



Universidade Estadual Paulista – UNESP  
“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química de Araraquara



Trabalho de conclusão de curso

## **CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO E ALDEÍDOS NA ÁGUA DE CHUVA DE ARARAQUARA**

Fauller Henrique da Fonseca

Araraquara  
2017

**FAULLER HENRIQUE DA FONSECA**

**CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO E ALDEÍDOS NA ÁGUA DE  
CHUVA DE ARARAQUARA**

Monografia apresentada ao Instituto  
de Química, Universidade Estadual  
Paulista, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Bacharel  
em Química

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Lúcia A. M. Campos

Araraquara  
2017

*Dedico este trabalho aos meus pais, irmã, amigos e demais pessoas importantes em minha vida.*

*Agradeço a todos pelo apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter iluminado meu caminho e me permitido chegar até aqui.

Agradeço à minha avó Mirtes (*in memoriam*) por todo o amor, ensinamentos e por contribuir tanto para que eu fosse a pessoa que sou hoje em dia!

Aos meus pais, Neusa e Lázaro, e minha irmã Alessandra por todo o amor e motivação. Se cheguei onde estou, devo isso a vocês. Muito obrigado!

À minha sobrinha Thayna, ao meu cunhado Edgard e ao meu avô Geraldo pelo carinho e apoio.

Ao Filipe pelo carinho, confiança e incentivo a todo momento.

À minha orientadora Raquel e a Daniely pela colaboração em meu crescimento como profissional e por todo o conhecimento compartilhado comigo. Agradeço também à professora Maria Lúcia pela co-orientação.

Aos amigos do IQ: Amanda, Ana, Cinthia, Larissa C., Larissa P., Mariana, Marília e Natália. Agradeço aos amigos do grupo LaPOA – Adriana, Amanda, André, Andreza, Beatriz, Daniely, Elissandro, João, Karla, Hernán, Igrayne e Saily – pelos momentos de conversa e pelas trocas de experiência. Agradeço também aos amigos integrantes do PET Química pelas experiências compartilhadas.

A Anna, Felipe, Letícia e Paulo pelos momentos incríveis vividos e, principalmente, pelos obstáculos superados juntos.

Aos membros da Banca Examinadora por aceitarem o convite.

Ao Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, do Laboratório de Análise Térmica, pelo auxílio com a análise termogravimétrica.

À Universidade Estadual Paulista, ao Instituto de Química - Araraquara, ao Departamento de Química Analítica e ao Grupo LaPOA pela infraestrutura oferecida e à CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

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

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

“Faites que le rêve dévore votre vie, afin que la  
vie ne dévore pas votre rêve.”

Antoine de Saint-Exupéry

## RESUMO

A atmosfera tem sua composição influenciada pelas atividades que ocorrem em nosso planeta desde o surgimento das primeiras formas de vida e, atualmente, é composta majoritariamente por gás nitrogênio e oxigênio, além de gases traço, como argônio, dióxido de carbono e ozônio. Porém, fenômenos de emissão, deposição e transporte que ocorrem nesse compartimento ambiental são responsáveis pela alteração de sua composição, principalmente no que diz respeito aos gases minoritários, o que gera a poluição atmosférica. Entre os poluentes atmosféricos, tem-se as substâncias orgânicas, que podem ser emitidas diretamente para a atmosfera ou formadas a partir de reações *in situ*. Estudos anteriores mostraram que a região de Araraquara possui importantes fontes de emissão desses compostos, com destaque para a queima de biomassa, que esteve atrelada durante muito tempo à queima da palha da cana-de-açúcar. Uma das formas de avaliar a composição da atmosfera de uma região é pela determinação da composição da água de chuva, uma vez que a chuva é um eficiente mecanismo de remoção dos poluentes atmosféricos. Neste trabalho, analisou-se a água de chuva de Araraquara, em relação ao carbono orgânico dissolvido (COD) e dissolvido volátil (CODV), acetaldeído (AA) e formaldeído (FA), a fim de investigar as possíveis mudanças na emissão de compostos orgânicos para a atmosfera em função da modificação do processo canavieiro, bem como as variações sazonais. COD e CODV foram determinados pela técnica de combustão catalítica à alta temperatura e AA e FA foram convertidos a hidrazonas, através de reação com 2,4-dinitrofenilhidrazina, que foram separadas e quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência. A concentração de COD apresentou sazonalidade, com média ponderada pelo volume (MPV) de  $260,7 \pm 48 \mu\text{mol L}^{-1}$  na estação seca do ano e  $168,5 \pm 20 \mu\text{mol L}^{-1}$  na estação úmida. Além disso, a MPV mensal de COD em água de chuva apresentou correlação positiva significativa com o número de focos de queimada no estado de SP. Foi observada sazonalidade para o CODV, com maior MPV ( $37,43 \pm 17 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) na estação úmida. A MPV das concentrações de AA foi mais elevada na estação úmida, com um valor de  $0,312 \pm 0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ , enquanto para a estação seca a média foi de  $0,234 \pm 0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Por fim, as concentrações de FA foram mais elevadas na estação seca, com MPV de  $15,82 \pm 0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Os dados apontam a queima de biomassa como uma das principais fontes de carbono orgânico, enquanto o CODV presente na água de chuva parece ter origem a partir de fontes biogênicas. Os dados sugerem o acetaldeído como o aldeído predominante na atmosfera da região, provavelmente devido ao uso do etanol combustível.

**Palavras-chave:** Água de chuva. Carbono orgânico dissolvido. Aldeídos. Araraquara.

## ABSTRACT

Atmospheric composition is influenced by the activities that take place on our planet since the appearance of the first forms of life and, currently, it is composed mainly by nitrogen and oxygen gas, as well as trace gases, such as argon, carbon dioxide and ozone. However, phenomena like emission, deposition and transport that occur in this compartment are responsible for changes in its composition, especially in relation to minority gases, generating air pollution. Atmospheric pollutants include organic substances, which can be emitted directly into the atmosphere or be formed by *in situ* reactions. Previous studies have shown that Araraquara region has important sources of emission of organic compounds, like biomass combustion, which was related to the burning of sugarcane straw before harvesting. One of the ways to evaluate the atmospheric composition of a region is by determining the composition of rainwater, since rainfall is an efficient mechanism for the removal of atmospheric pollutants. In this work, rainwater from Araraquara was analyzed in relation to dissolved organic carbon (DOC) and volatile dissolved organic carbon (VDOC), acetaldehyde (AA) and formaldehyde (FA), in order to investigate possible emission sources of organic compounds to the atmosphere due to the modification in sugarcane harvesting, as well as the seasonal variations. DOC and VDOC were determined by high temperature catalytic combustion technique, while AA and FA were converted to hydrazones, by the reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine, which were separated and quantified by high performance liquid chromatography. The DOC concentration showed seasonality, with a volume-weighted average (VWA) of  $260.7 \pm 48 \mu\text{mol L}^{-1}$  in the dry season of the year and  $168.5 \pm 20 \mu\text{mol L}^{-1}$  in the wet season. In addition, the monthly VWA of DOC in rainwater presented a significant positive correlation with the number of fires in the São Paulo state. Seasonality was also observed for VDOC, with higher VWA ( $37.43 \pm 17 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) in the wet season. The VWA of AA concentrations was higher in the wet season, with a value of  $0.312 \pm 0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$ , while for the dry season the VWA was  $0.234 \pm 0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Finally, the concentrations of FA were higher in the dry season, with VWA of  $15.82 \pm 0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$ . The data points biomass combustion as one of the main sources of organic carbon, while CODV present in rainwater seems to originate from biogenic sources. The data suggest acetaldehyde as the predominant aldehyde in the region's atmosphere, probably due to the use of ethanol as a fuel.

**Keywords:** Rainwater. Dissolved organic carbon. Aldehydes. Araraquara

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da variação da temperatura e composição das camadas da atmosfera terrestre.....	15
Figura 2: Cromatograma de uma amostra de água de chuva coletada em 2016.....	30
Figura 3: Concentrações de CT, CI, COD e CODV determinadas no dia da coleta e após 3, 7, 21 e 35 dias de armazenagem.....	31
Figura 4: Concentrações de carbono orgânico dissolvido nas amostras de água de chuva destacadas nas estações seca e úmida.....	32
Figura 5: Média ponderada pelo volume das concentrações de COD nas estações úmida e seca de 2016 e 2017.....	33
Figura 6: Correlação entre a média mensal ponderada pelo volume das concentrações de COD e o número de focos de incêndio acumulados no estado de SP mensalmente (n=18).....	34
Figura 7: Correlação entre a concentração média mensal de dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> ) na atmosfera de Araraquara e a MPV mensal das concentrações de COD na água de chuva (n=18).....	35
Figura 8: Média ponderada pelo volume das concentrações de CODV para as estações úmida e seca.....	36
Figura 9: Média ponderada pelo volume das concentrações de CODV para verão, outono, inverno e primavera.....	37
Figura 10: Distribuição do pH das amostras de água de chuva (n=65) de Araraquara para os anos de 2016 e 2017.....	38
Figura 11: Variação da concentração de COD em água deionizada em contato com solo.....	39
Figura 12: Variação da concentração de COD em água de chuva em contato com solo.....	40
Figura 13: Médias ponderadas pelo volume das concentrações de acetaldeído e formaldeído agrupadas nas estações seca (n=12) e úmida (n=51).....	41



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição percentual da atmosfera terrestre antes e após o surgimento da vida no planeta.....	16
Tabela 2: Média ponderada pelo volume das concentrações ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de COD, FA e AA relatadas por trabalhos ao redor do mundo.....	20
Tabela 3: Parâmetros analíticos das curvas analíticas de CT e CI.....	29
Tabela 4: Limites de detecção e quantificação para as determinações de CT e CI.....	29
Tabela 5: Parâmetros analíticos das curvas analíticas de AA e FA.....	30
Tabela 6: Variações final e máxima na concentração de COD para as simulações.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
AA	Acetaldeído
CI	Carbono inorgânico
COD	Carbono orgânico dissolvido
CODV	Carbono orgânico dissolvido volátil
CONP	Carbono orgânico não purgável
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DNPH-AA	Dinitrofenilhidrazona de acetaldeído
DNPH-FA	Dinitrofenilhidrazona de formaldeído
FA	Formaldeído
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MPV	Média ponderada pelo volume
PAN	Nitrato de peroxiacila
PES	Polietersulfona

## SUMÁRIO

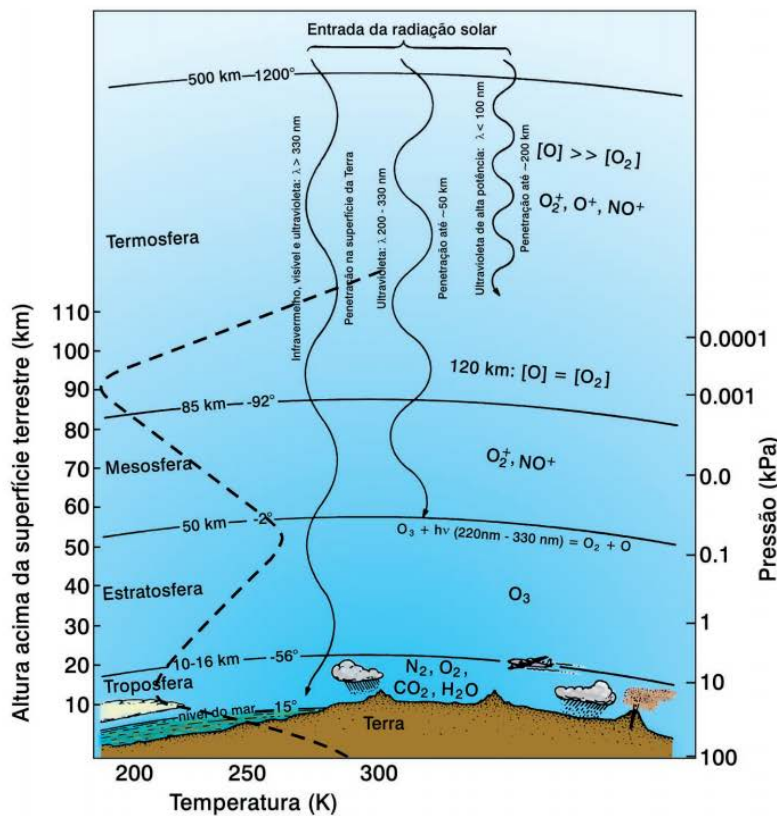
<b>1.Introdução.....</b>	<b>12</b>
<b>2.Objetivos.....</b>	<b>18</b>
<b>3.Materiais e métodos.....</b>	<b>19</b>
3.1.Materiais.....	19
3.2.Coleta de amostras de água de chuva.....	19
3.3.Descontaminação da vidraria.....	19
3.4.Filtração das amostras de água de chuva.....	20
3.5.Estudo de armazenagem da água de chuva.....	20
3.6.Avaliação da influência da ressuspensão do solo na concentração de carbono orgânico na água de chuva.....	20
3.7.Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD).....	21
3.8.Determinação de carbono orgânico dissolvido volátil (CODV).....	22
3.9.Determinação do pH.....	22
3.10.Determinação de acetaldeído e formaldeído.....	22
<b>4.Resultados e Discussão.....</b>	<b>24</b>
4.1.Aspectos analíticos na determinação de COD e aldeídos.....	24
4.2.Estudo de armazenagem da água de chuva.....	26
4.3.COD em água de chuva.....	28
4.4.CODV na água de chuva.....	32
4.5.Acidez das amostras de água de chuva.....	34
4.6.Contribuição do solo na concentração de COD.....	35
4.7.Concentração de aldeídos na água de chuva.....	38
<b>5.Conclusões.....</b>	<b>41</b>
<b>6.Referências.....</b>	<b>42</b>

## 1. Introdução

A atmosfera é uma camada de gases e vapores que envolve o planeta Terra. Os componentes majoritários da atmosfera são os gases nitrogênio ( $N_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ), que perfazem aproximadamente 78 e 21% da atmosfera, respectivamente. O remanescente é composto pela mistura de diversos gases, como gás argônio (Ar), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e ozônio ( $O_3$ ), que apesar da baixa concentração apresentam funções importantes (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; SEINFELD; PANDIS, 2016).

Este compartimento ambiental é comumente dividido em camadas baseadas na variação da temperatura com a altitude. Tal variação ocorre devido à combinação de processos físicos e fotoquímicos que ocorrem na atmosfera. Na Figura 1, tem-se uma representação das camadas da atmosfera associadas às suas composições e variações de temperatura.

Figura 1: Representação da variação da temperatura e composição das camadas da atmosfera terrestre.



Extraído de MOZETO, 2001

Enquanto a estratosfera, rica em ozônio, possui a importante função de absorver a radiação ultravioleta e proteger os organismos vivos de seus efeitos danosos, a troposfera é a

camada que faz contato direto com a superfície terrestre e, portanto, é a camada mais influenciada pelas atividades biogênicas e antropogênicas.

Os processos que ocorrem na biosfera terrestre possuem a capacidade de alterar a composição química da atmosfera. Tal fato pode ser observado na Tabela 1, onde estão representadas a composição atual da atmosfera terrestre e sua composição antes do surgimento da vida no planeta.

Tabela 1: Composição percentual da atmosfera terrestre antes e após o surgimento da vida no planeta.

<b>Gás</b>	<b>Antes</b>	<b>Após</b>
CO <sub>2</sub>	98	0,035
N <sub>2</sub>	1,9	79
O <sub>2</sub>	traços	21
Argônio	0,1	1,0

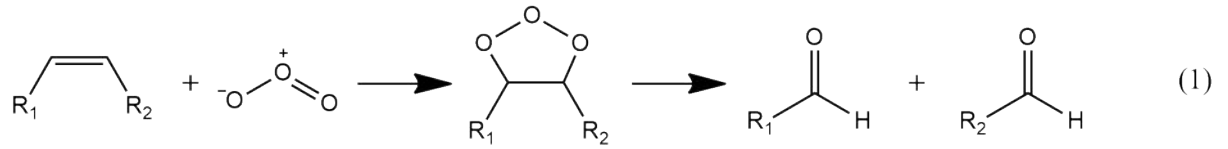
Extraído de JARDIM, 2001.

Atualmente, os fenômenos de emissão, transporte e deposição de compostos químicos na atmosfera continuam sendo responsáveis por condicionar mudanças na atmosfera terrestre, principalmente em relação aos gases minoritários, o que gera a contaminação ou poluição atmosférica (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; SEINFELD; PANDIS, 2016)

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados como poluentes primários ou secundários. A primeira classe é composta por poluentes que são diretamente emitidos para a atmosfera, por fontes biogênicas ou antropogênicas. Os poluentes secundários são gerados na atmosfera a partir de reações químicas, envolvendo os poluentes primários e outras espécies químicas da atmosfera, em fase gasosa ou aquosa (BAIRD; CANN, 2014). Um exemplo de poluente primário é o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), emitido principalmente pela combustão, que sofre oxidação na atmosfera e é convertido a ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), um poluente secundário relacionado à chuva ácida (BAIRD; CANN, 2014; MANAHAN, 2009).

Entre as substâncias contaminantes da atmosfera, tem-se as substâncias orgânicas, que podem se apresentar na forma gasosa ou particulada. A emissão desses compostos pode se dar a partir de fontes antropogênicas, como utilização de combustíveis e solventes, queima de biomassa, exploração de gás natural e uso de pesticidas, ou biogênicas, como emissão de compostos orgânicos pela vegetação, pólen, emissões oceânicas e vulcânicas (IAVORIVSKA; BOYER; DEWALLE, 2016). Substâncias orgânicas também podem participar da formação de

poluentes secundários, como, por exemplo, alcenos que ao sofrerem ozonólise formam compostos carbonílicos, como representado na Equação 1 (ANDRADE et al., 2002).



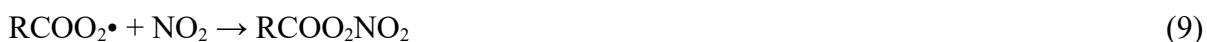
Adaptado de CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012.

Entre as substâncias orgânicas que podem ser encontradas na atmosfera, tem-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Trata-se de uma classe de poluentes que se encontra distribuída nos três compartimentos ambientais, com concentrações que variam de  $\mu\text{g a } \mu\text{g m}^{-3}$ . Estes compostos possuem atividades mutagênicas e carcinogênicas e são emitidos por fontes naturais, como atividades vulcânicas e queima natural de biomassa, e fontes antropogênicas, principalmente combustão incompleta de combustíveis (DAT; CHANG, 2017; WANG et al., 2015).

Outro exemplo de poluente orgânico que pode ser citado é o etanol, que tem sua emissão associada a fontes antropogênicas, como processos de fermentação industrial, uso como solvente e, principalmente, utilização como combustível. As fontes biogênicas incluem a combustão incompleta de biomassa e a liberação de etanol através dos estômatos das folhas (KIEBER et al., 2014; MILLET et al., 2012). Na atmosfera, o etanol e demais álcoois podem reagir com o radical hidroxila e outras espécies oxidantes, o que forma compostos carbonílicos, como aldeídos e cetonas (GROSJEAN, 1997). Na safra 2015/2016, o Brasil produziu 27.524 milhões de litros de etanol, dos quais 96% foram destinados ao uso como combustível (UNICA, 2017a, 2017b), o que caracteriza a utilização desse álcool como combustível uma importante fonte de emissão para a atmosfera.

Do amplo espectro de substâncias orgânicas presentes na atmosfera, os compostos carbonílicos, principalmente formaldeído (FA) e acetaldeído (AA), têm ganhado bastante atenção, devido a seus efeitos para a saúde humana, e às reações das quais participam (BALLA; PAPAGEORGIU; VOUTSA, 2014). A exposição ao formaldeído é danosa devido aos efeitos irritantes aos tratos digestório e respiratório, além do potencial mutagênico e carcinogênico, devido às reações de condensação e adição com proteínas e DNA (MANAHAN, 2006). O acetaldeído é uma substância que também possui propriedade irritante e age como narcótico no sistema nervoso central (MANAHAN, 2006). Na atmosfera,

essas substâncias participam de reações ambientalmente importantes, como o smog fotoquímico. Esse é um fenômeno que em ambientes nos quais a concentração de monóxido de nitrogênio (NO) é elevada e a irradiação solar ( $h\nu$ ) é intensa, e que gera como produtos finais ozônio ( $O_3$ ) e nitrato de peroxiacila (PAN), representado nas equações como  $RCOO_2NO_2$ . Nas Equações 2-11 estão representadas as reações envolvidas na formação do smog fotoquímico ((TWIGG, 2005).



Na Equação 2, o radical hidroxila dá início à oxidação de uma espécie orgânica pela abstração de um átomo de hidrogênio. Seguem-se então reações radicalares que culminam na formação de um aldeído, na Equação 5, e de dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), na Equação 4. O aldeído sofre oxidação, reage com o  $NO_2$  formado e o produto final dessa reação é o PAN (Equações 7-9). Além disso, o excesso de  $NO_2$  sofre dissociação ao interagir com a radiação eletromagnética que adentra a atmosfera, o que forma NO e oxigênio atômico (O), responsável pela formação de ozônio ( $O_3$ ) a partir da reação com oxigênio molecular ( $O_2$ ) (Equações 10-11).

Após o aporte na atmosfera, o carbono orgânico possui dois destinos: ser oxidado totalmente a dióxido de carbono ( $CO_2$ ) ou ser removido por deposição (IAVORIVSKA; BOYER; DEWALLE, 2016). O principal mecanismo pelo qual ocorre a oxidação destas substâncias é pela reação com radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), entretanto as reações fotoquímicas e outras espécies oxidantes, como óxidos de nitrogênio e ozônio, podem ter um papel importante sob algumas condições (COLLINS et al., 2002). A deposição dos poluentes atmosféricos pode se dar por dois mecanismos: por vias úmidas, quando as substâncias são transportadas para a superfície terrestre através de gotas de chuva, flocos de neve ou névoa, e

por vias secas, quando os gases ou aerossóis simplesmente aportam sobre a superfície (IUPAC, 2014). A deposição das substâncias orgânicas se caracteriza como um importante processo, pois evita a formação de CO<sub>2</sub>, um gás de efeito estufa com um tempo de residência de 4 anos (IAVORIVSKA; BOYER; DEWALLE, 2016; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

A chuva é um eficiente mecanismo de remoção por deposição úmida e seu estudo pode ajudar a inferir sobre a composição e dinâmica atmosféricas (COELHO et al., 2008). Os poluentes presentes na água de chuva podem ter origem *in-cloud*, quando compostos são incorporados durante a nucleação da nuvem, e *below-cloud*, quando os compostos que se encontram entre as nuvens e a superfície terrestre são retirados da atmosfera por arraste e dissolução pela chuva (SEINFELD; PANDIS, 2016). Tendo em vista a complexidade das amostras de água de chuva, uma das maneiras de avaliar a matéria orgânica presente é a determinação de carbono orgânico dissolvido (COD), encontrado em amostras de chuva do mundo todo, sejam marinhas ou continentais, e que proporciona informações sobre a presença de substâncias orgânicas na atmosfera. Estudos sobre a composição química da chuva têm sido conduzidos ao redor do mundo e os resultados relatados por alguns desses trabalhos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Média ponderada pelo volume das concentrações ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de COD, FA e AA em água de chuva relatadas por trabalhos ao redor do mundo.

Local	Período	COD	FA	AA	n	Referência
Los Angeles	1981-1984	-	6,9±7,2	0,65±0,72	45	KAWAMURA et al., 2001
Yokohama	2003	-	1,22	0,1	169	MATSUMOTO; KAWAI; IGAWA, 2005
Wilmington	Jun. 1996- Fev. 1998	-	2,7±0,2	-	116	KIEBER et al., 1999
Wilmington	Jan. 2011- Mar. 2012	-	-	0,193±0,025	52	KIEBER et al., 2014
Tessaloniki	Mar.-Ago. 2013	237	0,97	0,31	-	BALLA; PAPAGEORGIOU; VOUTSA, 2014
Baoding	Dez. 2007- Nov. 2008	258	-	-	60	PAN et al., 2010
Póznan	Abr.-Dez. 2013	425	-	-	40	SIUDEK; FRANKOWSKI; SIEPAK, 2015



Qingdao	2014	217	-	-	24	WANG et al., 2016
Wilmington	Fev. 2002- Ago.2003	60,8	-	-	120	KIEBER et al., 2006

Comparando-se as concentrações de COD e de aldeídos nas diferentes localidades, pode-se perceber que as diferenças podem ser bastante grandes de uma região para a outra. Tais diferenças se devem principalmente às diferentes fontes de emissão e condições meteorológicas encontradas nessas regiões. Em estudos anteriores, observou-se uma concentração média de COD na água de chuva de Araraquara de  $338 \mu\text{mol L}^{-1}$  (COELHO et al., 2008), valor bastante superior aos relatados para outras localidades ao redor do mundo. Godoy-Silva (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017) também relatou valores superiores aos globais, com uma MPV para o COD de  $288 \pm 17 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Em ambos os trabalhos, a queima de biomassa é sugerida como a principal contribuinte para as emissões de matéria orgânica para a atmosfera.

Entre as atividades que podem contribuir para tal emissão, tem-se as atividades agrícolas e industriais, veículos automotores e atividades biogênicas. Quando se trata das atividades econômicas da região de Araraquara, se tem em destaque o cultivo de cana-de-açúcar e produção sucroalcooleira. Em 2015, o município foi responsável por aproximadamente 0,8% da área total colhida de cana-de-açúcar no estado de São Paulo (IBGE, 2015; UNICA, 2015). As duas atividades estiveram atreladas, durante muito tempo, à queima da palha com o intuito de facilitar a colheita manual. O Decreto Estadual nº 47.700, de 11 de março de 2003, determinava que até 2031 essa atividade deveria ser extinta totalmente (ALCKMIN, 2003). Porém um acordo entre o Estado de São Paulo e a União da Agroindústria Canavieira de São Paulo adiantou esse prazo para 2017 (SISTEMA AMBIENTAL PAULISTA, 2017).

Apesar do acordo, a queima de biomassa continua bastante intensa e, portanto, este trabalho propõe investigar a composição da água de chuva de Araraquara, a fim de compreender melhor a composição da atmosfera da região, além de tentar identificar as possíveis fontes de emissão de compostos orgânicos para a atmosfera.

## **2. Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho foi procurar conhecer, a partir do estudo da água de chuva, a composição da atmosfera da região, em relação ao carbono orgânico e aldeídos; compreender sua dinâmica e analisar a sazonalidade e possíveis fontes destes analitos.

Para atingir o objetivo geral, foi proposto estudar o procedimento de armazenagem das amostras de água de chuva; avaliar a contribuição do solo ressuspendido na concentração de COD, determinar as concentrações de COD, CODV, AA, FA e medir o pH das amostras de água de chuva, a fim de verificar a acidez atmosférica da região.

### **3. Materiais e métodos**

#### **3.1. Materiais**

- Funil de vidro;
- Conexão de teflon;
- Frascos de vidro âmbar e batoques plásticos;
- Tubos falcon;
- Béqueres;
- Membrana Sartorius de polietersulfona (PES) de porosidade 0,2  $\mu\text{m}$ ;
- Analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-5000A;
- Cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence, com detector de arranjo de diodos Ultravioleta-Visível SPD-M20A;
- pHmetro Oakton 1100 Series com eletrodo de vidro combinado;
- Solução ácida de sulfato ferroso 0,25 mol L<sup>-1</sup>;
- Peróxido de hidrogênio 200 volumes;
- Água deionizada;
- Amostras de solo.

#### **3.2. Coleta de amostras de água de chuva**

A coleta das amostras de água de chuva foi realizada nas dependências do Instituto de Química-UNESP, em Araraquara, entre os meses de janeiro de 2016 e agosto de 2017. Até junho de 2017, foi utilizado um coletor manual, constituído por um funil de vidro, uma conexão de teflon e um frasco de vidro âmbar, previamente descontaminados. A partir de agosto, a amostragem foi feita utilizando um coletor automático, no qual o aparato composto pelo frasco âmbar, conexão de teflon e funil de vidro é encaixado em um anel e protegido por uma tampa de plástico. Quando as gotas de chuva começam a cair, um circuito eletrônico é fechado e a tampa se desloca, o que permite que a chuva seja coletada. Após a chuva, o circuito é aberto e a tampa volta à posição inicial.

#### **3.3. Descontaminação da vidraria**

A vidraria utilizada na coleta e armazenagem das amostras de água de chuva foi lavada com água corrente e detergente, sendo enxaguada com água deionizada e, em seguida,

submetida ao tratamento com a solução de Fenton, durante uma hora, visando reduzir possíveis contaminações por carbono orgânico. Nesta técnica, a decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisada por íons  $\text{Fe}^{2+}$ , origina radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), responsáveis pela oxidação das substâncias orgânicas presentes no material. As concentrações utilizadas de peróxido de hidrogênio e íons  $\text{Fe}^{2+}$  foram  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. Após o período de uma hora, a vidraria era retirada da solução de Fenton, enxaguada com água deionizada e armazenada em um recipiente fechado e revestido internamente com filme de alumínio (CAMPOS et al., 2007).

### **3.4. Filtração das amostras de água de chuva**

As amostras foram filtradas utilizando membranas de polietersulfona (PES) Sartorius, de porosidade  $0,2 \mu\text{m}$ , após cada evento de chuva. Todo o manuseio das amostras foi feito com luvas limpas de látex sem talco e em capela, a fim de evitar contaminação.

A amostra foi fracionada em alíquotas, que foram armazenadas em diferentes frascos de vidro, com batoque e tampa, para determinação de pH e de aldeídos. Duas alíquotas adicionais foram separadas em béqueres de 10 mL e analisadas quanto à concentração de COD e de carbono orgânico não purgável (CONP).

O volume de água de chuva coletado foi determinado por meio da diferença entre a massa do frasco contendo a amostra e a massa do frasco vazio.

### **3.5. Estudo de armazenagem da água de chuva**

Após a filtração e fracionamento de uma amostra, foram determinadas as concentrações de COD e CONP. O restante da amostra foi distribuído em frascos de vidro âmbar (10 mL), que foram levados ao congelador, retirados após diferentes períodos de tempo e as concentrações de COD e CONP determinadas e comparadas com os valores obtidos inicialmente.

### **3.6. Avaliação da influência da ressuspensão do solo na concentração de carbono orgânico na água de chuva**

Com o objetivo de verificar se a ressuspensão do solo poderia contribuir com a concentração de COD na água de chuva, experimentos foram feitos para simular esta situação. Foram coletadas 4 amostras de solo, que foram passadas por uma peneira de abertura de

3,36 mm, a fim de retirar o material mais grosseiro. Preparou-se uma amostra composta a partir de alíquotas das amostras iniciais e a umidade e porcentagem de carbono dessa amostra foram determinadas por análise termogravimétrica pelo Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, do Laboratório de Análise Térmica, departamento de Química Analítica, IQ – UNESP.

A simulação foi conduzida utilizando água deionizada e água de chuva, que tiveram o pH ajustado para 5,6, foram colocadas em contato com o solo e após diferentes períodos de tempo, amostras foram retiradas, filtradas em membrana PES e a concentração de COD determinada.

### **3.7. Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)**

As determinações de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) foram feitas logo após a filtração. Quando isso não foi possível, a amostra filtrada ficou armazenada por no máximo 3 dias sob refrigeração a 4 °C e vedada com teflon, batoque e tampa com rosca, a fim de garantir a integridade da amostra. Utilizou-se um analisador de carbono TOC-5000 A Shimadzu, previamente calibrado com soluções padrão de ftalato ácido de potássio para CT e carbonato e bicarbonato de sódio para CI. Esta análise consiste na oxidação catalítica à alta temperatura da matéria orgânica e decomposição de carbonato e hidrogenocarbonato a CO<sub>2</sub>, cuja absorção no infravermelho resulta num pico de área proporcional à concentração de carbono da amostra. Para a determinação da concentração de CT, a amostra passa por um forno a 680 °C contendo um catalisador de platina suportado em alumina, no qual a matéria orgânica é integralmente oxidada a CO<sub>2</sub>. Na determinação de CI, a amostra passa diretamente por um reator que contém H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> gerado pela decomposição de carbonato e hidrogenocarbonato é mensurado.

Subtraindo-se a concentração de CI da concentração de CT é obtida a concentração de carbono orgânico total (COT) na amostra, como mostrado na Equação 12:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (12)$$

Tendo em vista que as amostras foram filtradas, os resultados obtidos para COT correspondem ao carbono orgânico dissolvido (COD) das amostras.

### 3.8. Determinação de carbono orgânico dissolvido volátil (CODV)

Inicialmente, 10 mL da amostra de água de chuva foram acidificados com 10  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico 1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, a amostra foi purgada com ar de alta pureza, em procedimento do equipamento TOC-5000 A Shimadzu, durante 10 minutos. Esse procedimento elimina o carbono inorgânico na forma de  $\text{CO}_2$  e também o carbono orgânico dissolvido volátil (CODV). Uma alíquota da amostra foi inserida no forno para quantificação do carbono orgânico não purgável (CONP). O resultado obtido permite quantificar o CODV da amostra, segundo a Equação 13:

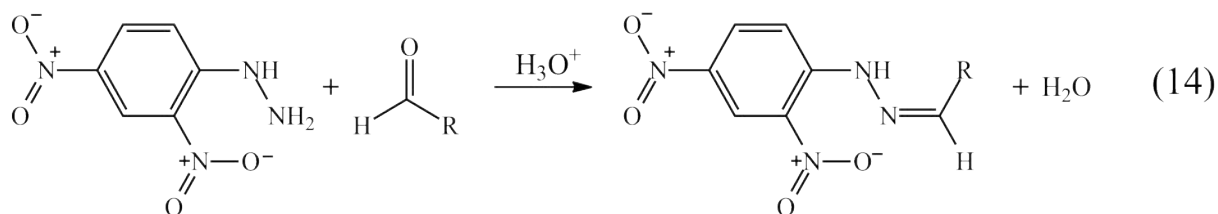
$$\text{CODV} = \text{COD} - \text{CONP} \quad (13)$$

### 3.9. Determinação do pH

O pH foi determinado utilizando um pHmetro Oakton 1100 Series com eletrodo de vidro combinado. Soluções tampão de pH 7,00 (fosfato de sódio dibásico e fosfato de potássio monobásico) e 4,00 (ftalato ácido de potássio) foram utilizadas para a calibração do equipamento. Após a calibração, mediu-se o pH de uma solução de HCl (com concentração aproximada de  $1 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), previamente padronizada, e foi calculada a diferença entre o pH experimental e o teórico dessa solução. A diferença obtida foi somada ao pH de cada amostra de chuva a fim de corrigir o desvio produzido pelo potencial de junção líquida na determinação do pH de soluções com baixa força iônica (DURST; DAIVSON; KOCH, 1994).

### 3.10. Determinação de acetaldeído e formaldeído

Para a determinação de aldeídos foi feita uma reação de derivatização com solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) 1 mg  $\text{mL}^{-1}$ , preparada a partir da dissolução de cristais de 2,4-DNPH em acetonitrila e acidificada com HCl concentrado. Na presença de aldeídos, a 2,4-DNPH reage formando a hidrazona correspondente, como representado na Equação 14.



Fonte: Adaptado de JONATHAN CLAYDEN, NICK GREEVES, 2012.

Em um vial, foram adicionados 1 mL de amostra e 15  $\mu$ L da solução de 2,4-DNPH e, após uma hora de reação, as hidrazonas foram separadas e quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência (KIEBER et al., 1999). Foi utilizado um cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence, com detector de arranjo de diodos ultravioleta-visível SPD-M20A, coluna Phenomenex Gemini 5 $\mu$ m C-18 fase reversa (150 $\times$ 4,60 mm), mantida em forno a 40 °C. A fase móvel utilizada foi acetonitrila/água (45:55), com vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção de 40  $\mu$ L e o comprimento de onda de detecção de 360 nm (SILVA, 2013).

## 4. Resultados e Discussão

Para análise de sazonalidade, os dados foram divididos em dois períodos baseados na pluviosidade total mensal média em Araraquara (CEPAGRI, 2017). Os meses de outubro a abril possuem uma precipitação total média acima de 100 mm e foram classificados como período úmido, enquanto os meses de março a setembro foram classificados como período seco por possuírem uma precipitação total média abaixo de 100 mm.

Para comparação dos dados foi utilizada a média ponderada pelo volume (MPV) a fim de eliminar a influência do volume de amostra coletado sobre a concentração dos analitos. Para o cálculo da MPV de um analito em um período, calcula-se a somatória da concentração do analito em cada amostra multiplicada pelo volume da amostra e este resultado é dividido pela soma do volume de todas as amostras do período, como mostrado na Equação 15. Os desvios padrões da média ponderada pelo volume ( $SD_{MPV}$ ) foram calculados utilizando a Equação 16 (MULLAUGH et al., 2015).

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (15)$$

$$SD_{MPV} = \left( \frac{n \times \sum_{i=1}^n (C_i \times V_i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n C_i \times V_i \right)^2}{(n-1) \times \left( \sum_{i=1}^n V_i \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Nestas equações,  $C_i$  representa a concentração do analito de interesse na amostra,  $V_i$  representa o volume da amostra e  $n$  é o número de amostras consideradas no cálculo.

A fim de verificar se as diferenças sazonais observadas eram significantes, foi realizado o tratamento estatístico dos dados. Primeiramente, foi verificada a equivalência dos  $SD_{MPV}$  e, em seguida, fez-se a comparação de médias, a um nível de 95% de significância (HIBBERT; GOODING, 2006).

### 4.1. Aspectos analíticos na determinação de COD e aldeídos

Como citado anteriormente, foram construídas curvas analíticas para a determinação da concentração de COD na água de chuva. O padrão para as curvas de carbono total (CT) foi o



ftalato ácido de potássio e para o carbono inorgânico (CI) foram carbonato e hidrogenocarbonato de sódio. Na Tabela 3 estão representados os parâmetros analíticos das curvas utilizadas nas determinações de concentração desse trabalho.

Tabela 3: Parâmetros analíticos das curvas analíticas de CT e CI. As concentrações estão expressas em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

	Faixa de concentração	Coefficiente angular	Coefficiente linear	$r^2$
CT	83-417	46,00	1833	1,000
	208-833	24,34	1062	1,000
	417-4200	4,997	357,2	1,000
CI	42-125	98,87	1522	0,999
	125-833	28,32	168,9	1,000

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir de dez determinações das concentrações de CT e CI em água deionizada, como descrito nas Equações 17 e 18. Os valores de LD e LQ para cada analito estão representados na Tabela 4.

$$LD = \text{concentração média} + 3 \times \text{desvio padrão} \quad (17)$$

$$LQ = \text{concentração média} + 10 \times \text{desvio padrão} \quad (18)$$

Tabela 4: Limites de detecção e quantificação para as determinações de CT e CI.

	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
CT	31,97	57,34
CI	13,81	19,53

Para o método de determinação de acetaldeído (AA), o LD foi considerado como o primeiro ponto da curva analítica ( $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e o LQ, como 3,3 vezes o valor do LD. Para o formaldeído (FA), os limites foram calculados com base nos parâmetros da curva, de acordo com as Equações 19 e 20, na qual  $SD_b$  é o desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica e  $a$  é o coeficiente angular.

$$LD = \frac{3 \times SD_b}{a} \quad (19)$$

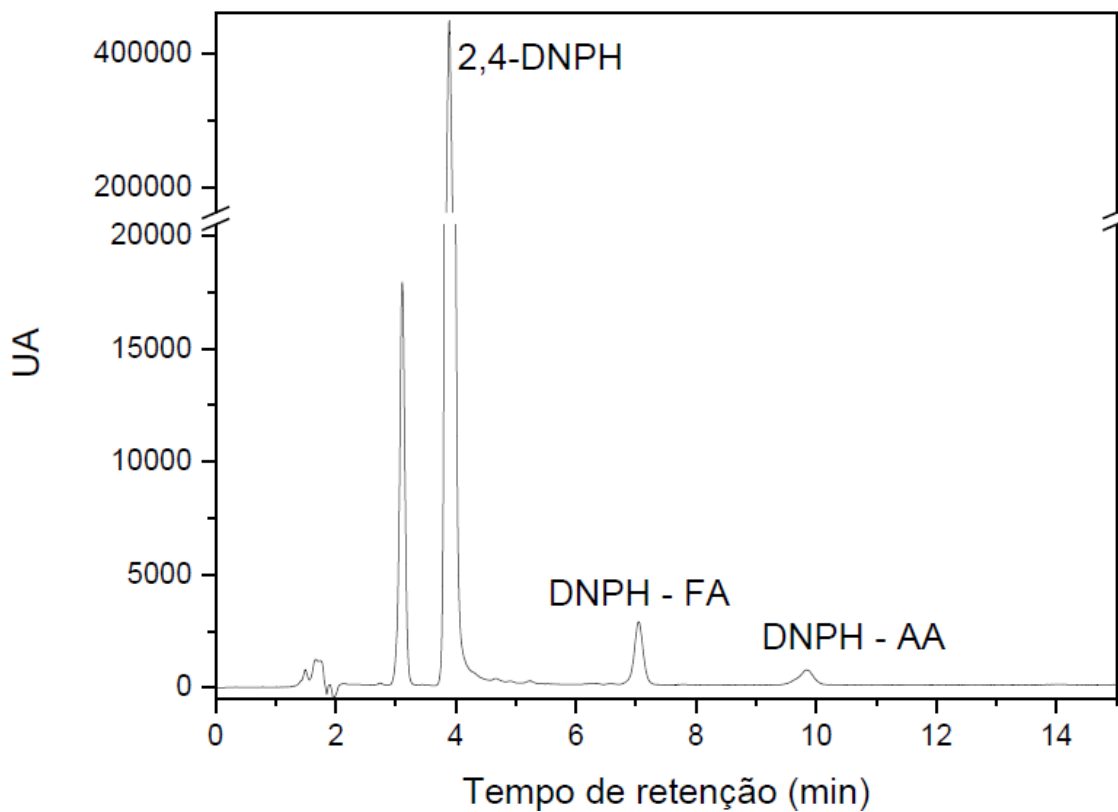
$$LQ = \frac{10 \times SD_b}{a} \quad (20)$$

Tabela 5: Parâmetros analíticos das curvas analíticas de AA e FA. Concentrações, LD e LQ estão expressos em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

	Faixa de concentração	Coefficiente angular	Coefficiente linear	$r^2$	LD	LQ
AA	0,1-1,5	37238	766,85	0,9987	0,1	0,33
FA	0,1-5,0	36555	907,73	0,9999	0,063	0,206

A Figura 2 mostra um cromatograma no qual é possível observar os picos referentes à 2,4-DNPH residual, em 3,86 minutos; à hidrazona de formaldeído (DNPH-FA), em 7 minutos e à hidrazona de acetaldeído (DNPH-AA), em 9,80 min.

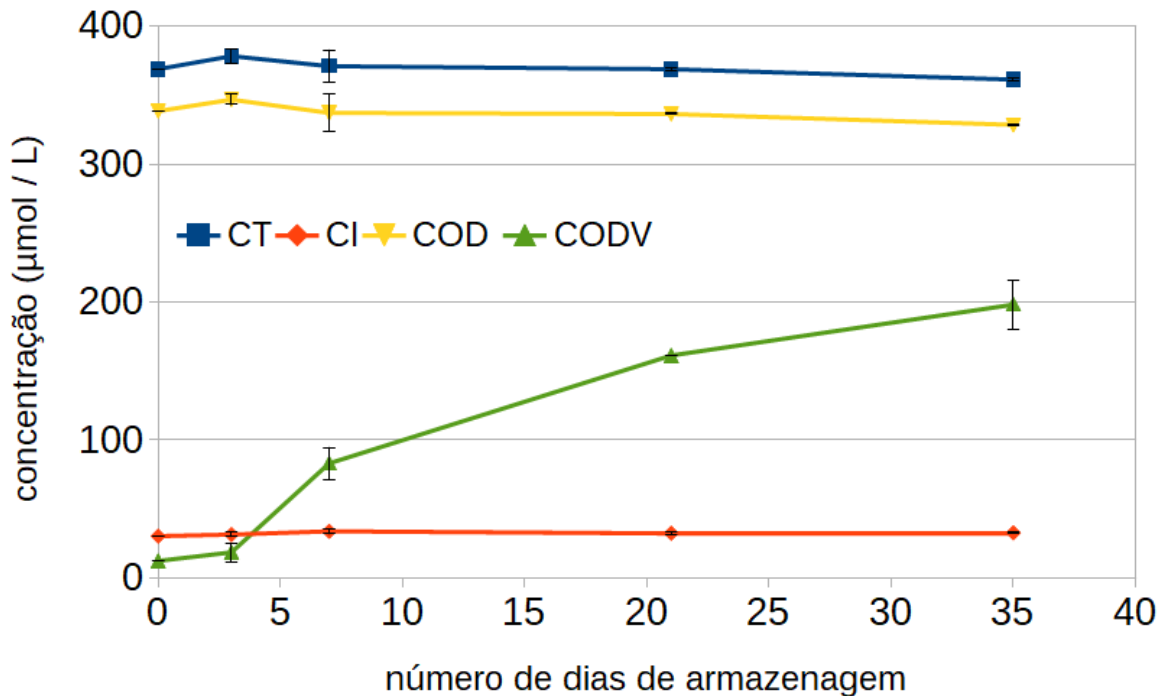
Figura 2: Cromatograma de uma amostra de água de chuva coletada em 2016.



#### 4.2. Estudo de armazenagem da água de chuva

Os resultados obtidos para o estudo de armazenagem das amostras de água de chuva para análises posteriores foram representados no gráfico da Figura 3 para possibilitar uma melhor visualização dos resultados.

Figura 3: Concentrações de CT, CI, COD e CODV determinadas no dia da coleta e após 3, 7, 21 e 35 dias de armazenagem.



Pela análise das curvas de CT, CI e COD é possível observar que não há uma grande variação destas concentrações até o 21º dia de armazenamento, a partir do qual é possível observar um pequeno decréscimo na concentração de COD. Porém, a curva de CODV mostra um aumento progressivo com o avanço do tempo de armazenagem, que talvez possa ser causado pela degradação de espécies de maior massa molar, formando moléculas orgânicas menores e mais voláteis.

No caso de determinação da concentração de COD, as amostras podem ficar armazenadas com tampa e batoque, em congelador, até 21 dias. O resultado obtido nesse estudo é superior aos 7 dias de armazenagem sem variação significativa nas concentrações de COD relatado por Campos e colaboradores (2007). No caso da determinação da concentração de CODV ou de uma análise mais específica sobre as espécies existentes na água de chuva, a integridade da amostra se mantém por 3 dias.

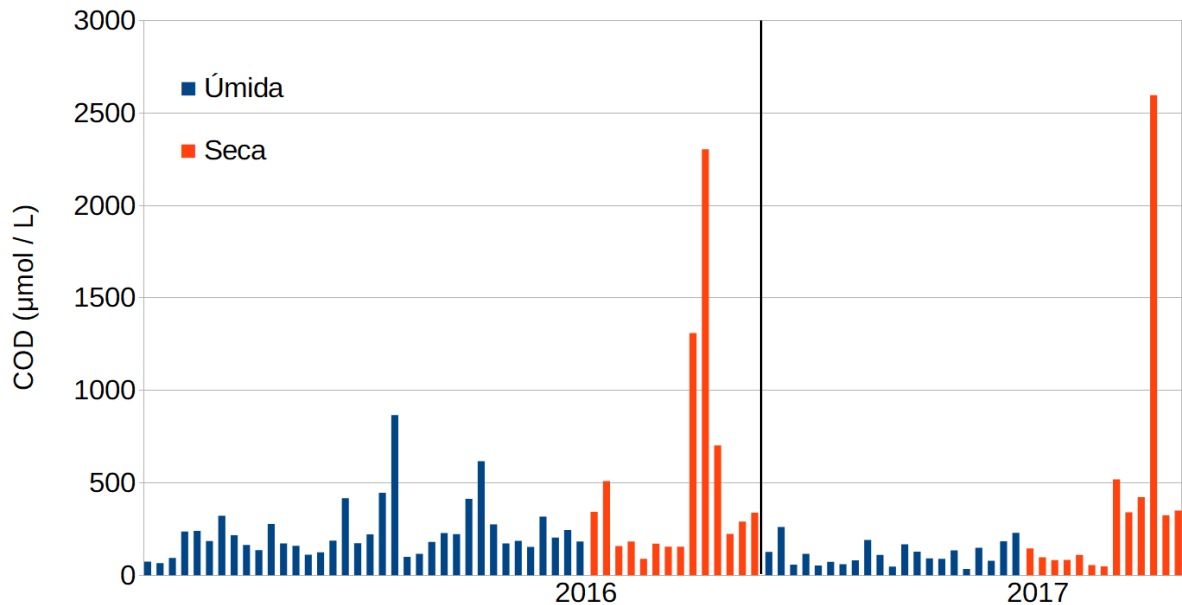
Portanto, as amostras de água de chuva analisadas nesse trabalho tiveram as concentrações de COD e CODV determinadas em, no máximo, 3 dias.

### 4.3. COD em água de chuva

No período de janeiro de 2016 a agosto de 2017 foram coletadas 84 amostras de água de chuva e as concentrações de COD variaram entre  $34,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  (período úmido) e  $2596,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  (período seco), ambas determinadas em 2017. Nas amostras coletadas, o COD representou entre 48,8% e 98,5% do carbono total presente na amostra.

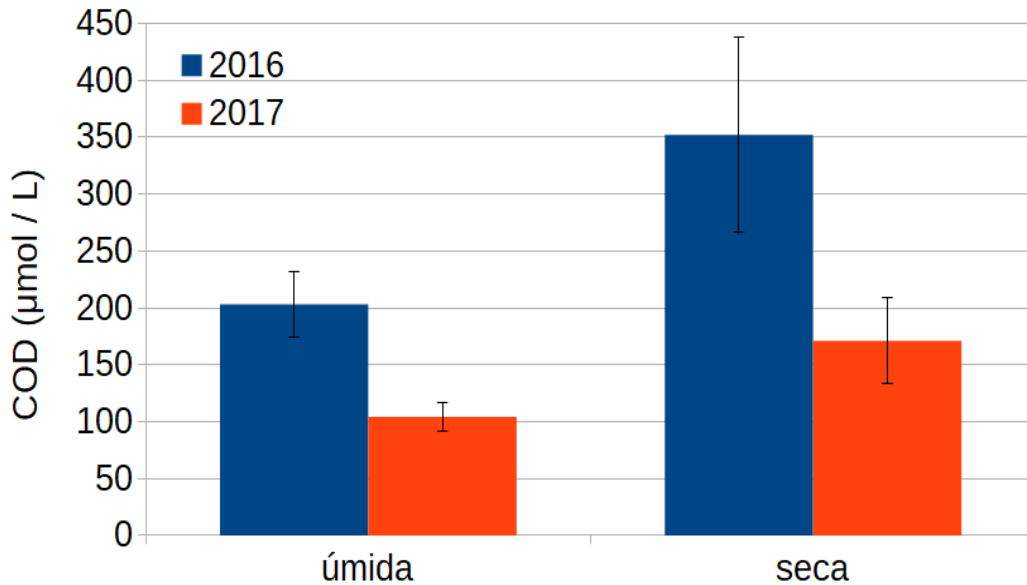
A MPV das concentrações de COD foi de  $165,8 \pm 20 \mu\text{mol L}^{-1}$  para o período úmido e  $260,7 \pm 48 \mu\text{mol L}^{-1}$  para o seco. A MPV das concentrações de COD nos períodos seco e úmido foram significativamente diferentes, portanto se pode concluir que ocorre variação sazonal na concentração de COD. A concentração de COD de cada amostra está representada no gráfico da Figura 4.

Figura 4: Concentrações de carbono orgânico dissolvido nas amostras de água de chuva destacadas nas estações seca e úmida.



É possível notar que a maior parte das concentrações mais elevadas de COD foram determinadas no período seco do ano. Outro fato que se observa no gráfico é que as concentrações de COD no período úmido de 2017 foram, em geral, mais baixas que as obtidas no mesmo período de 2016. Na Figura 5, estão representadas as MPV de cada período de cada ano para possibilitar uma melhor visualização destas diferenças.

Figura 5: Média ponderada pelo volume das concentrações de COD nas estações úmida e seca de 2016 e 2017.



Visualmente, nota-se que houve uma diminuição nas MPV para os períodos úmido e seco de 2016 e 2017. Essa diminuição foi de aproximadamente 49% para o período úmido e 51% para o período seco. Segundo o acordo firmado entre o estado de São Paulo e a União da Indústria de Cana-de-Açúcar, no ano de 2017 toda a área plantada deveria ser colhida mecanicamente e a diminuição observada na concentração de COD de um ano para o outro pode estar relacionada à redução da queima de biomassa na etapa da colheita da cana-de-açúcar.

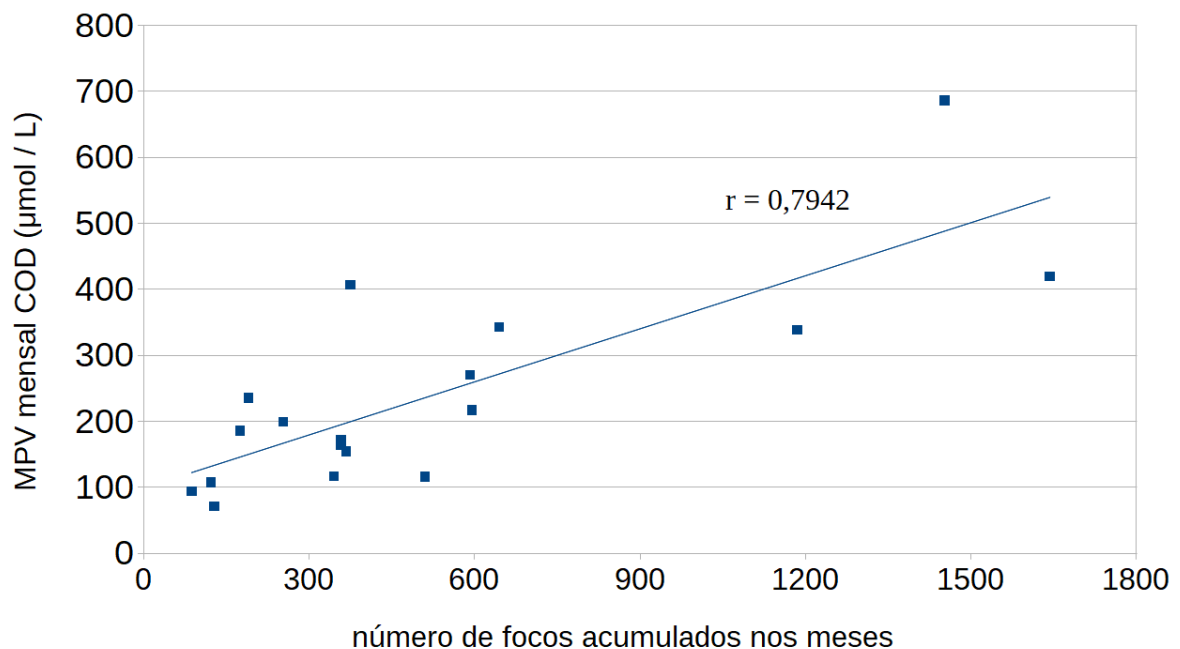
Para o período de amostragem de janeiro de 2016 a agosto de 2017, a MPV das concentrações de COD foi de  $196 \pm 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Esta média é menor que aquela relatada por Siudek e colaboradores, em Póznán, onde foi observada sazonalidade nas concentrações de COD, com maiores concentrações observadas no inverno, relacionadas à queima de combustíveis fósseis (SIUDEK; FRANKOWSKI; SIEPAK, 2015). Em Tessaloniki, a MPV relatada também é superior à de Araraquara e as maiores concentrações de COD em água de chuva foram observadas no inverno, porém são relacionadas à queima de biomassa para aquecimento doméstico (BALLA; PAPAGEORGIOU; VOUTSA, 2014).

O fluxo de carbono é uma grandeza que proporciona informações acerca da remoção de carbono, orgânico e inorgânico, da atmosfera por meio de deposição úmida (WILLEY et al., 2000). O fluxo de carbono foi calculado baseado no índice pluviométrico anual histórico de

1430,2 mm da cidade de Araraquara (CEPAGRI, 2017) e na MPV das amostras de 2016. O fluxo de carbono total calculado foi de  $4,85 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ . Desse montante, aproximadamente 85% ( $4,10 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ ) é referente ao carbono na forma orgânica. Este fluxo é 24% menor que o relatado para a região em 2008 (COELHO et al., 2008) e 16% mais baixo que o relatado por Godoy-Silva (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017) após um trabalho de amostragem de 13 anos. Além disso, o fluxo calculado para Araraquara é superior ao fluxo global de  $3,4 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  estimado por Iavorivska e colaboradores.

Apesar da diminuição da queima de biomassa associada à colheita da cana-de-açúcar, o aparecimento de focos de queimadas ainda é bastante recorrente e são observados inclusive aumentos bastante significativos no número desses focos de um ano para o outro (OLIVEIRA, 2016). A MPV das concentrações de COD na água de chuva foi calculada para cada um dos meses de amostragem e estão expressas na Figura 6 em função do número de focos de incêndio acumulados mensalmente no estado de SP (INPE - PROGRAMA QUEIMADAS, 2017).

Figura 6: Correlação entre a média mensal ponderada pelo volume das concentrações de COD e o número de focos de incêndio acumulados no estado de SP mensalmente (n=18).

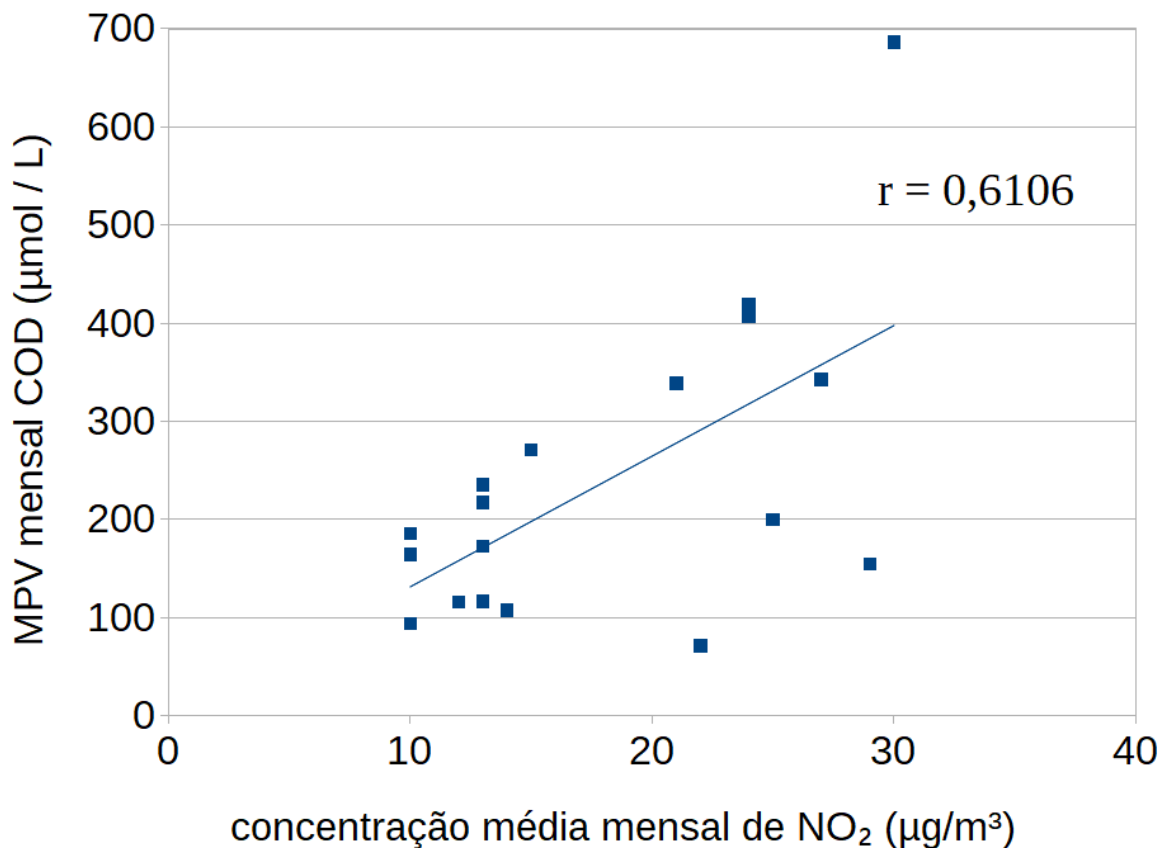


A correlação positiva significativa entre as variáveis indica que a queima de biomassa é uma das principais fontes de COD para a água de chuva. Essa correlação pode também

explicar a maior concentração observada para o COD nas amostras coletadas no período seco do ano, uma vez que o número de focos de queimadas também é mais alto nessa época. Outros trabalhos conduzidos na região de Araraquara relataram correlação entre a queima de biomassa e a concentração de COD: Godoy-Silva e colaboradores (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017) demonstraram correlação entre as médias ponderadas anuais de COD e o número de focos acumulados a cada ano. Coelho e colaboradores (COELHO et al., 2008) relataram correlação entre a concentração de COD na água de chuva e a concentração de íons  $K^+$ , um marcador de queima de biomassa.

Também foi observada correlação positiva significativa ( $r=0,6106$ ,  $n=18$ ) entre a concentração média mensal de dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ), obtida através do Sistema de Informações de Qualidade do Ar (QUALAR – CETESB, 2017), e a MPV mensal das concentrações de COD na água de chuva, como mostrado na Figura 7.

Figura 7: Correlação entre a concentração média mensal de dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) na atmosfera de Araraquara e a MPV mensal das concentrações de COD na água de chuva ( $n=18$ ).



Tal correlação pode ser decorrente das reações de formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  a partir de  $\text{NO}_2$ , como a representada na Equação 5 (VANLOON; DUFFY, 2005).



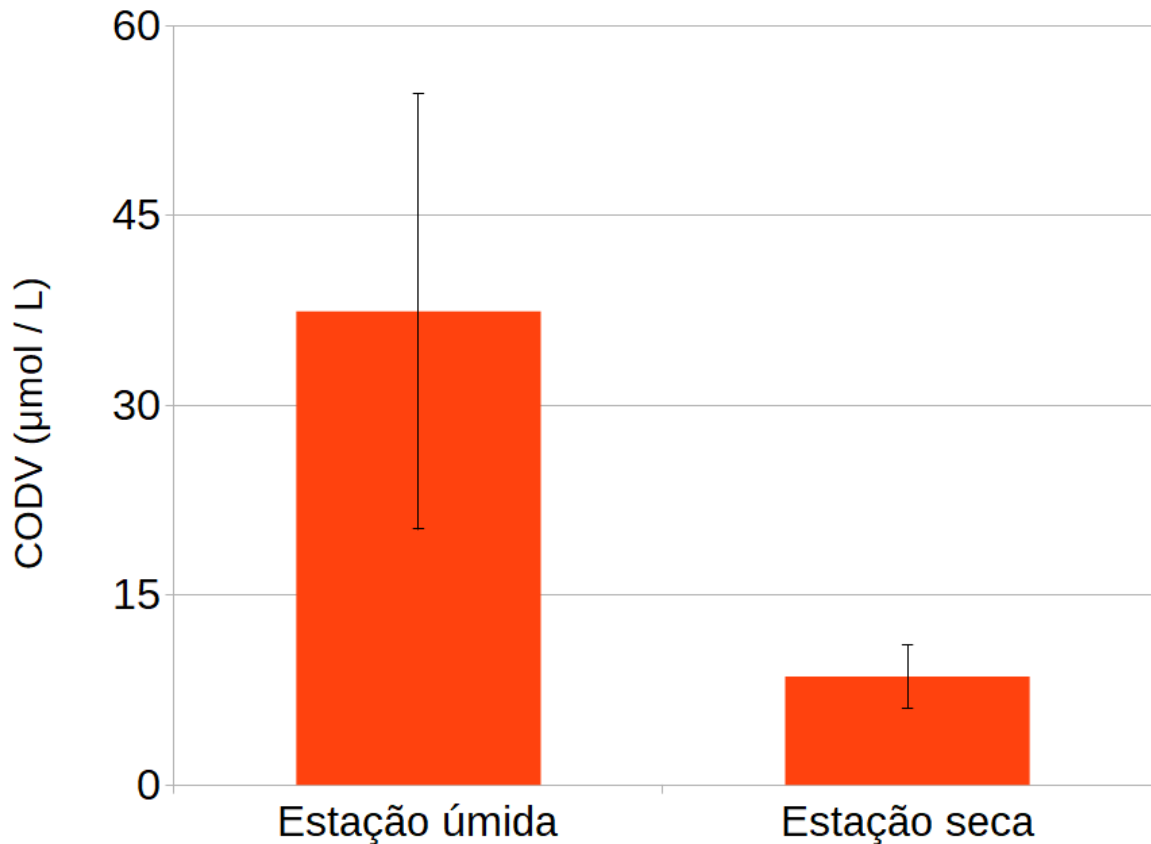
Segundo a equação acima, quanto maior a concentração de  $\text{NO}_2$ , maior será a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ , que é a principal espécie oxidante na atmosfera. A oxidação dos compostos orgânicos leva à formação de espécies mais polares e, conseqüentemente, mais solúveis em fase aquosa, o que facilita a remoção por meio da água de chuva. Portanto, uma atmosfera mais rica em  $\text{NO}_2$  contribuiria para um aumento no conteúdo orgânico da água de chuva, o que explicaria a tendência observada.

#### 4.4. CODV na água de chuva

Considera-se que uma amostra de água de chuva possui uma concentração significativa de CODV se a concentração determinada for igual ou superior a  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Aproximadamente 59% das amostras coletadas apresentaram uma concentração significativa de CODV, variando entre 5,5 e  $445,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Para as amostras contendo concentrações abaixo da concentração significativa, foi considerado um valor de concentração de  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ , equivalente à metade da concentração significativa mínima. Vale ressaltar também que as porcentagens de FA e AA eliminadas durante a purga são bastante baixas, como demonstrado por Godoy-Silva (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017). A MPV das concentrações de CODV foi de  $28,98 \pm 12 \mu\text{mol L}^{-1}$  para o período estudado. A Figura 8 mostra a MPV das concentrações de CODV separadas nos períodos seco e úmido.



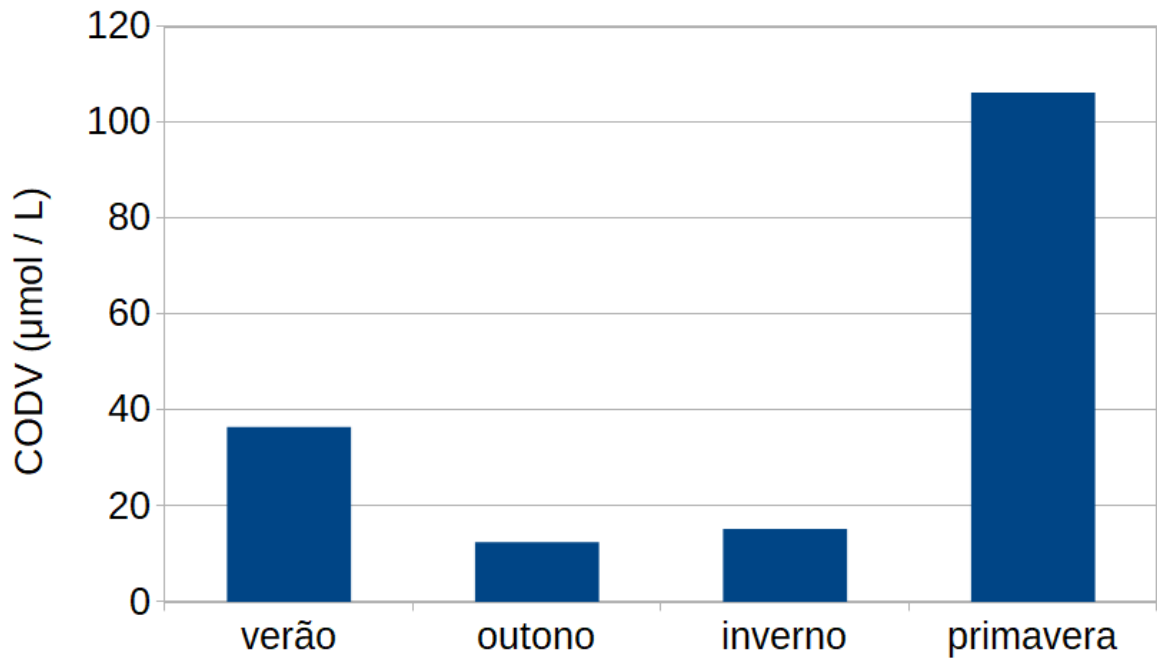
Figura 8: Média ponderada pelo volume das concentrações de CODV para as estações úmida e seca.



Nota-se que a MPV das concentrações de CODV foi mais alta na estação úmida, com um valor de  $37,43 \pm 17 \mu\text{mol L}^{-1}$ , enquanto que na estação seca, a MPV foi de  $8,56 \pm 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Não foi observada correlação entre a queima de biomassa e as concentrações de CODV na água de chuva ( $r=0,0688$ ,  $n=18$ ).

Alguns autores associam a presença de compostos orgânicos voláteis na atmosfera principalmente às emissões biogênicas. Guenther e colaboradores (2000) relatam que 98% da emissão total de compostos orgânicos voláteis não-metânicos é proveniente da vegetação. Williams (2004) cita a sinalização de plantas e organismos invertebrados mediada por compostos orgânicos voláteis, enquanto Kansal (2009) cita a emissão de monoterpenos e semiterpenos por vegetais superiores como possíveis fontes dessas substâncias. A Figura 9 mostra as MPV das concentrações de CODV na água de chuva no verão (21 dez.-19 mar.), outono (20 mar.-20 jun.), inverno (21 jun.-21 set.) e primavera (22 set.-20 dez.).

Figura 9: Média ponderada pelo volume das concentrações de CODV para verão, outono, inverno e primavera.

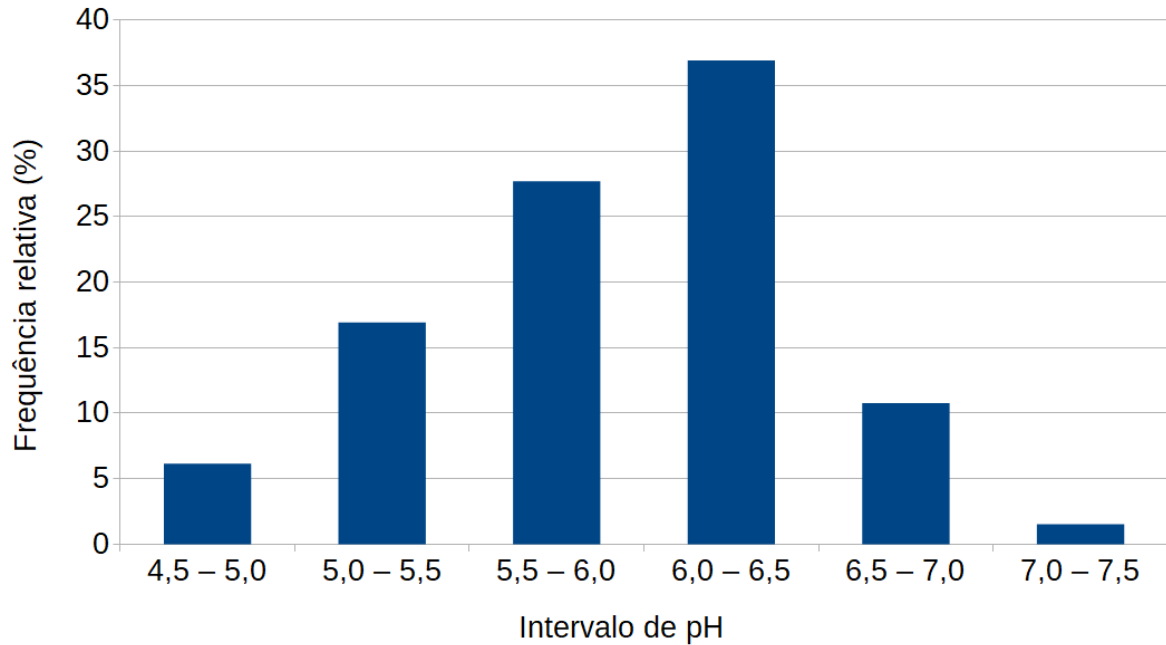


O perfil sazonal observado pode sugerir as emissões biogênicas como uma das fontes de CODV, uma vez que as maiores médias foram observadas durante primavera e o verão, estações com atividade biológica mais intensa. Porém é necessária uma investigação mais prolongada para confirmar esta hipótese, uma vez que dados anteriores sobre a concentração de CODV na água de chuva de Araraquara mostraram uma variação sazonal diferente, com uma maior MPV no período seco do ano, com contribuição da queima de biomassa (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017).

#### 4.5. Acidez das amostras de água de chuva

O pH de 65 amostras de chuva foi determinado e foram obtidos um valor mínimo de 4,71 e máximo de 7,01, com MPV para o período estudado de  $5,8 \pm 0,3$ . Na Figura 10, tem-se o histograma para o pH das 65 amostras de chuva analisadas.

Figura 10: Distribuição do pH das amostras de água de chuva (n=65) de Araraquara para os anos de 2016 e 2017..



A água de chuva em equilíbrio com o  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera apresenta um pH de aproximadamente 5,6 (SEINFELD; PANDIS, 2016). É possível observar no histograma que a maior parte dos eventos possui um pH que varia entre 6,0 e 6,5 e aproximadamente 26% das amostras de chuva de Araraquara apresentaram um pH abaixo de 5,6. Isso indica que ocorrem fenômenos de neutralização da acidez da água de chuva de Araraquara, que podem ser decorrentes do aporte amônia gasosa na atmosfera, proveniente da queima da biomassa (ANDREAE; MERLET, 2001), ou de outras espécies alcalinas, como carbonatos, a partir da ressuspensão do solo (OZSOY; SAYDAM, 2000; ROY et al., 2016).

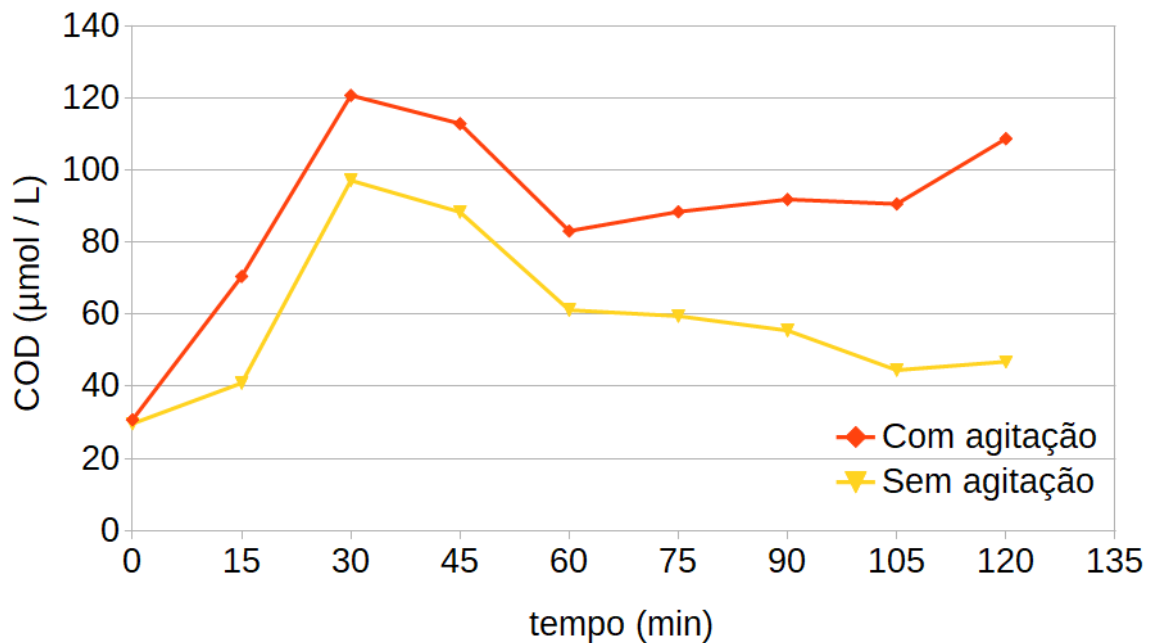
Foi observada sazonalidade na acidez das amostras de água de chuva, com MPV de  $6,4 \pm 0,4$  para a estação úmida e  $5,8 \pm 0,6$  para a estação seca. A variação observada possivelmente ocorre devido à maior queima de biomassa no período seco do ano e consequente emissão de ácidos orgânicos para a atmosfera (ANDREAE; MERLET, 2001).

#### 4.6. Contribuição do solo na concentração de COD

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica mostraram que a amostra composta possui umidade de 0,5948% e teor de carbono de 5,184%. A concentração média de solo utilizada nos experimentos foi  $48 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ .

Primeiramente, foram realizados dois experimentos utilizando água deionizada, um sem agitação e outro sob agitação de aproximadamente 90 rpm. Em ambos os experimentos, os béqueres contendo solo e água deionizada foram cobertos com filme de alumínio. Os dados obtidos nesses experimentos estão representados na Figura 11.

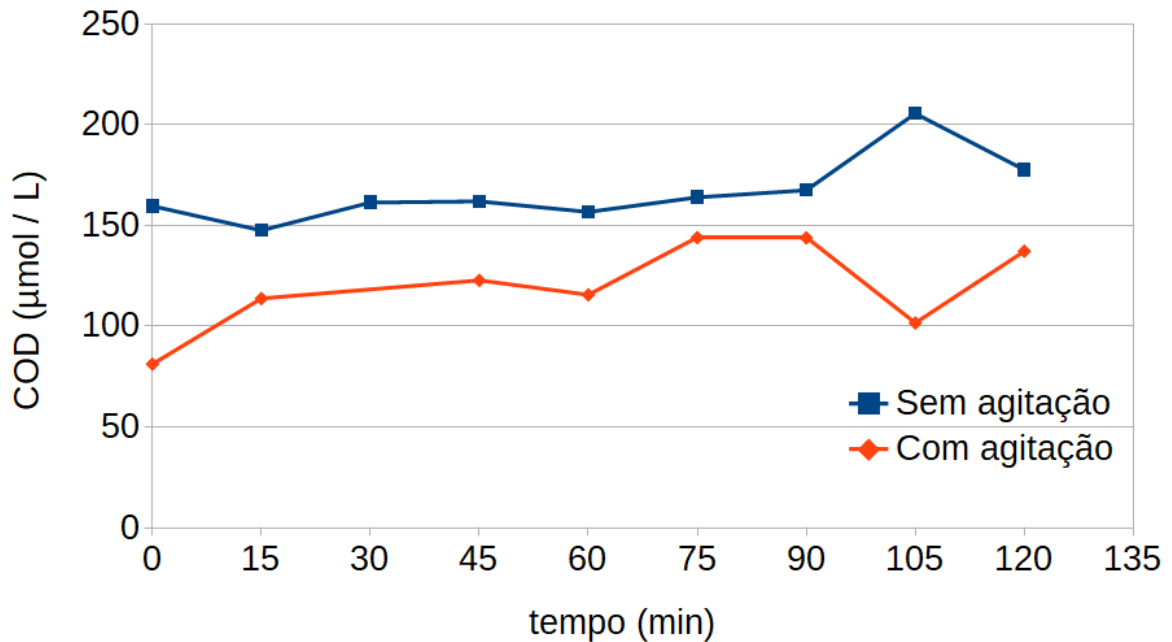
Figura 11: Variação da concentração de COD em água deionizada em contato com solo.



O perfil observado para a variação da concentração de COD em ambos os experimentos foi semelhante: nos primeiros 30 minutos se observa um aumento na concentração e se atinge uma concentração máxima e, a partir daí, a concentração passa por um decrescimento até os 60 minutos.

Os experimentos com água de chuva foram feitos sob as mesmas condições que os dois anteriores e os dados obtidos estão representados na Figura 12.

Figura 12: Variação da concentração de COD em água de chuva em contato com solo.



Nesses experimentos a variação na concentração de COD foi menos acentuada que aquelas observadas para os experimentos com água deionizada. No experimento sem agitação, a maior variação foi observada após 105 minutos de experimento e, ao final, a concentração voltou a diminuir. No experimento com agitação, foi observado um patamar entre 75 e 90 minutos. As variações máxima e final na concentração de COD para cada experimento estão representadas na Tabela 6 para facilitar a comparação.

Tabela 6: Variações percentuais final e máxima na concentração de COD para as simulações.

	Água deionizada		Água de chuva	
	C/ agitação	S/ agitação	C/ agitação	S/ agitação
<b>Máxima</b>	74,5%	69,4%	43,6%	22,3%
<b>Final</b>	71,7%	36,7%	40,8%	10,1%

É possível observar que para os experimentos em que houve agitação no sistema, as variações na concentração de COD foram superiores àquelas observadas sem agitação, possivelmente pelo maior contato entre o solo e a fase aquosa promovido pela agitação. Nos experimentos sob agitação, também foi observada uma menor diferença entre a variação máxima da concentração e a variação final. Apesar de não ter sido observado um mecanismo muito claro da dissolução da matéria orgânica do solo para a solução aquosa, nota-se que o

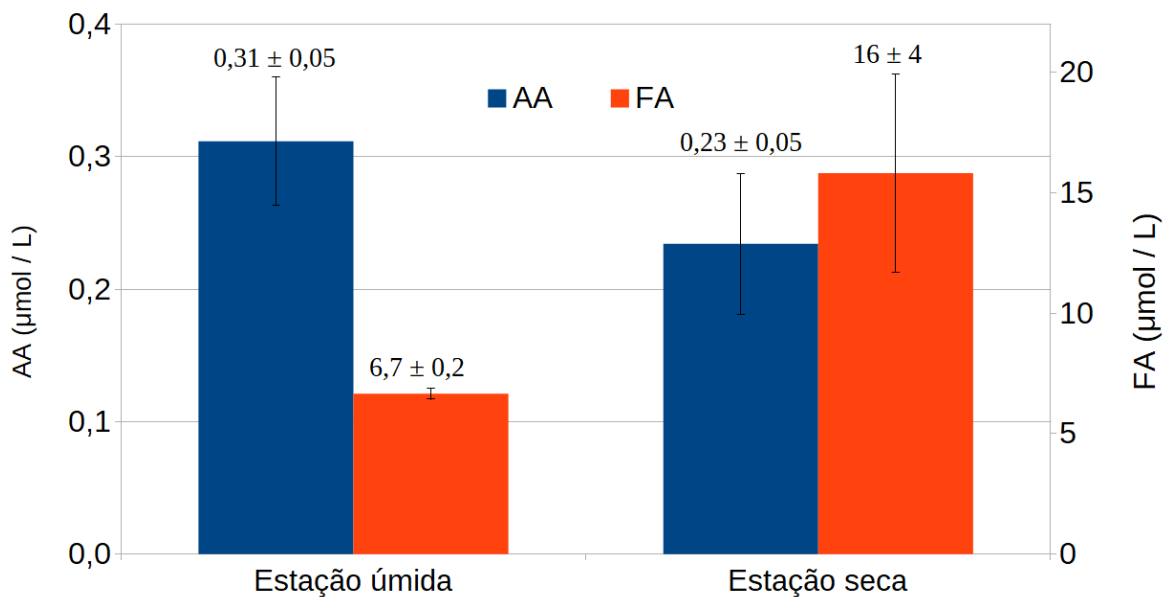
contato entre as partículas de solo e a água leva a um aumento na concentração de COD, que pode contribuir com a concentração de COD em água de chuva.

O valor de pH de algumas amostras foi medido durante os experimentos e foi observada um aumento desses valores após o contato com o solo, de valores de pH iniciais de 5,6 até pH 6,2-6,5 ao final do experimento. Tal observação mostra que a ressuspensão do solo pode influenciar na acidez da água de chuva pela inserção de espécies alcalinas na atmosfera, como discutido anteriormente.

#### 4.7. Concentração de aldeídos na água de chuva

As concentrações de acetaldeído e formaldeído foram determinadas em 75% das amostras coletadas. As concentrações de AA variaram entre abaixo do limite de detecção ( $0,063 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e  $1,44 \mu\text{mol L}^{-1}$  e as de FA, entre  $0,40$  e  $39,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ . No cálculo da MPV das concentrações de AA, considerou-se que as amostras com concentração abaixo do limite de detecção possuíam uma concentração igual à metade desse valor. Na Figura 13, estão representadas as MPVs das concentrações de FA e AA, separadas nas estações úmida e seca.

Figura 13: Médias ponderadas pelo volume das concentrações de acetaldeído e formaldeído agrupadas nas estações seca ( $n=12$ ) e úmida ( $n=51$ ).



Foi observada sazonalidade para ambas as espécies na água de chuva. Para o AA, a diferença entre a MPV das estações úmida e seca é pequena, apesar de estatisticamente

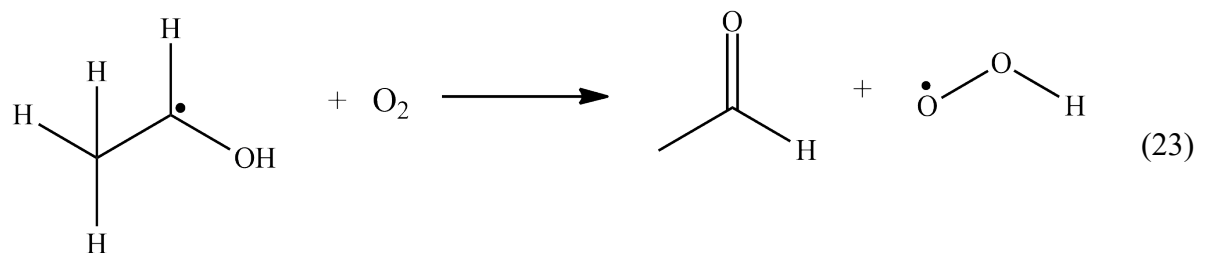
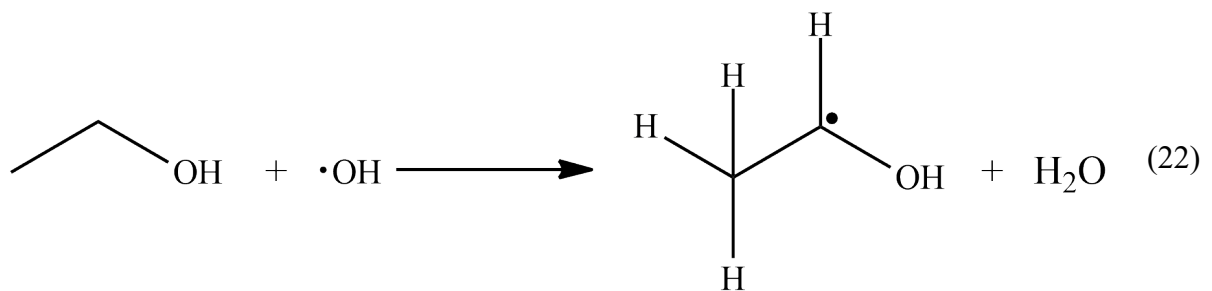
significativa, enquanto para o FA essa variação sazonal é bastante pronunciada, com uma MPV bem mais elevada na estação seca.

Alguns estudos utilizam a razão FA/AA na fase gasosa para estimar as possíveis fontes destes compostos. Razão menor que 1 é indicativa de emissão de AA a partir de veículos que utilizam etanol como combustível, enquanto razão maior que 3 é característica de regiões com baixa influência de atividades antropogênicas, nas quais a foto-oxidação do metano leva à produção de FA (CERÓN; CERÓN; MURIEL, 2007; MONTERO et al., 2001).

Uma vez que nesse trabalho as concentrações foram determinadas na água de chuva, a concentração dos aldeídos em fase gasosa foi estimada utilizando a constante de Henry, a partir da Equação 21.

$$p_g = \frac{c_{aq}}{k_H} \quad (21)$$

Nessa equação,  $p_g$  é a pressão parcial,  $c_{aq}$  é a concentração do aldeído em equilíbrio com a fase aquosa e  $k_H$  é a constante de Henry. Os valores de  $k_H$  para o FA e AA são 3200 e 14 mol L<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>, respectivamente (SANDER, 2015). A partir das estimativas, 92% das amostras analisadas no período apresentaram razão FA/AA abaixo de 1, indicando predominância de AA na atmosfera de Araraquara, possivelmente pela utilização de etanol como combustível veicular, uma vez que a combustão incompleta deste álcool ou sua emissão para a atmosfera e posterior oxidação (Equações 22 e 23) podem gerar AA.



Outros 5% das amostras, tiveram uma razão FA/AA acima de 3, o que mostra predominância de formaldeído na atmosfera. O restante das amostras (3%), mostrou uma contribuição mista, com razões entre 1 e 3.



## 5. Conclusões

O estudo de armazenagem permitiu observar que a concentração de COD é conservada durante 21 dias nas condições estudadas, porém a concentração de CODV aumenta provavelmente devido à degradação de moléculas orgânicas de maior peso molecular. Portanto, as amostras devem ser analisadas em no máximo 3 dias, a fim de se obter um resultado que represente a real concentração destas espécies na água de chuva.

Apesar de não ter sido possível definir os mecanismos pelo qual ocorrem a dissolução da matéria orgânica do solo na água de chuva, as simulações mostraram que o solo pode atuar como uma fonte de substâncias orgânicas para a água de chuva, porém a contribuição dessa fonte só é significativa quando a água de chuva possui uma baixa concentração de COD.

A correlação entre os focos de queimada no estado de SP e as concentrações de COD na água de chuva indicam que a queima de biomassa é uma das principais fontes de carbono orgânico para a atmosfera. Apesar da correlação com a queima de biomassa, foi observada uma diminuição no fluxo de deposição de COD na região, possivelmente devido às modificações nas atividades relacionadas à colheita da cana-de-açúcar.

O perfil sazonal observado para as espécies voláteis presentes na água de chuva sugere emissão biogênica como fontes desses compostos. Anteriormente, a emissão destes compostos estava relacionada à queima de biomassa, portanto é necessário continuar adicionando dados à série histórica para se ter maior noção sobre essa observação.

Os dados sobre aldeídos apontam que o acetaldeído é o aldeído predominante na atmosfera da região, sendo os veículos movidos a etanol as possíveis fontes emissoras dessas substâncias para a atmosfera.

## 6. Referências

ALCKMIN, G. **Decreto estadual nº 47.700, de 11 de março de 2003**. São Paulo, Diário Oficial (DOE-I), 2003.

ANDRADE, M. V. A. S. DE et al. 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, n. 4, p. 955–966, 2001.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 5ª ed. W. H. Freeman and Company. New York, 2012.

BALLA, D.; PAPAGEORGIOU, A.; VOUTSA, D. Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 20, p. 12062–12073, 2014.

CAMPOS, M. L. A. M. et al. Dissolved organic carbon in rainwater: Glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 39, p. 8924–8931, 2007.

CEPAGRI. **Clima dos Municípios Paulistas – Araraquara**. Disponível em: <[http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima\\_muni\\_037.html](http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima_muni_037.html)>. Acesso em: 22 out. 2017.

CERÓN, R. M.; CERÓN, J. G.; MURIEL, M. Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semi-urban coastal site in the Gulf of Campeche, Mexico. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 1, p. 63–71, 2007.

CLAYDEN, J; GREEVES, N; WARREN S. **Organic Chemistry**. 2ª ed. Oxford University Press. New York, 2012.

COELHO, C. H. et al. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 30, p. 7115–7121, 2008.

COLLINS, W. J. et al. The oxidation of organic compounds in the troposphere and their global warming potentials. **Climatic Change**, v. 52, n. 4, p. 453–479, 2002.

DAT, N.-D.; CHANG, B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 682–693, 2017.

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

GODOY-SILVA, D.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. A 13-year study of dissolved organic carbon in rainwater of an agro-industrial region of São Paulo state (Brazil) heavily impacted by biomass burning. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 476–483, 2017.

GROSJEAN, D. Atmospheric chemistry of alcohols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 5, p. 433–442, 1997.

GUENTHER, A. et al. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. **A. Guenther) Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2205–2230, 2000.

HIBBERT, D. B.; GOODING, J. J. **Data analysis for chemistry: an introductory guide for students and laboratory scientists**. 1<sup>a</sup> ed. New York, 2006.

IAVORIVSKA, L.; BOYER, E. W.; DEWALLE, D. R. Atmospheric deposition of organic carbon via precipitation. **Atmospheric Environment**, 2016.

IBGE-INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Araraquara – SP: Produção Agrícola Municipal – Lavoura Temporária – 2015**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

INPE – PROGRAMA QUEIMADAS. **Banco de Dados de Queimadas**. Disponível em: <<https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas>>. Acesso em: 22 out. 2017.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2nd ed. (the “Gold Book”). **Blackwell Scientific Publications, Oxford**, p. 1670, 2014.

JARDIM, W. F. A evolução da atmosfera terrestre. **Química Nova na Escola**. Cadernos Temáticos, p. 5–8, 2001.

KANSAL, A. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 17–26, 2009.

KAWAMURA, K. et al. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 23, p. 3917–3926, 2001.

KIEBER, R. J. et al. Rainwater formaldehyde: Concentration, deposition and photochemical formation. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 22, p. 3659–3667, 1999.

KIEBER, R. J. et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater, Southeastern North Carolina, USA. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 21–41, 2006.

KIEBER, R. J. et al. Variability of ethanol and acetaldehyde concentrations in rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 84, p. 172–177, 2014.

MANAHAN, S. E. **Toxicological Chemistry and Biochemistry**. 3ª ed. CRC Press. Boca Raton, 2003.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 9ª ed. CRC Press. Boca Raton, 2010.

MATSUMOTO, K.; KAWAI, S.; IGAWA, M. Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 38, p. 7321–7329, 2005.

MILLET, D. B. et al. Natural and anthropogenic ethanol sources in North America and potential atmospheric impacts of ethanol fuel use. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 15, p. 8484–8492, 2012.

MONTERO, L. et al. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 15, p. 3071–81, 2001.

MULLAUGH, K. M. et al. Temporal and spatial variability of trace volatile organic compounds in rainwater. **Chemosphere**, v. 134, p. 203–209, 2015.

OLIVEIRA, T. **Araraquara tem quatro vezes mais queimadas em 2016**. Disponível em: <<https://www.acidadeon.com/araraquara/cotidiano/NOT,2,2,1189644,Araraquara+tem+quatro+vezes+mais+queimadas+em+2016.aspx>>. Acesso em: 19 nov. 2017.

OZSOY, T.; SAYDAM, A C. Acidic and alkaline precipitation in the Cilician Basin, north-eastern Mediterranean Sea. **The Science of the total environment**, v. 253, n. 1–3, p. 93–109, 2000.

PAN, Y. et al. Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 19, p. 2350–2357, 2010.

QUALAR - CETESB. **SISTEMA DE INFORMAÇÕES DA QUALIDADE DO AR**. Disponível em: <<http://qualar.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução À Química Ambiental**. 2ª ed. Bookman. Porto Alegre, 2009.

ROY, A. et al. Precipitation chemistry over urban, rural and high altitude Himalayan stations in eastern India. **Atmospheric Research**, v. 181, p. 44–53, 2016.

SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, 2015.

SEINFELD, J.; PANDIS, H. **Atmospheric chemistry and physics (From Air Pollution to Climate Change)**. 3ª ed. John Wiley & Sons, 2016.

SILVA, D. DE G. **Determinação de acetaldeído e formaldeído em água de chuva e suas correlações com carbono orgânico dissolvido em uma região canavieira.** Araraquara: Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2013.

SISTEMA AMBIENTAL PAULISTA. **Regulamento das diretrizes técnicas do protocolo de cooperação de estabelece ações destinadas a consolidar o desenvolvimento sustentável da indústria da cana-de-açúcar no estado de São Paulo.** São Paulo, 2017.

SIUDEK, P.; FRANKOWSKI, M.; SIEPAK, J. Seasonal variations of dissolved organic carbon in precipitation over urban and forest sites in central Poland. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 14, p. 11087–11096, 2015.

TWIGG, M. V. Controlling automotive exhaust emissions: successes and underlying science. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 363, n. 1829, p. 1013–1033, 2005.

UNICA. **Consumo de combustíveis.** Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-consumo-de-combustiveis.php>>. Acesso em: 18 nov. 2017a.

UNICA. **Histórico de produção e moagem por produto – Etanol total.** Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2>>. Acesso em: 18 nov. 2017b.

UNICA-UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE AÇÚCAR. **UNICA – Área total plantada com cana de açúcar por estado – SP.** Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=1792&produto=Área+Plantada&anoIni=2015&anoFim=2015&estado=SP>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry: a global perspective.** 2<sup>a</sup> ed. Oxford University Press, 2005.

WANG, R. et al. Cloud deposition of PAHs at Mount Lushan in southern China. **Science of the Total Environment**, v. 526, p. 329–337, 2015.

WANG, X. et al. Carbon isotopic (<sup>14</sup>C and <sup>13</sup>C) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 207–221, 2016.

WILLEY, D. et al. Rainwater dissolved organic carbon : concentration and global flux. **Global Biogeochemical cycles**, v. 14, n. 1, p. 139–148, 2000.

WILLIAMS, J. Organic Trace Gases in the Atmosphere: An Overview. **Environmental Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 125, 2004.