L e de DNPH-AA (C) 40 μ L (D) 50 μ L.	65
Figura 22 - Cromatograma de solução contendo 2,4-DNPH, DNPH-FA e DNPH-AA.	66
Figura 23 - Curva analítica para (a) 2,4-dinitrofenilhidrazona de acetaldeído e (b) 2,4-dinitrofenilhidrazona de formaldeído.	67
Figura 24 - Gráfico da razão sinal/concentração versus concentração de acetaldeído (A), e de formaldeído (B), admitindo variação de 5%.	67
Figura 25 - Efeito do tempo de reação de 2,4-DNPH com acetaldeído no sinal analítico.	68
Figura 26 - Curvas analíticas preparadas (A) a partir da 2,4-dinitrofenilhidrazona do acetaldeído sintetizada (■), e a partir da reação da 2,4- dinitrofenilhidrazina e acetaldeído em solução aquosa (▲) e (B) a partir da 2,4- dinitrofenilhidrazona do formaldeído sintetizada (■), e a partir da reação da 2,4- dinitrofenilhidrazina e formaldeído em solução aquosa (▲).	69
Figura 27 - Cromatograma de uma amostra de água de chuva coletada em 30-31/10/2011 Os picos são correspondentes ao 2,4-DNPH: 2,4-DNPH residual; DNPH-FA e DNPH-AA.....	69
Figura 28 - Cromatograma de amostra de chuva do dia 19/11/2012.	70
Figura 29 – MPV das amostras de água de chuva de 2012 para COD (▲), CODV (▼), AA (■) e FA (●) nos períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar.....	73
Figura 30 - Correlações entre (a) NO _x e AA, (b) O ₃ e AA, o ponto entre parêntese foi excluído da correlação, (c) NO _x e FA e (d) O ₃ e FA.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da atmosfera do ar seco (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009)	19
Tabela 2 - Os dez compostos mais importantes na formação de ozônio na cidade de São Paulo (ALVIM et al., 2011)	23
Tabela 3 - Produção de cana-de-açúcar em 2010 dos principais países (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2012)	25
Tabela 4 - Concentração de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em água deionizada sem filtrar e filtrada	43
Tabela 5 - Estabilidade do acetaldeído e formaldeído durante armazenamento das amostras de chuva congeladas	44
Tabela 6 - Média Aritmética (MA), concentrações mínimas, máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) de pH, potássio e cálcio das amostras de água de chuva de Araraquara; o números de amostras está entre parênteses	45
Tabela 7 - Comparação dos valores de pH, potássio ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e cálcio ($\mu\text{mol L}^{-1}$) obtido nas águas de chuvas de diversas regiões	48
Tabela 8 - A média ponderada pelo volume (MPV) de COD para as amostras de água de chuva de Araraquara, (n) é o número de amostras	54
Tabela 9 - Área total colhida de cana-de-açúcar, área colhida com queima e área colhida sem a queima na cidade de Araraquara (Inpe, 2011)	54
Tabela 10 - Número de focos de queimadas na cidade de Araraquara (INPE, 2012)	55
Tabela 11 - Avaliação da remoção de FA e AA após procedimento de purga em cada uma das soluções padrões na concentração de aproximadamente $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$	59
Tabela 12 - Concentrações de COD ($\mu\text{mol L}^{-1}$), CODV ($\mu\text{mol L}^{-1}$), acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e formaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em amostras de água de chuva	72
Tabela 13 - Concentrações médias de acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$), formaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e a razão formaldeído/acetaldeído em amostras de água de chuva para diferentes regiões	74
Tabela 14 – Coeficiente de correlação linear entre as espécies NO_x e O_3 com AA e FA	75

LISTA DE ABREVIATURAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
AA	Acetaldeído
ACN	Acetonitrila
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONP	Carbono Orgânico Não Purgável
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CODV	Carbono Orgânico Dissolvido Volátil
CT	Carbono Total
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DNPH-AA	2,4-dinitrofenilhidrazona de acetaldeído
DNPH-FA	2,4-dinitrofenilhidrazona de formaldeído
FA	Formaldeído
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MPV	Média Ponderada pelo Volume

SUMÁRIO

1. Introdução.....	18
1.1. Composição da Atmosfera.....	18
1.2. Poluição atmosférica e fontes	20
1.2.1. Ozônio (O ₃)	22
1.2.2. Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	23
1.2.3. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	24
1.2.4. Carbono Orgânico Dissolvido Volátil (CODV).....	26
1.2.5. Formaldeído (FA) e Acetaldeído (AA).....	27
1.3. Processos de remoção de poluentes	30
2. Objetivos	32
3. Materiais e Métodos.....	33
3.1. Parte Experimental	33
3.1.1. Sítio de Amostragem	33
3.1.2. Amostragem	34
3.1.3. Limpeza da vidraria	35
3.1.4. Filtração e armazenamento das amostras.....	36
3.1.5. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD).....	36
3.1.6. Determinação de carbono orgânico não purgável (CONP)	37
3.1.7. Determinação de pH	37
3.1.8. Determinação de potássio e cálcio	38
3.1.9. Determinação de acetaldeído e formaldeído.....	39
3.1.10. Determinação dos gases ozônio (O ₃) e óxidos de nitrogênio (NO _x)	40
3.2. Análise dos resultados	41
4. Resultados e Discussão	43
4.1. Análise do branco da membrana de fibra de vidro e conservação da amostra	43
4.2. pH e concentrações de cálcio e potássio nas amostras de água de chuva de Araraquara	44
4.3. Concentrações de Carbono orgânico dissolvido (COD) em água de chuva.....	50
4.3.1. Concentrações de COD nos períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar	53
4.3.2. Concentrações de COD em evento diurno e noturno	55
4.3.3. Variação da concentração de COD em função do volume de chuva (primeiros milímetros e evento total)	56

4.4. Concentração de carbono orgânico dissolvido volátil (CODV) nas amostras de água de chuva de Araraquara	58
4.5. Acetaldeído (AA) e formaldeído (FA)	62
4.5.1. Desenvolvimento analítico.....	62
4.5.2. Concentração de AA e FA em água de chuva.....	70
5. Considerações Finais.....	77
Referências	79

1. Introdução

1.1. Composição da Atmosfera

A atmosfera é constituída de várias camadas tais como troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera estabelecidas em função da atmosfera (Figura 1). A troposfera faz contato direto com a superfície da Terra e é nela que ocorre intensa movimentação e transformação dos componentes, sendo portanto a região de maior interesse em relação ao estudo de poluição do ar. Porém, a estratosfera também vem chamando a atenção, pois a camada de ozônio, responsável pela filtração da maior parte da radiação ultravioleta, vem sofrendo alteração devido a emissões antrópicas provenientes da troposfera (ARGENTIÉRE, 1960; BAIRD, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

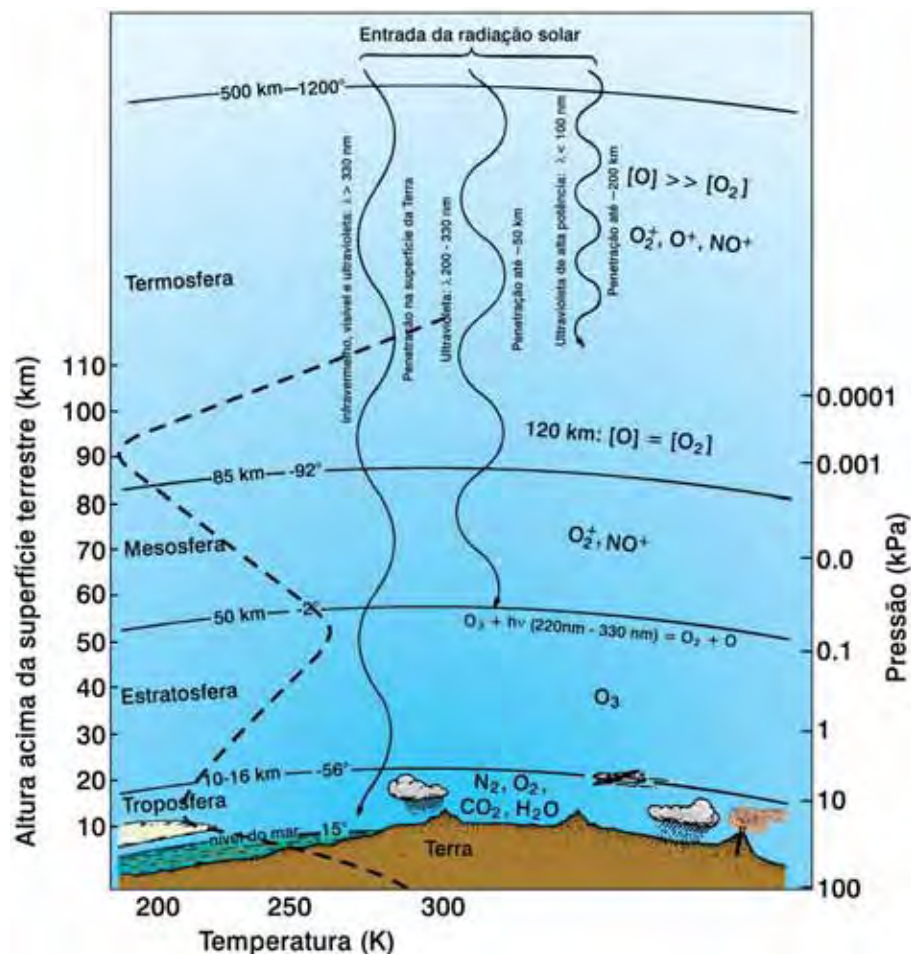


Figura 1 - Ilustração das principais camadas da atmosfera terrestre com suas espécies químicas e temperaturas (Fonte: MOZETO, 2001).

A atmosfera é um compartimento complexo, constituído de compostos orgânicos e inorgânicos, onde ocorre a emissão, transporte e deposição de substâncias químicas distribuídas nas fases gasosa, líquida e particulada. A Tabela 1 ilustra algumas espécies gasosas presentes na atmosfera, sendo que os gases que mais afetam a saúde e o clima do planeta representam apenas 0,07% dos gases da atmosfera.

Tabela 1 - Composição da atmosfera seca (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009)

Substâncias	Porcentagem (%)
Nitrogênio	78,1
Oxigênio	20,9
Argônio	0,93
Monóxido de carbono, dióxido de carbono, compostos orgânicos, ozônio, hidrogênio, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre	< 0,07

Os gases majoritários (nitrogênio e oxigênio) permanecem relativamente constantes, porém a porcentagem de algumas espécies traços tem aumentado causando alterações nos estoques naturais e afetando o clima (BAIRD, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Um exemplo é o dióxido de carbono (CO₂) que representa 0,04% da atmosfera e tem participação fundamental no metabolismo das plantas. Porém, é grande a emissão de CO₂ por ações antrópicas como desmatamento e queima de biomassa para uso agrícola da terra, queima de combustíveis fósseis, e processos industriais. Essas ações acabam alterando a concentração de dióxido de carbono na atmosfera, pois nem todo carbono é absorvido pelos oceanos e pela biosfera, e o restante permanece na atmosfera (PACHECO; HELENE, 1990 e BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2012) (Figura 2).

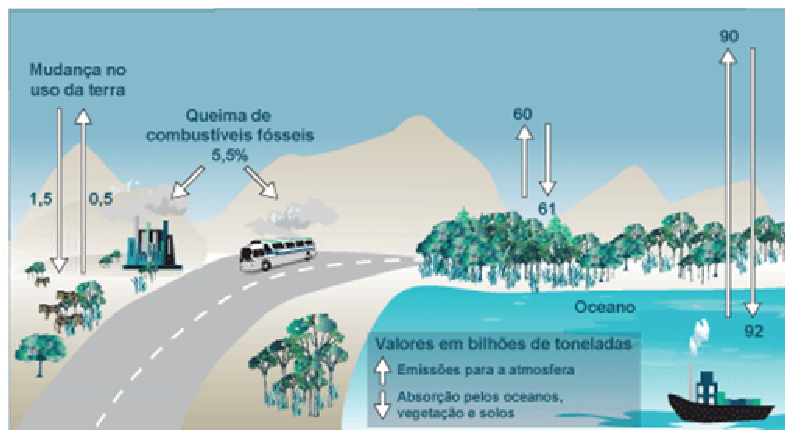


Figura 2 - Entrada e saída do CO₂ (Fonte: <http://www.mudancasclimaticas.andi.org.br>, 2012).

As mudanças climáticas têm sido correlacionadas com as variações na composição química da atmosfera e a emissão e deposição de gases estufas como CO₂, CH₄, N₂O, O₃, clorofluorcarbonetos (CFC's) na superfície terrestre, que são os responsáveis pelo aquecimento global (BERNER; BERNER, 1996).

1.2. Poluição atmosférica e fontes

A resolução nº 3 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1990), define poluente atmosférico como “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, que torne o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora e prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”. O Quadro 1 indica a classificação das substâncias poluentes segundo a CETESB.

Quadro 1: Classificação das substâncias poluentes

Compostos de enxofre	SO ₂	SO ₃	Compostos de Enxofre Reduzido		
Compostos de Nitrogênio	NO	NO ₂	NH ₃	HNO ₃	Nitratos
Compostos Orgânicos	Hidrocarbonetos	Aldeídos	Álcoois	Cetonas	Ácidos orgânicos
Monóxido de carbono	CO				
Compostos Halogenados	HCl	HF	Cloretos	Fluoretos	
Material Particulado	Mistura de compostos no estado sólido ou líquido				
Ozônio	O ₃	Acroleína	Nitrato de Peroxilacetila (PAN)		

Fonte: CETESB

Poluentes atmosféricos podem ser substâncias orgânicas e inorgânicas, que podem distinguir-se em poluentes primários e secundários. Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente das fontes para atmosfera, como o monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, compostos orgânicos voláteis, entre outros. Os poluentes secundários resultam de reações químicas que ocorrem na atmosfera como o ozônio troposférico (O₃) (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

A poluição do ar provoca efeitos adversos à saúde humana não somente por inalação, mas também por absorção na pele. Esses efeitos variam de acordo com o tempo de exposição e a intensidade da poluição (SALDIVA et al., 1995).

Segundo o CONAMA (resolução nº 3, 1990) os padrões de qualidade do ar levam em consideração partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. O monitoramento desses níveis é de responsabilidade de cada Estado. A escolha desses parâmetros é decorrente dos efeitos adversos que causam ao meio ambiente e à saúde.

As fontes responsáveis pela emissão de compostos para a atmosfera podem ser naturais ou antrópicas, pontuais ou difusas. A vegetação é uma fonte natural de substâncias orgânicas para a atmosfera, inclusive voláteis. Dentre as fontes antrópicas de poluentes estão a queima de biomassa, processos de combustão, queima de combustíveis fósseis, produção industrial, preparo de terrenos para a agricultura, entre outras (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

1.2.1. Ozônio (O₃)

O ozônio é o principal produto das reações entre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, na presença de luz solar (BAIRD, 2002; JACOBSON, 2002) e por isso é utilizado como parâmetro indicativo da presença de oxidantes fotoquímicos. O ozônio na troposfera pode causar prejuízo à saúde e danos à vegetação devido ao seu alto poder oxidativo. Vale ressaltar que o ozônio na estratosfera é de extrema importância, pois absorve radiação ultravioleta, danosa aos seres vivos, funcionando como um filtro. Porém, na camada da troposfera é tóxico, provocando problemas respiratórios (McKEE, 1994; BAIRD, 2002; CETESB, 2010; LISBOA, 2010; SEINFELD; PANDIS, 1998).

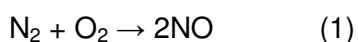
Os compostos orgânicos voláteis são precursores do ozônio e cada composto apresenta um potencial diferente para a formação do ozônio. A contribuição de cada composto orgânico volátil dependerá desse potencial e da concentração do volátil na atmosfera. Alvim e colaboradores (2011) determinaram por meio da metodologia de Carter os principais precursores na cidade de São Paulo (Tabela 2).

Tabela 2 - Os dez compostos principais na formação de ozônio na cidade de São Paulo (ALVIM et al., 2011)

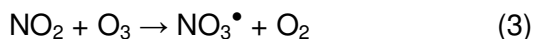
Compostos	Porcentagem (%)
1-buteno	6,8
Eteno	6,5
Formaldeído	6,1
Acetaldeído	5,5
Tolueno	4,8
1-etil-4-metilbenzeno	3,7
Trans-2-penteno	3,7
Propeno	3,7
Trans-2-buteno	3,5
1-metilciclopenteno	3,5

1.2.2. Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Há diferentes combinações dos óxidos de nitrogênio, sendo o dióxido de nitrogênio (NO₂), óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N₂O) os que apresentam funções relevantes na química atmosférica. O N₂O e o NO são gases incolores e inodoros e o NO₂ é um gás avermelhado e com odor irritante. O N₂O é emitido principalmente por fontes naturais. O NO é emitido à atmosfera tanto pela ação humana (processos de combustão) (reação 1) quanto por fontes naturais, esse óxido é oxidado rapidamente por ozônio e pelos radicais orgânicos formando dióxido de nitrogênio (reação 2). O NO₂ é formado principalmente pela oxidação do NO na atmosfera e portanto, definiu-se NO_x a soma de NO e NO₂ (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; CETESB, 2010). Em grandes cidades, os veículos geralmente são os principais responsáveis pela emissão dos óxidos de nitrogênio.



Os óxidos de nitrogênio podem reagir com peróxidos orgânicos resultando na formação do nitrato de peroxilacetila (PAN), que acarreta irritação nos olhos e no trato respiratório, e causa danos às plantas (reações 3–6) (ANDRADE et al., 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).



1.2.3. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

No ciclo biogeoquímico do carbono é grande a importância do processo de remoção do carbono orgânico da atmosfera pela chuva antes da sua oxidação a dióxido de carbono (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Os trabalhos de Coelho e colaboradores (2008) demonstraram que nas cidades de Araraquara e Ribeirão Preto há uma importante fonte regional de carbono orgânico para a atmosfera. As médias das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) nas chuvas da época de safra foram cerca de duas vezes maiores que aquelas da época da entressafra. Além disso, as médias da concentração de COD na época de safra foram cerca de duas vezes mais elevadas que aquelas observadas nas chuvas da Amazônia Central (WILLIAMS et al., 1997), e cerca de seis vezes mais elevadas que em Piracicaba, uma cidade com elevada produção canavieira (LARA et al., 2001). Em cidades bem industrializadas como Seul (Coreia do Sul) (YAN et al., 2012) e Dunedin (Nova Zelândia) (KIEBER et al., 2002) as concentrações de COD são bem menores das que foram registradas em Araraquara e Ribeirão Preto (COELHO et al., 2008).

No Brasil a queima de biomassa é uma das principais fontes de COD, seja da palha de cana-de-açúcar ou outra vegetação. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (Tabela 3) e produz mais que o dobro do segundo colocado que é a Índia.

Tabela 3 - Produção de cana-de-açúcar em 2010 dos principais países (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2012)

País	Produção (milhões de toneladas)
Brasil	717
Índia	292
China	111
Tailândia	68,8
México	50,4
Paquistão	49,4
Colombia	38,5

O estado de São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar crua no país contribuindo com 51,87% da produção nacional, seguido por Goiás com 8,52% segundo dados da safra 2011/2012 (CONAB, 2012). A cidade de Araraquara representa 1% da produção do estado de São Paulo.

Essa prática da queima da palha de cana-de-açúcar emite uma variedade de espécies químicas para a atmosfera durante os meses de safra de cana-de-açúcar (LARA et al., 2001; COELHO et al., 2008).

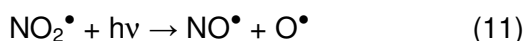
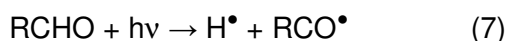
No trabalho de Lopes (2010) foi realizado um experimento no laboratório com queima controlada da palha de cana-de-açúcar, em que foi observada a emissão das seguintes espécies para a atmosfera: dióxido de carbono, monóxido de carbono, formaldeído, acetaldeído, valeraldeído, acroleína, isovaleraldeído, crotonaldeído, propionaldeído, benzaldeído, acetona, tolueno, hexano, benzeno e outras. O formaldeído foi o composto emitido em maior abundância seguido do acetaldeído, sendo essa diferença expressivamente alta, com uma relação formaldeído/acetaldeído de 7,1. O fator de emissão (FE) para esses compostos também foi determinado em que se leva em consideração a emissão das espécies em relação à quantidade de combustível queimado. O FE para formaldeído e acetaldeído foi de 0,0187 e 0,0038 g kg⁻¹, respectivamente, indicando uma predominância da emissão de formaldeído em relação a acetaldeído pela queima da palha de cana-de-açúcar. Outros resíduos agrícolas também emitem mais formaldeído (1,4 g kg⁻¹) do que acetaldeído (0,65 g kg⁻¹) (ANDREAE; MERLET, 2001).

1.2.4. Carbono Orgânico Dissolvido Volátil (CODV)

Segundo a resolução nº 382 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2007) os compostos orgânicos voláteis são compostos orgânicos que apresentam pontos de ebulição menores que 130 °C na pressão atmosférica e podem contribuir na formação dos oxidantes fotoquímicos atmosféricos.

Os compostos orgânicos voláteis são encontrados tanto em ambientes internos como externos, sendo que uma parcela desses compostos no ambiente interno vem do ar externo, uma vez que a queima de combustíveis fósseis por veículos automotivos é uma fonte expressiva desses compostos. No entanto, maiores concentrações de compostos orgânicos voláteis podem ocorrer em ambientes internos do que em ambientes externos, devido aos materiais de construção, materiais de limpeza, tintas e equipamentos que apresentam altas taxas de emissão de voláteis (ANDRADE et al., 2002; LISBOA, 2010).

Os compostos orgânicos voláteis liberados na atmosfera têm muita importância sob o ponto de vista ambiental e de saúde pública. Em áreas urbanas e industriais, os compostos orgânicos voláteis agem juntamente com os óxidos de nitrogênio (NO_x) como precursores na formação do ozônio (O₃) e oxidantes orgânicos (reações 7-12) (PATERLINI, 2007; BAIRD, 2002). A reação 9 não ocorre naturalmente na troposfera, mas sim quando intermediada por elevadas temperaturas como durante a queima de combustíveis automotivos ou queima de biomassa.



Nas zonas urbanas, as emissões veiculares e os processos industriais são importantes fontes de carbono orgânico volátil (ANDRADE et al., 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Vale ressaltar que as emissões veiculares podem ocorrer pelo escapamento (emissões diretas) ou podem ser de natureza evaporativa do

combustível. As emissões do escapamento são decorrentes da queima dos combustíveis pelo motor e compreendem substâncias como CO, CO₂, hidrocarbonetos, aldeídos, NO_x e material particulado. As emissões evaporativas são constituídas pelos hidrocarbonetos (BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Entre os diferentes compostos orgânicos voláteis, os compostos carbonílicos têm recebido atenção especial em estudos da poluição do ar devido aos seus efeitos prejudiciais à saúde humana (COMMITTEE ON ALDEHYDE, 1981). Esses compostos carbonílicos são absorvidos por inalação e por via cutânea. Dentre os mais abundantes na atmosfera estão o formaldeído e o acetaldeído (ANDRADE et al., 2002; COMMITTEE ON ALDEHYDE, 1981).

1.2.5. Formaldeído (FA) e Acetaldeído (AA)

O formaldeído (HCHO) apresenta odor forte e irritante, causa irritação nos olhos, nariz, garganta e pele, além de ser um provável carcinogênico. A concentração desse composto no ar é cerca de 0,01 ppm, enquanto que em ambientes internos varia de 0,1 – 1 ppm (ANDRADE et al., 2002; ALVIM et al., 2011; TANG et al., 2009). Em ambientes internos, as principais fontes de formaldeído são a fumaça de cigarro, certos plásticos sintéticos, tintas, revestimentos, material de limpeza e outros (MOZETO, 2001).

O acetaldeído (H₃CCHO) é menos irritante e tóxico do que o formaldeído, é um agente mutagênico e possivelmente um carcinogênico (ANDRADE et al., 2002; ALVIM et al., 2011).

Uma pequena contribuição de compostos carbonílicos para a atmosfera vem de fontes naturais. A maior contribuição é de fontes antrópicas (ANDRADE et al., 2002).

As fontes naturais dos compostos carbonílicos incluem a respiração e degradação das plantas, os excrementos dos animais e emissões vulcânicas. As fontes antrópicas podem ser as indústrias, emissão veicular, incineração de lixo e queima de biomassa (ANDRADE et al., 2002).

A contribuição da emissão veicular é diferente dependendo do combustível utilizado. Quando utiliza-se etanol há uma maior emissão direta de acetaldeído do que formaldeído (ALVIM et al., 2010; CETESB, 2010).

Em áreas com baixas interferências antrópicas, o formaldeído e o acetaldeído são principalmente produtos de reações de fotooxidação (reações 13-16) e ozonólise (Figura 3) de hidrocarbonetos emitidos naturalmente (ANDRADE et al., 2002; ROTTENBERGER, 2004).

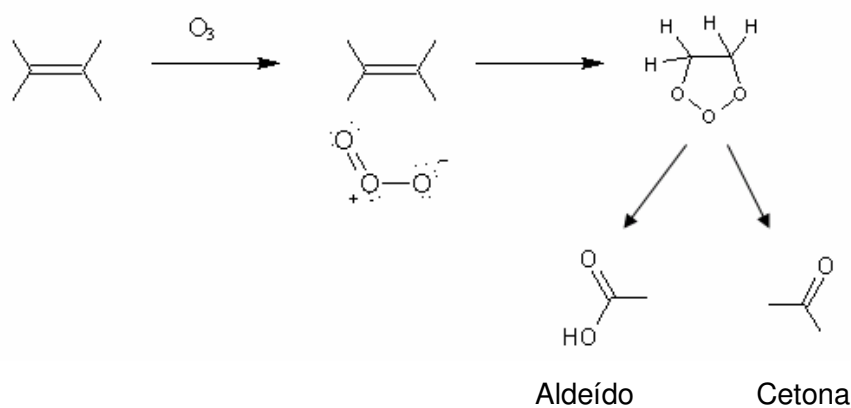
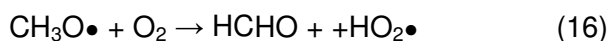
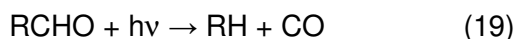
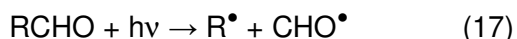


Figura 3 - Formação de aldeídos por reação de ozonólise de hidrocarbonetos.

Os compostos carbonílicos participam na oxidação fotoquímica de hidrocarbonetos como intermediários e são precursores de radicais livres (equações 17-19) (ANDRADE et al., 2002), ozônio (JACOBSON, 2002), ácidos orgânicos e inorgânicos e do nitrato de peroxilacetila (PAN) (ANDRADE et al., 2002).



As concentrações desses aldeídos têm sido monitoradas na água de chuva e/ou na atmosfera em regiões bastante urbanizadas como as cidades de Osaka, Los Angeles, Hiroshima (NGUYEN et al., 2001; SAKUGAWA et al., 1993; NOMI et al., 2010), assim como em São Paulo (NGUYEN et al., 2001). Em área rural foram verificadas concentrações de aldeídos no Noroeste da Espanha. No entanto, são escassos os trabalhos que investigam a concentração de aldeídos em atmosfera com grande influência agrícola, como é o caso de Araraquara.

Resultados sobre a concentração de formaldeído e acetaldeído em amostras do ar na região metropolitana de São Paulo que é a maior região industrializada da América Latina, sendo constituída de 38 municípios e a cidade de São Paulo, indicam que o tráfego veicular é o principal responsável pela emissão destes compostos (MARTINS et al., 2008).

A relação $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{CHO}$ é usada para sugerir a origem do acetaldeído e formaldeído formados. Razão inferior a 1 tem sido relacionada à ocorrência de emissão direta dos aldeídos, característicos de países que utilizam etanol como combustível, razões entre 1 e 2 são características de áreas urbanas e razões superiores a 3 têm sido relatadas em ambientes rurais, em que há predominância de formação via reações fotoquímicas (MONTERO et al., 2001). Os valores relativamente elevados para as áreas rurais podem ser devidos à participação dos hidrocarbonetos naturais (principalmente metano), cuja oxidação produz mais formaldeído do que acetaldeído (CERÓN; CERÓN; MURIEL, 2007). No caso de países que não utilizam álcool como combustível esta relação é sempre maior que 1 e o formaldeído é certamente o aldeído mais abundante (PIMENTEL; ARBILLA, 1997).

Na cidade de Carmen (México), região semi-urbana, a razão FA/AA variou entre 1,07 a 1,4, indicando que os compostos carbonílicos tinham uma origem primária em fontes antrópicas, principalmente a partir de emissões veiculares, mas também foram formados como poluentes secundários na atmosfera resultante da atividade fotoquímica, devido às temperaturas elevadas, predominantemente no meio do dia no verão (CERÓN; CERÓN; MURIEL, 2007). Na cidade de São Paulo foi determinado no ar interno de dois túneis a concentração de AA e FA, em que no primeiro túnel havia apenas fluxo de carros movidos a gasool e no segundo, veículos leves movidos a gasool e pesados movidos a diesel. No primeiro túnel a razão FA/AA foi menor do que 1 e no segundo foi aproximadamente igual a 1. Portanto, esses valores indicam a influência da emissão de aldeídos de acordo com o tipo de combustível (VASCONCELOS; CARVALHO; POOL, 2005).

1.3. Processos de remoção de poluentes

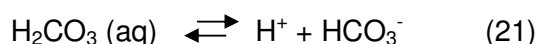
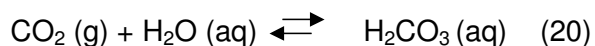
Os poluentes podem ser removidos da atmosfera por processos diretos, deposição úmida (chuva ou neve) ou deposição seca (vento, sedimentação, difusão), ou processo indireto, reações químicas, em que uma substância inicialmente presente se transforma em uma nova espécie (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

A deposição úmida é caracterizada por dois processos: o processo que ocorre abaixo da nuvem (do inglês *below cloud*) e o processo que ocorre dentro da nuvem (do inglês *in cloud*). O processo abaixo da nuvem está associado à remoção de espécies químicas da atmosfera por arraste durante o percurso da chuva. No processo dentro da nuvem as espécies presentes na chuva estão associadas com processos que ocorrem na nuvem (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; BERNER; BERNER, 1996). Os compostos carbonílicos são bastante solúveis em água e sua deposição úmida fornece informações sobre a concentração destes poluentes na atmosfera. Dentre os compostos carbonílicos destacam-se o AA e o FA que são abundantes na atmosfera e são extremamente solúveis em água (ANDRADE et al.; 2002).

A chuva é um mecanismo bastante eficiente na remoção de gases e material particulado da atmosfera, e a avaliação da sua composição química pode trazer informações relevantes sobre a composição da atmosfera local (KIEBER et al., 2002; MOULI; MOHAN; REDDY, 2005).

A concentração de aldeídos em água de chuva foi determinada em algumas cidades, porém o número de trabalho nessa área é pequeno. Cidades como Cingapura, Yokohama e Los Angeles apresentaram concentrações de formaldeído superiores as de acetaldeído. Já a cidade de São Paulo apresentou maior concentração de acetaldeído.

Considerando exclusivamente o equilíbrio com CO₂, a água de chuva deveria apresentar um pH ao redor de 5,6 (equações 20-21).



Em regiões com baixa influência antrópica pode-se encontrar valores de pH ao redor de 5 devido as emissões naturais de ácidos carboxílicos. Sendo assim,

pode-se dizer que apenas as chuvas com pH menores do que 5 são consideradas “chuvas ácidas”, tendo em vista a presença de quantidades traços de ácidos fortes (BAIRD, 2002). Os ácidos predominantes são o ácido sulfúrico e o ácido nítrico. Em regiões poluídas também é possível encontrar pH próximo de 5,6 devido à presença de espécies alcalinas que neutralizam espécies ácidas (BERNER; BERNER, 1996; KULSHRESTHA et al., 2003).

Os cátions Ca^{2+} e K^+ dissolvidos em água de chuva podem ser de fontes naturais ou antrópicas. O Ca^{2+} é o cátion predominante em chuvas continentais, proveniente principalmente da dissolução do CaCO_3 presente em partículas do solo. Após a dissolução de CaCO_3 do solo, a formação do HCO_3^- irá neutralizar a acidez da chuva. As fontes antrópicas desses íons podem ser de indústrias de cimento e mineração de calcários, queima de biomassa e queima de combustíveis. O íon K^+ é utilizado como marcador da queima de biomassa, visto que o potássio está presente no citoplasma das plantas e quando são queimadas liberam o mesmo para a atmosfera (BERNER; BERNER, 1996; ÖZSOY et al., 2008, CAMPOS, 2010).

2. Objetivos

A proposta do presente trabalho é determinar as concentrações de acetaldeído e formaldeído em amostras de água de chuva de Araraquara, a fim de inferir os níveis atmosféricos dessas substâncias em regiões com elevada queima de biomassa. Para atingir tal objetivo foi proposto:

- Determinar a acidez da chuva para avaliar as emissões ácidas ou as possíveis neutralizações;
- Estimar as concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), a fim de verificar a correlação com a prática da queima da palha de cana-de-açúcar;
- Determinar a concentração de K^+ e Ca^{2+} na água de chuva e avaliar possíveis correlações com COD;
- Avaliar os processos de remoção das espécies de COD e carbono orgânico dissolvido volátil (CODV) da atmosfera pela água de chuva;
- Estudar o método de determinação de acetaldeído (AA) e formaldeído (FA) por derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina e aplicação as amostras de água de chuva;
- Avaliar as correlações das concentrações de AA e FA com ozônio e com óxidos de nitrogênio, a fim de verificar se há produtos secundários formados em processos fotoquímicos.

3. Materiais e Métodos

3.1. Parte Experimental

3.1.1. Sítio de Amostragem

As amostras de água de chuva foram coletadas no Instituto de Química, na cidade de Araraquara localizada a $21^{\circ}47'37''\text{S}$ e $48^{\circ}10'52''\text{O}$ (Figura 4). A economia da cidade é baseada em agroindústrias e setor agrícola quase que exclusivamente constituído da cultura de cana de açúcar (37.000 ha) e laranja (3.444 ha) (IBGE, 2011). A cidade de Araraquara situa-se a 270 km da cidade de São Paulo e tem clima tropical com verão chuvoso e inverno seco, com volume anual médio de chuva de 1326 mm.

A mesorregião de Araraquara é subdividida nas microrregiões de Araraquara e São Carlos. A microrregião de Araraquara é composta por 15 municípios sendo eles: Américo Brasiliense, Araraquara, Boa Esperança do Sul, Borborema, Dobrada, Gavião Peixoto, Ibitinga, Itápolis, Matão, Motuca, Nova Europa, Rincão, Santa Lúcia, Tabatinga e Trabiçu, que juntos somam 502.331 habitantes numa área de 6.266 km² (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE; 2010).



Figura 4 - Localização do sítio de amostragem (Araraquara) a aproximadamente 300 km da cidade de São Paulo.

3.1.2. Amostragem

As amostras de água de chuva foram coletadas no período de janeiro de 2008 a dezembro de 2012 no Instituto de Química de Araraquara.

As amostras de 2008 a 2010 referem-se ao trabalho realizado durante a iniciação científica que, para efeito de comparação, foram incluídas neste trabalho de mestrado iniciado em 2011. Essas amostras foram agrupadas em período de safra (abril a novembro) e entressafra (dezembro a março) de cana-de-açúcar; sendo que essa divisão também contempla o período de seca e de chuva, respectivamente. Foram realizadas amostragens do evento total de chuva, assim como foram coletadas em paralelo, apenas os primeiros milímetros do evento.

Para a coleta das amostras de chuva de 2008 até fevereiro de 2010 utilizou-se um coletor manual, constituído por um funil de vidro (23 cm de diâmetro), um encaixe de teflon e um frasco de vidro âmbar. Assim que começava a chuva o funil e o frasco eram colocados num suporte fixo de PVC a cerca de 1 m do solo para coletar a amostra, e ao término da chuva esse conjunto era retirado para tratamento e análise das amostras.

A partir de março de 2010 a coleta passou a ser feita com um coletor automático fabricado de forma artesanal no campus da USP de Ribeirão Preto. Este sistema é composto por dois suportes para dois funis de vidro, com 23 cm de diâmetro. O coletor automático é provido de um sensor que ao receber as primeiras gotas de chuva abre a tampa para a coleta da água de chuva, sendo que assim que a chuva para, a tampa é fechada automaticamente. Desta forma, o funil é exposto pouco antes de começar a chover e fecha logo após o evento, garantindo a amostragem somente da deposição úmida. Com os dois suportes no coletor, foi possível coletar o primeiro milímetro de chuva e o evento todo (Figura 5).

Para a coleta do primeiro milímetro de chuva que corresponde a aproximadamente 42 mL (usando o funil de 23 cm), foi feita uma marca no frasco indicando esse volume. Um dos funis era retirado quando o volume de chuva atingia aproximadamente essa marca, enquanto que o outro funil era retirado somente ao final do evento. Nem sempre foi possível coletar apenas 1 mm, pois dependendo da intensidade da chuva acabava passando, portanto, o evento inicial variou de 1 mm a 3 mm.



Figura 5 - Foto do coletor automático utilizado para a coleta de água de chuva.

3.1.3. Limpeza da vidraria

Toda vidraria utilizada na coleta e armazenagem das amostras de água de chuva passou por um processo de descontaminação. Os frascos e os funis de vidro foram lavados com água corrente e detergente, sendo enxaguados com água deionizada e em seguida submetidos ao tratamento com a solução de Fenton a fim de minimizar ao máximo a possível contaminação por carbono orgânico. Durante esse procedimento ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de Fe^{2+} , originando radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) de alto poder oxidativo que oxidam substâncias orgânicas presentes no material. As concentrações utilizadas de peróxido de hidrogênio e ferro foram 100 mmol L^{-1} e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. A vidraria e os funis ficaram imersos nesta solução durante 1 hora e então foi enxaguada 10 vezes com água deionizada e guardada em recipiente fechado revestido com papel alumínio (CAMPOS et al., 2007).

Os frascos de polietileno destinados à armazenagem das amostras de água de chuva para a determinação de potássio e cálcio foram lavados com água corrente, detergente e escova, sendo enxaguados com água corrente. A seguir foram imersos completamente com solução de detergente comercial 2% por 7 dias, depois foram esvaziados e enxaguados com água corrente e água deionizada e armazenados em saco plástico limpo (CAMPOS; BENDO; VIEL, 2002).

3.1.4. Filtração e armazenamento das amostras

As amostras de água de chuva foram filtradas em membrana de fibra de vidro (Millipore) de 0,7 μm , previamente calcinadas em mufla a 450 °C por 6 horas. Durante todo o manuseio das amostras foram utilizadas luvas de látex limpas e sem talco. Antes da filtração das amostras, foram passados pela membrana 20 mL de água deionizada, que foi desprezada. Em seguida, a membrana e o frasco de armazenagem foram condicionados com 20 mL da própria água de chuva, quando o volume era suficiente. A análise de um branco com água deionizada foi feita seguindo o mesmo procedimento de uma amostra de água de chuva. A determinação de carbono orgânico presente na água deionizada foi feita sem filtrar e após a filtragem.

Para o cálculo do volume da amostra coletada, uma marca foi feita no frasco de coleta original, no nível da amostra. Após filtração de parte da amostra, todo o volume restante foi descartado. Em seguida, o frasco foi preenchido com água até a marca, e o volume total foi posteriormente medido com uma proveta.

As amostras de água de chuva destinadas à determinação de carbono orgânico dissolvido foram armazenadas na geladeira por um período de no máximo 7 dias. Já as amostras para determinação de aldeídos foram armazenadas no freezer a fim de diminuir a perda de voláteis.

3.1.5. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)

A determinação de COD foi feita geralmente logo após a filtração da amostra. Para determinação de carbono orgânico dissolvido foi utilizado um analisador de carbono TOC-5000A Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal. A análise consiste de duas etapas: determinação de carbono total (CT) pela oxidação catalítica da matéria orgânica e de carbono inorgânico (CI). Na determinação de CT, a amostra injetada é carregada em fluxo de ar sintético ultrapuro (livre de CO_2) e passa por um forno a 680 °C contendo platina suportada em alumina que atua como catalisador, onde ocorre a total oxidação da matéria orgânica a CO_2 . Na determinação de CI, a amostra passa por um reator contendo ácido fosfórico 25% onde o CO_2 proveniente de carbonatos e bicarbonatos é liberado. O CO_2 tanto da determinação de CT como de CI é medido por absorção no infravermelho que

resulta num pico, cuja área é proporcional à concentração de carbono da amostra. Para essas determinações foram feitas curvas de calibração (área do pico vs concentração), pela injeção de soluções padrão de ftalato ácido de potássio para a determinação de CT, e carbonato e bicarbonato de sódio para a determinação de CI, nas faixas de concentração de 0 a 5 e de 2,5 a 10 mg L⁻¹ para CT e de 0 a 1,5 mg L⁻¹ para CI.

A concentração de carbono orgânico total (COT) na amostra é obtida pela subtração da concentração de carbono inorgânico da concentração de carbono total (Equação 22). Como as amostras de chuva foram previamente filtradas, os resultados obtidos correspondem ao carbono orgânico dissolvido (COD). As alíquotas das amostras foram transferidas para béqueres limpos e cobertos com filme de alumínio, de onde foram aspiradas para o analisador que estava programado para fazer de duas a três injeções em cada etapa.

$$\text{COD} = \text{CT} - \text{CI} \quad (22)$$

3.1.6. Determinação de carbono orgânico não purgável (CONP)

A determinação de carbono orgânico não purgável é um procedimento que foi usado para determinar o carbono orgânico dissolvido volátil (CODV) na água de chuva. Após a filtração da amostra, 10 mL da água de chuva foram acidificados com 10 µL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ o que resultou em pH próximo de 3. Em seguida foi borbulhado ar de alta pureza durante 10 minutos a fim de eliminar o carbono inorgânico e o carbono orgânico volátil dissolvido antes de medir o carbono orgânico da solução que corresponde ao carbono orgânico não purgável (CONP) (CAMPOS et al., 2007). Este procedimento permite quantificar o carbono orgânico dissolvido volátil (CODV) da amostra segundo a equação 23:

$$\text{CODV} = \text{COD} - \text{CONP} \quad (23)$$

3.1.7. Determinação de pH

O pH das amostras de água de chuva foi determinado utilizando um pHmetro Oakton 1100 series com eletrodo de vidro combinado. Para a calibração foram usadas duas soluções tampão de pH igual a 7,00 e 4,00 e uma solução de HCl de aproximadamente 2x10⁻⁴ mol L⁻¹, previamente padronizada para corrigir o desvio

produzido pelo potencial de junção líquida na determinação do pH de soluções com baixa força iônica (DURST; DAVISON; KOCH, 1994).

Para a padronização do HCl, primeiramente padronizou-se uma solução de hidróxido de sódio de aproximadamente $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o padrão primário ftalato ácido de potássio. Em seguida a solução de NaOH foi utilizada para padronizar o ácido clorídrico de aproximadamente $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a correção do valor de pH das amostras, foi calculado o valor do pH teórico do ácido clorídrico padronizado a partir da concentração dos íons H^+ determinado pela titulação potenciométrica.

A diferença entre o pH experimental da solução de aproximadamente $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e o pH teórico foi subtraída dos diferentes valores de pH medidos das amostras de água de chuva para a correção dos valores. Esta correção é necessária devido à baixa força iônica das amostras de água de chuva. A diferença não pode ultrapassar 0,1 unidade de pH (DURST; DAVISON; KOCH, 1994).

3.1.8. Determinação de potássio e cálcio

As determinações de potássio e cálcio foram feitas em Ribeirão Preto no Departamento de Química da FFCLRP-USP pela aluna Roberta Urban. Foi utilizado espectrofotômetro de absorção / emissão atômica em chama, da marca Shimadzu, modelo AA680, tendo como combustível a mistura ar comprimido/acetileno. A determinação de K^+ foi realizada por espectroscopia de emissão, no comprimento de onda 766,5 nm, enquanto que a determinação de Ca^{2+} foi feita pela técnica de absorção atômica, no comprimento de onda de 422,7 nm. Os padrões para construção das curvas analíticas foram preparados pela diluição de solução comercial estoque 1000 mg L^{-1} (Across) para cada um dos metais. O equipamento foi programado para realizar três aspirações para cada medida, tanto de padrões como de amostras.

3.1.9. Determinação de acetaldeído e formaldeído

Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico, exceto a acetonitrila (ACN) que foi de grau HPLC. A 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) foi obtida da Sigma- Aldrich, formaldeído foi obtido da Synth (Brasil), acetaldeído da Mallinckrodt (França) e os solventes orgânicos acetonitrila, etanol e o ácido sulfúrico foram obtidos da JT Baker (México).

Purificação do Reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina

O reagente 2,4-DNPH foi purificado por recristalização titulativa, em que 10 mL de etanol foram adicionados a aproximadamente 2 g do reagente em um balão sob aquecimento em manta. Após iniciada a ebulição gotejou-se etanol por um condensador até a completa dissolução do reagente. Após essa etapa, a solução foi mantida na geladeira por 12 horas e os cristais formados foram filtrados, lavados com água deionizada e secos em dessecador por um período de dois dias.

Construção da curva analítica para acetaldeído e formaldeído

Antes da construção da curva analítica, as respectivas hidrazonas de acetaldeído e formaldeído foram previamente preparadas separadamente.

Primeiramente, preparou-se uma solução de 2,4-DNPH, em que se dissolveu 3,046 g de 2,4-DNPH purificada em 15 mL de ácido sulfúrico concentrado e adicionou-se a mistura de água deionizada (20 mL) e etanol (65 mL). Em seguida, preparou-se uma solução de cada aldeído, em que 100 µL do aldeído foram diluídos em 10 mL de etanol em um balão volumétrico. Todo o volume da solução de aldeído foi transferido para um béquer onde foram adicionados lentamente 5,00 mL da solução de 2,4-DNPH previamente preparada sob vigorosa agitação. O precipitado amarelo de 2,4-dinitrofenilhidrazona do acetaldeído (DNPH-AA) e do formaldeído (DNPH-FA) formado foi filtrado, lavado com água deionizada, e seco em dessecador por 2 dias (PAVIA et al., 2009).

Para a construção da curva analítica foi necessário preparar uma solução estoque de DNPH-AA (200 mg L⁻¹) e de DNPH-FA (200 mg L⁻¹), em que se dissolveu 20 mg da hidrazona preparada em 100 mL de acetonitrila. Essa solução estoque é estável por pelo menos 3 meses, conforme teste feito no laboratório. As curvas de

acetaldeído e formaldeído foram feitas com a solução estoque na faixa de 0,1 a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada aldeído.

Determinação de acetaldeído e formaldeído na amostra de água de chuva

Para determinação de formaldeído e acetaldeído nas amostras de água de chuva, foi preparada outra solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina (100 mg L^{-1}), pela dissolução de 25 mg de 2,4-DNPH purificada em 250 mL de acetonitrila e poucas gotas de HCl concentrado (BASHEER et al., 2010).

O volume de 4,00 mL desta solução de 2,4-DNPH foi transferido para um béquer e foi então adicionado 1,00 mL de água de chuva. A reação foi mantida em agitação magnética para formação das hidrazonas de aldeídos (Figura 6) que foram separadas das substâncias interferentes e quantificadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a líquido LC 20AT Prominense com detector de arranjo de diodos SPD-M20A, coluna Gemini 5 μ C-18 fase reversa (150 X 4,60 mm) (Phenomex) mantida em forno a 40 °C. A fase móvel utilizada foi acetonitrila:água a uma vazão de 1 mL min^{-1} e o comprimento de onda de detecção foi de 360 nm.

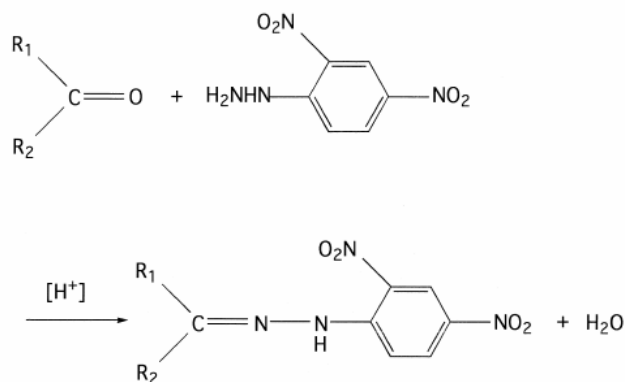


Figura 6 - Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina (Fonte: SAKURAGAWA et al., 1999).

3.1.10. Determinação dos gases ozônio (O_3) e óxidos de nitrogênio (NO_x)

As determinações de O_3 e NO_x foram realizadas no Campus da Unesp de Araraquara, localizado no oeste da cidade no limite entre a área urbana e a área rural. Esses dados foram coletados pelo grupo do Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso,

do Departamento de Química Analítica em monitores contínuos dos gases O₃ (Thermo Environment, 49i) e NO, NO₂, NO_x (Thermo Environment, 42C) que forneceram medidas a cada 10 minutos.

3.2. Análise dos resultados

O volume de água de chuva pode influenciar na concentração das espécies dissolvidas, visto que em volumes maiores podem haver uma diluição da amostra. Portanto, calculou-se a média ponderada pelo volume (MPV) para expressar as concentrações médias sazonais e anuais de COD (Equação 24).

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n COD_i V_i}{\sum V_i} \quad (24)$$

onde COD_i é a concentração de carbono orgânico em cada amostra, V_i é o volume de chuva de cada evento.

O desvio padrão da média ponderada (SD_{MPV}) foi calculado segundo a equação 25.

$$SD_{MPV} = \left\{ \frac{n \sum_{i=1}^n (C_i V_i)^2 - \left[\sum_{i=1}^n C_i V_i \right]^2}{\left[\sum_{i=1}^n V_i \right]^2 (n-1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

O fluxo de COD foi calculado segundo a equação 26, em que foi utilizado o índice pluviométrico anual histórico para a cidade de Araraquara de 1326 mm. Com esse resultado é possível comparar o fluxo de carbono orgânico com outras regiões mesmo com volumes de chuva diferentes.

$$fluxo = \text{Concentração média de COD} \left(\frac{10^{-6} \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3} \right) \times \left(\frac{12 \text{ g C}}{\text{mol}} \right) \times \text{Índice pluviométrico} \left(\frac{\text{mm}}{\text{ano}} \right) \quad (26)$$

O limite de detecção (LD), que é a mínima concentração do analito detectada pelo equipamento (27) e de quantificação (LQ), que é a mínima concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento com confiabilidade (28), foram calculados de acordo com Miller e Miller (2000):

$$\text{Limite de Detecção} = \frac{3 \times SD}{\text{inclinação}} \quad (27)$$

$$\text{Limite de Quantificação} = \frac{10 \times SD}{\text{inclinação}} \quad (28)$$

onde, SD é a estimativa do erro aleatório da área do pico do reagente.

O cálculo para determinação de limite de detecção foi realizado para as determinações de carbono total, acetaldeído e formaldeído.

Para avaliar se os valores do coeficiente de correlação lineares (r) são significativos foi calculado o valor de t (eq. 29; teste t-student), onde n é o número de amostras (BUSSAB; MORETTIN, 1987).

$$t = r \sqrt{\frac{(n-2)}{(1-r^2)}} \quad (29)$$

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise do branco da membrana de fibra de vidro e conservação da amostra

Alguns aspectos foram estudados com relação à análise do branco, a fim de verificar se havia contaminação da amostra pela membrana de fibra de vidro no momento da filtração. Outro ponto importante é com relação à conservação da amostra, a fim de obter o tempo máximo de armazenamento da amostra para a determinação de aldeídos.

Na análise do branco da membrana de fibra de vidro 0,7 μm , foi feita a determinação da concentração de carbono orgânico presente na água deionizada sem filtrar e após filtração de 20 mL + 20 mL + 20 mL (Tabela 4). Para cada amostra de água deionizada foi utilizada a mesma membrana de fibra de vidro para a filtração.

Tabela 4 - Concentração de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico dissolvido em água deionizada sem filtrar e filtrada

Água deionizada	CT ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	CI ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	COD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Sem filtrar	14,75	11,08	3,67
Filtrada 20 mL	16,17	13,08	3,09
Filtrada + 20 mL	17,67	13,50	4,17
Filtrada + 20 mL	16,08	12,17	3,91

A média do branco para carbono orgânico dissolvido foi de 3,67 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com desvio de 0,712 ($n= 3$) e a média das três amostras filtradas foi de 3,72 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com desvio de 0,567 ($n= 3$). Não houve diferença significativa entre o valor da água filtrada e da água não filtrada (teste t, $P= 0,05$), indicando que não há contaminação significativa de COD das membranas nas amostras de água de chuva filtrada.

Para determinação de COD as amostras de chuva podem ser conservadas por até 7 dias na geladeira conforme relatado por Campos e colaboradores (2007).

Para a avaliação da conservação da amostra com relação aos aldeídos, os frascos âmbar contendo as amostras de água de chuva foram vedados com Teflon, tampado com batoque e fechados com tampa plástica com rosca e em seguida, as

amostras foram congeladas a fim de minimizar a perda de voláteis. Para o teste de conservação da amostra, a mesma chuva foi armazenada em 4 frascos separados e em cada tempo de armazenagem um frasco era descongelado. A Tabela 5 mostra a estabilidade da amostra de água de chuva em relação à concentração de acetaldeído e formaldeído com o tempo de amostragem.

Tabela 5 - Estabilidade do acetaldeído e formaldeído durante armazenamento das amostras de chuva congeladas

Dias de armazenagem	Acetaldeído (nmol L ⁻¹)	Formaldeído (nmol L ⁻¹)
0	771	1290
1	769	1290
3	765	1288
30	761	1284
61	693	1205

As amostras de água de chuva para a determinação dos aldeídos mantiveram-se sem perdas consideráveis de aldeídos por 30 dias (teste t, P= 0,05).

4.2. pH e concentrações de cálcio e potássio nas amostras de água de chuva de Araraquara

As determinações de pH na água de chuva de Araraquara foram realizadas de janeiro de 2008 a dezembro de 2012. Em algumas amostras não foi possível determinar o pH devido ao baixo volume coletado, portanto 107 amostras foram analisadas. A média ponderada pelo volume foi de 5,6 (Tabela 6). Ainda que o pH da amostra seja próximo de neutro, isso não significa que não houve emissão de ácidos, pois estes podem ter sido neutralizados, principalmente quando há forte ressuspensão do solo. Aproximadamente 30% das amostras apresentaram pH < 5,5, o que mostrou sofrer influência de ácidos fortes como sulfúrico e nítrico.

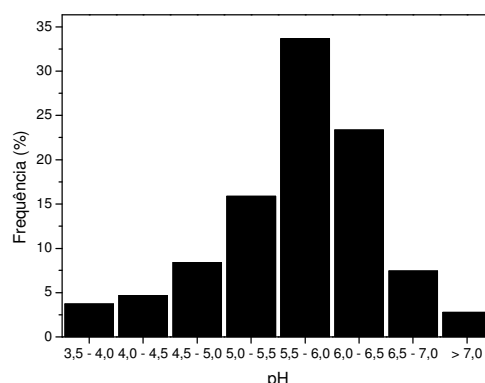


Figura 7 - Frequência percentual da distribuição de pH para as amostras de água de chuva de Araraquara.

Tabela 6 - Média Aritmética (MA), concentrações mínimas, máximas e médias ponderadas pelo volume (MPV) de pH, potássio e cálcio das amostras de água de chuva de Araraquara; o números de amostras está entre parênteses

	pH	K ⁺ (μmol L ⁻¹)	Ca ²⁺ (μmol L ⁻¹)
MA	5,73 (n= 107)	4,79 ± 10 (n= 106)	5,6 ± 6,9 (n= 105)
Mínimo	3,70	0,180	0,355
Máximo	8,93	79,76	53,95
MPV_{geral}	5,6 ± 3,4	3,9 ± 0,7	4,8 ± 0,5
MPV_{safra}	5,7 ± 0,5 (68)	5,3 ± 1,1 (67)	4,9 ± 0,7 (67)
MPV_{entressafra}	5,5 ± 0,4 (39)	1,8 ± 0,3 (39)	4,7 ± 0,8 (38)

A variação mensal dos valores de pH foi avaliada para verificar se havia alguma relação com a estação do ano, com isso calculou-se o valor médio de pH das amostras de cada mês (Figura 8 A). Na região de Iasi, nordeste da Romênia, a água de chuva analisada apresentou um pH ligeiramente maior do que o valor esperado de 5,6 para o equilíbrio da água da nuvem com o CO₂ atmosférico, essa região apresentou os menores valores de pH nos períodos de verão e inverno, pois durante o inverno há queima de carvão para aquecimento e durante o verão o baixo pH foi resultado de intensas atividades antrópicas como tráfego veicular e atividades agrícolas (ARSENE et al., 2007). Em Araraquara não se observou uma tendência de variação mensal (Figura 8 A) ou sazonal de pH, uma vez que média dos valores de pH no período de safra (5,7) e entressafra (5,5) foi muito similar (Tabela 6), indicando que as principais fontes responsáveis pelos valores do pH são constantes

o ano todo. Porém, no mês de julho observa-se uma maior acidez, pelo gráfico de concentração de H^+ pelos meses é possível observar melhor essa acidez, provavelmente devido à menor ressuspensão do solo e/ou maior emissão de óxidos ácidos, além de transporte por longas distâncias (Figura 8 B).

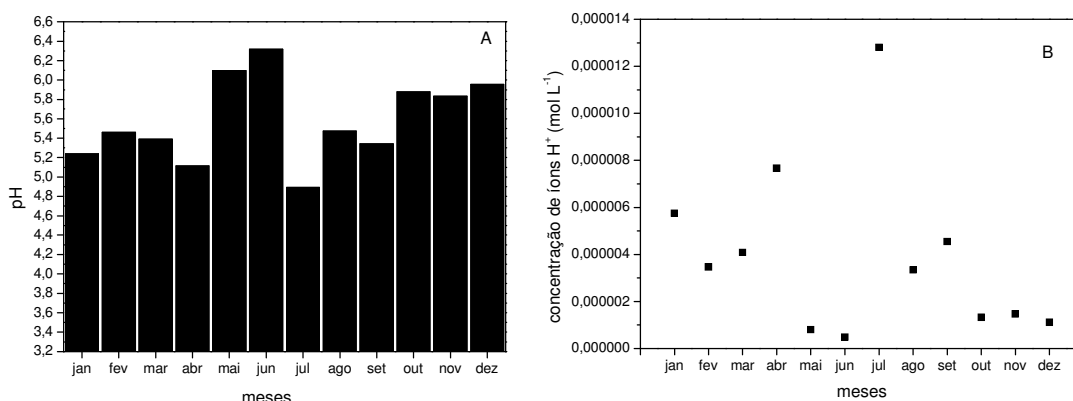
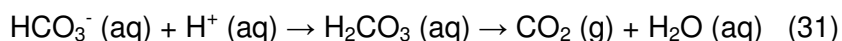
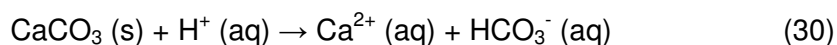


Figura 8 – (A) Variação mensal de pH e (B) Concentração mensal de H^+ nas amostras de água de chuva de Araraquara no período de 2008 a 2012.

Comparando o pH médio de 2005 - 2007 em Araraquara (Jeane Francisco, comunicação pessoal) com o pH médio desse trabalho, observa-se que no primeiro período, a água de chuva era mais ácida com pH 4,78 ($n= 85$), e mais recentemente (2008 – 2012) o pH médio foi de 5,73 ($n= 107$). Isso pode ser uma indicação de uma maior ressuspensão do solo causada pelo crescente uso de maquinário agrícola na época da safra. Além disso, a área cultivada na região aumentou com o passar dos anos, de forma que pode também ter havido uma maior emissão de amônia durante a queima, que contribuiu para neutralizar parte da acidez da chuva. A significativa (teste t, $P= 0,05$) correlação linear (0,5809) entre pH *versus* concentração de Ca^{2+} mostra que os maiores valores de pH correspondem a uma maior ressuspensão do solo e consequente concentração de Ca^{2+} (Figura 9). O Ca^{2+} é proveniente principalmente do solo que contém $CaCO_3$, que se dissolve na chuva para formar HCO_3^- e Ca^{2+} (BAIRD, 2002). Assim, a acidez da chuva pode ser neutralizada pelo $CaCO_3$ (reação 30 e 31) devido à ressuspensão do solo e/ou pela amônia que é formada durante a combustão da palha da cana.



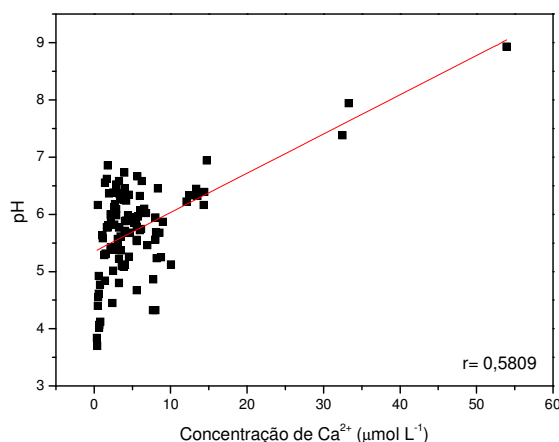


Figura 9 - Correlação entre concentração de pH e Ca^{2+} nas amostras de água de chuva de Araraquara no período de 2008 a 2012.

Os valores médios de pH determinados para água de chuva de outras regiões estão mostrados na Tabela 7 para comparação. Em Dalian (China), numa área próxima à rural a acidez foi menor que quando comparada com as duas áreas urbanas. A acidez de ambos os locais tinham origem dos ácidos carboxílicos, em que a emissão na área rural foi proveniente da emissão biogênica ou do solo e nas áreas urbanas as fontes de ácidos foram NO_x , emitido a partir de veículos de transporte, e SO_2 , emitido por instalações industriais (ZHANG et al., 2012). Já na região de Iasi (Romênia) foi observada uma elevada emissão de carbonato de cálcio e amônia, o que contribui para neutralização da acidez. Essas espécies são originadas das partículas do solo, da poeira e de fontes antrópicas (ARSENE et al., 2007). O mesmo processo foi observado na cidade de Mersin (Turquia), onde carbonato de cálcio e os íons amônio foram os responsáveis pela precipitação alcalina (OZSOY et al., 2008). Já a acidez verificada em Piracicaba (LARA et al., 2001) e em Ribeirão Preto (COELHO et al., 2008) foram atribuídas as emissões biogênica e industrial. Na cidade de São Paulo o pH médio da água de chuva foi de 5,20, acidez que se origina a partir de uma mistura de ácidos, sendo os ácidos orgânicos (CH_3COOH , HCOOH e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) responsáveis por 29,2% da acidez potencial da água da chuva. O principal agente de neutralização foi a amônia, seguido de carbonato de cálcio ou hidróxido de cálcio, devido à dissolução parcial do pó de cimento (SANTOS et al., 2007). A cidade de Araraquara é uma cidade tipicamente canavieira como as cidades de Piracicaba e Ribeirão Preto, porém não apresentou uma precipitação tão ácida como registradas nessas duas cidades. Um

dos motivos pode ser devido a uma maior neutralização da chuva pela ressuspensão do solo.

Tabela 7 - Comparação dos valores de pH, potássio ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e cálcio ($\mu\text{mol L}^{-1}$) obtido nas águas de chuvas de diversas regiões

Região	pH	K ⁺	Ca ²⁺	Período
Araraquara*	5,6 (n= 107)	3,9 ± 0,7	4,8 ± 0,5	2008 – 2012
- período chuvoso	5,5	1,8	4,7	
- período seco	5,7	5,3	4,9	
Piracicaba – SP ^a	4,5 (n= 272)	2,9	5,3	1997 – 1998
- período chuvoso	4,5	2,1	4,3	
- período seco	4,8	4,5	7,8	
Ribeirão Preto, -SP ^b	5,1	3,8	5,0	2005 – 2007
- período chuvoso		0,98	2,9	
- período seco		6,1	8,6	
São Paulo ^c	5,20 (n= 224)	3,81	7,39	2002 – 2004
- período chuvoso		3,55	6,31	
- período seco		4,55	10,6	
Dalian, China ^d	4,79 (n= 79)	6,8 ± 8,80	39, 4 ± 60,72	2007
Lvshun, próximo à área rural	5,06	5,3 ± 6,22	41,0 ± 59,50	
Shidaojie, área urbana	4,77	6,5 ± 5,92	31,4 ± 33,01	
Heishijiao, área urbana	4,63	8,3 ± 11,52	45,4 ± 75,50	
Iasi, NE da Romênia ^e	5,92 (n= 178)	15,3	53,7	2003 – 2006
Mersin, Turquia ^f	6,22 (n= 246)	4,7 ± 0,4	96,4 ± 9,1	2003 – 2005

* Este Trabalho ^a LARA et al., 2001 ^b COELHO et al., 2008 ^c SANTOS et al.; 2007

^d ZHANG et al., 2012 ^e ARSENE et al., 2007 ^f OZSOY et al., 2008

A concentração de Ca²⁺ nas amostras de água de chuva de Araraquara variou de 0,355 a 53,95 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e de K⁺, variou de 0,180 a 79,76 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Na cidade de Dalian (China) os íons K^+ e Ca^{2+} apresentaram boa correlação (0,855) entre eles o que indica que esses íons têm origem principalmente da ressuspensão do solo (ZHANG et al., 2012). A concentração de Ca^{2+} da região de Iasi teve origem principalmente das partículas do solo e o K^+ provavelmente foi resultado de atividades humanas relacionadas com a utilização de fertilizantes e processos de combustão em incineradores (ARSENE et al., 2007). A cidade de Mersin sofre forte influência do mineral calcário que libera Ca^{2+} para a atmosfera e a fonte de potássio foi o fertilizante utilizado (OZSOY et al., 2008). Tanto para a cidade de Piracicaba como para a cidade de Ribeirão Preto (regiões tipicamente canavieiras) as concentrações médias de K^+ e Ca^{2+} no período seco foram praticamente o dobro da concentração média no período chuvoso (LARA et al., 2001; COELHO et al., 2008). Lara e colaboradores sugeriram algumas fontes qualitativas de espécies químicas para a atmosfera de Piracicaba: (1) influência da poeira do solo associada com Ca^{2+} e Mg^{2+} ; (2) queima de biomassa, mais especificamente queima da palha de cana-de-açúcar, associada com K^+ . Nas duas cidades as fontes predominantes de Ca^{2+} e K^+ foram a poeira da ressuspensão do solo e a queima de biomassa, respectivamente. A cidade de São Paulo apresentou concentração de Ca^{2+} superior a K^+ , íons que foram associados com a ressuspensão de poeira do solo e as atividades da indústria da construção que envolve o uso de cimento e gesso (SANTOS et al., 2007). As cidades de Piracicaba e Ribeirão Preto apresentaram concentrações de K^+ elevadas no período seco, a cidade de Araraquara no período de safra de cana-de-açúcar apresentou concentração média de K^+ cerca de três vezes maior que a concentração média no período de entressafra, indicando uma significativa contribuição da queima da palha de cana-de-açúcar. Portanto, o íon K^+ é derivado principalmente da queima da palha de cana-de-açúcar, havendo também a contribuição do próprio solo e dos fertilizantes. Devido a essa diferenciação entre a concentração média de potássio no período de safra e entressafra de cana-de-açúcar, o íon potássio foi utilizado nesse trabalho como marcador da queima de biomassa. A concentração média de Ca^{2+} na cidade de Araraquara não apresentou uma concentração superior significativa (teste t, $P=0,05$) no período de safra de cana-de-açúcar, indicando que a ressuspensão do solo teve contribuição similar em ambos os períodos amostrais.

4.3. Concentrações de Carbono orgânico dissolvido (COD) em água de chuva

O limite de detecção do analisador de carbono TOC-5000A Shimadzu calculado foi de $12,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ para CT e $5,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ para CI.

Para a discussão da concentração de COD, as amostras foram separadas em período de safra de cana-de-açúcar (abril a novembro) e período de entressafra (dezembro a março), a fim de avaliar a influência da queima da palha de cana-de-açúcar na água de chuva coletada em Araraquara. Essa divisão também contempla o período de seca e chuvoso.

As concentrações de COD determinadas nas diversas amostras de água de chuva coletadas em Araraquara variaram de $72,9 \mu\text{mol C L}^{-1}$ a $1802 \mu\text{mol C L}^{-1}$, totalizando 118 amostras (Figura 10). A concentração máxima de COD em Araraquara é alta quando comparada com locais industrializados como Seul (Coreia do Sul), cuja concentração variou de 15 a $780 \mu\text{mol L}^{-1}$ (YAN et al., 2012) e Dunedin (Nova Zelândia) de 10 a $401 \mu\text{mol L}^{-1}$ (KIEBER et al., 2002), que sofrem forte influência de tempestades marinhas, diferentemente de Araraquara.

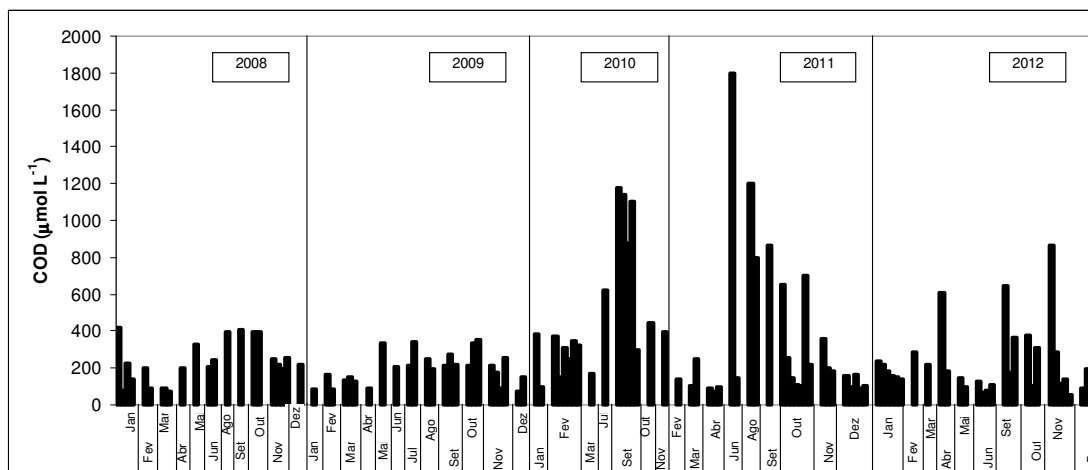


Figura 10 - Concentrações de COD medidas em amostras de água de chuva em Araraquara de janeiro de 2008 a dezembro de 2012.

Nos períodos de 2008 e 2009 as amostras coletadas não apresentaram concentrações de COD superiores a $500 \mu\text{mol L}^{-1}$. Entretanto, nos períodos subsequentes esse perfil mudou. As chuvas dos dias 06-07/09/2010 e 26/09/2010 (Apêndice 1) apresentaram elevadas concentrações de COD que poderia ser

explicada pelo período de estiagem de 53 e 19 dias, acarretando o acúmulo de espécies orgânicas na atmosfera, ou mesmo pela altura da precipitação que foi de 3,6 e 18,3 mm, respectivamente. Porém, as concentrações de COD continuaram elevadas (acima de $800 \mu\text{mol C L}^{-1}$) nas duas amostras subsequentes (26-27/09/2010 – 19,3 mm e 28/09/2010 – 3,9 mm) o que não pode ser explicado pelo período de estiagem ou baixo volume de chuva no dia 28/09. Portanto, há algum outro fator responsável pela elevada concentração de COD. Somente na última amostra do mês de setembro de 2010 (28-29/09/2010) houve uma queda considerável na concentração de COD.

A chuva do dia 07/06/2011 foi a que apresentou a maior concentração de COD ($1800 \mu\text{mol L}^{-1}$) entre todos os anos avaliados. Esse evento ocorreu após um período de estiagem de 40 dias, o que pode ter acarretado esse acúmulo de carbono orgânico e apresentou a altura da precipitação de 6,8 mm. Outro fato interessante é que essa amostra também apresentou a maior concentração de potássio ($79 \mu\text{mol L}^{-1}$) e de cálcio ($54 \mu\text{mol L}^{-1}$). A chuva seguinte a essa (09/06/2011) apresentou uma concentração de COD bem menor quando comparado a esse evento ($142 \mu\text{mol L}^{-1}$), o que caracteriza um processo de lavagem da atmosfera que ocorre abaixo da nuvem.

No mesmo ano houve um período de estiagem ainda maior de 54 dias, mas a concentração de COD, de potássio e de cálcio foi menor (03/08/2011; $1209 \mu\text{mol L}^{-1}$; $35 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $13 \mu\text{mol L}^{-1}$), indicando que o período de estiagem contribui para o aumento da concentração de COD, mas não é o principal responsável, pois como visto na amostra de junho em períodos de estiagem menor a concentração de COD foi maior. A altura da chuva foi de 5,5 mm que é menor do que a chuva do dia 07/06/2011.

Um fator importante para essas amostras é que a queima de biomassa e a ressuspensão do solo podem ter sido a principal fonte de compostos orgânicos para atmosfera, uma vez que apresentaram as maiores concentrações dos íons potássio e cálcio na amostra com maior concentração de COD. A amostra do dia 21/09/2011 apresentou elevada concentração de COD ($865 \mu\text{mol L}^{-1}$), mas devido ao baixo volume coletado (22 mL; 0,5 mm), não foi possível determinar a concentração de potássio nessa amostra. Porém essa concentração pode estar relacionada justamente com a baixa altura de chuva, pois quanto menor a altura, a possibilidade

de haver uma maior concentração das espécies é grande. O período de estiagem anterior a essa amostra foi de 10 dias, visto que choveu dia 11/09/2011, mas o volume de chuva foi insuficiente para análise.

O evento do dia 01/11/2012 teve a concentração de COD em torno de 800 $\mu\text{mol L}^{-1}$ o que é considerado elevado, mas nesse caso não houve um período de estiagem longo (apenas 5 dias) e o volume coletado também foi grande (150 mL; 3,6 mm), porém de acordo com dados do INPE (2012), houve várias queimadas na região de Araraquara que antecederam o evento de chuva.

Para verificar se o volume de chuva tem relação com a concentração de COD como verificado na amostra do dia 21/09/2011, uma vez que em volumes maiores ocorre a diluição das espécies, foi feito um gráfico de COD em função da altura da chuva (Figura 11), em que foi observada uma correlação muito baixa ($r = 0,1039$; $n = 118$). Isso sugere que as altas concentrações de COD nas amostras não estão necessariamente relacionadas com o baixo volume da amostra.

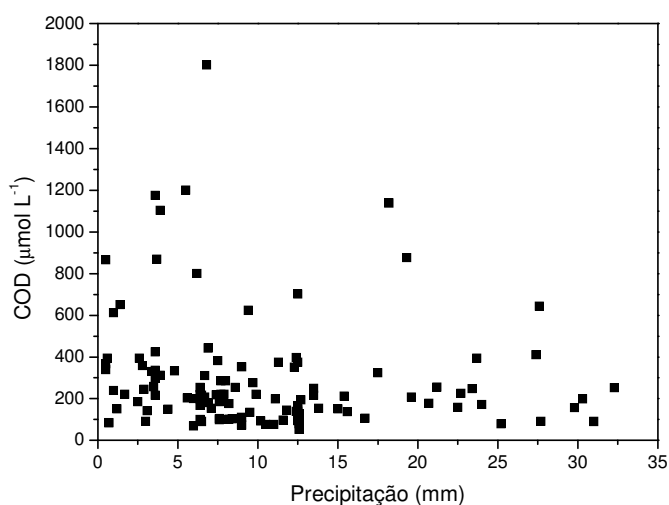


Figura 11 - Correlação entre a concentração de COD e a precipitação no período de 2008 a 2012.

Com relação ao período de estiagem, observa-se que esse fator contribui para a elevada concentração de COD, mas não é o único fator, visto que em eventos com poucos dias de estiagem a concentração continuou alta (Apêndice 1), indicando uma fonte direta de carbono orgânico na atmosfera. Essa fonte direta pode ser ressuspensão do solo ou a queima da palha de cana-de-açúcar como observado na chuva do dia 07/06/2011. Nos gráficos de COD em função da

concentração do íon cálcio (Figura 12 A) e de COD em função do íon potássio (Figura 12 B), a correlação da concentração de COD com cálcio foi de 0,6972 e de COD com potássio de 0,8098. Essas correlações indicam que possivelmente as chuvas de Araraquara sofrem influência da ressuspensão do solo e principalmente da queima da palha de cana-de-açúcar.

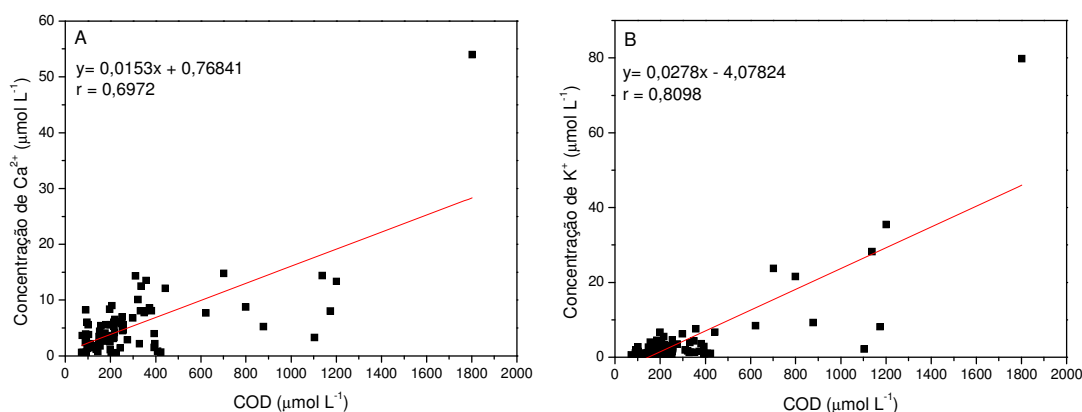


Figura 12 - Concentração de Ca^{2+} *versus* concentração de COD (A), concentração de K^{+} *versus* concentração de COD (B).

Para avaliar a concentração de carbono orgânico dissolvido, as amostra de água de chuva foram separadas em 3 conjuntos de categorias: 1) período de safra e entressafra de cana-de-açúcar; 2) evento diurno e noturno, e 3) primeiros milímetros de chuva e evento total.

4.3.1. Concentrações de COD nos períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar

Como Araraquara é uma cidade tipicamente canavieira, as amostras de água de chuva foram divididas em períodos de safra de cana-de-açúcar e entressafra de cana-de-açúcar, que também contempla o período de seca e de chuva, respectivamente. A MPV foi sempre significativamente superior no período de safra de cana-de-açúcar para os períodos de 2008 a 2011 (teste t, $P = 0,05$), apontando um nítido efeito da sazonalidade na concentração de COD na água de chuva em Araraquara. No período de 2012 as concentrações de COD foram similares (teste t, $P = 0,05$), não apontando essa sazonalidade observada nos outros anos (Tabela 8).

Tabela 8 - A média ponderada pelo volume (MPV) de COD para as amostras de água de chuva de Araraquara, (n) é o número de amostras

	MPV _{geral} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV _{safr} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPV _{entressafr} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
2008	247 $\pm$ 59	318 $\pm$ 97 (n= 12)	154 $\pm$ 41 (n= 9)
2009	180 $\pm$ 28	194 $\pm$ 31 (n= 17)	131 $\pm$ 33 (n= 8)
2010	450 $\pm$ 112	847 $\pm$ 313 (n= 8)	251 $\pm$ 50 (n= 9)
2011	274 $\pm$ 63	371 $\pm$ 108 (n= 18)	147 $\pm$ 33 (n= 8)
2012	218 $\pm$ 61	230 $\pm$ 80 (n= 19)	185 $\pm$ 60 (n= 10)
2008 – 2012	263 $\pm$ 30	314 $\pm$ 46 (n= 74)	182 $\pm$ 24 (n= 44)

Considerando que em 2010 as concentrações de COD foram extremamente elevadas e que a área colhida manualmente de cana-de-açúcar foi aproximadamente a mesma de 2008 (Tabela 9), foi feito um levantamento dos dados do INPE (2012) para verificar o número de focos de queimada nesse período que pudesse justificar essa concentração. Considerou-se que além da queima da palha de cana-de-açúcar houvesse outra fonte de COD local como as queimadas urbanas ou queimadas próximas ao local de coleta que antecedem a chuva. Em 2010 e 2011 observaram-se as maiores concentrações de COD e justamente nesses anos houve uma maior quantidade de focos de queimadas em Araraquara (Tabela 10). Desta forma, existe a possibilidade de ter havido focos de incêndio próximos ao local de coleta e ao dia em que ocorreu o evento de chuva.

Tabela 9 - Área total colhida de cana-de-açúcar, área colhida com queima e área colhida sem a queima na cidade de Araraquara (Inpe, 2011)

Ano	Área total colhida de cana-de-açúcar (ha)	Área com queima da palha de cana-de-açúcar (ha)	Área sem queima da palha de cana-de-açúcar (há)	% da colheita manual
2006	37978	22068	15910	58
2007	39290	18852	20438	48
2008	38471	18851	19620	49
2009	37676	14176	23500	38
2010	42542	18300	24242	43
2011	44113	14800	29313	34

Tabela 10 - Número de focos de queimadas na cidade de Araraquara (INPE, 2012)

	Nº de focos de queimadas diurna	Nº de focos de queimadas noturna	Nº total de focos de queimadas
2008	27	172	199
2009	25	92	121
2010	150	200	350
2011	77	188	265
2012	52	16	68

4.3.2. Concentrações de COD em evento diurno e noturno

A concentração de COD no período noturno pode ser elevada em parte pela significativa fonte de emissão de carbono orgânico proveniente da queima de palha de cana de açúcar, que ocorre geralmente no período de 18:00 – 22:00 horas . As concentrações diurnas ainda estão associadas também a emissões veiculares e aos produtos de reações secundárias. Em ambos os períodos têm-se a ressuspensão do solo que irá depender principalmente das atividades agrícolas e dos ventos. As amostras de água de chuva foram separadas em diurnas (7:00 – 18:00 horas) e noturnas (18:00 – 7:00 horas) (Figura 13). As maiores concentrações de COD foram no período noturno, indicando que a queima da palha de cana-de-açúcar contribui para essa elevada concentração.

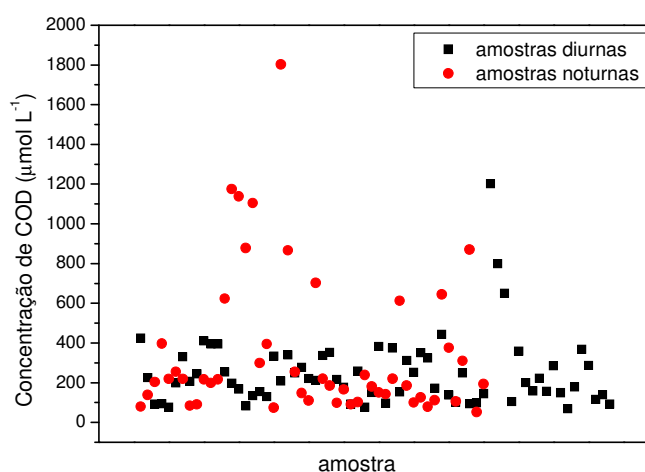


Figura 13 - Concentração de COD na água de chuva de Araraquara no período diurno (n= 50) e no período noturno (n= 68).

Compilando todo período de análise, e as amostras que foi possível fazer a distinção entre os períodos noturno e diurno. O período noturno durante a safra (n= 35) apresentou uma concentração média de COD de $368 \mu\text{mol L}^{-1}$ e no período diurno durante a safra (n= 39) a concentração média foi de $253 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 14).

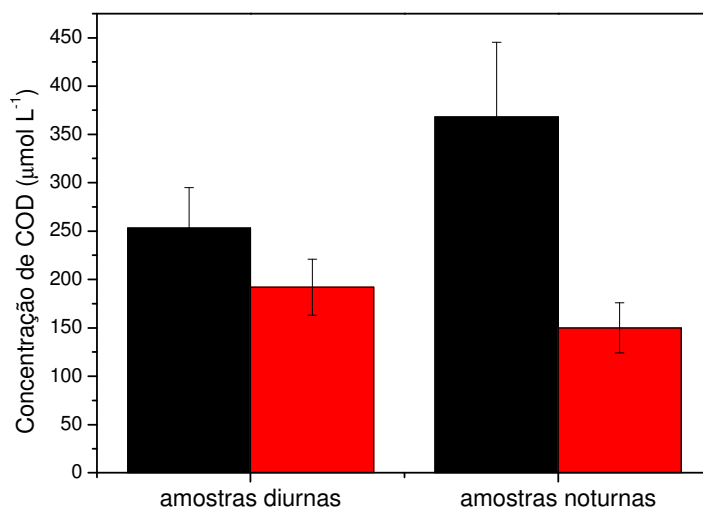


Figura 14 - MPV de COD na água de chuva na safra (■) e na entressafra (■), durante o período diurno e noturno em Araraquara de 2008 – 2012.

Embora a colheita da cana-de-açúcar esteja em processo de mecanização (Tabela 9), pois a área com colheita mecanizada passou de 51% para 66% entre 2008 e 2011, as queimadas ainda influenciam fortemente a concentração de COD na água de chuva, conforme verificado na comparação de amostras diurnas e noturnas.

4.3.3. Variação da concentração de COD em função do volume de chuva (primeiros milímetros e evento total)

Foram coletados os primeiros milímetros de chuva e o evento total a fim de verificar o processo de remoção de COD. As concentrações de COD no primeiro milímetro foram maiores do que nos eventos de chuva totais (Figura 15), indicando um processo que ocorre abaixo da nuvem. Porém, como será visto adiante, essa queda é menos acentuada para a concentração de CODV, sugerindo também um

processo que ocorre dentro da nuvem, em que as espécies fazem parte da composição da nuvem.

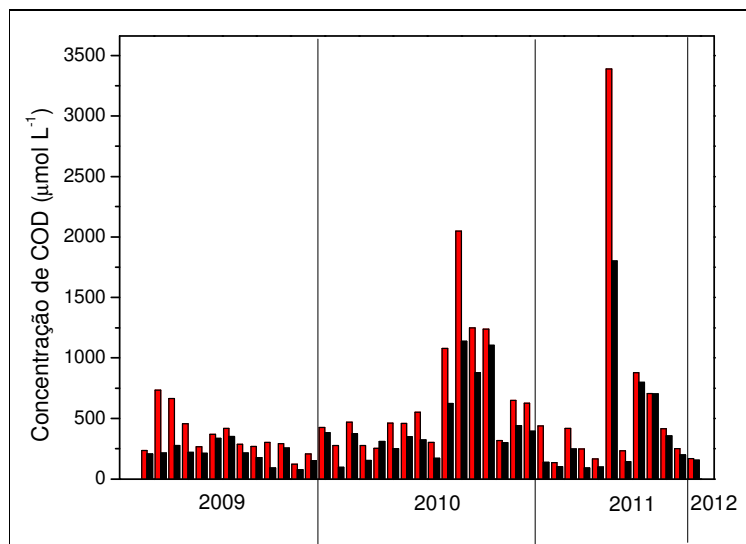


Figura 15 - Concentração de COD em amostras de água de chuva no início do evento (■) e no evento total (■).

Considerando a média histórica de chuva em Araraquara de 1326 mm ano^{-1} (Instituto Agrônomo de Campinas; IAC, 2007) e a concentração média geral de COD de 2008 a 2012, que foi de $263 \mu\text{mol C L}^{-1} \pm 30$ ($n=118$), o fluxo de COD para esse período foi de $4,2 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Comparando esse fluxo com o calculado no período de 2005/2006 ($n=80$) na cidade de Araraquara ($5,4 \text{ g C m}^{-2}$; COELHO et al., 2008) pode-se dizer que estes são similares, pois esse valor exibe um elevado desvio padrão por ser uma média de um longo período e de um número de amostras que representa aproximadamente 75% dos eventos. Esse fluxo é bem superior quando comparado com o fluxo médio em 10 locais no Norte da China ($1,9 \text{ g C m}^{-2}$; PAN et al., 2010), com Seul ($1,9 \text{ g C m}^{-2}$; YAN et al., 2012) e Piracicaba ($1,2 \text{ g C m}^{-2}$; LARA et al., 2001). Esses dados indicam que o fluxo de COD em Araraquara ainda é mais elevado quando comparado com outros locais, o que pode estar relacionado à queima da palha de cana-de-açúcar antes da colheita, uma vez que valores próximos a esse foram relatados na região amazônica ($4,8 \text{ g C m}^{-2}$; WILLIAMS et al., 1997) e na cidade de Ribeirão Preto ($4,8 \text{ g C m}^{-2}$; COELHO et al., 2008), que sofrem forte influência da queima de biomassa. A cidade de Piracicaba também é canavieira, porém apresentou um fluxo bem menor que as outras cidades.

O fluxo de carbono total é de 4,7 g C m⁻² em Araraquara, sendo 89% na forma orgânica e 11% na forma inorgânica, indicando uma menor contribuição de carbono inorgânico como HCO₃⁻, CO₃²⁻ e CO₂.

4.4. Concentração de carbono orgânico dissolvido volátil (CODV) nas amostras de água de chuva de Araraquara

Há muitos compostos orgânicos voláteis que podem estar presentes na atmosfera tais como aldeídos, cetonas, álcoois, tolueno, xileno, octano, eteno, propano, ciclohexano, etano e outros (BLOEMEN; BURN, 1993). O procedimento para a determinação de CODV foi feito por diferença entre COD e CONP, sendo que para a determinação de CONP, a amostra é purgada a fim de eliminar o CODV contido na amostra. Como o aldeído é um composto orgânico volátil, foi feito um teste para verificar se AA e FA seriam purgados da amostra de água de chuva. Foi preparada uma solução de cada aldeído, AA e FA, em água deionizada e borbulhado ar livre de CO₂ durante 10 min, e em seguida foi feita a reação com 2,4-dinitrofenilhidrazina e análise por CLAE (Tabela 11).

A concentração de AA após a purga de 10 min mantém-se praticamente constante, ou seja, não houve remoção de AA da solução, e somente após 40 minutos há uma remoção de 74% de AA da amostra. Quanto ao FA não foi verificada remoção apreciável até 60 min de purga, indicando que esse procedimento não foi suficiente para eliminar todo o AA e FA da amostra. Portanto, a concentração de carbono orgânico volátil dissolvido medida nas amostras de água de chuva deve se referir a outros compostos orgânicos voláteis.

Tabela 11 - Avaliação da remoção de FA e AA após procedimento de purga em cada uma das soluções padrões na concentração de aproximadamente $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$

Tempo de Borbulhamento de ar (min)	Concentração de AA	% de AA purgado	Concentração de FA	% de FA purgado
0	0,212	-	0,182	-
10	0,208	1,9	0,176	3,3
20	0,094	55,7	0,168	7,7
40	0,055	74,1	0,161	11,5
60	0,052	75,5	0,159	12,6

Para explicar a não volatilização do AA e do FA neste procedimento, considerou-se que o AA e o FA são gases à temperatura ambiente, pois apresentam pontos de ebulição de 21°C e -21°C , respectivamente.

A dissolução de um gás em água é regida pela Lei de Henry que trata da dissolução de um gás em água que irá depender da pressão parcial do gás, da natureza desse gás e da temperatura. As constantes de Henry para o AA e FA são $13,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (BENKELBERG; HAMM; WARNECK, 1995) e $3500 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (ALLOU; MAIMOUNI; CALVÉ, 2011), respectivamente, para temperatura de 25°C , e portanto, o formaldeído é mais solúvel que o acetaldeído. Com isso o acetaldeído volatiliza mais que o formaldeído, conforme observado no experimento (Tabela 11).

A menor volatilização do FA em solução aquosa pode ser explicada devido à formação do hidrato de formaldeído (Figura 16), que representa 99,9% do formaldeído presente (MCMURRY, 1997). A constante de equilíbrio de hidrólise dessa substância é de 2280, por isso não há quase formaldeído em solução, deslocando o equilíbrio para a direita (Figura 16). A formação do diol, aumenta as interações de hidrogênio com a água, tornando-o menos volátil.

O acetaldeído também é hidrolisado, mas com uma constante bem menor: 1,06. Isto significa que cerca de 50% do acetaldeído se encontra na forma não hidrolisada, e portanto pode ser volatilizada mais facilmente do que o formaldeído.

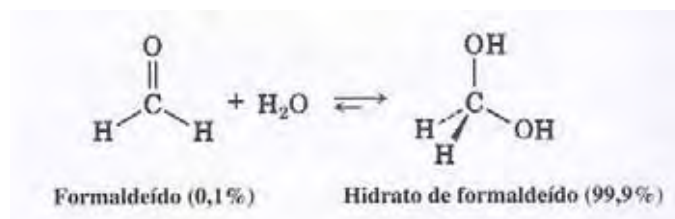


Figura 16 - Formação do hidrato de formaldeído (MCMURRY, 1997).

A reação de hidratação do acetaldeído é favorecida em meio ácido (CAREY, 1984), e a purga para a determinação de CODV é feita em meio ácido para eliminação do carbono inorgânico. Por isso os 10 minutos de purga não são suficientes para a eliminação do AA da amostra. A constante de hidrólise de FA é extremamente alta, o que não favorece sua volatilização. Portanto, as concentrações de AA e de FA nesse trabalho não estão distribuídos na fração de carbono orgânico volátil dissolvido, pois o borbulhamento de 10 min do equipamento não foi suficiente para eliminar esses aldeídos. Com isso os aldeídos estão distribuídos na fração do carbono orgânico dissolvido.

As concentrações de CODV foram determinadas em 109 amostras de água de chuva, sendo que 49 delas estão dentro do desvio padrão de 5% e não indicam, portanto, concentração significativa de CODV nas amostras. Há 60 amostras que apresentam valor de COD significativamente superior ao de CONP o que indica a presença de carbono orgânico volátil dissolvido (Apêndice 1). Das 60 amostras que apresentaram concentrações significativas de CODV, apenas 15 são do período de entressafra de cana-de-açúcar, as outras 45 amostras são do período de safra, período que ocorre a queima da palha de cana-de-açúcar antes da colheita.

A porcentagem de CODV na água de chuva variou de 5,1 a 53% com relação à concentração de COD, valores semelhantes àqueles relatados no trabalho de Campos e colaboradores (2007), de 8 a 56%. Segundo dados de Avery e colaboradores (2009), em duas amostras de água de chuva na Carolina do Norte, foram determinadas concentrações de CODV apenas na porção inicial da chuva destes dois eventos. A elevada concentração de CODV nos primeiros milímetros de chuva, comparada com o evento total, sugere uma lavagem rápida de CODV na atmosfera local. Tendo em vista essa rápida remoção de COV da atmosfera, as amostras do início de cada evento de chuva em Araraquara também passaram a ser coletadas (cerca de um milímetro) além do evento todo.

Com exceção de quatro amostras, as concentrações de CODV no primeiro milímetro de chuva foram maiores do que nos eventos de chuva totais (Figura 17). A queda na concentração de CODV do início para o final da chuva foi em média de 51% demonstrando um rápido processo de remoção da fração volátil. Essa exceção pode ser decorrente de emissão direta de CODV no momento do evento da chuva.

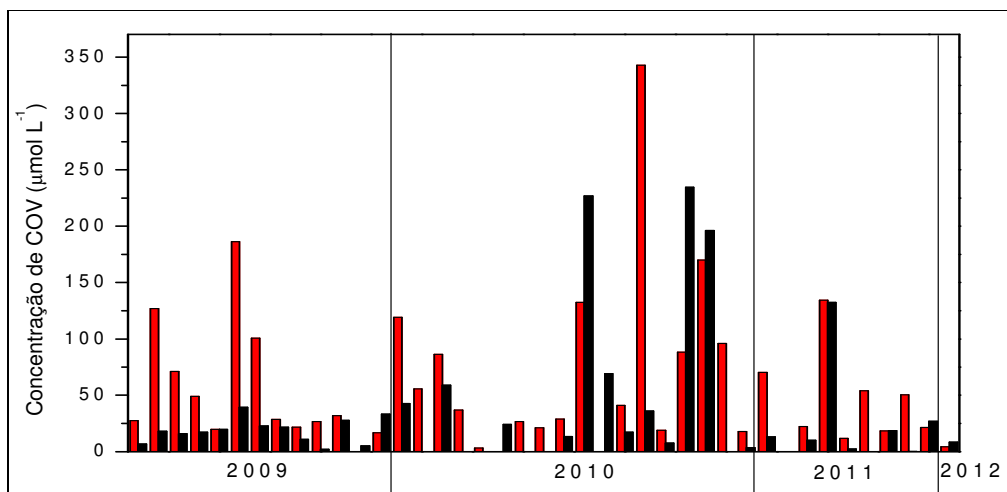


Figura 17 - Concentração de CODV em amostras de água de chuva coletadas no início (■) e no evento todo (■).

Em quatro cidades da Índia (SRIVASTAVA; MAJUMDAR 2010) análises de amostras de ar indicaram que a principal fonte de compostos orgânicos voláteis em ambientes externos era a emissão veicular e em ambientes internos impressão de jornais, impressoras de computador, produtos de limpeza, entre outras.

Em Araraquara algumas amostras apresentam elevadas concentrações de CODV, que podem ter como fonte a queima de biomassa, uma vez que o período de maior concentração é justamente o período da queima da palha de cana-de-açúcar. Além disso, a emissão veicular também pode ser uma fonte importante de CODV, visto que a frota veicular de Araraquara em 2012 era de 90 mil veículos para uma população de 200 mil habitantes, comparável a outras cidades da região como São Carlos e Ribeirão Preto que também apresentam uma relação nº de veículos por habitantes de aproximadamente 0,45 (BRASIL, DEPARTAMENTO NACIONAL TRÂNSITO, 2012).

4.5. Acetaldeído (AA) e formaldeído (FA)

4.5.1. Desenvolvimento analítico

As concentrações de AA e de FA foram determinadas em 42 amostras de água de chuva. Antes de fazer essas análises foi necessária a determinação de alguns parâmetros.

Prepararam-se as hidrazonas a fim de comparar os espectros de absorção da 2,4-dinitrofenilhidrazina com os respectivos espectros das hidrazonas, a partir do reagente purificado 2,4-dinitrofenilhidrazina. Após preparação de soluções estoque de 2,4-dinitrofenilhidrazona de acetaldeído (DNPH-AA) e 2,4-dinitrofenilhidrazona de formaldeído (DNPH-FA) foram registrados os espectros de absorção no UV-Vis da 2,4-DNPH, da DNPH-AA e da DNPH-FA. Os espectros mostram que o comprimento de onda de máxima absorção do reagente e produtos é muito próximo: 2,4-DNPH, 362 nm, DNPH-AA, 360 nm e DNPH-FA, 351 nm (Figura 18). A semelhança dos espectros impede sua quantificação sem uma etapa de separação. Portanto, as amostras foram submetidas à análise cromatográfica e foi adotado o comprimento de onda de 360 nm para a detecção tanto de AA como FA.

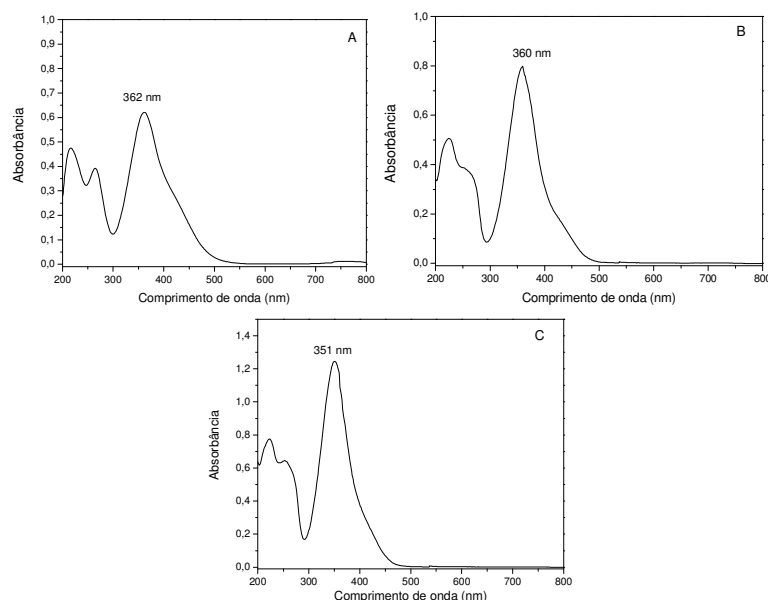


Figura 18 - Espectro de absorbância de 2,4-DNPH (A), DNPH-AA (B) e DNPH-FA (C).

Depois de selecionado o comprimento de onda de detecção, a solução de 2,4-DNPH foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência a fim de verificar a pureza do reagente (Figura 19).

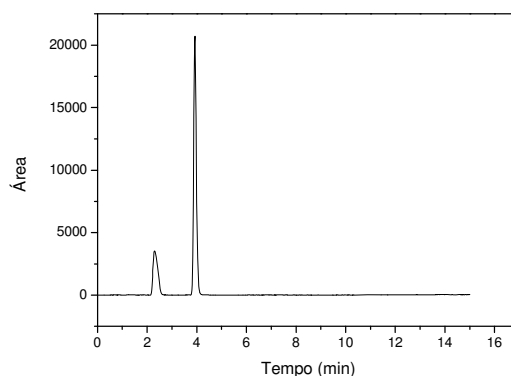


Figura 19 - Cromatograma do reagente 2,4-DNPH purificado.

Observa-se um pico cromatográfico no tempo de retenção 3,94 min referente à 2,4-DNPH e um pequeno pico no tempo de retenção de 2,30 min, que possivelmente trata-se de uma impureza, que no entanto não interfere nas determinações, como será mostrado.

Após a purificação do reagente, os parâmetros cromatográficos foram determinados. O primeiro parâmetro foi a fase móvel, em que se escolheu acetronitrila (ACN): água, devido aos vários artigos que adotam essa fase (por exemplo, BASHEER et al., 2010). Em seguida foram feitos alguns testes para determinar a proporção de cada solvente. A solução estoque de DNPH-AA foi utilizada para a escolha da melhor proporção da fase móvel (Figura 20). O tempo de retenção da DNPH-FA é menor do que a da DNPH-AA (BASHEER et al., 2010), e portanto, idealmente, o tempo de retenção da DNPH-AA deve ser longo o suficiente para não co-eluir com a DNPH-FA, sem alongar muito o tempo da corrida cromatográfica. Os cromatogramas com proporções ACN:água de 40:60 (Figura 20 A) e de 50:50 (Figura 20 C) apresentaram picos assimétricos. O cromatograma com a proporção de fase móvel de ACN:água de 45:55 (Figura 20 B) apresentou um pico cromatográfico simétrico e um tempo de retenção em torno de 10 min, sendo esta a melhor proporção escolhida para a análise.

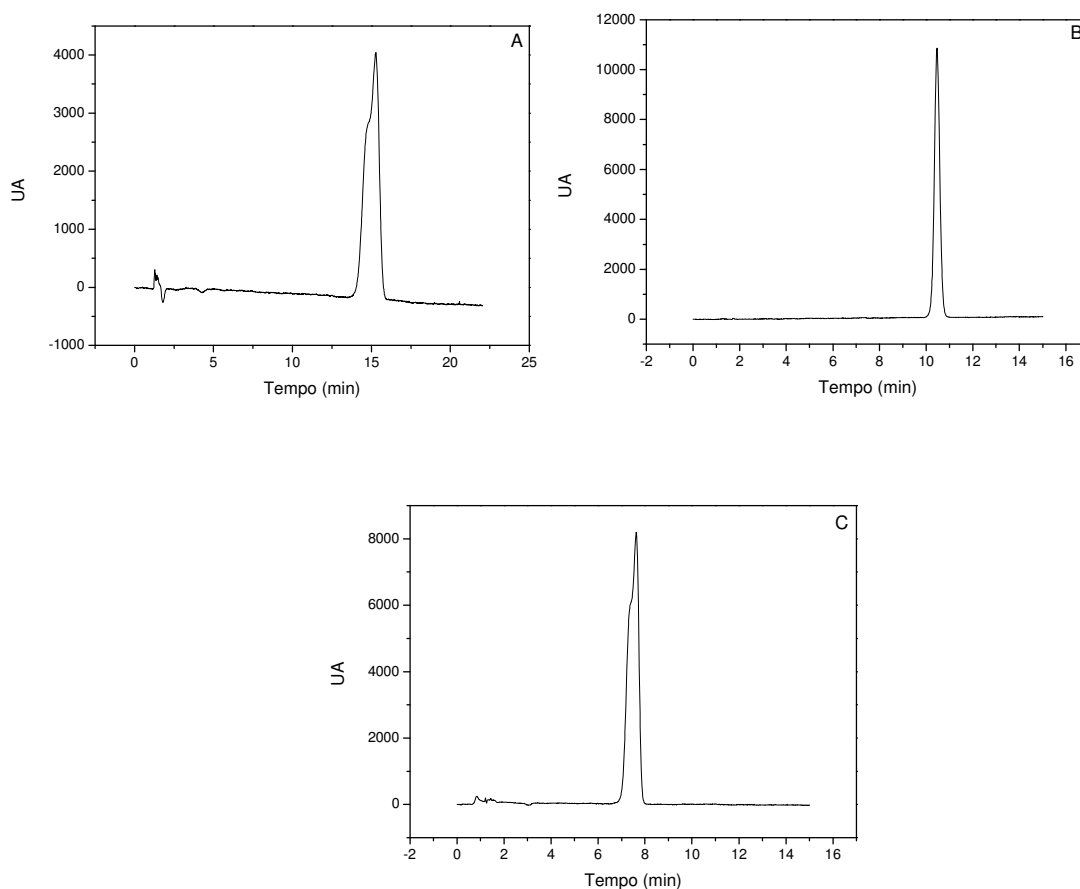


Figura 20 - Cromatogramas de DNPH-AA (A) ACN:água (40:60); (B) ACN:água (45:55) e (C) ACN:água (50:50).

Dois volumes de injeção foram testados, 50 e 40 μL , em que se observou uma melhor simetria do pico cromatográfico com a injeção de 40 μL (Figura 21). Volumes de injeção menores não foram testados porque diminuiriam a área do pico, o que aumentaria o limite de detecção e prejudicaria a determinação de baixas concentrações.

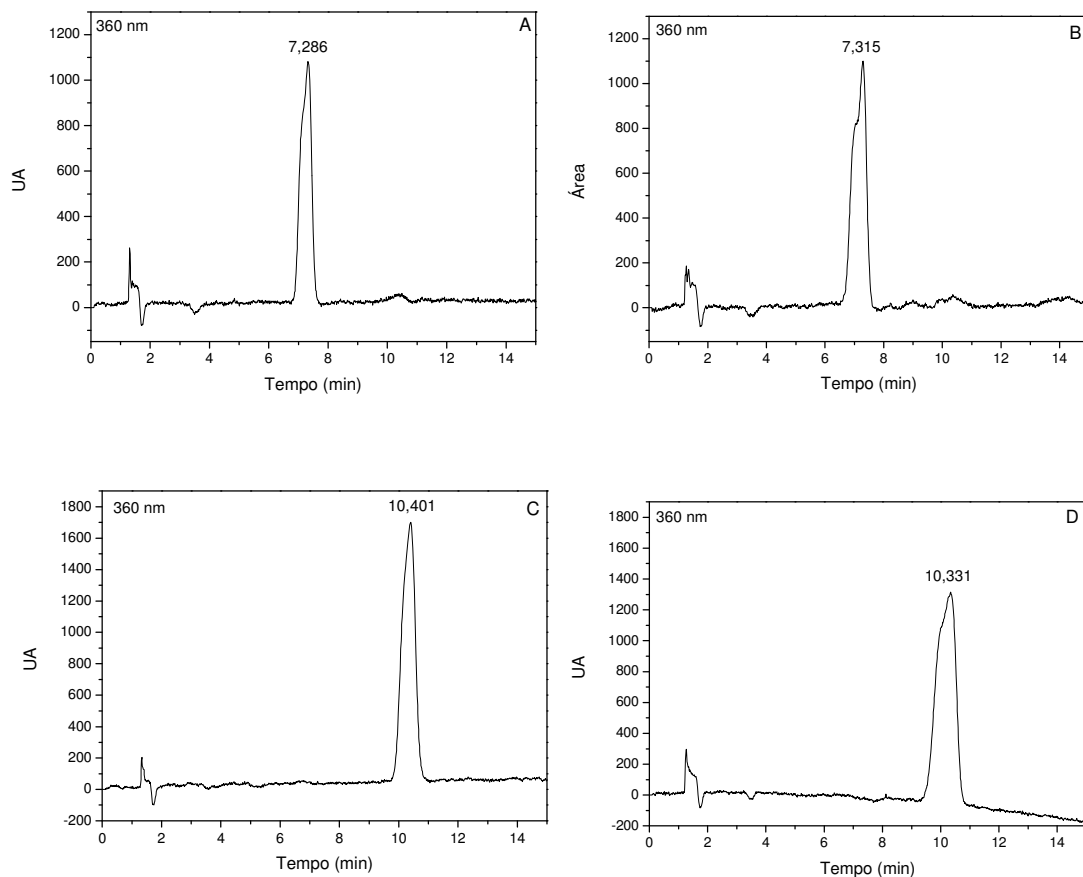


Figura 21 - Cromatogramas com diferentes volumes de injeção de DNPH-FA (A) 40 μ L (B) 50 μ L e de DNPH-AA (C) 40 μ L (D) 50 μ L.

Com os parâmetros cromatográficos ajustados, a solução contendo uma mistura de 2,4-DNPH, DNPH-FA e DNPH-AA foi injetada e verificou-se os tempos de retenção de 3,92 min, de 7,36 min e de 10,48 min, respectivamente, o que indica uma ótima separação, que permite a quantificação dos dois aldeídos (Figura 22).

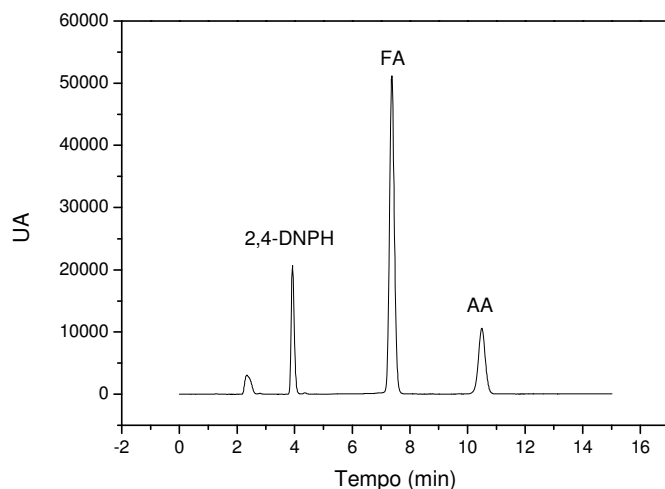


Figura 22 - Cromatograma de solução contendo 2,4-DNPH, DNPH-FA e DNPH-AA.

Após os ajustes dos parâmetros cromatográficos foram construídas as curvas analíticas a partir das soluções estoque das hidrazonas no intervalo de 0,1 a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada aldeído. A curva foi feita com 10 pontos, sendo realizadas triplicatas das injeções (Figura 23). A curva analítica para a DNPH-AA foi determinada pelo método de regressão linear, cuja equação da reta é: $y = -548 + 48235x$, com coeficiente de correlação linear de 0,9986 e limite de detecção e quantificação de 0,23 nmol L^{-1} e 0,75 nmol L^{-1} , respectivamente. A equação da reta para a DNPH-FA é $y = 187 + 37768x$, com coeficiente de correlação linear de 0,9993 e limite de detecção e quantificação de 0,18 nmol L^{-1} e 0,61 nmol L^{-1} , respectivamente. O limite de detecção e quantificação foi calculado multiplicando-se 3 e 10 vezes, respectivamente, o SD do coeficiente linear, dividido pela inclinação da reta.

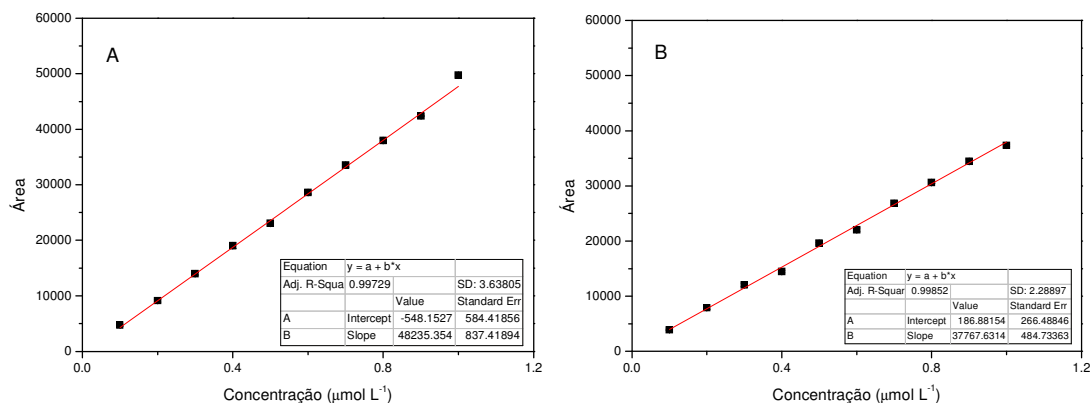


Figura 23 - Curva analítica para (a) 2,4-dinitrofenilhidrazona de acetaldeído e (b) 2,4-dinitrofenilhidrazona de formaldeído.

Segundo Ribani e colaboradores (2004), a linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados proporcionais à concentração do analito em questão, dentro de uma determinada faixa de trabalho. A linearidade foi calculada a partir da representação gráfica da relação do sinal analítico/concentração *versus* concentração (Figura 24) e todos os pontos encontram-se dentro de um limite aceitável entre 95 e 105% do valor médio.

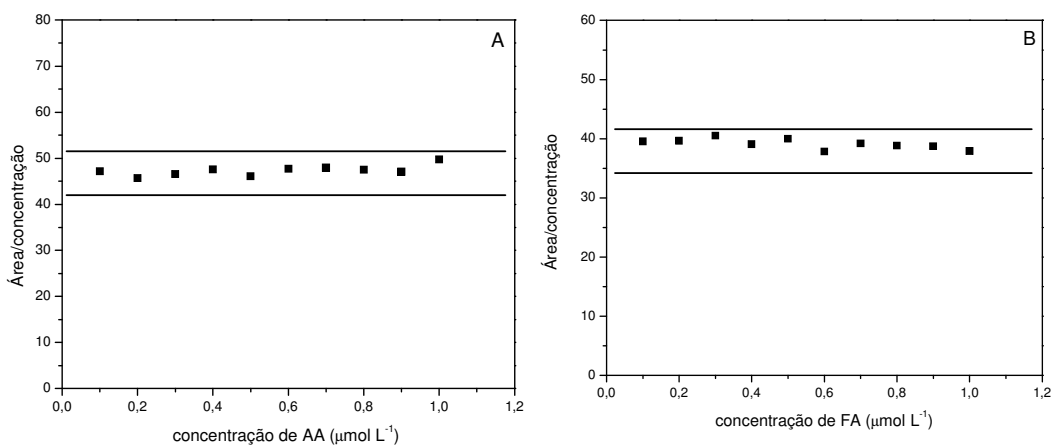


Figura 24 - Gráfico da razão sinal/concentração versus concentração de acetaldeído (A), e de formaldeído (B), admitindo variação de 5%.

O tempo para a reação de 2,4-DNPH com o acetaldeído e o formaldeído em fase aquosa foi avaliado. Observou-se um aumento da área do pico do produto com o tempo de reação, atingindo um máximo em 180 min. No entanto, considerando o

pequeno aumento após 120 min, este tempo foi adotado para as análises (Figura 25).

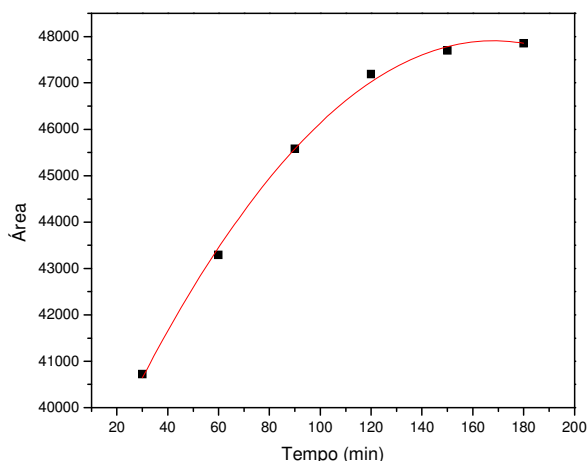


Figura 25 - Efeito do tempo de reação de 2,4-DNPH com acetaldeído no sinal analítico.

A fim de verificar a eficiência da reação do acetaldeído e do formaldeído com a 2,4-DNPH em solução aquosa, soluções de 0,1 a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído e de formaldeído foram preparadas em água deionizada. Inicialmente foi realizada a análise de um branco preparado com 1 mL de água deionizada e 4 mL da solução de 2,4-DNPH, mantidos em agitação magnética por 2 h. A área correspondente a AA (60926 ± 754) e FA (6249 ± 591) no branco foi bastante elevada, provavelmente devido à presença destes aldeídos na atmosfera, cuja concentração pode ser maior em ambientes internos que externos (LIU et al., 2006). As concentrações de acetaldeído e formaldeído nos padrões e nas amostras são relativamente elevadas, o que permitiu avaliar a concentração do aldeído subtraindo-se o valor correspondente ao branco.

Os sinais gerados pela reação do acetaldeído e formaldeído em solução aquosa foram muito próximos (de 87 a 99% para AA e de 96 a 108% para FA) daqueles produzidos pelos padrões em acetonitrila preparados pela dissolução direta da hidrazona do acetaldeído e do formaldeído com coeficientes de correlação linear da curva de 0,9989 para AA e 0,9935 para FA. Segundo Ribani e colaboradores (2004) estes valores são considerados aceitáveis (entre 70 e 120%) e os resultados demonstram a viabilidade do método proposto para determinação de acetaldeído e formaldeído em água de chuva (Figura 26).

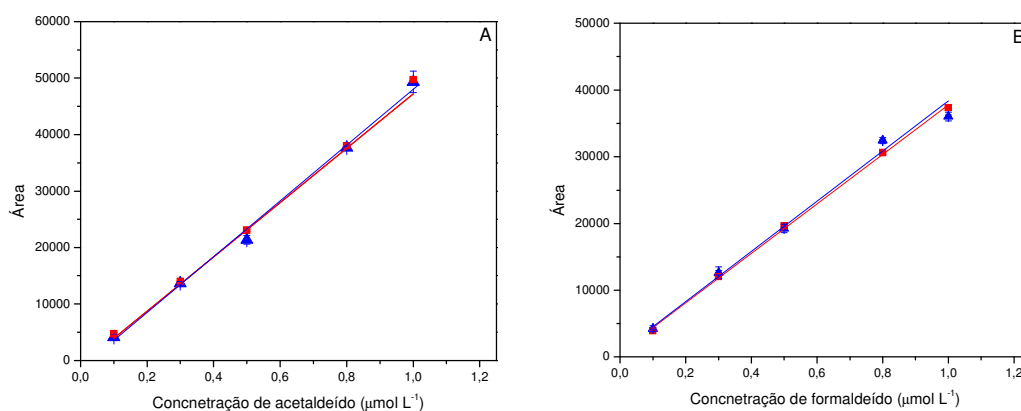


Figura 26 - Curvas analíticas preparadas (A) a partir da 2,4-dinitrofenilhidrazona do acetaldeído sintetizada (■), e a partir da reação da 2,4- dinitrofenilhidrazina e acetaldeído em solução aquosa (▲) e (B) a partir da 2,4- dinitrofenilhidrazona do formaldeído sintetizada (■), e a partir da reação da 2,4- dinitrofenilhidrazina e formaldeído em solução aquosa (▲).

O método foi aplicado nas amostras de água de chuva, a fim de determinar as concentrações de FA e AA. A Figura 27 ilustra um cromatograma de uma amostra de água de chuva (30-31/10/2011), em que se observa o pico do reagente 2,4-DNPH, 2,4-dinitrofenilhidrazona de formaldeído e de acetaldeído.

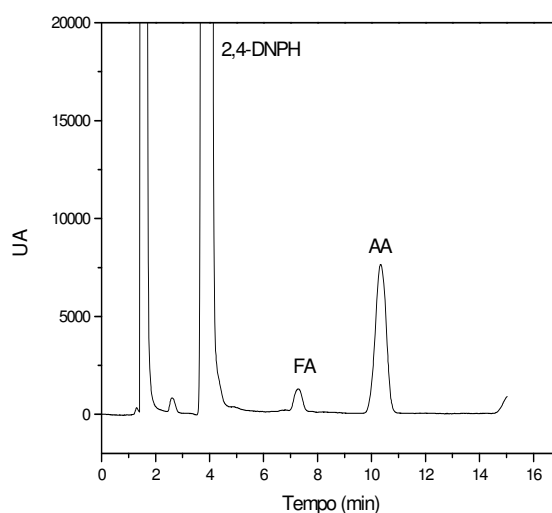


Figura 27 - Cromatograma de uma amostra de água de chuva coletada em 30-31/10/2011. Os picos são correspondentes ao 2,4-DNPH: 2,4-DNPH residual; DNPH-FA e DNPH-AA.

Na amostra do dia 19/11/2012 foi feita uma corrida cromatográfica de 45 min a fim de observar picos de outros analitos, e em tempo de retenção de 14,751 min observou-se mais um pico (Figura 28), que pode ser de um aldeído ou de uma cetona.

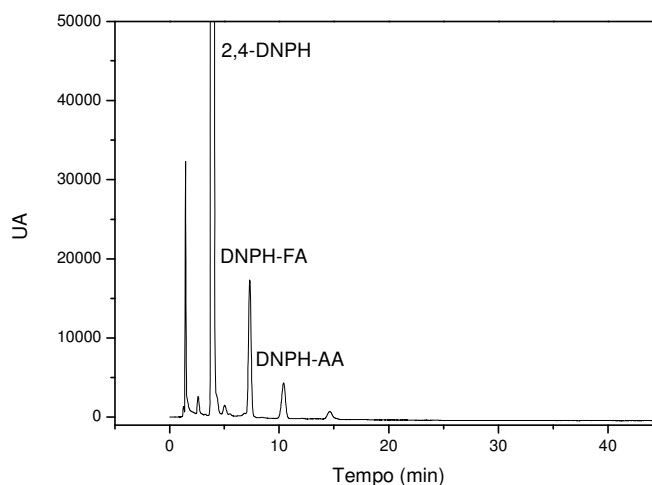


Figura 28 - Cromatograma de amostra de chuva do dia 19/11/2012.

4.5.2. Concentração de AA e FA em água de chuva

Conforme o teste de conservação da amostra (Tabela 5) observou-se que amostras com um tempo de armazenagem acima de 30 dias perdem AA e FA. Essa perda é de cerca de 10%, e portanto, as amostras que permaneceram por vários meses armazenadas devem ter suas concentrações subestimadas.

As concentrações de acetaldeído e formaldeído nas amostras de água de chuva durante todo o período variaram de 0,016 a 1,06 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,034 a 1,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 12). Porém, devido ao problema de armazenamento das amostras para os cálculos de média de AA e FA foram consideradas apenas as amostras de 2012, que foram analisadas em no máximo em 30 dias. As concentrações de acetaldeído e formaldeído nas amostras de água de chuva de 2012 ($n= 21$) variaram de 0,065 a 1,06 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,064 a 1,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Em 2 amostras de água de chuva as concentrações de AA e FA ficaram abaixo do limite de detecção e em 12 amostras as concentrações de AA foram superiores as concentrações de FA (Tabela 13). A média aritmética da concentração de AA e FA nas amostras analisadas em 2012 foi de 0,498 $\mu\text{mol L}^{-1}$

(n= 21) e $0,432 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n= 21), respectivamente. A $\text{MPV}_{\text{anual 2012}}$ de AA e de FA foi $0,469 \mu\text{mol L}^{-1} \pm 0,109$ e $0,421 \mu\text{mol L}^{-1} \pm 0,137$, respectivamente.

As amostras de água de chuva da região da Carolina do Sul - EUA (9 pontos de amostragem), tiveram concentrações de AA entre 0,06 a $0,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ e de FA entre 0,3 a $8,2 \mu\text{mol L}^{-1}$, estas espécies são principalmente originárias da emissão veicular e das oxidações fotoquímicas de matéria orgânica (KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 1996). Nas amostras de ar da cidade de Roma observou-se variação sazonal na concentração de AA e FA na fase gasosa, sendo o período de verão o que apresentou a maior concentração devido sua produção fotoquímica (POSSANZINI; DI PAOLO; CECINATO, 2002). Em Araraquara observa-se variação sazonal para a concentração de FA, sendo o período de safra de cana-de-açúcar o que apresentou a maior concentração ($\text{MPV}_{\text{safra FA}} = 0,488 \pm 0,176$ (n= 16) e $\text{MPV}_{\text{entressafra FA}} = 0,204 \pm 0,066$ (n= 5)), indicando que a queima da palha de cana-de-açúcar contribui para o aumento da concentração de FA (teste t, $P = 0,05$). Para o AA observa-se maior concentração no período de safra de cana-de-açúcar ($\text{MPV}_{\text{safra AA}} = 0,495 \pm 0,146$ (n= 16); $\text{MPV}_{\text{entressafra AA}} = 0,387 \pm 0,137$ (n= 5)), porém essa variação não é significativa (teste t, $P = 0,05$).

Tabela 12 - Concentrações de COD ($\mu\text{mol L}^{-1}$), CODV ($\mu\text{mol L}^{-1}$), acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e formaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em amostras de água de chuva

Data	Precipitação (mm)	COD	CODV	Acetaldeído	Formaldeído
18/03/2011	8,2	101	4	0,016	< LD
29/03/2011	13,5	249	13	<LD	0,397
05/04/2011	12,5	93	< LD	< LD	< LD
13/04/2011	9,0	73	< LD	< LD	< LD
27/04/2011	7,6	98	10	0,224	< LD
07/06/2011	6,8	1802	103	0,442	< LD
09/06/2011	11,8	144	2	< LD	0,103
03/08/2011	5,5	1201	94	0,388	0,06
31/08/2011	6,2	799	< LD	< LD	< LD
14/10/2011	9,0	110	< LD	< LD	< LD
15/10/2011	7,6	104	3	< LD	0,146
25/10/2011	12,5	702	19	0,264	0,253
30-31/10/2011	7,7	220	27	0,334	0,167
22/11/2011	2,8	358	0,3	< LD	0,034
29/11/2011	6,0	200	27	0,341	0,256
30/11/2011	2,5	185	28	0,256	0,242
06/12/2011	22,5	159	3	< LD	0,127
07-08/12/2011	12,5	99	< LD	< LD	0,079
09/12/2011	12,5	140	< LD	< LD	< LD
09-10/12/2011	6,5	90	7	0,193	0,173
14/12/2011	8,4	197	1	0,132	0,144
16/01/2012	29,8	156	9	0,206	0,189
24/02/2012	7,7	284	17	0,186	0,124
22-23/03/2012	9,9	220	34	0,378	0,298
26/04/2012	7,6	185	7	< LD	0,135
24-25/05/2012	6,4	100	13	0,187	0,189
05/06/2012	12,6	126	15	0,196	0,188
06/06/2012	6,0	68	2	0,102	0,105
19-20/06/2012	25,2	78	5	0,121	0,117
21-22/06/2012	12,5	110	49	0,383	0,344
21/09/2012	27,6	644	201	0,771	1,29
25/09/2012 1	20,7	178	2	1,06	0,767
22-23/10/2012	12,5	375	111	0,899	0,924
23-24/10/2012	16,7	105	12	0,691	0,0639
25/10/2012	6,7	310	4	0,586	0,762
01/11/2012	3,7	869	31	0,413	0,977
08/11/2012	8,0	285	18	0,568	0,751
09/11/2012	12,5	116	12	0,065	0,0439
19/11/2012	12,5	138	7	0,724	0,606
24-25/11/2012	12,6	52	< LD	0,228	< LD
01/12/2012	125	91	5	0,581	0,667
09/12/2012	12,7	193	< LD	0,896	0,107

LD: limite de detecção

A Figura 29 ilustra todos os dados de 2012 para COD, CODV, AA e FA, observa-se um perfil de maior concentração das espécies no período de safra de cana-de-açúcar.

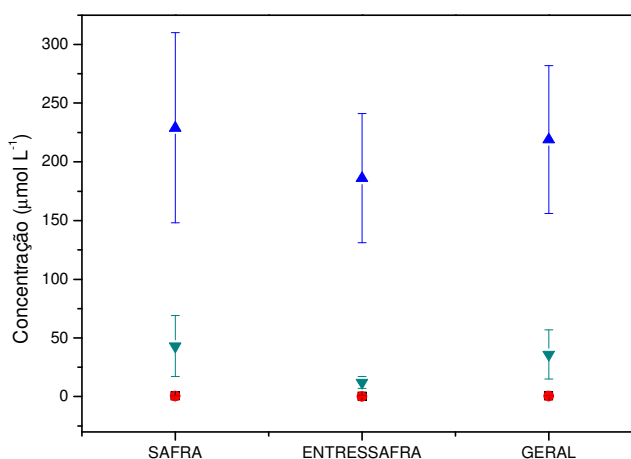


Figura 29 – MPV das amostras de água de chuva de 2012 para COD (▲), CODV (▼), AA (■) e FA (●) nos períodos de safra e entressafra de cana-de-açúcar.

Segundo um estudo de Pimentel e Arbilla (1996), a baixa relação FA/AA é uma característica dos países que utilizam álcool como combustível. Em lugares muito poluídos, como túneis com grande fluxo de veículos, esta relação pode atingir valores muito baixos. No caso de países que não utilizam álcool como combustível esta relação é sempre maior que 1. Na cidade de São Paulo (MONTERO et al., 2001) foram coletadas amostras de ar, em que se determinou compostos carbonílicos em 3 períodos (manhã, tarde e noite), sendo que as maiores concentrações de AA e FA foram encontradas no período da manhã e depois diminuiu gradativamente.

A razão FA/AA tem sido usada para avaliar as possíveis fontes. Geralmente, no Brasil essa razão é baixa devido à utilização de etanol como combustível, pois além da emissão direta do aldeído também pode ocorrer a oxidação do etanol a acetaldeído na atmosfera. Em estudo feito por DeAndrade e Miguel (1985) foram medidos compostos carbonílicos no escapamento de carros movidos a etanol, em que o AA representou 88-99% dos aldeídos totais e FA apenas 1%, isso decorre da combustão incompleta do etanol. Também foi feito um estudo em que se compararam diversas misturas de combustíveis veiculares e com isso observou-se uma maior concentração de acetaldeído em veículos movidos a etanol (GRAHAM;

BELISLE; BAAS, 2008). Em um outro trabalho realizado em São Paulo foram determinados AA e FA em amostras de ar em um túnel onde circulam apenas veículos leves movidos principalmente a gasool e foi verificada uma razão FA/AA de 0,09 – 0,90, indicando uma emissão direta devido principalmente à emissão veicular (VASCONCELOS; CARVALHO; POOL, 2005). A razão FA/AA de Araraquara é menor do que 1, assim como a cidade de São Paulo, sugerindo apresentar como uma possível fonte de aldeídos a emissão veicular.

As concentrações de AA e FA em água de chuva de Araraquara foram comparadas com outras regiões (Tabela 13).

Tabela 13 - Concentrações médias de acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$), formaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e a razão formaldeído/acetaldeído em amostras de água de chuva para diferentes regiões

Local	Amostragem	AA	FA	FA/AA	Referência
Araraquara		0,469	0,421	0,882 (n=21)	
Safra	Urbana/rural	0,495	0,488	0,986 (n =16)	Este trabalho
Entressafra		0,387	0,204	0,527 (n =5)	
Cingapura	Urbana	0,420	2,70	6,43 (n= 12)	BASHEER et al., 2010
Los Angeles	Urbana	0,65	6,9	10,6 (n= 45)	KAWAMURA et al., 2001
Galícia	Rural	0,130	0,689	5,30	PENÃ et al., 2002
São Paulo	Urbana	5,69	0,11	0,0193	GONÇALVES et al., 2010
Yokohama (Japão)	Urbana	0,100	1,22	12,1 (n= 169)	MATSUMOTO, et al.; 2005

Nas 6 regiões observadas na Tabela 13, exceto São Paulo e Araraquara, o aldeído mais abundante foi o FA. Em Los Angeles as principais fontes de aldeídos foram a emissão veicular e reações fotoquímicas. No Noroeste da Espanha (Galícia) houve forte influência biogênica. A cidade de São Paulo apresentou uma elevada concentração de AA e a menor razão FA/AA, indicativo da emissão direta de acetaldeído provavelmente pela grande frota de veículos leves que empregam etanol e gasool como combustível. Para a cidade de Araraquara observa-se uma razão FA/AA próxima de 1 no período de safra de cana-de-açúcar, indicativo de emissão direta de formaldeído predominantemente da queima de palha de cana-de-açúcar e razão de 0,527 no período de entressafra indicando emissão direta de acetaldeído predominantemente da frota veicular.

Observa-se no período de safra de cana-de-açúcar tanto a emissão de AA como de FA. Já no período de entressafra há maior emissão de AA, visto que a concentração de FA cai pela metade e a de AA apenas 22%, indicando que o AA emitido vem parcialmente da queima da palha de cana-de-açúcar e principalmente da emissão veicular, enquanto que o FA emitido é predominantemente da queima da palha de cana-de-açúcar. Esses resultados são coerentes com o trabalho de Lopes, em que foi apresentada uma maior emissão de FA do que AA pela queima da palha de cana-de-açúcar.

As concentrações de AA e FA foram correlacionadas com ozônio e com óxidos de nitrogênio (Figura 30), a fim de melhor verificar as possíveis fontes, visto que correlações destas espécies com aldeídos indicam fonte preferencialmente por reações fotoquímicas. Na cidade de São Paulo os aldeídos, coletados ao meio dia, apresentaram boas correlações com ozônio, indicando que nesses períodos os aldeídos foram produzidos principalmente por reações fotoquímicas (MONTERO et al., 2001). Na cidade de Araraquara foram analisadas as possíveis correlações lineares entre as concentrações de aldeídos encontrados nas amostras de chuva e as concentrações de alguns gases envolvidos direta ou indiretamente em reações fotoquímicas (Tabela 14; Figura 30). Para os valores dos gases foi levado em consideração o período de maior intensidade deles, portanto, foi calculada uma média com os valores amostrados das 9:00 às 17:00 h.

Tabela 14 – Coeficiente de correlação linear entre as espécies NO_x e O_3 com AA e FA

Espécies	R	N	Correlação (95% confiança)
NO_x vs AA	- 0,2354	21	Não significativa
O_3 vs AA	0,6980	21	Significativa
NO_x vs FA	- 0,2350	21	Não significativa
O_3 vs FA	0,5305	21	Significativa

A correlação entre as concentrações de aldeídos e O_3 , indica que o AA e FA gerados incluem produtos secundários formados em processos fotoquímicos. As importantes fontes de NO_x para a atmosfera são processos de combustão antrópica e emissões de solo.

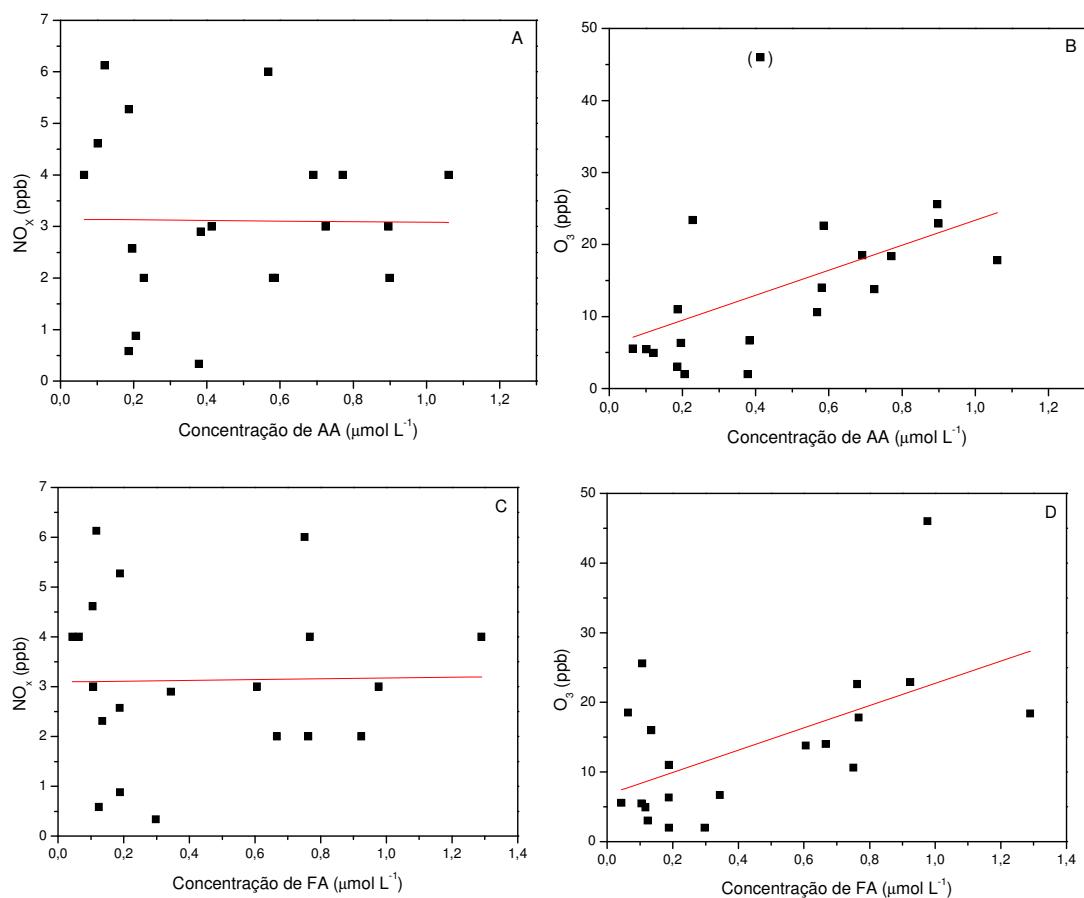


Figura 30 - Correlações entre (a) NO_x e AA, (b) O_3 e AA, o ponto entre parêntese foi excluído da correlação, (c) NO_x e FA e (d) O_3 e FA.

Os dados obtidos para a concentração de O_3 e NO_x foram cedidos por outro grupo de pesquisa. Estes valores são relativos e não representam os valores reais de ozônio na cidade de Araraquara uma vez que os dados foram coletados antes de uma adequada calibração.

5. Considerações Finais

A membrana utilizada para a filtração das amostras de água de chuva não apresentou contaminação significativa de COD.

Aproximadamente 70% das amostras de chuva de Araraquara apresentaram pH superior a 5,5. Não foi observada variação mensal ou sazonal de pH, porém o mês de julho apresentou uma acidez elevada provavelmente devido à menor ressuspensão do solo e/ou maior emissão de óxidos ácidos, além do transporte de poluentes por longas distâncias.

O valor do pH médio de Araraquara aumentou nesses últimos anos (4,78 para 5,73), isso pode ser um indicativo de uma maior ressuspensão do solo causada pelo crescente uso de maquinário agrícola na época da safra. A significativa correlação linear entre pH e Ca^{2+} é um indicativo da neutralização do solo, visto que o solo contém CaCO_3 .

A utilização de íon K^+ como marcador de queima de biomassa em Araraquara se mostrou bastante viável devido à clara sazonalidade observada, sendo que no período de safra a concentração média ponderada pelo volume foi cerca de três vezes maior que no período de entressafra, indicando uma significativa contribuição da queima da palha de cana-de-açúcar na emissão de aerossóis para a atmosfera. A concentração de Ca^{2+} não apresentou sazonalidade.

A cidade de Araraquara apresentou concentrações elevadas de COD que podem ser principalmente atribuídas aos focos de queimadas, mas que também sofrem influência dos períodos de estiagem e da altura do evento de chuva. A MPV de COD foi superior no período de safra de cana-de-açúcar, período que ocorre a queima da palha de cana-de-açúcar. Embora a colheita da cana esteja em processo de mecanização, as queimadas ainda influenciam fortemente a concentração de COD na água de chuva. Observou-se uma melhor correlação entre COD e o íon K^+ do que COD e o íon Ca^{2+} , porém ambas foram significativas, indicando a contribuição da queima da palha de cana-de-açúcar e da ressuspensão do solo na emissão de carbono orgânico solúvel na atmosfera.

No processo de determinação de CODV, que é por diferença de COD e CONP, foi realizada uma purga de 10 min a fim de eliminar o Cl_2 e o CODV, depois desses 10 min a concentração de AA mantém-se praticamente constante, não havendo remoção de AA da solução. O mesmo comportamento foi observado para a

concentração de FA. Portanto, a concentração de carbono orgânico volátil dissolvido medida nas amostras de água de chuva deve se referir a outros compostos orgânicos voláteis. A não volatilização de FA na solução aquosa se deve a formação do hidrato de FA que representa 99,9% do FA presente. O AA também é hidrolisado, porém com uma constante bem menor o que facilita a volatilização após os 40 min de purga.

A maioria das amostras de chuva que apresentaram concentrações relativamente elevadas de CODV é do período de safra de cana-de-açúcar, conforme esperado a queima de biomassa contribui para emissão desses compostos. Durante o evento de chuva essas espécies de CODV foram rapidamente removidas da atmosfera por um processo que ocorre abaixo da nuvem, enquanto as espécies não voláteis de carbono orgânico foram removidas por ambos os processos que ocorrem abaixo da nuvem e dentro da nuvem (este último, um fenômeno intra-nuvem).

Em Araraquara observou-se variação sazonal para a concentração de FA na água de chuva, sendo o período de safra de cana-de-açúcar o que apresentou a maior concentração, indicando que a queima da palha de cana-de-açúcar contribui para o aumento da concentração de FA. Para o AA também observa-se maior concentração no período de safra de cana-de-açúcar, porém essa variação não foi estatisticamente significativa.

Em cidades como Cingapura, Los Angeles e Yokohama, o aldeído mais abundante foi o FA. Já as cidades brasileiras São Paulo e Araraquara apresentaram maiores concentrações médias de AA, sendo a cidade de São Paulo a que apresentou a menor razão FA/AA, indicativo da predominância da emissão direta de acetaldeído provavelmente pela grande frota de veículos leves que empregam etanol e gasool como combustível. Este trabalho indicou uma contribuição predominante de formaldeído pela queima da palha de cana-de-açúcar e de acetaldeído pela emissão veicular.

A correlação entre as concentrações de aldeídos e O_3 , indica que o AA e FA gerados incluem produtos secundários formados em processos fotoquímicos.

Conhecer o quadro atual da composição química da atmosfera é importante para avaliar um cenário novo que deverá acontecer com o fim da queima da palha de cana-de-açúcar.

Referências

- ALLOU, L.; MAIMOUNI, L. E.; CALVÉ, S. L. Henry's law constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 2991-2998, 2011.
- ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; SANTOS, M. H.; YAMAZAKI, A. Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 189-196, 2011.
- ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.
- ANDREAE, M. O.; MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 15, p. 955-966, 2001.
- ARGENTIÈRE, R. **A atmosfera**. 2. ed. São Paulo: Pincar, 1960. 286 p. (Coleção Ciência e Divulgação).
- ARSENE, C.; OLARIU, R. I.; MIHALOPOULOS, N. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003–2006). **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 9452-9467, 2007.
- AVERY, G. B.; BROWN, J. L. D.; WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J. Assessment of rainwater volatile organic carbon in southeastern north Carolina, USA. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2678-2681, 2009.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BASHEER, C.; PAVAGADHI, S.; YU, H.; BALASUBRAMANIAN, R.; LEE, H. K. Determination of aldehydes in rainwater using micro-solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 6366-6372, 2010.
- BENKELBERG, H. J.; HAMM, S.; WARNECK, P. Henry's law coefficients for aqueous solutions of acetone, acetaldehyde and acetonitrile, and equilibrium constants for the addition compounds of acetone and acetaldehyde with bisulfite. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 20, p. 17-34, 1995.
- BERNER, E. K.; BERNER, R. A. **Global environment: water, air, and geochemical cycles**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1996. 376 p.
- BLOEMEN, H. J. Th.; BURN, J. **Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment**. London: Blackie Academic & Professional, 1993. 290 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **1º Inventário Nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários - 2011**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_publicacao/163_publicacao27072011055200.pdf>. Acesso em: 05 abr. 2013a.

BRASIL. Ministério das Cidades. Departamento Nacional de Trânsito. **Frota 2012**. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2012b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Proteção da camada de ozônio**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/protecao-da-camada-de-ozonio>>. Acesso em: 26 dez. 2012c.

BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística básica**. 4. ed. São Paulo: Atual, 1987. 321 p.

CAMPOS, M. L. A. M. Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos. In: _____. **A química das águas marinhas, fluviais e pluviais**. Campinas: Átomo, 2010. Cap. 4, p. 93-106.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 808-813, 2002.

CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; DAMETTO, P. R.; FRANCISCO, J. G.; COELHO, C. H. Dissolved organic carbon in rainwater: glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8924-8931, 2007.

CAREY, F. A. Advanced organic chemistry: structure and mechanisms. In: _____. **Reactions of carbonyl compounds**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1983. Cap. 8, p. 403-453.

COELHO, C. H.; FRANCISCO, J. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7115-7121, 2008.

COMMITTEE ON ALDEHYDE. **Formaldehyde and other aldehydes**. Disponível em: <<http://archive.org/details/formaldehydeando003763mbp>>. Acesso em: 17 jul. 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informações-Básicas/21-Poluentes>>. Acesso em: 28 dez. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aldehydes report in the atmosphere of São Paulo 1996/1997**. São Paulo, 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Livro de resoluções do CONAMA:** indicadores de qualidade do ar. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>>. Acesso em: 04 out. 2012.

DEANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. Determination of carbonyl compounds in exhaust gases from alcohol-fueled vehicles equipped with three-way catalytic converters. **Internrtional Journal Environment Analytical Chemistry**, v. 21, p. 229-237, 1985.

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

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Informações estatísticas sobre a produção de cana-de-açúcar mundial.** Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 08 dez. 2012.

GONÇALVES, C.; SANTOS, M. A.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J. J. Hydrogen peroxide in the rainwater of Sao Paulo megacity: measurements and controlling factors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 331-339, 2010.

GRAHAM, L. A.; BELISLE, S. L.; BASS, C. L. Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 4498-4516, 2008.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **Relatório do Instituto Agrônômico**, 2007. Disponível em: <www.iac.sp.gov.br>. Acesso em: 15 fev. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Informações do censo demográfico 2010 da cidade de Araraquara.** Disponível em: <<http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2012a.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Informações da lavoura temporária da cidade de Araraquara.** Disponível em: <<http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow.htm>>. Acesso em: 10 dez 2012b.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Informações de focos de queimadas.** Disponível em: <www.dpi.inpe.br/proarco/bdqueimadas>. Acesso em: 26 dez. 2012.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric pollution:** history, science and regulation. Cambridge: University Press, 2002. 412 p.

KAWAMURA, K.; STEINBERG, S.; KAPLAN, I. R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern california wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 7, p. 1035-1052, 1996.

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

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

KULSHRESTHA, U. C.; KULSHRESTHA, M. J.; SEKAR, R.; SASTRY, G. S. R.; VAIRAMANI, M. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3019-3026, 2003.

LABORATÓRIO DE CONTROLE E QUALIDADE DO AR. **Controle da poluição atmosférica**. Disponível em: <http://www.lcqar.ufsc.br/aula_livro.php>. Acesso em: 12 jan. 2013.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LIU, W.; ZHANG, J.; ZHANG, L.; TURPIN, B. J.; WEISEL, C. P.; MORANDI, M. T.; STOCK, T. H.; COLOME, S.; KORN, L. R. Estimating contributions of indoor and outdoor sources to indoor carbonyl concentrations in three urban areas of the United States. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2202-2214, 2006.

LOPES, M. L. A. **Avaliação ambiental de compostos orgânicos voláteis (VOC) provenientes da queima da cana-de-açúcar**. 2010. 118 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F.; YNOUE, R. Y.; ALBUQUERQUE, E. L.; TOMAZ, E.; VASCONCELLOS, P. C. Ambiental volatile organic compounds in the megacity of São Paulo. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2009-2013, 2008.

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, p. 7321-7329, 2005.

McKEE, D.J. **Tropospheric ozone**: human, health and agricultural impacts. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 333 p.

McMURRY, J. Química orgânica. In: _____. **Aldeídos e cetonas**: reações de adição nucleofílica. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997. v. 2, cap. 19, p. 82-138.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. Calibration methods in instrumental analysis: regression and correlation. In: _____. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 4th ed. New York: Prentice Hall, 2000. Cap. 5, p. 107-150.

MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R.; PIRES, M. A.; SANCHEZCCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. F.; CARVALHO, L. R. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 15, p. 3071-3081, 2001.

MOULI, P. C.; MOHAN, S. V.; REDDY, S. J. Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 999-1008, 2005.

MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças. **Química Nova na Escola**, p. 41-49, 2001. Edição especial.

MUDANÇAS CLIMÁTICAS. **Ciência do clima**. Disponível em: <<http://www.mudancasclimaticas.andi.org.br/node/661>>. Acesso em: 26 dez. 2012.

NGUYEN, H. T.; TAKENAKA, N.; BANDOW, H.; MAEDA, Y.; OLIVA, S. T.; BOTELHO, M. M. F.; TAVARES, T. M. Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 3075-3083, 2001.

NOMI, S. N.; SAKUGAWA, H.; TAKEDA, K.; SOLCI, M. C. Formaldeído e acetaldeído atmosféricos no campus da Universidade de Hiroshima, Japão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.31, p. 23-29, 2010.

ÖZSOY, T.; TÜRKER, P.; ÖRNEKTEKIN, S. Precipitation chemistry as an indicator of urban air quality in Mersin, North-Eastern Mediterranean Region. **Water Air Soil Pollut**, v. 189, p. 69-83, 2008.

PACHECO, M. R. P. S.; HELENE, M. E. M. Atmosfera, fluxos de carbono e fertilização por CO₂. **Estudos Avançados**, v. 4, n. 9, p. 204-220, 1990.

PAN, Y.; WANG, Y.; XIN, J.; TANG, G.; SONG, T.; WANG, Y.; LI, X. WU, F. Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2350-2357, 2010.

PATERLINI, W. C. **Fontes e composição das partículas atmosféricas na área urbana e rural da região central do estado de São Paulo**. 2007. 168 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química orgânica experimental: técnicas de escala pequena**. 2. ed. Poto Alegre: Bookman, 2009. 880 p.

PENÃ, R. M.; GARCÍA, S.; HERRERO, C.; LOSADA, M.; VÁZQUEZ, A.; LUCAS, T. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5277-5288, 2002.

PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. Simulação de química da atmosfera poluída por automóveis movidos a álcool. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 252-260, 1997.

POSSANZINI, M.; DI PAOLO, V.; CECINATO, A. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3195-3201, 2002.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

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

ROTTENBERGER, S.; KUHN, U.; WOLF, A.; SCHEBESKE, G.; OLIVA, S. T.; TAVARES, T. M.; KESSELMEIER, J. Exchange of short-chain aldehydes between amazonian vegetation and the atmosphere. **Ecological Applications**, v.14, p. 247-262, 2004.

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

SAKURAGAWA, A.; YONENO, T.; INOUE, K.; OKUTANI, T. Trace analysis of carbonyl compounds by liquid chromatography-mass spectrometry after collection as 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatives. **Journal of Chromatography A**, v. 844, p. 403-408, 1999.

SALDIVA, P. H. N.; POPE III, C. A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W.; LICHTENFELS, A. J.; SALGE, J. M.; BARONE, I.; BÖHM, G. M. Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. **Archives of Environmental Health**, v. 50, p. 159-63, 1995.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. New York: John Wiley, 1998. 1326 p.

SRIVASTAVA, A.; MAJUMDAR, D. Emission inventory of evaporative emissions of VOCs in four metro cities in India. **Environmental Monitoring Assess**, v. 160, p. 315-322, 2010.

TANG, X.; BAI, Y.; DUONG, A.; SMITH, M. T.; LI, L.; ZHANG, L. Formaldehyde in China: production, consumption, exposure levels, and health effects. **Environment International**, v. 35, p. 1210-1224, 2009.

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

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

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

ZHANG, X.; JIANG, H.; ZHANG, Q.; ZHANG, X. Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian. **Atmospheric Research**, v. 116, p. 151-160, 2012.

Apêndice 1: Concentrações de COD ($\mu\text{mol L}^{-1}$), CODV ($\mu\text{mol L}^{-1}$), Ca^{2+} ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e K^{+} ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Araraquara.

Amostra	Data	Precipitação (mm)	COD	CODV	Ca^{2+}	K^{+}
AR_01.08	23/01/2008	3,6	423,3		0,657	1,042
AR_02.08	23/01/2008	12,6	79,0		0,619	0,231
AR_03.08	24/01/2008	22,7	225,3		0,540	0,287
AR_04.08	29-30/01/08	12,4	137,8			0,180
AR_05.08	18-19/02/08	5,6	202,8		0,497	0,818
AR_06.08	21/02/2008	10,2	92,0		0,355	0,393
AR_07.08	12/03/2008	12,6	92,8		0,672	0,211
AR_08.08	13/03/2008	10,5	75,8		0,396	0,242
AR_09.08	29/04/2008	11,1	198,9		1,125	0,788
AR_10.08	29/05/2008	3,4	328,7	22,6	2,157	1,241
AR_11.08	04/06/2008	6,7	206,4	5,4	0,477	0,338
AR_12.08	24/06/2008	2,9	244,4	25,6	1,424	0,85
AR_13.08	05/08/2008	12,4	396,8	32,7	2,183	0,9
AR_14.08	30/09/2008	27,4	409,8	1,6	0,807	1,04
AR_15.08	02/10/2008	23,7	394,3	0,9	1,498	0,954
AR_16.08	21/10/2008	0,6	394,6	0,6		
AR_17.08	06/11/2008	6,4	252,9	7,0	4,673	1,524
AR_18.08	11/11/2008	6,4	218,5	< LD	6,135	3,313
AR_19.08	24/11/2008	6,4	197,1	13,3	8,346	2,636
AR_20.08	26/11/2008	21,2	255,4	< LD	4,599	2,231
AR_21.08	02/12/2008	7,4	218,3	< LD	4,165	1,933
AR_01.09	22/01/2009	0,7	84,2	6,0		
AR_02.09	12/02/2009	6,4	167,2	0,6	2,649	0,85
AR_03.09	27/02/2009	0,7	83,3	6,2		
AR_04.09	10/03/2009	9,5	133,3	5,1	1,861	0,534
AR_05.09	12/03/2009	7,1	154,2	11,4	1,795	0,549
AR_06.09	30/03/2009	12,5	129,1	3,3	1,411	0,548
AR_07.09	13/04/2009	31,0	89,4	6,1	2,399	0,269
AR_08.09	13/05/2009	4,8	332,7	25,8	8,035	3,874
AR_09.09	25/6/2009	19,6	207,5	6,9	9,011	3,624
AR_10.09	24/07/2009	6,5	216,3	16,7	6,013	1,784
AR_11.09	26/07/2009	0,5	339,5	31,3		
AR_12.09	18-19/08/2009	23,6	247,3	25,7	5,764	1,748
AR_13.09	19-20/08/2009	30,3	197,8	10,0	2,477	1,013
AR_14.09	09-10/09/2009	13,5	215,9	18,1	3,275	5,498
AR_15.09	21/9/2009	9,7	275,7	16,0	2,88	3,495
AR_16.09	23/9/2009	7,9	219,7	17,3	6,552	0,853
AR_17.09	7/10/2009	15,4	211,3	19,7	3,106	2,090
AR_18.09	19/10/2009	3,6	335,9	39,6	12,45	1,345

AR_19.09	26/10/2009	9,0	351,8	22,8	8,040	1,318
AR_20.09	5/11/2009	3,6	215,7	21,9	5,254	1,484
AR_21.09	16/11/2009	8,2	176	10,8	4,035	0,732
AR_22.09	23/11/2009	27,7	90,8	2,1	3,864	0,500
AR_23.09	30/11/2009	3,5	256,7	27,7	5,593	2,744
AR_24.09	7/12/2009	11,0	75,7	5,2	3,63	0,301
AR_25.09	8/12/2009	15,0	150,1	33,3	3,431	0,420
AR_01.10	19/1/2010	7,5	381,5	42,9	8,082	3,565
AR_02.10	26/1/2010	11,6	96,2	< LD	6,004	0,933
AR_03.10	04/02/2010	11,3	373,9	59,0	8,541	1,581
AR_04.10	07/02/2010	13,8	153,2	< LD	4,426	0,913
AR_05.10	10/02/2010	3,9	310,5	< LD	14,31	1,925
AR_06.10	17/02/2010	32,3	251,3	24,4	6,946	0,730
AR_07.10	23/02/2010	12,3	350,4	< LD	7,732	4,328
AR_08.10	25/02/2010	17,5	323	< LD	10,07	1,643
AR_09.10	14/03/2010	24,0	170,7	13,6	2,667	0,942
AR_10.10	13/07/2010	9,4	622,9	226,9	7,678	8,453
AR_11.10	6-7/9/2010	3,6	1173,4	228,3	8,032	8,135
AR_12.10	26/09/2010	18,2	1138,4	69,2	14,392	28,265
AR_13.10	26-27/9/2010	19,3	877,2	17,2	5,205	9,269
AR_14.10	28/09/2010	3,9	1103,7	36,2	3,261	2,188
AR_15.10	28-29/9/2010	3,6	299,1	7,6	6,795	6,228
AR_16.10	30/10/2010	6,9	442,8	234,4	12,095	6,705
AR_17.10	22/11/2010	2,6	394,6	196,2	3,968	2,869
AR_01.11	15/02/2011	15,6	137,3	< LD	1,141	1,133
AR_02.11	18/03/2011	8,2	101,3	3,5	1,671	1,156
AR_03.11	29/03/2011	13,5	249,3	13,1	6,088	3,096
AR_04.11	05/04/2011	12,5	93,2	< LD	2,908	1,973
AR_05.11	13/04/2011	9,0	72,9	< LD	0,611	0,599
AR_06.11	27/04/2011	7,6	98,2	9,9	1,318	1,122
AR_07.11	07/06/2011	6,8	1801,7	132,5	53,954	79,756
AR_08.11	09/06/2011	11,8	144,2	2,4	0,788	1,224
AR_09.11	03/08/2011	5,5	1200,9	94,2	13,332	35,401
AR_10.11	31/08/2011	6,2	799,0	< LD	8,739	21,563
AR_11.11	21/09/2011	0,5	865,5	81,3		
AR_12.11	09/10/2011	1,4	650,0	98,2		
AR_13.11	12-13/10/2011	8,6	253,8	8,4	4,498	4,582
AR_14.11	13-14/10/2011	12,5	147,9	4,7	2,201	2,665
AR_15.11	14/10/2011	9,0	110,3	< LD	2,201	1,008
AR_16.11	15/10/2011	7,6	103,5	2,5	3,792	1,53
AR_17.11	25/10/2011	12,5	702,2	18,7	14,746	23,689
AR_18.11	30-31/10/2011	7,7	219,7	26,5		
AR_19.11	22/11/2011	2,8	358,3	0,3	13,509	7,579
AR_20.11	29/11/2011	6,0	199,8	27,3	5,558	6,648
AR_21.11	30/11/2011	2,5	185,4	27,5	3,615	4,526
AR_22.11	06/12/2011	22,5	158,8	3,1	5,382	2,517

AR_23.11	07-08/12/2011	12,5	98,3	< LD	1,671	0,895
AR_24.11	09/12/2011	12,5	165,5	< LD	3,085	1,383
AR_25.11	10/12/2011	6,5	90,2	7,4	8,208	1,088
AR_26.11	14/12/2011	8,4	102,1	9,0	5,558	2,789
AR_01.12	03/01/2012	1,0	238	15,2		
AR_02.12	10/01/2012	1,7	221,4	0,4		
AR_03.12	11-12/01/2012	6,9	180,3	< LD	5,558	3,039
AR_04.12	16/01/2012	29,8	156,2	8,5	3,615	4,049
AR_05.12	18-19/01/2012	1,2	150,1	1,3		
AR_06.12	26-27/01/2012	3,1	141,5	< LD	3,915	3,986
AR_07.12	24/02/2012	7,7	284	17,0	33,328	7,026
AR_08.12	22-23/03/2012	9,9	220	34,0	5,481	2,837
AR_09.12	13/04/2012	1,0	612,5	12,9		
AR_10.12	26/04/2012	7,6	185,5	7,3	4,000	2,783
AR_11.12	01/05/2012	4,4	148,5	7,5	3,217	4,185
AR_12.12	24-25/05/2012	6,4	99,7	12,8	3,815	4,000
AR_13.12	05/06/2012	12,6	125,5	15,4	2,519	1,859
AR_14.12	06/06/2012	6,0	68,1	1,9	1,778	1,641
AR_15.12	19-20/06/2012	25,2	78,5	5,1	2,889	3,109
AR_16.12	21-22/06/2012	12,5	110,5	49,2	3,259	1,804
AR_17.12	21/09/2012	27,6	643,9	200,8	3,259	4,413
AR_18.12	25/09/2012 1	20,7	177,7	2,0	4,556	3,326
AR_19.12	25/09/2012 2	0,5	367,2	37,1		
AR_20.12	22-23/10/2012	12,5	375,1	110,8	4,000	18,761
AR_21.12	23-24/10/2012	16,7	105,1	12,1	6,222	2,837
AR_22.12	25/10/2012	6,7	309,7	4,0	3,074	5,935
AR_23.12	01/11/2012	3,7	868,9	30,6	3,444	37,457
AR_24.12	08/11/2012	8,0	285,2	17,5	2,704	5,935
AR_25.12	09/11/2012	12,5	116,2	11,5	3,259	2,022
AR_26.12	19/11/2012	12,5	138,2	7,0	5,667	9,359
AR_27.12	24-25/11/2012	12,6	52	< LD	1,963	3,326
AR_28.12	01/12/2012	3,0	91,3	4,9	32,519	14,196
AR_29.12	09/12/2012	12,7	192,7	< LD	3,444	7,457