Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na
água de chuva de Ribeirão Preto”**

Fernanda Furlan Giubbina

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2017

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto”

Versão Corrigida

Fernanda Furlan Giubbina

Orientadores: Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Prof. Dr. Bruno Spinosa De Martinis

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Giubbina, Fernanda Furlan

Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2017.

136 p.: il.; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade De Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Versão corrigida

Orientadores: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura

De Martinis, Bruno Spinosa

1. etanol
2. acetaldeído.
3. Acetona
4. metanol.
5. atmosfera.
6. reações fotoquímicas.

Nome: GIUBBINA, Fernanda Furlan

Título: Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências; Área: **Química**.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo, amigo e companheiro, Luís Amadeu, que sempre me incentivou e torce por minha carreira profissional e, que em muitos momentos abriu mão de sua própria vida para que eu pudesse buscar o meu sonho.

AMO VOCÊ ONTEM, HOJE E SEMPRE!

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, que é bom, perfeito e agradável e sem Ele nada teria sentido!

Ao meu esposo, Amadeu, por fazer parte desse trabalho, direta e indiretamente, seja me incentivando, “comprando” todas as minhas idéias de amostragens e, principalmente, por ter aceitado se aventurar comigo nos EUA onde a língua inglesa era uma barreira e mesmo assim esteve ao meu lado.

Aos meus pais e irmã que sempre me apoiaram e sentem orgulho de mim!

Às “minhas famílias”: Furlan, Giubbina e Bernardi por todo apoio e incentivo durante esse período.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Lúcia Campos, por sua orientação, paciência, disponibilidade e principalmente por ter acreditado na minha capacidade me ensinando o que é ser pesquisadora. À minha amiga Lúcia, por muitas vezes me ouvir, me ajudar a crescer como pessoa e compartilhar experiências de vida.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Bruno por sua colaboração, paciência e, principalmente, por me ensinar muitas coisas, como por exemplo, “o que Deus uniu o homem jamais separa, só a cromatografia”.

Ao Prof. Dr. Robert Kieber por me permitir fazer parte de seu grupo de pesquisa (MACRL) e cuidar da minha estadia em Wilmington, além de me ensinar a ser “cupom-maníaca” e que não devemos ter medo de tubarão ao surfar em Wrightsville Beach.

Aos professores, Dr. Gene Brooks Avery Jr., Dr. Joan Willey, Dr. Michael Long, Dr. Ralph N. Mead, Dr. Robert Whitehead e Dr. Stephen Skrabal e ao técnico Richard Lancaster, por me receberem no MACRL e me ensinarem enquanto estive presente nesse grupo de pesquisa tão amigável e acolhedor.

Aos alunos do MACRL que me acolheram, me ensinaram e compartilharam um pouquinho do conhecimento adquirido no laboratório e na vida.

À Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira e sua aluna Daniely Godoi Silva, pela colaboração no desenvolvimento desse trabalho em que pudemos discutir e compartilhar nossos resultados.

À Profa. Dra. Adalgiza Fornaro pelas amostras de água de chuva coletadas no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências atmosféricas (IAG) da USP - São Paulo

Às “andorinhas” do nosso grupo de pesquisa: Roberta, Cris, Dayane, Carol e Giu que me ajudaram compartilhando conhecimento, experiências, viagens e, pela amizade tornando meus dias de trabalho mais prazerosos e divertidos.

À Caroline Scaramboni, em especial, por toda a cooperação e companheirismo durante o desenvolvimento do nosso método, redação e milhares de correções do nosso artigo, além das diversas vezes que foi minha “professora de inglês”.

À Dayane Dos Reis pela paciência e disposição em me fazer entender os “loadings” e “scores” das análises multivariadas.

Aos alunos do grupo do prof. Dr. Toledo: Fernando, André, Angélica, Gisdélia e Jessimiel, que também estiveram presentes em muitas ocasiões e aventuras do nosso laboratório.

Aos alunos do Laboratório de Toxicologia Forense pela hospitalidade, amizade e por me ajudarem com o FID.

Aos técnicos, Cláudio, Thiago e Mércia que diversas vezes me ajudaram no andamento desse trabalho.

À minha prima Laura e seu marido David “Filhão”, por diversas vezes coletar amostras nos mares de Ubatuba para que esse trabalho ganhasse alguns “dados a mais”.

À família Kieber pelo carinho, preocupação e recepção durante minha estada nos EUA.

À FAPESP pelas bolsas concedidas e pelos financiamentos para a realização deste trabalho.

À todos os amigos que fazem parte de mim e do que eu sou.

À todos vocês muito obrigada!

“Confesso a Ti Senhor que fraco eu sou

Tão fraco eu sou

Mas forte Tu És

Eu venho a ti Senhor sem nada pra dar

Só quero pedir

Um coração quebrantado e humilde

Não rejeita Senhor

Estenda a mim tua graça e deixe teu amor fluir

Por misericórdia nós clamamos

Faz chover perdão e graça

Sobre mim perdão e graça

E lava-me Senhor, pois hoje eu preciso do teu amor”

(Vineyard – Perdão e Graça)

RESUMO

GIUBBINA, Fernanda Furlan. **Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto**. 2017. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química/Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

Embora o uso de etanol como combustível venha aumentando no Brasil e em diversos países, há uma grande escassez de dados relacionados à abundância desse álcool e de espécies orgânicas correlatas na atmosfera. O estudo temporal do comportamento do etanol em água de chuva no Brasil é pioneiro, e serve de base para melhor compreender as alterações que possam ocorrer na atmosfera devido ao aumento do uso desse combustível. Neste trabalho foi desenvolvido um novo método utilizando *headspace* GC-FID para a determinação simultânea de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH), em concentrações ambientalmente relevantes em águas naturais. O método é mais simples do que aqueles apresentados na literatura, robusto e de custo relativamente baixo. O método apresentou boa recuperação, precisão, e sua exatidão foi comprovada pela forte correlação com o método que utiliza HPLC, e que já é bem estabelecido. A concentração de etanol foi determinada em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto coletadas de 2012 a 2016 ($n = 186$). A média ponderada pelo volume (MPV) foi de $5,28 \pm 0,49 \mu\text{mol L}^{-1}$, que é próxima da concentração esperada no equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa. Esse valor de etanol é cerca de 28 vezes maior do que a média encontrada na cidade de Wilmington (EUA), refletindo o elevado uso de etanol combustível no Brasil. As concentrações médias anuais de etanol na chuva nos mais de 4 anos de estudo variaram pouco, e também não apresentaram diferenças significativas de acordo com a estação do ano, sazonalidade das atividades agrícolas, ou com a direção das massas de ar. Para as amostras de água de chuva coletadas de fevereiro a dezembro de 2016 a concentração MPV das espécies analisadas foram: $0,84 \pm 0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$ AA ($n = 62$); $0,70 \pm 0,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ AC ($n = 59$); $10,9 \pm 1,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ MeOH ($n = 62$), $15,8 \pm 1,64 \mu\text{mol L}^{-1}$ ácido fórmico ($n = 67$); e $9,76 \pm 0,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ ácido acético ($n = 67$). A massa média de carbono orgânico identificado nas amostras representou cerca de 20% do total de carbono orgânico dissolvido (COD) na água de chuva. O fluxo estimado de carbono orgânico por deposição úmida foi de $5,1 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, sendo $1,0 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ identificados neste trabalho. Além da emissão veicular, uma importante fonte de COD para a atmosfera é a queima de biomassa, que ainda ocorre com frequência no estado. As ferramentas estatísticas aqui utilizadas considerando as espécies orgânicas identificadas juntamente com outras espécies inorgânicas majoritárias, não permitiram separar claramente as fontes predominantes de emissão na região. Isso deve ocorrer porque a emissão veicular durante todo o ano é predominante com relação às possíveis emissões biogênicas e por queima de biomassa. A exposição de amostras de água de chuva à irradiação com luz solar artificial mostrou que houve perda de EtOH e formação de AA, porém os processos não ocorreram em proporção estequiométrica, e nem na mesma taxa. No caso do MeOH e formaldeído, a formação e perda dessas espécies ocorreram de forma errática. A ausência de uma tendência clara nas transformações fotoquímicas dos álcoois reflete a complexidade da matriz e das reações envolvidas na atmosfera.

Palavras-chave: etanol, acetaldeído, acetona, metanol, atmosfera, reações fotoquímicas.

ABSTRACT

GIUBBINA, Fernanda Furlan. **Low molecular weight oxygenated organic compounds dissolved in rainwater from Ribeirão Preto.** 2017. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química/Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

Although there has been a dramatic increase on the use of ethanol fuel in Brazil and in several other countries, there is a great lack of data related to the abundance of ethanol and associated organic species in the atmosphere. The temporal study of the behavior of ethanol in rainwater in Brazil is pioneer, and may serve as a basis to better understand the changes that occur in the atmosphere due to the increasing use of this fuel. This work presents a new headspace GC-FID method to simultaneously determine acetaldehyde (AA), acetone (AC), methanol (MeOH) and ethanol (EtOH) at environmentally relevant concentrations in the atmosphere and in a variety of natural waters. The method is simpler than those presented in the literature, robust and relatively low-cost. The method presented good recovery, precision and good agreement with a HPLC method for determination of acetaldehyde, methanol, and ethanol, which endorsed the accuracy of the proposed method. The ethanol concentration was determined in rainwater samples from Ribeirão Preto from 2012 to 2016 ($n = 186$). The volume-weighted mean (VWM) was $5.28 \pm 0.49 \mu\text{mol L}^{-1}$, which is close to the expected concentration at the equilibrium between the gas and aqueous phases. The ethanol value is about 28 times higher than the average found in the city of Wilmington (USA), reflecting the high use of ethanol fuel in Brazil. The annual mean concentrations of ethanol in rainwater samples over 4 years of monitoring varied little, and also did not show significant differences according to the season, agricultural activities, or the direction of the air masses. For the rainwater samples collected from February to December 2016 the VWM concentration of the other analyzed species were: $0.84 \pm 0.12 \mu\text{mol L}^{-1}$ AA ($n = 62$); $0.70 \pm 0.08 \mu\text{mol L}^{-1}$ AC ($n = 59$), $10.9 \pm 1.19 \mu\text{mol L}^{-1}$ MeOH ($n = 62$), $15.8 \pm 1.64 \mu\text{mol L}^{-1}$ formic acid ($n = 67$); and $9.76 \pm 0.95 \mu\text{mol L}^{-1}$ acetic acid ($n = 67$). The identified organic carbon average mass in the samples represented about 20% of the total dissolved organic carbon (DOC) in rainwater. The estimated flux of organic carbon by wet deposition was $5.1 \text{ g C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, being $1.0 \text{ g C m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ identified in this work. In addition to the vehicular emission, an important source of DOC to the atmosphere is the biomass burning, which still occurs frequently in the state. The statistical tools used here, considering the organic species identified together with other major inorganic species, did not allow to clearly separate the predominant emission sources in the region. This may occur because the year-round vehicular emission is predominant in relation to the possible biogenic and by biomass burning emissions. Exposure of rainwater samples to irradiation with artificial sunlight showed that there was loss of EtOH and formation of AA, but the processes neither occurred in stoichiometric proportion, nor at the same rate. In the case of MeOH and formaldehyde, the formation and loss of these species occurred erratically. The absence of a clear trend in the photochemical transformations of alcohols reflects the complexity of the matrix and the reactions involved in the atmosphere.

Keywords: ethanol, acetaldehyde, acetone, methanol, atmosphere, photochemical reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa das principais áreas de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil e áreas de expansão potencial.....	6
Figura 2 - Reações de foto-oxidação da acetona na atmosfera.....	16
Figura 3 - (a) Mapa do Estado de São Paulo com indicação das cidades de Ribeirão Preto e São Paulo; (b) vista aérea da cidade de Ribeirão Preto, com uma seta vermelha indicando a localização do coletor de chuva no campus da USP	27
Figura 4 - (a) Mapa dos EUA, indicando a cidade de Wilmington, na Carolina do Norte; (b) vista aérea do campus da UNCW na cidade de Wilmington (NC), com a seta vermelha indicando a localização do coletor de chuva	29
Figura 5 - Foto do coletor de chuva automático aberto para coleta de 4 amostras simultaneamente	30
Figura 6 - Coletor automático Aerochem-Metrics (ACM - modelo 301) utilizado para a coleta de amostras de água de chuva em Wilmington (EUA)	32
Figura 7 - Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina	33
Figura 8 - Simulador de luz solar (<i>Spectral Energy solar simulator LH lamphousing</i>) que imita o espectro solar, equipado com lâmpada de xenônio (1000W)	34
Figura 9 - Rosa dos ventos indicando os quadrantes utilizados para a classificação da direção dos ventos	36
Figura 10 - Cromatogramas referentes ao modo de injeção de uma solução padrão de etanol de $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando (a) injeção líquida direta (b) injeção por <i>headspace</i> ...	38
Figura 11 - Cromatogramas de uma solução padrão de etanol $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, usando diferentes volumes de injeção: 200 μL , 400 μL , 600 μL e 800 μL	39
Figura 12 - Cromatograma de uma solução padrão contendo $0,85 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído (AA), $2,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetona (AC), $12,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MeOH) e $3,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol (EtOH) com e sem a adição de 1 g de NaCl	40
Figura 13 - Cromatograma de uma solução padrão contendo $0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído (AA), $1,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetona (AC), $3,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MeOH), $3,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol (EtOH) e $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ de padrão interno (isobutanol)	42
Figura 14 - Curvas analíticas de intensidade (n = 6) para acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), e etanol (EtOH)	43
Figura 15 - Concentrações de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em amostras de água de chuva armazenadas filtradas e não filtradas. A linha tracejada representa uma correlação perfeita entre os pares, e a linha	

continua se refere à regressão linear das amostras. No caso do etanol um ponto duvidoso não foi incluído no cálculo da reta.....	46
Figura 16 - Concentração média (n = 3) de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) de soluções padrões de controle de qualidade em concentrações baixa (CQB), média (CQM) e alta (CQA) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e desvio padrão em que alíquotas individuais eram descongeladas e analisadas em dias sucessivos.....	47
Figura 17 - Concentração média (n = 3) de soluções padrões de controle de qualidade de etanol (EtOH) em concentrações baixa (CQB), média (CQM) e alta (CQA) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e desvio padrão quando uma mesma alíquota foi submetida a ciclos de congelamento/descongelamento em dias sucessivos.....	48
Figura 18 - Concentração média (n = 3) e desvio padrão de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), e etanol (EtOH) em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto não filtradas, fortificadas e armazenadas a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Amostra 1 (♦) foi coletada em 25/02/2016; amostra 2 (■) em 12/05/2016; amostra 3 (▲) em 16/05/2016; e amostra 4 (●) em 17/02/2016.	49
Figura 19 - Concentração de acetaldeído (AA) (n = 32), etanol (EtOH) (n = 31) e metanol (MeOH) (n = 33) determinadas por HPLC e <i>headspace</i> GC-FID (HS GC-FID) em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto.	50
Figura 20 - Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de chuva de Ribeirão Preto no período de setembro de 2012 a novembro de 2016. A linha vermelha representa a MPV de etanol ($5,28\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$) determinada na cidade de Ribeirão Preto	51
Figura 21 - Média ponderada pelo volume e desvio padrão para etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nos períodos: safra, entressafra e total, para os anos de 2012 a 2016. O período de safra é considerado entre os meses de abril e novembro e de entressafra entre dezembro e março	53
Figura 22 - Focos de incêndio acumulados no Estado de São Paulo (a) na safra de 2014 (01/04/2014 a 31/10/2014), onde foram registrados 4282 focos de incêndio no período; (b) na safra de 2015 (01/04/2015 a 30/11/2015), onde foram registrados 1665 focos de incêndio no período Os pontos vermelhos indicam os focos de incêndio identificados por satélites de referência	53
Figura 23 - Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) <i>versus</i> altura de chuva (mm) nas amostras de água chuva de Ribeirão Preto (n = 186)	55
Figura 24 - Taxa de chuva <i>versus</i> concentração de etanol nas amostras de água chuva de Ribeirão Preto (n = 57). A curva exponencial negativa foi desenhada manualmente....	56
Figura 25 - Concentração MPV de etanol agrupada em 2 estações do ano: primavera - verão (01 de setembro a 28 de fevereiro), outono - inverno (01 de março a 31 de agosto). O número de eventos (n) está indicado.....	57
Figura 26 - Dados meteorológicos mensais de Ribeirão Preto ao longo do período amostral de janeiro/2013 a dezembro/2016.....	58

Figura 27 - Média ponderada pelo volume e desvio padrão para etanol nos períodos: anual, chuvoso e seco, para os anos de 2013 a 2016. Para o período chuvoso foram considerados os meses que registraram precipitação acumulada > 100 mm e, seco aqueles com precipitação acumulada < 100 mm. O número de amostra analisada para cada ano está indicado	59
Figura 28 - Número de dias secos antecedentes ao evento de chuva em Ribeirão Preto <i>versus</i> concentração de etanol nas amostras de chuva	59
Figura 29 - Trajetória de massa de ar de retorno (72 horas) calculadas para chegar em Ribeirão Preto nos dias (a) 12/01/2014 e (b) 17/03/2015. A estrela na origem dos seguimentos indica o sítio amostral em Ribeirão Preto.....	60
Figura 30 - Frequência em porcentagem das direções de massas de ar que chegaram ao ponto amostral em Ribeirão Preto com 72 horas de antecedência do evento de chuva .	61
Figura 31 - Concentração de etanol de acordo com os quadrantes das trajetórias de massa de ar de retorno em Ribeirão Preto, 72 horas antes do evento de chuva	62
Figura 32 - Localização das usinas de açúcar e álcool de todo o Estado de São Paulo, e parte dos Estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás e Paraná. A cidade de Ribeirão Preto está indicada em azul, e as cidades de Campinas e São Paulo estão indicadas em preto	62
Figura 33 - <i>Box-plot</i> da concentração de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), ácido fórmico (F) e ácido acético (A) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto.....	64
Figura 34 - Concentrações médias ponderada pelo volume (MPV; $\mu\text{mol L}^{-1}$) e desvios padrões para acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), ácido fórmico (F) e ácido acético (A) nas amostras de água de chuva coletadas no ano de 2016 em Ribeirão Preto.....	64
Figura 35 - Concentração de ácido acético (A) <i>versus</i> ácido fórmico (F) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em água de chuva de Ribeirão Preto. A linha tracejada representa o coeficiente angular igual à unidade, e linha contínua se refere à regressão linear das amostras	69
Figura 36 - Porcentagem de etanol (EtOH), metanol (MeOH), acetaldeído (AA), acetona (AC), ácido fórmico (F) e ácido acético (A) em termos de carbono em relação ao total de carbono orgânico dissolvido (COD) presente nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, e as frações de cada espécie identificada.....	72
Figura 37 - Concentrações de (a) acetaldeído e etanol, (b) formaldeído e metanol em função do tempo de irradiação para a amostra de água de chuva coletada em 4/11/2015 em Wilmington (EUA).	78
Figura 38 - Concentrações de (a) acetaldeído e etanol, (b) formaldeído e metanol em função do tempo de irradiação para a amostra de água de chuva coletada em 8/11/2015 em Wilmington (EUA).	78
Figura 39 - Diferença de concentração entre as espécies após 6 horas na luz e a amostra controle no escuro (Δ = luz – escuro), (a) etanol (■), acetaldeído (□) nos EUA; (b)	

etanol (■), acetaldeído (□) no Brasil; (c) metanol (●) e formaldeído (○) nos EUA e (d) metanol (●) e formaldeído (○) nos EUA no Brasil 80

Figura 40 - Concentração inicial de H_2O_2 versus concentração inicial de COD nas amostras de água de chuva coletadas nos EUA ($n = 10$)..... 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração e métodos utilizados para análise de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) em amostras de águas naturais de diferentes localidades	21
Tabela 2 - Áreas referentes à solução padrão de 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol com diferentes tempos de aquecimento antes de ser injetado no GC-FID.....	39
Tabela 3 - Razão média entre as áreas dos picos com e sem adição de 1g de sal inorgânico em soluções padrões de etanol e desvio padrão da razão (n =3)	41
Tabela 4 - Precisão (%) e recuperação (%) intra e interensaio utilizando diferentes concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de soluções de controle de qualidade (CQ).....	44
Tabela 5 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os analitos em estudo	45
Tabela 6 - Faixa de concentração e média ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (quando disponível) de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) em água de chuva de diferentes locais e períodos amostrais	65
Tabela 7 - Concentrações médias de ácido fórmico (F) e ácido acético (A) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e razão F/A em amostras de água de chuva de diferentes regiões	70
Tabela 8 - Fluxos de deposição úmida em termos de carbono ($\text{g C m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) para acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), etanol (EtOH), ácido fórmico (F) e ácido acético (A).....	72
Tabela 9 - Coeficiente de correlação linear entre as espécies avaliadas. Os números em negrito correspondem às correlações significativas com 95% de confiança (n= 56).....	74
Tabela 10 - Matriz de pesos das componentes principais de análise de amostras de água de chuva coletadas no período de fevereiro a dezembro de 2016 (n = 56) e espécies marcadoras.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Ácido acético

AA – Acetaldeído

AC – Acetona

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CI – Cromatografia iônica

CIIAGRO– Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas

COD – Carbono orgânico dissolvido

CODV – Carbono orgânico dissolvido volátil

COT – Carbono orgânico total

CP – Componente principal

CQ – Controle de qualidade

CQA – Controle de qualidade de alta concentração

CQB – Controle de qualidade de baixa concentração

CQM – Controle de qualidade de média concentração

DNPH –2,4 -dinitrophenilhidrazina (2,4 -dinitrofenilhidrazina)

EtOH – Etanol

EUA – Estados Unidos da América

F – Ácido fórmico

FA – Formaldeído

GC-ECD – *Gas chromatography with electron capture detector* (Cromatografia gasosa com detector de captura de elétron)

GC-FID – *Gas chromatography with flame ionization detector* (Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama)

GC-MS – *Gas chromatography mass spectrometer* (Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas)

HPLC – *High performance liquid chromatography* (Cromatografia líquida de alta eficiência)

HS – *Headspace*

HYSPLIT – *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model* (Modelo de Trajetória Integrada Lagrangeana de Partícula Híbrida Única)

ID – Injeção direta

L-S – Leste - Sul

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MeOH – Metanol

MPV – Média ponderada pelo volume

NIPALS – Interação não-linear parcial dos mínimos quadrados (*Non-linear Iterative Partial Least-Squares*)

N-L – Norte - Leste

N-O – Norte - Oeste

O-S – Oeste- Sul

P&T – *Purge and trap*

PAN – *Peroxyalkylnitrate* (Nitrato de peroxialquila)

PES – Polietersulfona

pI – Padrão interno

Proálcool – Programa Nacional do Alcool

PTR-MS – *Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry* (Reação de transferência de próton e espectrometria de massas)

SPME – *Solid phase micro extraction* (Microextração em fase sólida)

TFA – *Trifluoroacetic acid* (Ácido trifluoroacético)

Tg – Teragrama (1×10^{12} g)

UNCW – Universidade da Carolina do Norte em Wilmington

UNODOC – *United Nations office on drugs and crimes* (Escritório das Nações Unidas sobre drogas e crimes)

USP – Universidade de São Paulo

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Processos na atmosfera	3
1.2 Cana-de-açúcar e a produção de combustível no Brasil	4
1.3 Álcoois, compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos	7
1.3.1 Etanol	7
1.3.2 Metanol	10
1.3.3 Acetaldeído	12
1.3.4 Acetona	15
1.3.5 Ácidos acético e fórmico	17
1.3.6 Métodos de determinação de etanol, metanol, acetaldeído e acetona em matrizes ambientais	18
2. OBJETIVOS	24
3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1. Caracterização das áreas de estudo	27
3.2. Amostragem	30
3.3. Métodos de análise	32
3.3.1. Cromatografia Gasosa e “Headspace” (HS GC-FID)	32
3.3.2. Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC)	33
3.3.3. Experimentos de fotoquímica	34
3.4. Análise dos resultados	35
3.5. Classificação de trajetórias de massa de ar	35
4. RESULTADOS	37
4.1. Desenvolvimento de método HS GC-FID	38
4.1.1. Otimização dos parâmetros cromatográficos	38

a) <i>Modo de injeção</i>	38
b) <i>Volume de amostra e tempo de aquecimento do frasco</i>	38
c) <i>Volume de injeção</i>	39
d) <i>Efeito “salting out”</i>	40
e) <i>Padrão interno</i>	41
f) <i>Rampa de aquecimento</i>	41
4.1.2. <i>Validação do método</i>	42
a) <i>Linearidade</i>	43
b) <i>Efeito memória, precisão e exatidão</i>	43
c) <i>Detectabilidade</i>	44
d) <i>Preservação das amostras</i>	45
e) <i>Intercomparação de métodos independentes</i>	49
4.2 <i>Etanol em água de chuva</i>	50
4.2.1 <i>Sazonalidade</i>	56
4.2.2 <i>Trajetórias de massas de ar</i>	60
4.3 <i>Metanol, acetaldeído, acetona e ácidos fórmico e acético em água de chuva</i> .	63
4.4 <i>Análise multivariada</i>	73
4.5 <i>Comportamento do etanol frente à irradiação solar artificial</i>	77
5. <i>CONCLUSÕES</i>	82
6. <i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	85
7. <i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	87
8. <i>APÊNDICE 1 – CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO</i>	105
9. <i>APÊNDICE2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	108
10. <i>ANEXO – ARTIGOS PUBLICADOS</i>	114

1. INTRODUÇÃO

A atual necessidade de minimizar a emissão de gases de efeito estufa e a dependência do petróleo tem levado a um aumento da demanda mundial por biocombustível. O etanol combustível tem sido uma alternativa economicamente viável devido ao seu bom rendimento energético e rápido caráter renovável. Em anos recentes, o etanol tem recebido mais atenção da comunidade científica por causa do aumento da sua produção e consumo, incluindo os EUA, que recentemente aprovou a gasolina E15 contendo 15% de etanol (AFDC, 2016; KIRSTINE; GALBALLY, 2012a; NAIK et al., 2010; FREIRE, 2016). Outro ponto relevante é que num breve futuro, a produção de etanol de segunda geração no Brasil pode baratear os custos desse produto e, portanto aumentar a demanda por este biocombustível.

Apesar do seu caráter renovável, existem vários pontos negativos com relação ao uso de etanol combustível. Durante sua queima, são emitidas espécies orgânicas oxigenadas de baixa massa molar para a atmosfera como aldeídos, ácidos carboxílicos, e álcoois que reagem com oxidantes comuns presentes na atmosfera como radicais hidroxila e ozônio, alterando assim a capacidade oxidativa do meio (ANDERSON, 2009). Vários desses compostos podem favorecer a formação do chamado ‘smog’ fotoquímico, além de que o formaldeído e acetaldeído podem afetar diretamente a saúde humana (CETESB, 2016a; ANDRADE et al., 2002).

Dado o exposto, faz-se necessário o monitoramento a médio e longo prazo do comportamento dessas espécies oxigenadas na atmosfera a fim de compreender melhor suas fontes de emissão, as principais reações que possam ocorrer na baixa troposfera, e os possíveis mecanismos de perda desses compostos (sumidouros). Desta forma, espera-se poder gerar subsídios para melhor avaliar os riscos ambientais das atuais políticas públicas com relação à produção e consumo de etanol no Brasil e no mundo.

O levantamento bibliográfico realizado neste trabalho mostrou que os dados mais recentes sobre a concentração de etanol na atmosfera do Brasil têm mais de 15 anos, o que demonstra a necessidade de avaliar as condições atuais desse composto e de espécies correlatas na atmosfera. Outro fator importante é a ausência na literatura de um estudo temporal a longo prazo sobre a concentração de etanol na atmosfera.

Como as espécies orgânicas oxigenadas de baixa massa molar são solúveis em água, este trabalho propõe acompanhar a concentração das espécies de interesse na água de chuva, a fim de avaliar seu comportamento na baixa troposfera ao longo do tempo na cidade de Ribeirão Preto.

1.1 Processos na atmosfera

A atmosfera terrestre tem um papel fundamental para os seres vivos, pois sua função é manter as condições ideais na superfície para criação e manutenção da vida. Ela é dividida em cinco diferentes segmentos: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera. A troposfera é a região mais estudada da atmosfera, pois é onde ocorre a maior parte das reações químicas, o que causa importantes modificações no meio influenciando nos processos de transporte e deposição (MARTINS *et al.*, 2008; MONKS *et al.*, 2009).

Atualmente, grandes quantidades de contaminantes de origem antrópica vêm sendo emitidas para a atmosfera por atividades agrícolas e industriais, queima de biomassa, extração e queima de combustível fóssil, produção e consumo de energia (GONÇALVES *et al.*, 2016; GURJAR; RAVINDRA; NAGPURE, 2016).

O estudo sobre a composição química da atmosfera é importante para compreender as modificações que ocorrem nesse compartimento e as possíveis interações das espécies químicas com os demais compartimentos do planeta. Ao longo do tempo, a composição da atmosfera tem se modificado em resposta às interações biogênicas e antrópicas que ocorrem na interface com o meio aquático e terrestre do planeta.

A poluição atmosférica gera grande degradação da qualidade de vida da população, podendo provocar uma série de doenças respiratórias, cardiovasculares e neoplasias, além de acarretar alterações no sistema imunológico do indivíduo, tornando-o mais suscetível às infecções agudas (ESTEVES *et al.*, 2007).

A remoção das substâncias emitidas para a atmosfera pode ocorrer diretamente por deposição úmida (chuva e neve) e por deposição seca (vento e gravidade que arrastam a espécie em direção ao solo). Durante o processo de deposição úmida, há espécies químicas que estão presentes na atmosfera abaixo da nuvem, e que são solubilizadas e/ou carregadas com a água de chuva (do inglês – *washout*). Neste caso, pode haver uma diluição da concentração da espécie em estudo de acordo com o volume de chuva. No caso das espécies químicas que são principalmente incorporadas dentro da nuvem (*rainout*) o volume de chuva passa a ter menor relevância (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Outro importante processo de remoção é o indireto que ocorre por meio de reações químicas na atmosfera (ANDRADE *et al.*, 2002). A identificação e quantificação das espécies presentes nos gases, aerossóis e na água de chuva ou neve, trazem importantes informações sobre as emissões de origem antrópica e natural que ocorrem para a

atmosfera. Tanto a deposição úmida quanto a seca são processos importantes que alteram a concentração de gases e aerossóis na troposfera, influenciando o aporte de nutrientes para ecossistemas aquáticos e terrestres (ARTAXO *et al.*, 2005).

A água de chuva tem importante papel na remoção de substâncias solúveis e insolúveis da atmosfera, refletindo a composição química atmosférica (FOWLER *et al.*, 2009; MONKS *et al.*, 2009). A composição química da água de chuva varia regionalmente devido à influência das fontes de emissão. Se a região estudada possuir elevada influência de atividades industriais e grande frota automotiva, haverá maiores concentrações de espécies provenientes dessas atividades, como por exemplo, SO₂ e NO_x (BÁEZ *et al.*, 2007; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009; CERQUEIRA *et al.*, 2014). As partículas de solo ressuspensas para a atmosfera contendo espécies básicas, como por exemplo, amônia, carbonatos e sulfatos, são parte importante para a neutralização das espécies ácidas, como SO₂, ácidos acético e fórmico; presentes na água de chuva antes de serem depositadas na superfície (KULSHRESTHA *et al.*, 2003; WU *et al.*, 2016). Essa neutralização foi observada em regiões em que a atividade agrícola é bastante intensa, devido à elevada ressuspensão do solo pelo maquinário agrícola (LARA *et al.*, 2001; GARCÍA *et al.*, 2009; ALLEN *et al.*, 2010; COELHO *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2015; DOS REIS, 2016).

1.2 Cana-de-açúcar e a produção de combustível no Brasil

A cana-de-açúcar foi trazida para o Brasil pelos portugueses no início do século XVI dando início à primeira atividade econômica organizada do país. Desde então, o país vem sendo o maior exportador de açúcar do mundo devido às suas condições de solo e clima favoráveis (BUCKERIDGE *et al.*, 2012).

Atualmente, a maior parte dos canaviais brasileiros localiza-se nas regiões Nordeste e Centro-Sul do país (Figura 1). O açúcar não é mais o principal produto proveniente da cana, já que no ano de 1979, com a implantação do “Programa Nacional do Álcool” (Proálcool), iniciou-se um importante processo de modificação do combustível automotivo no Brasil com o uso de etanol (FERREIRA FILHO; HORRIDGE, 2014).

O Brasil passou de uma produção de aproximadamente 428 milhões de toneladas de cana em 2006 para aproximadamente 669 milhões de toneladas em 2016, isto é, um

aumento de 56% em 10 anos. O estado de São Paulo, que é considerado o maior produtor nacional, foi responsável por 55% de toda a cana produzida na safra de 2015/2016 (UNICA, 2016).

Na região agrícola de Ribeirão Preto (que compreende 25 municípios) a área de cultivo da cana aumentou de 1,14milhões de hectares em 2006 para 1,35milhões de hectares em 2016. Em relação à colheita da cana na região de Ribeirão Preto, esta passou a ser 91% colhida de maneira mecanizada, sendo que em 2006 esse percentual era de apenas 39% (UNICA, 2014; BASTOS, 2016). Até o ano de 2002, toda a colheita da cana era manual e a fim de facilitar esse processo, as folhagens da cana eram queimadas, levando a uma grande emissão de gases e material particulado para a atmosfera (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004).

O aumento da mecanização do cultivo da cana-de-açúcar se deve ao projeto ambiental "Etanol Verde", baseado na Lei Estadual 11.241 de 2002, que estabelece a eliminação da prática da queima em 2021 para as áreas onde é possível a colheita mecanizada, e em 2031 para as áreas não mecanizáveis. Porém, em 2007 foi firmado o Protocolo Agroambiental do Estado de São Paulo que antecipa os prazos legais paulistas para 2014 e 2017, respectivamente. Trata-se de um acordo voluntário pioneiro, entre o governo do Estado de São Paulo e o setor sucroalcooleiro, que conta com a adesão de mais de 170 unidades agroindustriais e 29 associações de fornecedores, que juntos representam mais de 90% da produção paulista (UNICA, 2016).

O bagaço da cana tem sido usado como combustível, tanto na produção de açúcar e álcool, como na produção de suco de laranja, e na geração de energia. Portanto, mesmo com o fim da queima da palha no campo, espera-se ainda ter uma significativa queima de biomassa nas regiões canavieiras.

Figura 1 - Mapa das principais áreas de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil e áreas de expansão potencial

Fonte: KOHLHEPP(2010).

No Brasil, o etanol substituiu gradualmente o chumbo tetraetila utilizado como antidetonante, sendo totalmente retirado da gasolina brasileira em 1991 devido à sua elevada toxicidade. A obrigatoriedade da adição de etanol à gasolina data de 1990, e atualmente a porcentagem de etanol adicionado chega a 25%, sendo hoje denominada no Brasil como gasool ou gasolina C. Tais ações levaram o Brasil a ser o único país da atualidade cujo uso de álcool combustível é considerável, representando cerca de 67% do combustível utilizado por veículos leves no Estado de São Paulo (CETESB, 2016a).

Em 2003, foram implementados no Brasil veículos denominados *flexfuel*, com motores capazes de funcionar utilizando tanto gasolina C quanto etanol em qualquer proporção. Essa nova tecnologia (*flexfuel*) visa levar à redução da emissão de CO₂ para a atmosfera devido ao maior uso de um combustível renovável (BUCKERIDGE *et al.*, 2012). Segundo os fabricantes, esse tipo de veículo possui um sensor eletrônico e computador de bordo que reconhece a composição do combustível e ajusta os parâmetros de ignição do motor de acordo com o tipo de combustível.

Devido à deficiência de políticas públicas de transporte em massa, às crescentes taxas de urbanização e aos incentivos à produção e consumo de veículos no país, houve uma expressiva aquisição de automóveis para transporte individual no Brasil nos últimos 10 anos (ANP, 2016). A frota veicular no Estado de São Paulo atingiu cerca de 15,3 milhões de veículos em 2015, sendo composta por 52% de veículos *flexfuel*, 40% a gasolina, 6% com motorização diesel e 2% movidos a apenas etanol (CETESB, 2016a).

Apesar dos veículos quando movidos a etanol emitirem menos CO₂ para a atmosfera eles emitem espécies orgânicas oxigenadas como aldeídos, ácidos carboxílicos, álcoois entre outros (CETESB, 2016a). Parte desses compostos orgânicos participam de uma série de reações químicas na atmosfera, podendo reagir com radicais hidroxila e participar da formação do “*smog*” fotoquímico. Além disso, substâncias como acetaldeído e formaldeído são conhecidas por sua elevada toxicidade para o ser humano (ANDRADE *et al.*, 2002).

1.3 Álcoois, compostos carbonílicos e ácidos carboxílicos

1.3.1 Etanol

As fontes de etanol para a atmosfera incluem: i) queima de biomassa, ii) emissão por plantas vivas – principalmente em situação de estresse, iii) decomposição de plantas, iv) excrementos de animais, v) produção atmosférica, vi) emissão pelos oceanos, e vii) fontes antrópicas como o uso de biocombustível e processos industriais (KIMMERER; KOZLOWSKI, 1982; KREUZWIESER *et al.*, 2000; KIRSTINE; GALBALLY, 2012b).

Kirstine e Galbally (2012b), estimaram que a emissão global anual de etanol seja de 42 Tg ano⁻¹. Os autores consideraram a emissão de etanol por plantas vivas como sendo 26 Tg ano⁻¹, isto é, um valor muito maior que estimativas anteriores de 6 Tg ano⁻¹ e de 9,2 Tg ano⁻¹ (SINGH *et al.*, 2004; NAIK *et al.*, 2010). As fontes urbanas de etanol foram estimadas sendo menores que 0,7% do total e, portanto, não foram incluídas nos cálculos globais por Kirstine e Galbally (2012b). Porém, os autores assinalam que há uma tendência de aumento dessas emissões devido ao aumento do uso de etanol combustível. Apesar da diversidade de fontes naturais de etanol, as concentrações desse álcool na atmosfera remota/rural em regiões do Hemisfério Norte não ultrapassam 0,4 ppbv (MILLET *et al.*, 2004, 2006; NAIK *et al.*, 2010).

No Brasil, Cólón e colaboradores (2001) relataram que a atmosfera da cidade de São Paulo no ano de 1998, continha em média 414 ppbv de etanol, sendo que a soma dos álcoois medidos chegava a concentrações de 10 a 100 vezes maiores do que na atmosfera da cidade de Los Angeles (EUA). Em comparação com Osaka no Japão, as concentrações de etanol na atmosfera de São Paulo foram cerca de 20 vezes maiores (NGUYEN *et al.*, 2001). As variações nas concentrações de etanol na atmosfera de São Paulo foram maiores entre dias diferentes de amostragem do que ao longo do dia, sugerindo que as reações fotoquímicas com etanol são relativamente lentas (NGUYEN *et al.*, 2001). Na cidade de Porto Alegre, nos anos 1996/97 as concentrações de etanol na atmosfera variaram de 0,4 a 68,2 ppbv (GROSJEAN; GROSJEAN; RASMUSSEN, 1998). No ano de 1996 as concentrações de etanol no Rio de Janeiro variaram de 12,5 a 154,2 ppbv, em Salvador de 21,3 a 354,6ppbv e em Cubatão de 220 a 360 ppbv (DE PAULA PEREIRA *et al.*, 1999; SCHILLING *et al.*, 1999).

O tempo de residência do etanol na atmosfera foi estimado entre 2,8 e 4 dias (SINGH *et al.*, 1995; GROSJEAN, 1997; NAIK *et al.*, 2010). A remoção global de etanol da atmosfera se dá principalmente pela reação de oxidação na fase gasosa com o radical hidroxila (65%) (NAIK *et al.*, 2010). A remoção de etanol da atmosfera via reação com radical hidroxila pode se dar de 3 formas, sendo a reação 2 a majoritária (90%) (MILLET *et al.*, 2012):

Os radicais alcoxi e α -hidroxialquil produzidos pelas reações 1 e 2 são oxidados pela reação com O_2 , levando a formação de acetaldeído (reações 4 e 5; MILLET *et al.*, 2012).

O radical formado na reação 3 reage com O_2 formando $\cdot\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (reação 6) que poderá oxidar NO a NO_2 e formar $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (reação 7):

O radical alcoxi formado na reação 7 também pode reagir com O_2 para formar hidroxiacetaldeído e o radical hidroperoxila (reação 8) ou, também, pode ocorrer a clivagem da ligação C–C para formar formaldeído e o radical hidroximetila (reação 9):

O radical hidroximetila poderá reagir com O_2 produzindo formaldeído e radicais peroxila adicionais (reação 10):

O radical $\text{HOO}^\bullet$ formado nessa reação poderá oxidar NO a NO_2 , formando novamente o radical $\bullet\text{OH}$ (reação 11):

A elevada solubilidade do etanol ($K_H = 179 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 25°C , WARNECK, 2006) contribui para que a chuva seja um importante mecanismo de remoção de gases solúveis da atmosfera, e, portanto a composição da chuva pode refletir a concentração das espécies presentes na atmosfera (COELHO *et al.*, 2011).

De acordo com o que foi revisado na literatura, apenas quatro trabalhos relatam a concentração de etanol em água de chuva. Snider e Dawson (1985) determinaram etanol em apenas 4 amostras de chuva coletadas na zona rural do estado do Arizona (EUA), na cidade de Santa Rita (52 km da Universidade do Arizona em Tucson), sendo que a concentração encontrada foi de $0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Monod e colaboradores (2003) determinaram a concentração de etanol em fase aquosa em 12 amostras de água de chuva no campus da Universidade de Créteil (15 km de Paris, França), sendo que a concentração de etanol variou entre 1 e $5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Kieber e colaboradores (2014) foram os primeiros a determinar a concentração de etanol em amostras de água de chuva em um número maior

de amostras ($n = 52$) sendo que as concentrações variaram entre 0,02 e 0,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, na cidade de Wilmington (EUA).

Felix e colaboradores (2017) determinaram a concentração de etanol em 12 diferentes localidades do mundo, sendo que a faixa de concentração variou entre 0,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 3,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As maiores concentrações de etanol foram observadas em Atlanta (EUA), Sioux City (EUA) e Ribeirão Preto (Brasil), cidades com fortes fontes locais.

Nenhum estudo temporal da concentração de etanol em água de chuva no Brasil foi realizado até o momento. Portanto, é importante que este estudo seja realizado para possibilitar um melhor entendimento da influência das fontes emissoras de etanol para a atmosfera.

1.3.2 Metanol

A emissão de metanol por atividades biogênicas, como degradação de matéria orgânica, queima de biomassa e produção secundária na atmosfera leva à significativa abundância desse gás na atmosfera (JACOB *et al.*, 2005; SECO; PEÑUELAS; FILELLA, 2007). Jacob e colaboradores (2005) estimaram que a emissão global anual de metanol é de 206 Tg, isto é, cerca de 5 vezes maior do que de etanol. A emissão de metanol por plantas foi estimado em 151 Tg ano^{-1} , por atividades antrópicas em 17 Tg ano^{-1} e a produção por reações atmosféricas com radicais peroxila em 38 Tg ano^{-1} (JACOB *et al.*, 2005).

O metanol é produzido na atmosfera por reações do radical metilperoxila ($\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$), ou com outros radicais peroxila ($\text{ROO}^\bullet$) que são produzidos na atmosfera pela oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs) (reações 12 e 13).

O metanol proveniente de fontes antrópicas e biogênicas pode ser transportado para outras regiões devido ao seu elevado tempo de residência na atmosfera (5 – 10 dias), o que dificulta a determinação do principal aporte de metanol para o ambiente (FELIX *et al.*, 2014).

A remoção global de metanol da atmosfera se dá principalmente pela reação de oxidação na fase gasosa com o radical hidroxila (63%), sendo que a remoção por deposição seca foi estimada em cerca de 27%, e a remoção pela chuva em 6% (JACOB *et al.*, 2005). A remoção do metanol da atmosfera via reação com radical hidroxila pode ocorrer de 2 formas, mostradas nas reações 14 e 15 (JACOB *et al.*, 2005):

Os radicais $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ reagem com O_2 e formam formaldeído e $\text{HOO}\cdot$ (reações 16 e 17, SEINFELD; PANDIS, 2006):

Outras reações de remoção do metanol também ocorrem pela reação com $\text{HOO}\cdot$ e NO (reações 18 e 19; JACOB *et al.*, 2005):

No Brasil, Cólón e colaboradores (2001) determinaram que a média de metanol na atmosfera da cidade de São Paulo, no ano de 1998, era de 10,6 ppbv sendo essa concentração na mesma ordem de magnitude daquela encontrada na cidade de Los Angeles (EUA) de 16,7 ppbv. Em comparação com Osaka no Japão, as concentrações de metanol na atmosfera de São Paulo foram cerca de 5 vezes maiores devido, principalmente, ao período de amostragem apresentar maior emissão biogênica e ao tipo de combustível usado no Brasil (NGUYEN *et al.*, 2001). Os autores observaram que nos meses de verão e em áreas rurais há uma maior emissão para a atmosfera, caracterizando a emissão biogênica como principal fonte desse gás para a atmosfera. Nas cidades de Salvador e Rio de Janeiro, as concentrações médias de metanol foram de 9,8 ppbv e 14 ppbv, respectivamente, isto é, próximas daquelas encontradas na cidade de São Paulo (DE PAULA PEREIRA *et al.*, 1999).

Assim como o etanol, o metanol também apresenta elevada solubilidade em água ($K_H = 216 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 25°C , WARNECK, 2006) e por isso, é possível determinar a concentração de metanol na água de chuva que reflete a concentração desse gás na atmosfera (SINGH *et al.*, 2000; GALBALLY; KIRSTINE, 2002; HEIKES *et al.*, 2002; TIE, 2003; VON KUHLMANN *et al.*, 2003; JACOB *et al.*, 2005). Snider e Dawson (1985) determinaram que a concentração média de metanol na água de chuva do Arizona (EUA) foi de $0,69 \mu\text{mol L}^{-1}$ enquanto Felix e colaboradores (2014) determinaram uma concentração de $1 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 49$) na cidade de Wilmington (EUA). Segundo os autores, essa maior concentração média de metanol observada nas amostras de Wilmington é devido à maior emissão biogênica na cidade, uma vez que a cidade do Arizona é uma região mais árida.

Não foi encontrado na literatura estudo de determinação de metanol em água de chuva no Brasil; fazendo-se necessário um estudo temporal da concentração de metanol na chuva a fim de entender melhor a influência das fontes emissoras de metanol para a atmosfera.

1.3.3 Acetaldeído

Os aldeídos desempenham papel importante na química da atmosfera, podendo ser emitido diretamente ou formado por meio de reações de foto-oxidação de hidrocarbonetos (ANDRADE *et al.*, 2002).

Millet e colaboradores (2010) estimaram que a emissão global de acetaldeído para a atmosfera é de 213 Tg ano^{-1} , sendo que a formação fotoquímica na atmosfera é responsável por 60% desse total. Além da produção fotoquímica, o acetaldeído pode ser emitido diretamente para a atmosfera pelos oceanos (57 Tg ano^{-1}) ou por meio de plantas terrestres (23 Tg ano^{-1}), uma vez que o etanol emitido pelas folhas e raízes das plantas pode ser oxidado a acetaldeído (SECO; PEÑUELAS; FILELLA, 2007; MILLET *et al.*, 2010). Fontes antrópicas como atividades industriais, queima de biomassa e queima de combustível são responsáveis por apenas 2,3% do acetaldeído presente na atmosfera (MILLET *et al.*, 2010). Porém, dependendo do tipo de combustível queimado (etanol, por exemplo), sua concentração na atmosfera pode ser elevada, já que veículos leves que utilizam etanol como combustível emitem mais aldeídos do que os veículos movidos a gasolina (ANDRADE *et al.*, 2002; CETESB, 2016a).

Estudos indicaram que as concentrações de formaldeído e acetaldeído estão diretamente relacionadas com a frota veicular (DE ANDRADE; PINHEIRO; ANDRADE, 1995; NGUYEN *et al.*, 2001; GROSJEAN; GROSJEAN; MOREIRA, 2002; CORRÊA; MARTINS; ARBILLA, 2003; VASCONCELLOS; CARVALHO; POOL, 2005; PINTO; SOLCI, 2007; OCHS *et al.*, 2011). Na atmosfera urbana brasileira, as concentrações de acetaldeído são mais elevadas do que em outras partes do mundo, e a razão entre formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) na fase gasosa, tende a ser menor ou próxima da unidade (ANDERSON, 2009). Determinações de acetaldeído e formaldeído emitidos por veículos leves e pesados foram realizadas na atmosfera de dois diferentes túneis na cidade de São Paulo e, verificou-se que a razão FA/AA foi menor que 1 no túnel onde há circulação apenas de veículos leves (movidos a etanol e gasolina), e aproximadamente igual a 1 no túnel onde há circulação de veículos leves e pesados (movidos a diesel). Isso porque veículos movidos a diesel emitem mais formaldeído quando comparados com aqueles movidos a etanol e gasolina (VASCONCELLOS; CARVALHO; POOL, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2015).

A relação FA/AA também pode ser utilizada para inferir sobre a origem do AA e FA formados. Razão inferior a 1 está relacionada a uma predominância na emissão direta dos aldeídos, sendo essa relação observada principalmente em países que utilizam etanol como combustível. Razões entre 1 e 2 caracterizam áreas urbanas com importante formação fotoquímica de formaldeído, e razões superiores a 3 caracterizam ambientes rurais, onde há predominância de reações fotoquímicas (MONTERO *et al.*, 2001). Nguyen e colaboradores (2001) demonstraram que a concentração de acetaldeído na cidade de São Paulo foi 3,6 vezes maior do que em Osaka no Japão, devido às emissões diretas desse gás no Brasil. Já a relação FA/AA foi de 1,3 na cidade japonesa, onde não existiam combustíveis com a adição de etanol e de 0,94 em São Paulo onde há elevada circulação de veículos com combustíveis contendo etanol. Outros trabalhos realizados no Brasil, também apresentaram a relação FA/AA maior que 1, possivelmente devido à maior abundância de formação secundária de formaldeído na atmosfera (CORRÊA; MARTINS; ARBILLA, 2003; MARTINS *et al.*, 2007; PINTO; SOLCI, 2007; ANDERSON, 2009; NOGUEIRA *et al.*, 2015).

Tanto na atmosfera poluída como na não poluída, as reações de fotólise dos compostos carbonílicos são importantes fontes de radicais e de H_2O_2 na atmosfera, além do acetaldeído ter importante papel na atmosfera como fonte do ozônio (O_3), nitrato de peroxialquilas (PAN) e radicais HO_x (MILLET *et al.*, 2010). O tempo de residência do

acetaldeído na atmosfera é de cerca de 3-5 dias, sendo que a velocidade da reação fotoquímica depende da intensidade da radiação solar (ANDRADE, *et al.*, 2002). A remoção global de acetaldeído da atmosfera se dá principalmente pela reação de oxidação na fase gasosa com o radical hidroxila (88%), sendo que a remoção por deposição seca e úmida foi estimada em cerca de 1,5% (MILLET *et al.*, 2010).

As 3 possíveis rotas para a fotólise do acetaldeído são (ANDRADE *et al.*, 2002):

Na ausência de luz, a remoção dos compostos carbonílicos ocorre com o radical $\text{NO}_3\dot{\text{C}}$ (reações 23 e 24), resultando na formação de PANs (reações 25 e 26), que são substâncias fitotóxicas, irritantes para os olhos, além de atuarem como um estoque de óxidos de nitrogênio na atmosfera.

A formação de um radical peroxila promove a oxidação do NO a NO_2 (reação 27), levando a formação de ozônio (reações 28 e 29), uma substância de elevada toxicidade tanto para a vegetação como para a saúde humana.

Comparado com o etanol, a literatura traz um número mais elevado de publicações de estudos realizados em diferentes países contemplando a determinação de acetaldeído na atmosfera, tanto em fase aquosa quanto gasosa (SNIDER; DAWSON, 1985; NOGUEIRA *et al.*, 2015). Isso possivelmente ocorre, porque há uma grande variedade de técnicas disponíveis para a coleta de compostos carbonílicos em fase gasosa (utilização de

cartuchos impregnados com derivatizantes), para a pré-concentração de amostras (utilização de compostos derivatizantes), além da presença de métodos bem estabelecidos que utilizam a derivatização do acetaldeído seguida da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – *High performance liquid chromatography*; SAKURAGAWA *et al.*, 1999).

A concentração de acetaldeído em fase gasosa em diferentes regiões do mundo variou entre 0,09 e 66,7 ppbv enquanto que para as amostras de água de chuva a variação foi entre 0,02 e 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (GROSJEAN; WRIGHT, 1983; SNIDER; DAWSON, 1985; BAEZ; BELMONT; PADILLA, 1995; KAWAMURA *et al.*, 2001; PEÑA *et al.*, 2002; BASHEER *et al.*, 2010; LÜ *et al.*, 2010, TAGUCHI *et al.*, 2012; DABROWSKA; NAWROCKI, 2013; BALLA; PAPAGEORGIOU; VOUTSA, 2014; KIEBER *et al.*, 2014). Foram realizados no Brasil, apenas dois trabalhos para determinar a concentração de acetaldeído em água de chuva. Um na cidade de São Paulo, durante uma campanha realizada no mês de janeiro de 2006 (GONÇALVES *et al.*, 2010), e outro, na cidade de Araraquara, uma região canavieira, no ano de 2012 (GODOY-SILVA, 2013). A concentração média de acetaldeído encontrada na cidade de Araraquara foi cerca de 10 vezes menor que aquela relatada em São Paulo, fato que pode ser explicado pelas elevadas emissões veiculares na capital.

Como Ribeirão Preto é uma cidade com grande circulação veicular é importante que seja realizado um estudo da concentração de acetaldeído na chuva de Ribeirão Preto como uma ferramenta para entender o comportamento dessa espécie na atmosfera e a influência de suas fontes emissoras.

1.3.4 Acetona

A acetona pode ser emitida diretamente para a atmosfera seja por fontes estacionárias ou móveis, assim como por fontes biogênicas, e via descarboxilação do acetoacetato (SINGH *et al.*, 1994; SECO; PEÑUELAS; FILELLA, 2007).

Compostos carbonílicos encontrados na atmosfera como a acetona, podem ser resultantes de reações atmosféricas de hidrocarbonetos não metano com ozônio e radicais livres, havendo a possibilidade de formação de uma variedade de intermediários oxigenados. A acetona também é resultante da oxidação de propano na atmosfera, que por sua vez pode participar da reação de formação de PAN (SINGH *et al.*, 1994). Outro processo importante é a produção fotoquímica de acetona a partir de monoterpenos,

provenientes das plantas, que foi estimada em $46,8 \text{ Tg ano}^{-1}$ (KHAN *et al.*, 2015). Este processo representa 64% do total da emissão estimada em $78,1 \text{ Tg ano}^{-1}$. A emissão direta da acetona e sua produção por meio da oxidação de propano representam os outros 36% de sua concentração na atmosfera.

O tempo de residência da acetona na atmosfera é de cerca de 18 dias, sendo que a fotólise (42%), a oxidação via radical $\text{OH}^\bullet$ (42%) e deposição seca (16%) contribuem para sua remoção da atmosfera (KHAN *et al.*, 2015). Alguns mecanismos propostos de foto-oxidação da acetona são mostrados na Figura 2.

Figura 2 - Reações de foto-oxidação da acetona na atmosfera

Fonte: SEINFELD; PANDIS (2006).

No Brasil, um estudo realizado em Niterói (RJ) relatou concentrações de acetona entre 1,92 e 4,87 ppbv em amostras de ar coletadas em janeiro de 2010, encontrando concentrações máximas de acetona entre 10 horas da manhã e meio dia, demonstrando a importância das reações foto-mediadas (OCHS *et al.*, 2011). Estudos realizados em outros países obtiveram concentrações de acetona na atmosfera entre 0,08 e 63,1 ppbv (FILELLA; PENUELAS, 2006; GROS *et al.*, 2011; HO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016).

Snider e Dawson (1985) também determinaram a concentração dessa espécie na fase gasosa em outras cidades do Arizona cuja concentração variou de 2,8 a 12 ppbv.

Esses pesquisadores, também, foram os pioneiros a determinarem acetona em água de chuva. Eles encontraram uma concentração de $0,39 \mu\text{mol L}^{-1}$ em 4 amostras coletadas entre agosto e setembro de 1982, em Santa Rita, região rural localizada à 52 km ao sul de Tucson, capital do Arizona (EUA).

De acordo com o que foi revisado na literatura, mais dois trabalhos determinaram acetona em água de chuva: na Polônia ($0,4 - 1,6 \mu\text{mol L}^{-1}$) e na China ($0,004 \mu\text{mol L}^{-1}$) (DABROWSKA; NAWROCKI, 2013; RAO *et al.*, 2016). Não foram encontrados trabalhos que determinaram acetona em água de chuva em cidades brasileiras. Assim como as outras espécies citadas acima (etanol, metanol e acetaldeído) a solubilidade da acetona ($K_H = 26 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 25°C , SNIDER; DAWSON, 1985) pode permitir que a composição da chuva reflita a concentração dessa espécie na atmosfera e, possibilitar um melhor entendimento do comportamento dessa espécie na atmosfera.

1.3.5 Ácidos acético e fórmico

As principais fontes de emissão de ácidos carboxílicos para a atmosfera por via direta são: queima de biomassa, veículos automotivos e vegetação. A via indireta é a formação secundária na atmosfera (CHEBBI; CARLIER, 1996; KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 1996; WILLEY *et al.*, 2011).

Devido à baixa massa molar e elevada polaridade, os ácidos carboxílicos são solúveis em água: $K_{H \text{ HCOOH}} = 6.000 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e $K_{H \text{ H}_3\text{CCOOH}} = 10.000 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 25°C (SANDER, 1999). Esses ácidos representam uma fração relevante do carbono orgânico total (COT), juntamente com os compostos carbonílicos e álcoois, nas águas que formam as nuvens e na água de chuva. Além disso, eles são pouco reativos na atmosfera e por isso, as reações químicas que ocorrem na fase gasosa não são predominantes para sua remoção da atmosfera; sendo as deposições úmida e seca as principais vias de remoção (CHEBBI; CARLIER, 1996).

O uso de etanol combustível contribui para que cidades brasileiras, principalmente São Paulo, sejam emissoras diretas de elevadas concentrações de aldeídos e ácidos orgânicos para a atmosfera, elevando assim a concentração dessas espécies na água de chuva (FORNARO; GUTZ, 2003; ROCHA *et al.*, 2003). As concentrações médias dos ácidos fórmico e acético, na água de chuva ($n = 52$) da cidade de São Paulo, foram de $17,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ no ano 2000, respectivamente (FORNARO; GUTZ, 2003). Essas concentrações relatadas em São Paulo são maiores do que aquelas encontradas em

outras cidades com influência urbana como Los Angeles (EUA), Maracaibo (Venezuela) e Wilmington (EUA), cujas concentrações de ácido fórmico variaram entre 1,2 e 12,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de ácido acético entre 2,6 e 7,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (SAKUGAWA; KAPLAN; SHEPARD, 1993; MORALES *et al.*, 1998; WILLEY *et al.*, 2011).

Ácidos orgânicos também contribuem com a acidez da água de chuva, seja em áreas urbanas ou remotas (AVERY *et al.*, 2001, 2006; FORNARO; GUTZ, 2003; WILLEY *et al.*, 2011). Segundo o estudo temporal realizado por Willey e colaboradores (2011) de 1987 a 1990 na cidade de Wilmington (EUA), os ácidos fórmico e acético contribuíram com 19% e 4% para a acidez livre nas amostras de chuva, enquanto a acidez livre foi de 32,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H^+ . Cerca de 20 anos depois (2008/2009), a acidez total diminuiu para 22,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, mas o percentual correspondente da acidez pelo ácido acético e fórmico aumentou para 22% e 5%, respectivamente. Essa alteração foi explicada pelas mudanças na tecnologia envolvida na fabricação dos veículos e na composição da gasolina no mesmo período, implicando na diminuição da emissão veicular direta dos ácidos orgânicos, bem como de SO_2 e NO_x .

O fato desses ácidos carboxílicos serem provenientes da queima de biomassa, emissão veicular e formação secundária (tendo como precursores alcenos terminais, álcoois e aldeídos), é importante que o comportamento dessas espécies também seja estudado juntamente com etanol, metanol, acetaldeído e acetona; já que apresentam elevada solubilidade em água e a maior parte de sua remoção da atmosfera ocorre por meio da deposição úmida.

1.3.6 Métodos de determinação de etanol, metanol, acetaldeído e acetona em matrizes ambientais

Álcoois saturados de baixa massa molar, tais como etanol e metanol, são difíceis de serem quantificados em matrizes ambientais aquosas por estarem presentes em baixas concentrações, além de que suas estruturas são semelhantes a da água, apresentam fracas absorções molares e são difíceis de derivatizar para análise espectroscópica. Apesar da sua reatividade documentada na troposfera, sabe-se pouco sobre a abundância de álcoois e compostos carbonílicos na fase gasosa e em águas naturais, principalmente porque os métodos analíticos existentes são inadequados.

A realização de uma pesquisa bibliográfica mostrou que há apenas 3 artigos que determinam etanol e/ou metanol em água de chuva (SNIDER; DAWSON, 1985;

MONOD *et al.*, 2003; KIEBER *et al.*, 2014). Há na literatura um número mais elevado de publicações relacionadas às concentrações de acetaldeído, metanol e etanol em fase gasosa, o que possivelmente se deve a uma maior variedade de técnicas de pré-concentração na fase gasosa, incluindo cartuchos de adsorção, métodos de *purge and trap* (P&T) e condensação (PEREIRA; DE ANDRADE, 1998; DE PAULA PEREIRA *et al.*, 1999; KIEBER *et al.*, 2013; NOGUEIRA *et al.*, 2015).

Trabalhos realizados no Brasil para a determinação de etanol na fase gasosa datam da década de 1990 demonstrando uma escassez de dados nas últimas duas décadas (COLÓN *et al.*, 2001; DE PAULA PEREIRA *et al.*, 1999; GROSJEAN *et al.*, 1998; NGUYEN *et al.*, 2001; SCHILLING *et al.*, 1999).

Os compostos de interesse nesse trabalho (acetaldeído, acetona, metanol e etanol) são solúveis em água, com constantes de Henry entre 13 e 219 mol L⁻¹ atm⁻¹ a 25°C (SNIDER; DAWSON, 1985). Dessa forma, as concentrações das espécies presentes na água de chuva podem refletir a composição atmosférica, já que a precipitação é um importante processo de remoção de gases solúveis da atmosfera (COELHO *et al.*, 2011; FORNARO; GUTZ, 2006).

Diferentes métodos foram propostos para medir compostos oxigenados de baixa massa molar em diferentes matrizes (OCHS *et al.*, 2011; BEALE *et al.*, 2013; DABROWSKA; NAWROCKI, 2013; SCHLATTER *et al.*, 2014). Entretanto, ainda não está disponível uma determinação simples e simultânea de acetaldeído, metanol, etanol e acetona na atmosfera e em águas naturais. Alguns métodos utilizados para a determinação de acetaldeído, acetona, metanol e etanol em amostras aquosas ambientais são mostrados na Tabela 1. Para a elaboração desta tabela, foi realizado um breve levantamento bibliográfico a fim de comparar as concentrações das espécies em estudo em diferentes matrizes aquosas, locais e períodos de amostragem, os tipos de métodos utilizados e as formas de preparação das amostras antes da análise, além dos limites de detecção dos métodos.

Snider e Dawson (1985) foram os pioneiros em medir álcoois alifáticos, aldeídos e cetonas em fase aquosa usando a técnica de P&T seguida de cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID – *gas chromatography flame ionization detector*). A desvantagem do método é que para a pré-concentração são necessários grandes volumes de amostra (~ 60 mL) e alto período de tempo (~1 h) para a purga. Mais de uma década depois, Beale e colaboradores (2010) utilizaram o mesmo método (P&T GC-FID) para determinar etanol em água do mar. Eles alcançaram um limite de detecção

de 2 nmol L^{-1} , mas o método demandou um tempo relativamente longo para a realização de uma única análise ($\sim 1 \text{ h}$) e apresentou baixa repetibilidade.

Um artigo de revisão publicado em 1998 aponta a falta de um método adequado para medir etanol e/ou metanol na atmosfera devido à sua baixa concentração (PEREIRA; DE ANDRADE, 1998). Um ano depois, foram utilizados cartuchos de silicato de magnésio do tipo Florisil[®] para determinar etanol em amostras atmosféricas de cidades brasileiras, no entanto, as concentrações de metanol só puderam ser estimadas (DE PAULA PEREIRA *et al.*, 1999). Os compostos retidos nos cartuchos, após amostragem, foram eluídos com água e alíquotas de $1 \mu\text{L}$ foram injetadas diretamente na coluna cromatográfica acoplada com um detector de ionização de chama (DE PAULA PEREIRA *et al.*, 1999). Este tipo de injeção tem a desvantagem de danificar rapidamente a coluna cromatográfica, o que pode conduzir a resultados com baixa reprodutibilidade.

Monod e colaboradores (2003) introduziram a microextração em fase sólida (SPME – *solid phase microextraction*) como uma fase de pré-concentração da amostra antes de injetá-la no sistema de GC-FID, e obtiveram um limite de detecção de $22 \mu\text{mol L}^{-1}$ para etanol. Para melhorar a detectabilidade, os autores optaram por injetar $2 \mu\text{L}$ de amostra de água de chuva diretamente na coluna cromatográfica alcançando um limite de detecção de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o etanol. A injeção direta (ID) também foi utilizada para determinar acetaldeído, acetona, metanol e etanol em matrizes biológicas e cultura de células (PONTES *et al.*, 2009), obtendo - se um limite de detecção de uma ordem de magnitude menor do que o trabalho de Monod e colaboradores (2003).

Tabela 1 - Concentração e métodos utilizados para análise de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) em amostras de águas naturais de diferentes localidades

Tipo de amostra	Amostragem	Ano de coleta/ n amostra	Analito	Concentração	Método	Preparação de amostra	LD	Referência
<i>chuva</i>	Santa Rita, Arizona (EUA)	1982 (n = 4)	AA AC MeOH EtOH	1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$	GC-FID	<i>Purge and Trap</i>		(SNIDER; DAWSON, 1985)
	Paris(França)	1996-1997 (n = 12)	EtOH	<1 – 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	GC-FID ou GC-MS	ID (2 μL)	1 $\mu\text{mol L}^{-1}$	(MONOD <i>et al.</i> , 2003)
	Wilmington (EUA)	2012 (n = 52)	EtOH AA	23 – 908 nmol L^{-1} 23 – 909 nmol L^{-1}	GC-FID HPLC	SPME Derivatização	19 nmol L^{-1} 10 nmol L^{-1}	(KIEBER <i>et al.</i> , 2013, 2014)
	Wilmington (EUA)	2007-2008 (n = 49)	MeOH	<0,006 – 9,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$	HPLC	Derivatização	6 nmol L^{-1}	(FELIX <i>et al.</i> , 2014)
	Poznań (Polônia)	2009-2011 (n = 30)	AA AC	0,4 – 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0,4 – 1,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$	GC-ECD	Derivatização e extração	0,1 nmol L^{-1}	(DABROWSKA; NAWROCKI, 2013)
	Araraquara (Brasil)	2012 (n = 21)	AA	0,02 – 1,06 $\mu\text{mol L}^{-1}$	HPLC	Derivatização	0,2 nmol L^{-1}	(GODOY-SILVA, 2013)
	Atlântico Sul	2009 (n = 44)	MeOH AA AC	48 – 361 nmol L^{-1} 3 – 9 nmol L^{-1} 2 – 24 nmol L^{-1}	PTR - MS	Diluição	27 nmol L^{-1} 0,7 nmol L^{-1} 0,3 nmol L^{-1}	(BEALE <i>et al.</i> , 2013)
<i>Água do mar</i>	Atlântico Norte	2004 (n = 38)	AC	5,5 – 9,6 nmol L^{-1}	GC-MS	Derivatização e SPME	3,0 nmol L^{-1}	(HUDSON; OKUDA; ARIYA, 2007)
	Wilmington (EUA)	2013 (n = 5)	EtOH	81 – 334 nmol L^{-1}	GC-FID	SPME	19 nmol L^{-1}	(AVERY <i>et al.</i> , 2016)
	Wilmington (EUA)	2013 (n = 24)	EtOH	5 – 598 nmol L^{-1}	HPLC	Derivatização	10 nmol L^{-1}	(ROEBUCK <i>et al.</i> , 2016)
<i>Água doce</i>	Poznań (Polônia)	2009-2011 (n = 94)	AA AC	0,1 – 2,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 0,05 – 1,42 $\mu\text{mol L}^{-1}$	GC-ECD	Derivatização e extração	0,1 nmol L^{-1}	(DABROWSKA; NAWROCKI, 2013)
	Wilmington (EUA)	2012 (n = 7)	EtOH	56 – 77 nmol L^{-1}	GC-FID	SPME	19 nmol L^{-1}	(AVERY <i>et al.</i> , 2016)
<i>Água de estuário</i>	Coréia	(n = 114)	AA AC	0,02 – 0,27 $\mu\text{mol L}^{-1}$ <1,7 nmol L^{-1}	GC-MS	Derivatização e HS/SPME	2,3 nmol L^{-1} 1,7 nmol L^{-1}	(KIM; SHIN, 2011)
	Coréia	(n = 5)	AA AC	1,3 – 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ <1,7 nmol L^{-1}	GC-MS	Derivatização, HS/SPME		(KIM; SHIN, 2011)

Fonte: Próprioautor

O método baseado em SPME GC-FID foi melhorado, permitindo a determinação de etanol em diferentes tipos de águas naturais com limite de detecção de 19 nmol L^{-1} (KIEBER *et al.*, 2013; AVERY *et al.*, 2016). SPME também tem sido utilizada para determinar aldeídos e acetona em águas naturais, na ordem de nanomolar, com derivatização prévia da amostra, seguida de cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas (GC-MS – *gás chromatography mass spectrometry*) (HUDSON; OKUDA; ARIYA, 2007; KIM; SHIN, 2011). Os baixos valores de pH (< 4) necessários para atingir uma melhor detectabilidade do método, é um problema para a análise de amostras de água do mar devido ao seu tamponamento natural.

Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) tem sido utilizada para determinar etanol em água de chuva. Essa determinação é realizada basicamente pela oxidação do etanol a acetaldeído via enzima álcool oxidase (*Hansenula sp*), com limite de detecção de 10 nmol L^{-1} (KIEBER *et al.*, 2013). Primeiramente, o acetaldeído é determinado pela derivatização com 2,4 – dinitrofenilhidrazina (DNPH) por 1 hora no escuro formando a hidrazona, seguida pela separação e quantificação por HPLC e detecção UV ($\lambda = 370 \text{ nm}$). O etanol é determinado em uma segunda alíquota por oxidação do álcool a acetaldeído via álcool oxidase. A reação enzimática leva 120 minutos para ser completada, sendo que a concentração de etanol é determinada pela diferença de concentração do acetaldeído antes e depois dessa reação. Outros álcoois com baixa massa molar, que reagem com álcool oxidase como o metanol, são separados cromatograficamente.

Beale e colaboradores (2013) determinaram metanol, acetaldeído e acetona em água do mar com reação de transferência de próton e espectrometria de massas (PTR-MS – *Proton transfer reaction mass spectrometry*) que permitiu baixos limites de detecção: 27 nmol L^{-1} para o metanol, $0,7 \text{ nmol L}^{-1}$ para o acetaldeído, e $0,3 \text{ nmol L}^{-1}$ para a acetona. Essa técnica apresenta elevada sensibilidade, mas também, elevada complexidade.

Todos os métodos viáveis citados acima incluem uma etapa de pré-concentração da amostra relativamente complexa ou ainda dependem de uma etapa de reação antes da injeção no sistema analítico. Essas etapas aumentam significativamente o tempo e custo da análise. O método de *headspace* (HS) convencional seguida de GC-FID inclui a etapa de pré-concentração da amostra como parte do equipamento já manufaturado na indústria. Uma revisão na literatura mostrou que o método HS GC-FID é utilizado principalmente para amostras biológicas com objetivos forenses, apresentando um limite de detecção (LD) para etanol acima de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, isto é, muito acima das concentrações esperadas

para águas naturais (CORRÊA; PEDROSO, 1997; DE MARTINIS; RUZZENE; MARTIN, 2004; BUENO *et al.*, 2014; SCHLATTER *et al.*, 2014). Depois da precipitação de proteínas das amostras de sangue, metanol, acetaldeído, acetona e etanol são determinados com LD entre 10 e 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$, valores esses bem acima daqueles esperados em amostras de águas naturais (HUDSON; OKUDA; ARIYA, 2007; KIM; SHIN, 2011; BEALE *et al.*, 2013; DABROWSKA; NAWROCKI, 2013; AVERY *et al.*, 2016).

2. OBJETIVOS

O objetivo global deste trabalho é realizar um estudo temporal das concentrações de espécies químicas orgânicas de baixa massa molar na água de chuva de Ribeirão Preto a fim de identificar suas fontes de emissão, transformações na atmosfera e os fluxos de deposição úmida dessas espécies.

Os objetivos específicos propostos são:

- 1) Desenvolver um novo método analítico para a determinação simultânea de acetaldeído, acetona, metanol e etanol em amostras de águas naturais utilizando *headspace* e cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (HS GC-FID);
- 2) Realizar um estudo da concentração de etanol em água de chuva de Ribeirão Preto desde 2012, a fim de avaliar possíveis tendências ao longo dos anos;
- 3) Determinar a concentração de acetaldeído, acetona, metanol e etanol em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto, utilizando o método proposto;
- 4) Determinar as concentrações dos ácidos fórmico e acético em amostras de água de chuva;
- 5) Contextualizar as concentrações de acetaldeído, acetona, metanol, etanol, ácidos fórmico e acético em água de chuva obtidas neste trabalho, levando em consideração trabalhos realizados em outras localidades;
- 6) Investigar as principais fontes de emissão de acetaldeído, acetona, metanol, etanol e dos ácidos acético e fórmico;
- 7) Estudar alterações fotoquímicas de álcoois e aldeídos em amostras de água de chuva submetidas à radiação de luz solar artificial.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Caracterização das áreas de estudo

Amostras de água de chuva foram coletadas no Brasil (Ribeirão Preto – SP) e nos Estados Unidos (Wilmington, Carolina do Norte). O Brasil utiliza etanol combustível desde 1975, enquanto nos EUA há uma crescente demanda por etanol desde 2011 devido à exigência da mistura de 10 - 15% de etanol na gasolina (AFDC, 2016).

O sítio de coleta do Brasil está localizado no *campus* da Universidade de São Paulo (USP) da cidade de Ribeirão Preto. O município está localizado a 300 km (a noroeste) da cidade de São Paulo (21°10'42"S, 47°48'24" O), a 546 m acima do nível do mar, em uma região sucroalcooleira, cuja principal atividade econômica é a produção e processamento da cana-de-açúcar (Figura 3). A cidade tem uma população estimada de 666 mil habitantes e uma área total de 640,9 km² (IBGE, 2016). Seu clima é tropical com inverno seco e temperaturas amenas, o verão é úmido com temperaturas elevadas. A temperatura média anual é de 23,2°C, a precipitação normal climatológica (histórica) é de 1422,5 mm, sendo que o maior índice pluviométrico se concentra entre os meses de novembro e março (CEPAGRI, 2016).

Figura 3 - (a) Mapa do Estado de São Paulo com indicação das cidades de Ribeirão Preto e São Paulo; (b) vista aérea da cidade de Ribeirão Preto, com uma seta vermelha indicando a localização do coletor de chuva no campus da USP

(a)

(b)

Fonte: www.baixarmaps.com.br e <http://jornal.usp.br/universidade/em-ribeirao-preto-usp-transformou-fazenda-de-cafe-em-area-verde/>

O sítio de coleta dos EUA está localizado na Universidade da Carolina do Norte de Wilmington (UNCW). Wilmington é uma cidade portuária no sudeste da Carolina do Norte (34°13'25" N, 77°53'10" O), construída em torno do rio "Cape Fear". A cidade fica à 210 km da capital Raleigh e a aproximadamente 8,5 km do Oceano Atlântico (Figura 4). De acordo com o censo de 2013, a extensão da cidade é de 107 km² e cerca de 112 mil pessoas habitam esse território (USA, 2010). O clima da cidade é classificado como subtropical úmido, com verão de elevadas temperaturas e umidade e, com a presença de furacões entre os meses de agosto e outubro. A temperatura média anual da cidade é 17,7°C e, a precipitação normal climatológica é 1464,8 mm (NOAA, 2016).

Figura 4 - (a) Mapa dos EUA, indicando a cidade de Wilmington, na Carolina do Norte; (b) vista aérea do campus da UNCW na cidade de Wilmington (NC), com a seta vermelha indicando a localização do coletor de chuva

(a)

(b)

Fonte: <https://www.educolorir.com/paginas-para-colorir-eua-i8312.html> <http://uncw-admissions.blogspot.com.br/2010/06/uncw-office-of-admissions-summer-hours.html>

3.2. Amostragem

As amostras de água de chuva de Ribeirão Preto foram coletadas durante o trabalho de mestrado de setembro a dezembro de 2012 ($n = 18$) e durante este trabalho de janeiro de 2013 a dezembro de 2016 ($n = 180$). Para viabilizar uma análise temporal, os resultados para etanol obtidos durante o mestrado foram discutidos nesse texto. Para a coleta das amostras de chuva foi utilizado um coletor automático (Figura 5) construído na oficina do *campus* da USP de Ribeirão Preto baseado no modelo criado por Balbo; Rodrigues e Campos (2005). Esse coletor se abre no início da chuva e se fecha ao final do evento devido à presença de um sistema de resistências elétricas que aciona a abertura do coletor quando molhado e aciona o seu fechamento quando seco.

Figura 5 - Foto do coletor de chuva automático aberto para coleta de 4 amostras simultaneamente

Fonte: Próprio autor.

Para a coleta de chuva destinada às análises de espécies orgânicas foram utilizados funis de vidro de 23 cm ou 14 cm de diâmetro, dependendo do volume de chuva previsto. Os funis e frascos de coleta foram previamente lavados com reagente de Fenton ($1\text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ e $100\text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) e enxaguados pelo menos 10 vezes com água desionizada e 10 vezes com água ultra pura (sistema Milli-Q; Millipore). A solução de

Fenton foi utilizada para remoção de resíduos orgânicos devido à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) de alto poder oxidativo (CAMPOS *et al.*, 2007).

Um funil de polietileno de 25 cm de diâmetro foi utilizado para coleta de amostras destinadas à análise de íons majoritários solúveis. Neste trabalho foram realizadas análises de ácido acético (A) e ácido fórmico (F) a partir dos íons acetato e formiato. Os frascos de polietileno, utilizados para coleta de chuva, foram lavados com água corrente e escova e depois preenchidos com água desionizada e guardados em saco plástico até o momento da coleta.

As amostras de água de chuva foram retiradas do coletor logo após o evento, ou logo pela manhã, quando as chuvas ocorriam durante a noite. Alíquotas destinadas à determinação dos compostos orgânicos foram armazenadas em freezer (-22°C), sem filtrar e em frascos de polietileno previamente limpos. Já para a determinação dos íons majoritários, a amostra foi filtrada em um sistema de aço inoxidável utilizando membranas polietersulfona (PES - Sartorius, de porosidade $0,2\mu\text{m}$) e congelada (-22°C) para posterior análise.

Nos EUA, as amostras de chuva foram coletadas entre agosto e novembro de 2015 ($n = 21$) utilizando um coletor automático Aerochem-Metrics (ACM - modelo 301) (Figura 6), contendo um bquer de vidro de 4L pré-lavado e submetido à combustão por 4 horas a 450°C (em mufla) para remover qualquer impureza orgânica. Todas as amostras foram coletadas imediatamente após o fim do evento e filtradas sob vácuo com membrana PES e posteriormente armazenadas em frascos de teflon previamente limpos com solução HNO_3 10% (v/v) e refrigerados em geladeira até a análise (KIEBER *et al.*, 2014).

Figura 6 - Coletor automático Aerochem-Metrics (ACM - modelo 301) utilizado para a coleta de amostras de água de chuva em Wilmington (EUA)

Fonte: Próprio autor.

3.3. Métodos de análise

3.3.1. Cromatografia Gasosa e “Headspace” (HS GC-FID)

As determinações de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo Agilent GC 7890 A (Agilent Technologies) equipado com detector de ionização em chama (GC-FID), coluna capilar de sílica fundida Carbowax (30m x 0,25mm, 0,25 μm de espessura; Chrompack), e amostrador automático (CombiPal, CTC Analytics).

O volume de amostra no frasco de análise foi de 2,0 mL com adição de 1,0 g de NaCl para o favorecimento do efeito *salting out*. Os frascos foram selados com septo de silicone e tampas de aço, e posteriormente colocados na estante de amostragem. Cada frasco foi transferido de forma automática para o aquecedor a 80 °C, sendo mantido sob agitação (250 rpm) por 10 minutos antes da injeção na coluna cromatográfica. Após o aquecimento, 400 μL da fase de vapor foram injetados no cromatógrafo onde a temperatura da coluna foi de 27°C com aquecimento de 5°C min⁻¹ até atingir 50°C e, novo aquecimento de 35°C min⁻¹ até 180°C. As temperaturas do injetor e do detector

foram de 220°C e 300°C, respectivamente. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 1 mL min⁻¹ e pressão 10,8 psi.

3.3.2. Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC)

Para determinação da concentração de EtOH, MeOH e AA também foi utilizado o método via oxidação enzimática (KIEBER *et al.*, 2013). Inicialmente as concentrações de AA e formaldeído (FA) foram determinadas pela derivatização com 2,4 – dinitrofenilhidrazina (DNPH), seguida de separação e detecção por UV. Amostras e padrões reagiram com DNPH formando suas hidrazonas (Figura 7), sendo posteriormente analisadas por HPLC com detector UV em comprimento de onda em 370 nm (Agilent 1200 HPLC System - Agilent Technologies). A solução de DNPH foi preparada dissolvendo 20 mg da hidrazina em 2 mL de acetonitrila e mantida em sonicator por 5 minutos. Após esse procedimento, foram adicionados 3 mL de água ultra pura e 4 mL de HCl concentrado. Para a completa dissolução dos cristais, a solução ficou por mais 10 minutos no sonicator e depois, adicionou-se 7 mL de água ultra pura e misturou-se a solução. A solução pode ser armazenada em geladeira por até 1 semana.

Figura 7 - Reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina

Fonte: SAKURAGAWA *et al.*, 1999.

A amostra derivatizada (50µL) foi injetada na coluna de fase reversa XDB-C18 (50 mm x 3,00 mm x 1,8 µm - Agilent) de poro com tamanho de 80 Å a 20°C. Como fase móvel, foi utilizada uma mistura 1:1 de 0,1% de ácido trifluoroacético (TFA –

trifluoroacetic acid) em acetonitrila e 0,1% de TFA em água desionizada, com fluxo de 1 mL min⁻¹.

As concentrações de EtOH e MeOH foram determinadas utilizando uma segunda alíquota em que o AA e o FA sofreram oxidação via álcool oxidase a partir da enzima *Hansenula sp.* A enzima foi preparada dissolvendo 100 unidades da enzima álcool oxidase em 5 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 9,0). Em 1,0 mL da amostra foram adicionados 10 µL de tampão e 100 µL da enzima (0,18 unidades mL⁻¹) e após 120 minutos de reação a 40°C, 10 µL de DNPH foram adicionados para interromper a reação. A concentração de EtOH e MeOH foi calculada pela diferença entre a concentração de AA e FA nas amostras com e sem adição de enzima.

3.3.3. Experimentos de fotoquímica

Amostras de água de chuva foram expostas a um simulador de luz solar (*Spectral Energy solar Simulator LH lamphousing*) que simula o espectro solar medido no verão a uma latitude de 40°N, equipado com lâmpada de xenônio (1000W) e lentes difusoras que removem comprimentos de ondas que não são encontrados no espectro solar (Figura 8).

Figura 8 - Simulador de luz solar (*Spectral Energy solar simulator LH lamphousing*) que imita o espectro solar, equipado com lâmpada de xenônio (1000W)

Fonte: Próprio autor.

Foram adicionadas alíquotas de amostra de chuva em tubos de quartzo de 30 mL, que foram expostos à irradiação por 6 horas. Uma amostra controle foi submetida às mesmas condições experimentais, no entanto, o frasco foi envolto em folha de alumínio

para impedir a penetração de luz na amostra. Essas alíquotas foram analisadas antes e depois da irradiação a fim de verificar a influência da luz solar na concentração das espécies de interesse presentes em solução.

3.4. Análise dos resultados

A composição química da chuva é influenciada pelo volume de chuva, sendo que volumes maiores tendem a diluir a concentração das espécies presentes na chuva. Por isso, para realizar os cálculos das concentrações médias sazonais e gerais é necessário o uso da média ponderada pelo volume (MPV).

A MPV é calculada realizando o somatório da concentração da espécie i (C_i) de cada amostra, multiplicada pelo volume dessa amostra (V_i) e dividindo-se pela soma do volume total de chuva coletada no período definido (36):

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (36)$$

O desvio padrão da média ponderada pelo volume (SD_{MPV}) foi calculado de acordo com a equação (37), sendo n o número de amostras (HU; BALASUBRAMANIAN, 2003):

$$SD_{MPV} = \left\{ \frac{n \sum_{i=1}^n (C_i V_i)^2 - [\sum_{i=1}^n (C_i V_i)]^2}{[\sum_{i=1}^n V_i]^2 (n-1)} \right\} \quad (37)$$

3.5. Classificação de trajetórias de massa de ar

Os eventos de chuva coletados foram classificados quanto à direção dos ventos que chegavam aos sítios de amostragens 72 horas antes do evento de chuva com o auxílio do site HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) disponibilizado em <http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/trajsrc.pl>. Essas trajetórias (a cada 12 horas) foram analisadas em 3 altitudes: 100, 500 e 1000 metros, a fim de abranger uma faixa ampla de coluna de ar. Para as amostras coletadas em Ribeirão Preto

foram estabelecidos quatro quadrantes: Norte-Leste (N-L), Leste-Sul (L-S), Norte-Oeste (N-O) e, Oeste-Sul (O-S) (Figura 9).

Figura 9 - Rosa dos ventos indicando os quadrantes utilizados para a classificação da direção dos ventos

Fonte: Adaptado de - [upload.wikimedia.org](#).

4. RESULTADOS

4.1. Desenvolvimento de método HS GC-FID

4.1.1. Otimização dos parâmetros cromatográficos

Para a otimização dos parâmetros cromatográficos foram utilizadas soluções padrões contendo apenas etanol ou soluções padrões contendo a mistura de acetaldeído, acetona, etanol e metanol.

a) Modo de injeção

Primeiramente, foi realizada injeção líquida direta (1,0 μL) de padrões de etanol na coluna cromatográfica gerando picos com baixa resolução e sem reprodutibilidade (Figura 10 a e b). A injeção após *headspace* foi realizada tanto no modo *splitless* como no modo *split* (razão 1:10). Este último foi escolhido para a otimização dos parâmetros cromatográficos, pois tanto a resolução quanto a intensidade do sinal ficaram melhores.

Figura 10 - Cromatogramas referentes ao modo de injeção de uma solução padrão de etanol de 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando (a) injeção líquida direta (b) injeção por *headspace*

Fonte: Próprio autor

b) Volume de amostra e tempo de aquecimento do frasco

Diferentes volumes de padrões foram testados nos frascos de injeção que possuem volume fixo de 10 mL. Inicialmente, foram testados os volumes de 0,50; 1,0 e 2,0 mL de amostra. Observou-se que para o volume de 2,0 mL, houve um aumento de aproximadamente 1,7 e 1,5 vezes na área do pico quando comparado com as áreas dos picos obtidos para os volumes de 0,5 e 1,0 mL, respectivamente. Portanto, foi utilizado no frasco de análise o volume de 2,0 mL de amostra e *headspace* de 8 mL.

Também foram testados os tempos de aquecimento da amostra de 10, 15 e 20 minutos, antes desta ser injetada no cromatógrafo. Para uma solução padrão de 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol o aumento da área do pico do etanol foi relativamente pequeno (Tabela 2). A

fim de reduzir o tempo de análise, optou-se pelo menor tempo de aquecimento, isto é, 10 minutos.

Tabela 2 - Áreas referentes à solução padrão de $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol com diferentes tempos de aquecimento antes de ser injetado no GC-FID

Tempo (min)	Área (pA)
10	5100
15	5302
20	5414

Fonte: Próprio autor.

c) Volume de injeção

Diferentes volumes de injeção também foram testados: 250, 400, 600 e 800 μL . Embora as áreas dos picos aumentassem com o aumento dos volumes de injeção, as injeções de 600 e 800 μL produziram picos alargados e com baixa eficiência (Figura 11). Portanto, para as análises subsequentes foi escolhido o volume de 400 μL para ser injetado na coluna cromatográfica.

Figura 11 - Cromatogramas de uma solução padrão de etanol $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, usando diferentes volumes de injeção: 200 μL , 400 μL , 600 μL e 800 μL

Fonte: Próprio autor.

d) Efeito “salting out”

Para melhorar a eficiência de extração dos compostos voláteis durante o aquecimento das amostras, soluções contendo a mistura de todos os analitos foram analisadas com e sem a adição de NaCl para favorecer o efeito *salting out*. Esse efeito trata-se do favorecimento da transferência de compostos orgânicos voláteis polares de uma matriz aquosa para a fase de vapor (ZUBA; PARCZEWSKI; REICHENBÄCHER, 2002).

Foram adicionados à amostra 0,5 g e 1,0 g de NaCl. A adição de 0,5 g de NaCl apresentou menor efeito *salting out*, possivelmente porque a saturação do sal a 80 °C é 0,76 g para 2 mL de amostra (PINHO; MACEDO, 2005). Portanto optou-se por adicionar 1,0 g de NaCl a fim de supersaturar a amostra.

A adição de NaCl aumentou as áreas dos picos de todos os analitos de interesse (AA, AC, MeOH e EtOH) (Figura 12) sendo que o etanol foi selecionado para outros testes utilizando 2 concentrações diferentes do analito e 4 diferentes sais inorgânicos (Tabela 3). O aumento máximo da área do pico foi obtido com Na_2CO_3 ; entretanto o elevado desvio padrão das análises evidenciou a baixa repetibilidade do método ao utilizar esse sal. Visto que ao adicionar NaCl a área do pico do etanol dobrou, esse sal foi adicionado em todas as amostras e padrões utilizados para análise.

Figura 12 - Cromatograma de uma solução padrão contendo $0,85 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído (AA), $2,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetona (AC), $12,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MeOH) e $3,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol (EtOH) com e sem a adição de 1 g de NaCl

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3 - Razão média entre as áreas dos picos com e sem adição de 1g de sal inorgânico em soluções padrões de etanol e desvio padrão da razão (n =3)

Etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NaCl	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄
1,5	2,4 $\pm$ 0,2	8,2 $\pm$ 1,4	3,5 $\pm$ 0,6	2,4 $\pm$ 1,2	1,7 $\pm$ 0,1
9,0	2,0 $\pm$ 0,6	5,9 $\pm$ 1,5	3,7 $\pm$ 0,9	1,8 $\pm$ 0,7	2,4 $\pm$ 0,6

Fonte: Próprio autor.

e) *Padrão interno*

O padrão interno é utilizado para diminuir erros decorrentes da injeção e variações instrumentais. O composto a ser escolhido deve apresentar similaridade aos analitos que serão quantificados, não fazer parte da amostra, ter tempo de retenção próximo aos analitos de interesse, e o pico referente ao padrão interno deve ficar separado dos demais picos (COLLINS, BRAGA, BONATO, 2006).

Em trabalho anterior, foram testados acetonitrila, t-butanol, isopropanol, hexano, acetona e isobutanol, como padrão interno sem sucesso (GIUBBINA, 2013). No entanto, após as modificações realizadas nas condições analíticas, o isobutanol se mostrou adequado e, portanto, foi escolhido como padrão interno (pI). Este composto, além de ter grande similaridade com os compostos de interesse, seu pico pode ser observado em 6,10 minutos bem separado dos demais analitos (Figura 13). Para cada 2 mL de amostra, foram adicionados 70 μL de uma solução de isobutanol de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, chegando a concentração final no frasco de 0,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Após a análise da amostra, calcula-se a razão entre as áreas do analito quantificado e do padrão interno, possibilitando construir um gráfico da razão *versus* a concentração do analito de interesse.

f) *Rampa de aquecimento*

Diferentes rampas de aquecimento foram testadas, sendo que os picos com melhor separação e resolução foram obtidos com temperatura inicial da coluna de 27°C com aquecimento de 5°C min⁻¹ até atingir 50°C e, novo aquecimento de 35°C min⁻¹ até 180°C. Foi utilizado como gás de arraste o nitrogênio com vazão de 1 mL min⁻¹ e pressão 10,8 psi. Os tempos de retenção para o AA, AC, MeOH e EtOH foram 2,38; 2,86; 3,66; e 4,13 minutos, respectivamente. A boa simetria e separação dos picos são notáveis mesmo para concentrações relativamente baixas dos analitos (Figura 13). O aumento da inclinação da

linha de base após 5 minutos de corrida é devido ao aumento da razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $35\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Esta maior velocidade acelerou a análise sem afetar a resolução do pico atribuído ao isobutanol.

Figura 13 - Cromatograma de uma solução padrão contendo $0,8\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído (AA), $1,9\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de acetona (AC), $3,7\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MeOH), $3,6\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol (EtOH) e $0,7\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de padrão interno (isobutanol)

Fonte: Próprio autor.

4.1.2. Validação do método

Para a validação do método foram utilizados padrões de AA (99,5%, Sigma), AC (99,9%, Sigma), MeOH (99,9%, JTBaker) e EtOH (99,5%, JTBaker) em diferentes concentrações preparados em água ultra pura. Os parâmetros avaliados nesse processo foram: linearidade, precisão (intra e interdia), exatidão, recuperação, seletividade, sensibilidade e efeito memória (*carryover*).

Foram feitas 6 curvas analíticas, de forma que 3 curvas foram construídas de forma sequencial no mesmo dia, e outras 3 curvas foram construídas em um dia diferente, para se determinar a intercalibração do método, como sugerido pela ANVISA (resolução RDC nº 27 de 17/05/2012) (ANVISA, 2012).

Para a determinação da precisão e exatidão do método, soluções padrões em diferentes concentrações foram utilizadas, sendo estes denominados: controle de qualidade de baixa (CQB), média (CQM) e alta (CQA) concentração. Essas

concentrações foram escolhidas tomando por base os valores esperados em amostras de água de chuva.

a) Linearidade

Para cada um dos analitos, foram construídas seis curvas analíticas utilizando 6 soluções padrões contendo uma mistura dos mesmos (Figura 14). As concentrações das curvas analíticas variaram entre 0,1 e 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para AA; 0,1 e 5,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para AC; 0,5 e 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para MeOH e 0,5 e 16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para EtOH.

Todos os coeficientes lineares (r) foram maiores que 0,99, indicando uma boa correlação linear entre a razão das áreas do analito e do padrão interno (pI) e concentrações testadas. A maior sensibilidade do método foi observada para a acetona, seguida do acetaldeído, etanol e metanol.

Figura 14 - Curvas analíticas de interensaio ($n = 6$) para acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), e etanol (EtOH)

Fonte: GIUBBINA et al., 2017

b) Efeito memória, precisão e exatidão

A possibilidade de haver efeito memória foi avaliada analisando a água ultrapura (Milli-Q > 18M Ω) imediatamente depois da análise do ponto mais alto da curva. As áreas dos picos obtidas na água ultrapura antes e após a análise dos padrões não apresentaram

diferenças estatisticamente significativas (teste-t, $P = 0,05$), indicando a ausência do efeito memória.

A precisão pode ser expressa como coeficiente de variação ou como o desvio padrão relativo, a exatidão foi expressa pelo erro padrão relativo considerando o valor teórico do controle de qualidade (CQ) como verdadeiro, e a porcentagem de recuperação foi determinada considerando as concentrações teóricas e experimentais dos controles de qualidade.

Como esperado, a precisão e exatidão mais baixas foram obtidas para os CQs de baixa concentração. A precisão intra e interensaio variou entre 2 e 15%, e a recuperação variou entre 96 e 110%. Esses valores estão dentro dos aceitáveis pela ANVISA (RDC N° 27, 17/05/2012) e pelo Escritório das Nações Unidas de drogas e crimes (UNODC – *United Nation soffice on drugs and crimes*) (Tabela 4) (UNODC, 2009; ANVISA, 2012).

Tabela 4 - Precisão (%) e recuperação (%) intra e interensaio utilizando diferentes concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de soluções de controle de qualidade (CQ)

Analito	CQ	Intraensaio (n = 5)		Interensaio (n = 10)	
		precisão	recuperação	precisão	recuperação
AA	0,2	7	108	11	110
	0,8	2	103	11	99
	1,7	3	97	6	102
AC	0,5	5	101	10	104
	2,0	2	99	9	107
	4,1	5	101	7	100
MeOH	6,2	11	96	15	98
	12,3	5	97	5	98
	17,8	8	102	5	98
EtOH	1,1	14	105	11	104
	3,9	5	101	4	97
	11,8	5	100	4	102

Fonte: Próprio autor.

c) Detectabilidade

O limite de detecção (LD) foi calculado baseado na ISO 11843-2:2000 (HIBBERT; GOODING, 2006). O limite de quantificação (LQ) foi calculado como sendo

33 vezes o LD. Um exemplo do cálculo do LD do etanol está descrito no Apêndice 1. Os limites de detecção e quantificação obtidos (Tabela 5) mostraram que o método proposto é adequado para análise das amostras neste trabalho.

Tabela 5 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os analitos em estudo

Analito	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
AA	0,20	0,60
AC	0,21	0,63
MeOH	1,45	4,35
EtOH	0,41	1,23

Fonte: Próprio autor.

d) Preservação das amostras

Foram armazenadas 31 amostras de chuva sem filtrar e após filtração em membrana PES de poro 0,2 μm . As curvas de intercomparação resultantes apresentaram coeficientes angulares e intersecções que não foram estatisticamente diferentes da unidade e de zero, respectivamente, com 95% de confiança (Figura 15) (MILLER; MILLER, 2010). Portanto, optou-se por não filtrar as amostras para que houvesse menor manipulação possível. O valor do coeficiente angular para a AC de 0,79 é justificado pelo fato dos valores de concentração das amostras serem muito próximos do LQ do método.

Testes para avaliar a preservação das amostras de chuva quanto ao conteúdo de AA, AC, MeOH e EtOH também foram realizados. Em um primeiro momento tentou-se preservar soluções padrões de etanol com HgCl_2 , como sugerido por Kieber e colaboradores (2013). No entanto, o grau de dissociação eletrolítica do HgCl_2 em solução é muito baixo ($\alpha = 0,01$), e portanto, quando utilizada uma solução de 0,1g L^{-1} de HgCl_2 apenas 1% foi ionizado em solução (MOELLER; O'CONNOR, 1972). Por esse motivo, traços de mercúrio foram transferidos para a fase gasosa e interagiram com a coluna cromatográfica, levando a resultados inconsistentes.

Figura 15 - Concentrações de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em amostras de água de chuva armazenadas filtradas e não filtradas. A linha tracejada representa uma correlação perfeita entre os pares, e a linha contínua se refere à regressão linear das amostras. No caso do etanol um ponto duvidoso não foi incluído no cálculo da reta

Fonte: Próprio autor.

Para o teste de preservação de soluções padrões sem conservante, uma série de alíquotas individuais de cada CQ foi armazenada a -22°C . A análise de uma alíquota em 7 dias consecutivos não revelou mudanças significativas para as concentrações de quaisquer dos analitos (t-test, $P = 0,05$; Figura 16).

Figura 16 - Concentração média ($n = 3$) de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) de soluções padrões de controle de qualidade em concentrações baixa (CQB), média (CQM) e alta (CQA) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e desvio padrão em que alíquotas individuais eram descongeladas e analisadas em dias sucessivos

Fonte: Próprio autor.

Quando uma mesma alíquota foi submetida ao ciclo de congelamento/descongelamento em dias sucessivos, não houve alteração significativa para os padrões de etanol de $3,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ (CQM) e $11,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ (CQA). Para o padrão de menor concentração de etanol ($1,1 \mu\text{mol L}^{-1}$; CQB), houve um aumento na

concentração no 3º ciclo, no entanto, esses valores estão muito próximos do limite de quantificação do método e um maior desvio padrão do método é esperado (Figura 17). Desta forma, uma vez que a amostra é descongelada, não é aconselhável realizar novo ciclo de congelamento para posterior determinação de etanol.

Figura 17 - Concentração média ($n = 3$) de soluções padrões de controle de qualidade de etanol (EtOH) em concentrações baixa (CQB), média (CQM) e alta (CQA) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e desvio padrão quando uma mesma alíquota foi submetida a ciclos de congelamento/descongelamento em dias sucessivos

Fonte: Próprio autor

Com o objetivo de preservar a integridade da matriz, amostras de chuva não filtradas foram fortificadas para alcançar um valor entre a concentração esperada e a precisão das análises. Diversas alíquotas foram mantidas congeladas para evitar repetidos ciclos de congelamento e descongelamento, sendo que cada alíquota foi analisada em triplicata. As concentrações de AA, AC e MeOH permaneceram estáveis quando congeladas até 6 dias (teste-t; $P = 0,05$), porém no caso de algumas amostras, a concentração de EtOH aumentou depois de 4 dias de armazenamento (Figura 18). Possivelmente, esse aumento de etanol se deve às atividades bacterianas nas amostras não filtradas, e isto poderia ser evitado por meio da filtração da amostra em membrana com um tamanho de poro de $0,2 \mu\text{m}$.

Figura 18 - Concentração média ($n = 3$) e desvio padrão de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), e etanol (EtOH) em amostras de água de chuva de Ribeirão Preto não filtradas, fortificadas e armazenadas a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Amostra 1 (♦) foi coletada em 25/02/2016; amostra 2 (■) em 12/05/2016; amostra 3 (▲) em 16/05/2016; e amostra 4 (●) em 17/02/2016.

Fonte: Próprio autor.

e) Intercomparação de métodos independentes

As técnicas analíticas HPLC e HS GC-FID foram utilizadas para avaliar a exatidão do método aqui desenvolvido para etanol, acetaldeído e metanol. A linha desenhada na Figura 19 se refere a uma correlação perfeita entre os pares. As curvas de intercomparação resultantes apresentaram coeficientes angulares e intersecções que não foram estatisticamente diferentes da unidade e de zero, respectivamente, com 95% de confiança (Figura 19) (MILLER; MILLER, 2010).

Figura 19 - Concentração de acetaldeído (AA) (n = 32), etanol (EtOH) (n = 31) e metanol (MeOH) (n = 33) determinadas por HPLC e *headspace* GC-FID (HS GC-FID) em amostras de água de chuva coletadas em Ribeirão Preto.

Fonte: Próprio autor.

4.2 Etanol em água de chuva

O número de eventos amostrados para análise de etanol (n = 186) representa 39,7% do número total de eventos de chuva que ocorreram na cidade de Ribeirão Preto durante o período amostral entre setembro de 2012 e novembro de 2016 (www.ciiagro.sp.org.br). As amostras analisadas de setembro a dezembro de 2012 se

referem ao período de mestrado e que foram aqui colocadas por se tratar de uma série temporal.

A concentração de etanol na chuva de Ribeirão Preto variou de 0,25 a 12,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 20). A concentração média ponderada pelo volume do período total (MPV) foi de $5,28 \pm 0,49 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 186$). As concentrações de etanol na água de chuva na cidade de Wilmington nos Estados Unidos variaram de 0,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 0,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com média de $0,19 \pm 0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 52$; KIEBER *et al.*, 2014). As altas concentrações de etanol na água de chuva no Brasil são reflexo do elevado uso de etanol combustível no país.

Para efeito de comparação amostras de água de chuva foram coletadas na cidade de São Paulo entre os meses de maio e setembro de 2015. A concentração média foi de $3,41 \pm 1,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 5$), valor que está próximo da média encontrada em Ribeirão Preto. Essa similaridade surpreende uma vez que a frota veicular da cidade de São Paulo é cerca de 15 vezes maior do que a de Ribeirão Preto (DENATRAN, 2016).

Figura 20 - Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de chuva de Ribeirão Preto no período de setembro de 2012 a novembro de 2016. A linha vermelha representa a MPV de etanol ($5,28 \mu\text{mol L}^{-1}$) determinada na cidade de Ribeirão Preto

Considerando a concentração média de etanol na fase gasosa na atmosfera de São Paulo, como sendo de 13,9 ppbv coletada em 2004 (MOREIRA *et al.*, 2005), e a constante de Henry para esse gás ($K_H = 179 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; WARNECK, 2006), a concentração de etanol na água de chuva no equilíbrio deveria ser de aproximadamente $2,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, um valor na mesma ordem de magnitude daqueles obtidos neste trabalho. As concentrações de etanol atmosférico na cidade de São Paulo apresentadas por Moreira e colaboradores (2005) estão próximas daquelas obtidas pela aluna do grupo Caroline Scaramboni para o ano de 2017 (comunicação pessoal), e por isso, a média de 13,9 ppbv foi utilizada para o cálculo de etanol na fase aquosa no equilíbrio.

O fato de outros trabalhos da literatura apresentarem valores mais elevados de etanol na atmosfera da cidade de São Paulo nos anos 1998/1999 (GROSJEAN *et al.*, 1998; COLÓN *et al.*, 2001; NGUYEN *et al.*, 2001), poderia ser devido aos motores veiculares da época, que realizava a mistura de combustível e ar com no carburador de maneira mecânica, e não homogênea. Isso levava a maiores emissões de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera; diferente dos veículos automotores atuais que possuem injeção eletrônica de combustível. Outro ponto importante é que houve uma melhoria na formulação do próprio combustível, levando a uma combustão mais efetiva.

As amostras de água de chuva foram divididas considerando o período de safra da cana-de-açúcar (abril a novembro) e entressafra (dezembro a março), para avaliar a possível sazonalidade nas concentrações de etanol de acordo com essa atividade agrícola predominante na região. As médias das concentrações de etanol no período de safra de 2012/2013 ($6,09 \pm 1,95 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 15$) e 2013/2014 ($7,18 \pm 1,49 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 22$); foram significativamente maiores do que na entressafra (2012/2013: $4,59 \pm 1,90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 10$; 2013/2014: $3,84 \pm 0,33 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 13$) (Figura 21; teste-t, $P = 0,05$). No entanto, essa tendência não é mantida a partir do período seguinte, isto é, após 2014/2015, as concentrações médias observadas para a safra e a entressafra não foram estatisticamente diferentes ($P = 0,05$). Desta forma, ao contrário do que foi observado para vários íons majoritários na água de chuva (COELHO *et al.*, 2011), não é possível afirmar que há emissão de etanol durante a queima de biomassa. O aumento da colheita mecanizada da cana não justifica o fato de não haver diferença significativa entre os períodos de safra e entressafra em 2014/2015. Isso porque no período de safra de 2015 houve um número de focos de incêndio acumulados de 1665, comparado com ano anterior (2014) que foi de 4282 (satélites de referência, <https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas/> - INPE, 2017) (Figura 22). Outros aspectos que

poderiam contribuir com a emissão de etanol para a atmosfera e alterar sua concentração ao longo dos anos são os fatores meteorológicos que podem incluir umidade relativa do ar, radiação solar e temperatura (KIMMERER; KOZLOWSKI, 1982; CETESB, 2016b).

Figura 21 - Média ponderada pelo volume e desvio padrão para etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nos períodos: safra, entressafra e total, para os anos de 2012 a 2016. O período de safra é considerado entre os meses de abril e novembro e de entressafra entre dezembro e março

Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Focos de incêndio acumulados no Estado de São Paulo (a) na safra de 2014 (01/04/2014 e 31/10/2014), onde foram registrados 4282 focos de incêndio no período; (b) na safra de 2015 (01/04/2015 a 30/11/2015), onde foram registrados 1665 focos de incêndio no período. Os pontos vermelhos indicam os focos de incêndio identificados por satélites de referência

(a)

(b)

Fonte: INPE (<https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas/>)

A quantidade (altura) de chuva por evento, durante o período amostral foi bastante variável ($\sim 0,5 - 42,4$ mm), portanto, é importante avaliar se uma maior quantidade de chuva levaria a um processo de diluição do analito na amostra. A esse fenômeno dá-se o nome de *washout* ou lavagem. A Figura 23 mostra que não foi observado um processo claro de lavagem da atmosfera no caso de amostras com maior volume de chuva. Um comportamento similar também foi observado para etanol na água de chuva da cidade de Wilmington, EUA (KIEBER, *et al.*, 2014). Apesar da elevada solubilidade do etanol em água, a interação gás - água que ocorre abaixo da nuvem durante o evento de chuva, deve ocorrer suficientemente rápida para que o equilíbrio não seja atingido, ou ainda, a emissão de etanol veicular de forma contínua pode levar a uma reposição do gás na atmosfera.

Figura 23 - Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) *versus* altura de chuva (mm) nas amostras de água chuva de Ribeirão Preto (n = 186)

Fonte: Próprio autor.

Outro parâmetro que poderia influenciar a dissolução de etanol gasoso na água de chuva seria o tempo de contato entre esses dois meios. Desta forma, seria interessante avaliar se um evento de chuva fraca e prolongada levaria a uma maior dissolução de etanol comparado com o caso de chuvas fortes e rápidas. Foi calculada a taxa de chuva por minuto, isto é, a razão entre a quantidade de chuva (altura em mm) e duração do evento (minutos). O evento que apresentou maior taxa de chuva ($0,40 \text{ mm min}^{-1}$) teve baixa concentração de etanol ($2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$), no entanto outras amostras que tiveram elevadas concentrações de etanol ($> 5,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) apresentaram taxas de chuva abaixo de $0,15 \text{ mm min}^{-1}$ (Figura 24). Esse comportamento indica que em chuvas amenas há maior contato da água com o etanol na fase gasosa, levando uma maior dissolução do analito na fase aquosa.

Figura 24 - Taxa de chuva *versus* concentração de etanol nas amostras de água chuva de Ribeirão Preto (n = 57). A curva exponencial negativa foi desenhada manualmente

Fonte: Próprio autor.

Baseado na análise de amostras de água de chuva coletadas em 12 locais diferentes com ou sem fontes de emissão de etanol pontuais, como por exemplo, grandes cidades e a presença de usinas de álcool, Felix e colaboradores (2017) estimaram que o fluxo global de etanol depositado por via úmida é $2,4 \pm 1,6 \text{ Tg ano}^{-1}$. Para esse cálculo, os autores se basearam na quantidade de chuva anual média (746 mm) na área terrestre de $1,49 \times 10^{14} \text{ m}^2$, sendo que 2% de todo o território corresponde aos locais que possuem fontes importantes de emissão pontual de etanol.

Considerando a precipitação normal climatológica de Ribeirão Preto (1422,5 mm; CEPAGRI, 2016), o fluxo médio de etanol por deposição úmida foi $0,35 \text{ g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Se considerarmos a área da Região Metropolitana de Ribeirão Preto ($14787,9 \text{ km}^2$), a deposição úmida de etanol é equivalente a $5,2 \text{ Gg ano}^{-1}$, ou seja, a região de Ribeirão Preto é responsável por 0,22% da deposição úmida global de etanol.

4.2.1 Sazonalidade

As amostras de chuva foram subdivididas em duas estações anuais a fim de examinar uma possível variação sazonal na concentração de etanol. As estações foram definidas em primavera - verão (01 de setembro a 28 de fevereiro) e outono - inverno (01 de março a 31 de agosto), já que as quatro estações do ano no Brasil não são bem definidas. Kieber e colaboradores (2014) observaram forte influência sazonal na concentração de etanol na água de chuva da cidade de Wilmington (EUA), onde concentrações menores foram encontradas no verão. Os autores argumentam que nessa

época do ano, a abundância de luz favorece a formação de radicais hidroxila, que por sua vez reagem com etanol formando acetaldeído e ácido acético, diminuindo assim a concentração do precursor.

No caso do Brasil, foi observada uma diferença relativamente pequena, porém estatisticamente significativa (teste-t; $P = 0,05$) entre as concentrações de etanol encontradas nas amostras de chuva de ambos os períodos (Figura 25). Apesar da variação da intensidade da radiação solar durante o ano em Ribeirão Preto não ser marcante (Figura 26), uma menor concentração média de etanol foi obtida no período seco (abril a setembro) quando há maior formação de ozônio (CETESB, 2015), podendo acarretar em uma maior oxidação (perda) do etanol atmosférico nessa época do ano.

Figura 25 - Concentração MPV de etanol agrupada em 2 estações do ano: primavera - verão (01 de setembro a 28 de fevereiro), outono - inverno (01 de março a 31 de agosto). O número de eventos (n) está indicado

Fonte: Próprio autor.

A Figura 26 mostra informações meteorológicas da cidade de Ribeirão ao longo o período de amostragem, como precipitação mensal acumulada, temperatura mensal média, umidade relativa média mensal e radiação média mensal retiradas do site Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas – CIIAGRO (<http://www.ciiagro.org.br/diario/periodo>). No ano de 2014, foram registrados menores índices pluviométricos devido ao sistema de alta pressão atmosférica que prejudicou o transporte de umidade da Amazônia, impedindo a passagem da Zona de Convergência do Atlântico Sul e das frentes frias (principais sistemas causadores de chuva) (MARENGO et al., 2015).

A fim de entender se o regime de chuvas teria alguma influência na concentração de etanol na atmosfera, as amostras de água de chuva foram classificadas de acordo com a precipitação acumulada em período seco e chuvoso. A partir dos dados meteorológicos apresentados na Figura 26, os meses que registraram precipitação acumulada acima de 100 mm foram classificados como período chuvoso, e os demais como seco. Portanto, os meses considerados chuvosos no ano de 2014 foram: janeiro, novembro e dezembro. Já para os anos de 2013 e 2016, o período chuvoso foi considerado para os meses de janeiro, fevereiro, março, novembro e dezembro; e para 2015, os meses considerados chuvosos foram janeiro, fevereiro, março e novembro (Figura 27).

Foi observada uma diferença significativa (teste-t; $P = 0,05$) entre as concentrações de etanol, nos períodos seco e chuvoso, nas amostras de chuva para o ano de 2015 (Figura 27), no entanto, este comportamento não foi observado novamente no período seguinte, não sendo possível afirmar se os regimes de chuva estão influenciando a concentração de etanol na atmosfera.

Figura 26 - Dados meteorológicos mensais de Ribeirão Preto ao longo do período amostral de janeiro/2013 a dezembro/2016

Fonte: Ciiagro - <http://www.ciiagro.org.br/diario/periodo>

Figura 27 - Média ponderada pelo volume e desvio padrão para etanol nos períodos: anual, chuvoso e seco, para os anos de 2013 a 2016. Para o período chuvoso foram considerados os meses que registraram precipitação acumulada > 100 mm e, seco aqueles com precipitação acumulada < 100 mm. O número de amostra analisada para cada ano está indicado

Ao correlacionar o número de dias sem chuva antecedentes ao evento de chuva e a concentração de etanol nessas amostras observa-se que o período de estiagem, também, não influencia na concentração de etanol na chuva, já que para eventos com períodos de estiagem curtos (< 5 dias) a faixa de concentração de etanol variou entre 0,25 e 12,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 28). Além disso, duas amostras de chuva com período de estiagem maior que 30 dias apresentaram concentrações de etanol dentro da mesma faixa de concentração, possivelmente devido à emissão contínua de etanol veicular.

Figura 28 - Número de dias secos antecedentes ao evento de chuva em Ribeirão Preto *versus* concentração de etanol nas amostras de chuva

Deve-se também levar em consideração a sazonalidade da emissão biogênica de etanol, ainda que possivelmente pequena, quando comparada com a emissão veicular. Kimmerer e Kozlowski (1982) verificaram que quando as plantas são expostas a diferentes níveis de estresse como baixas temperaturas, déficit de água e, exposição a elevadas concentrações de SO₂ e ozônio, há uma indução da produção de etanol e acetaldeído. No caso do Brasil, esse fenômeno deveria ocorrer com maior intensidade no período de inverno já que maiores concentrações de O₃, por exemplo, são encontradas neste período.

4.2.2 Trajetórias de massas de ar

A Figura 29 mostra exemplos de trajetórias de massas de ar de retorno com 72 horas (3 dias) antes do início do evento de chuva, onde cada ponto se refere a 12 horas de trajetória. A Figura 29a mostra um exemplo de uma trajetória no quadrante Norte-Leste (N-L) e a Figura 29b mostra um exemplo de uma trajetória mista.

Figura 29 - Trajetória de massa de ar de retorno (72 horas) calculadas para chegar em Ribeirão Preto nos dias (a) 12/01/2014 e (b) 17/03/2015. A estrela na origem dos seguimentos indica o sítio amostral em Ribeirão Preto

Fonte: HYSPLIT (disponibilizado em: <http://ready.arl.noaa.gov/hysplit-bin/trajsrc.pl>.)

De 186 amostras analisadas, 58 (31%) foram classificadas como tendo massas de ar com origem no quadrante N-L; 24 amostras (13%) no quadrante N-O, 4 amostras (2%)

no quadrante O-S e outras 4 amostras (2%) no quadrante L-S (Figura 30). Para as demais amostras (n= 96, 52%) não foi possível classificar uma trajetória de massa de ar em um único quadrante, sendo, portanto caracterizada como trajetória mista.

Figura 30 - Frequência em porcentagem das direções de massas de ar que chegaram ao ponto amostral em Ribeirão Preto com 72 horas de antecedência do evento de chuva

Fonte: Próprio autor.

O levantamento das trajetórias de massas de ar para cada evento permitiu separar as concentrações de etanol nas amostras de chuva de acordo com a direção dos ventos que chegam a Ribeirão Preto para investigar possíveis diferenças regionais na emissão de etanol (Figura 31). O quadrante L-S é aquele onde se localiza grandes cidades onde a emissão veicular é intensa, como Campinas e São Paulo. No entanto, apenas 4 amostras tiveram trajetórias de massa de ar vindas dessa direção, e as concentrações de etanol não foram mais elevadas do que para os demais quadrantes. Uma ampla faixa de concentração foi encontrada nos quadrantes N-L e N-O, sendo estas regiões tipicamente agrícolas com extenso plantio de cana-de-açúcar, incluindo um grande número de usinas de açúcar e álcool. Na Figura 32 é possível observar como a cidade de Ribeirão Preto está rodeada por usinas de açúcar e álcool e, portanto, as emissões evaporativas das destilarias podem contribuir para enriquecer a atmosfera local com etanol (FELIX et al., 2017).

Figura 31 - Concentração de etanol de acordo com os quadrantes das trajetórias de massa de ar de retorno em Ribeirão Preto, 72 horas antes do evento de chuva

Fonte: Próprio autor.

Figura 32 - Localização das usinas de açúcar e álcool de todo o Estado de São Paulo, e parte dos Estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás e Paraná. A cidade de Ribeirão Preto está indicada em azul, e as cidades de Campinas e São Paulo estão indicadas em preto

Fonte: Adaptado de http://www.udop.com.br/index.php?item=unidades&cn=am&id_pais=1#

4.3 Metanol, acetaldeído, acetona e ácidos fórmico e acético em água de chuva

As determinações de metanol, acetaldeído, acetona, foram realizadas para as amostras de água de chuva coletadas de 25 de fevereiro a 21 de dezembro de 2016 ($n = 67$). As concentrações dos formiato e acetato foram determinadas utilizando cromatografia iônica, e foram fornecidas pela aluna Cristina Pena Crispim do mesmo grupo de pesquisa. Neste trabalho considerou-se que a concentração dos ânions se igualam a concentração dos ácidos correspondentes.

As medianas e a média ponderada pelo volume das espécies estudadas neste período de amostragem estão mostradas nas Figuras 33 e 34.

O gráfico *box-plot* representa segundo quartil, mediana e terceiro quartil e os valores de desvio padrão das amostras analisadas. Os quartis dividem o conjunto de dados em quatro partes. O primeiro quartil representa 25% das amostras em relação à mediana das amostras. O segundo e terceiro quartil, que incluem a mediana, é composto por 50% da distribuição das amostras. O quarto quartil representa 100% das amostras. Os valores atípicos são aqueles que ficam muito afastados da grande maioria dos dados (TUKEY, 1977). Este gráfico é útil para observar a dispersão dos dados durante todo o período amostral, sendo possível identificar as amostras “atípicas”, que neste estudo, apresentaram majoritariamente valores superiores à mediana (Figura 33). No caso dos ácidos F e A observa-se uma maior dispersão dos resultados, que pode estar relacionado com a variação na intensidade das diferentes fontes de emissão e processos de remoção.

As concentrações MPV das espécies estudadas nas amostras de água de chuva variaram entre 0,70 e 15,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sendo $0,70 \pm 0,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ AC, $0,84 \pm 0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$ AA, $10,9 \pm 1,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ MeOH, $15,8 \pm 1,64 \mu\text{mol L}^{-1}$ F, e $9,76 \pm 0,95 \mu\text{mol L}^{-1}$ A (Figura 34).

Figura 33 - *Box-plot* da concentração de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), ácido fórmico (F) e ácido acético (A) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto

Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Concentrações médias ponderada pelo volume (MPV; $\mu\text{mol L}^{-1}$) e desvios padrões para acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), ácido fórmico (F) e ácido acético (A) nas amostras de água de chuva coletadas no ano de 2016 em Ribeirão Preto

Fonte: Próprio autor.

Foi realizada uma revisão bibliográfica para investigar os trabalhos que abordavam a concentração de AA, AC, MeOH e EtOH em água de chuva, compilados na Tabela 6. As concentrações dessas espécies em outras matrizes ambientais como, fase gasosa, água do mar, águas estuarinas e água doce, também foram compiladas e são apresentadas no Apêndice 2.

Tabela 6 - Faixa de concentração e média ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (quando disponível) de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) em água de chuva de diferentes locais e períodos amostrais

Local	Ano amostragem/n amostra	AA	AC	MeOH	EtOH	Referência
Ribeirão Preto	2016 (n = 62)	<LD-2,19 (0,84±0,12)	0,29-2,61 (0,70±0,08)	4,75-23,9 (10,9±1,19)	0,25-12,9 (5,28±0,49,n=186)	Este trabalho
Araraquara	2012 (n = 21)	0,02-1,06 (0,47±0,11)				(GODOY-SILVA, 2013)
São Paulo	2015 (n = 5)				2,95-4,58 (3,41 ± 1,08)	Este trabalho
	2006 (n = 12)	1,32-12,8 (5,69±3,82)				(GONÇALVES <i>et al.</i> , 2010)
Arizona (EUA)	1982 (n = 4)	1,5	0,4	0,7	0,1	(SNIDER; DAWSON, 1985)
Paris (França)	1996-1997(n = 12)				<1-5	(MONOD <i>et al.</i> , 2003)
Wilmington (EUA)	2012 (n = 52)	0,02-0,91 (0,19±0,02)			0,02-0,91 (0,19±0,02)	(KIEBER <i>et al.</i> , 2014)
	2007-2008 (n = 49)			<0,006-9,3 (1±2)		(FELIX <i>et al.</i> , 2014)
Los Angeles (EUA)	1985-1991(n = 82)	0,1-2,27 (0,2)				(SAKUGAWA; KAPLAN; SHEPARD, 1993)
	1981-1984 (n = 45)	0,08-4,8 (0,65±0,72)				(KAWAMURA <i>et al.</i> , 2001)
	1982-1983 (n = 13)	0,06-0,7 (0,30)				(KAWAMURA; STEINBERG; KAPLAN, 1996)
Póznán (Polônia)	2009 – 2011(n = 30)	0,4-4,0 0,9	0,4-1,6 (0,87)			(DABROWSKA; NAWROCKI, 2013)
Polônia	2010 (n = 14)	0,06-0,55				(CZAPLICKA; JAWOREK; WOCHNIK, 2014)
Galícia (Espanha)	1996-1997 (n = 272)	0,08				(PEÑA <i>et al.</i> , 2002)
Tessalônica (Grécia)	2012-2013	0,04-1,20 (0,31)				(BALLA; PAPAGEORGIOU; VOUTSA, 2014)
Cingapura	2009 (n=6)	0,19±0,01				(BASHEER <i>et al.</i> , 2010)
Yokohama (Japão)	2003 (n = 169)	0,10±0,15				(MATSUMOTO; KAWAI; IGAWA, 2005)
Toyama (Japão)	2008-2011 (n = 125)	0,03-0,06				(TAGUCHI <i>et al.</i> , 2012)
Pequim (China)	2013 (n = 9)	0,007	0,004			(RAO <i>et al.</i> , 2016)

Fonte: Próprio autor.

Snider e Dawson (1985) foram os pioneiros na determinação de EtOH, MeOH, AA e AC em água de chuva coletada no Arizona (EUA), porém foram analisadas apenas 4 amostras, e os resultados não são representativos daquela região (Tabela 6). As maiores concentrações de acetaldeído (AA) foram encontradas nas águas de chuva de localidades brasileiras, atingindo até $12,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ em São Paulo. Nas chuvas da cidade de Los Angeles, algumas das concentrações de AA se aproximaram dos valores encontrados no Brasil, diferentemente de Wilmington, também nos Estados Unidos, onde a concentração máxima foi de $0,91 \mu\text{mol L}^{-1}$. No caso das chuvas de países da Europa e Ásia as concentrações de AA foram relativamente baixas, possivelmente devido ao tipo de combustível utilizado. As principais fontes de acetaldeído indicadas pelos autores foram: emissões veicular e biogênica e, reações fotoquímicas. No caso das amostras da Galícia (Espanha) a influência biogênica foi citada como predominante na emissão dessa espécie.

A elevada concentração de AA na água de chuva da cidade de São Paulo ($5,69 \pm 3,82 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 12$) é um forte indicativo de que essa espécie é emitida diretamente pelo uso de etanol combustível na grande frota de veículos leves circulantes (GONÇALVES *et al.*, 2010). No entanto, no caso da emissão de etanol não houve uma diferença clara entre as concentrações observadas em Ribeirão Preto ($5,28 \pm 0,49 \mu\text{mol L}^{-1}$) e em São Paulo ($3,41 \pm 1,08 \mu\text{mol L}^{-1}$). Como o número de amostras oriundas de São Paulo foi bastante reduzido, não é possível tecer conclusões contundentes com relação à similaridade entre os valores médios de etanol nas amostras.

Até o presente, apenas 2 grupos de pesquisa investigaram a concentração de metanol na água de chuva; sendo estes realizados em duas cidades distintas dos Estados Unidos: Santa Rita e Wilmington (Tabela 6). As concentrações de metanol na água de chuva na cidade de Wilmington variaram de $0,006$ a $9,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, os autores sugerem que essa ampla faixa de concentração é devido às grandes variações nas emissões biogênicas. Concentrações ainda mais baixas foram encontradas na região rural de Santa Rita no Arizona: $0,69 \mu\text{mol L}^{-1}$; possivelmente devido ao fato da região ser mais árida e assim ocorrer menores emissões biogênicas. Já para as amostras deste trabalho, a menor concentração de metanol foi de $4,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ o que deve estar relacionada, à emissão veicular, porém outras fontes podem contribuir com a emissão de metanol como a queima de biomassa, processos industriais ou até mesmo reações fotoquímicas de formação de metanol na atmosfera (JACOB *et al.*, 2005).

A concentração média de metanol na fase gasosa na atmosfera nos 3 trabalhos encontrados para a cidade de São Paulo, variou de $10,6$ a $34,1$ ppbv (Apêndice 2).

Utilizando um valor intermediário de 21,6 ppbv, e a constante de Henry para esse gás ($K_H = 216 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$; WARNECK, 2006), a concentração de metanol na água de chuva no equilíbrio deveria ser de $4,7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, isto é, um valor relativamente próximo da média obtida neste trabalho ($10,9 \pm 1,19 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), indicando certa proximidade do equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa. Deve-se destacar que metanol na água de chuva também poderia ser formado por reações fotoquímicas na fase aquosa, elevando assim sua concentração nessa fase.

Apenas 3 trabalhos determinaram acetona em água de chuva, sendo que na China as concentrações foram cerca de 2 ordens de magnitudes menores que nas demais localidades na Polônia, Arizona e Ribeirão Preto (Tabela 6).

As elevadas concentrações dos ácidos fórmico (F) e acético (A) nas amostras de água de chuva possivelmente ocorrem por causa das elevadas emissões veiculares e queima de biomassa (DE SOUZA; DE CARVALHO, 2001). As concentrações dos ácidos fórmico e acético obtidas em água de chuva de Ribeirão Preto foram comparadas com outras regiões e estão compiladas na Tabela 7. As menores concentrações para o F e A foram observadas no Tibet devido às baixas emissões antrópicas. No caso de Torres Del Paine no Chile, a região também é bastante remota, mas a concentração de F na água de chuva ficou próxima de vários centros urbanos. Os autores sugerem que F e A são provenientes de emissão biogênica direta combinada com oxidação de hidrocarbonetos emitidos pela biota marinha e terrestre (GALLOWAY; KEENE; LIKENS, 1996). Na cidade de São Paulo as concentrações médias desses ácidos na chuva foram $17,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido fórmico e $9,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de ácido acético, que é reflexo do elevado uso de etanol combustível no país (FORNARO; GUTZ, 2003). Na cidade de Wilmington (EUA), local onde a emissão biogênica é predominante, as concentrações de F e A na água de chuva em 2008 foram de no máximo $5,6$ e $2,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (WILLEY *et al.*, 2011). Em regiões rurais em várias localidades do mundo, as concentrações dessas espécies foram bem menores do que na cidade de Ribeirão Preto.

As concentrações MPV de ácido fórmico e ácido acético no ano de 2016 relatado neste trabalho foram o dobro das médias encontradas no mesmo sítio amostral nos anos de 2005 e 2006 (COELHO *et al.*, 2011). Esse aumento pode ser consequência de uma maior emissão veicular direta e de precursores, pois a frota automotiva de Ribeirão Preto praticamente dobrou nesses últimos 10 anos.

Assim como no caso dos aldeídos, o valor da razão entre ácido fórmico e acético (F/A) pode auxiliar na identificação das suas fontes. A razão $F/A < 1$ indica a

predominância de emissão direta de ácido acético, seja por queima de combustível, emissão biogênica ou queima de biomassa, enquanto a relação $F/A > 1$ indica a predominância de formação secundária de ácido fórmico na atmosfera (DE SOUZA; DE CARVALHO, 2001; FORNARO; GUTZ, 2003; LEAL *et al.*, 2004).

A Figura 35 mostra as concentrações de F *versus* A presentes na água de chuva de Ribeirão Preto do ano de 2016, onde a linha tracejada representa a razão F/A igual a unidade e a linha contínua apresenta a regressão linear das amostras analisadas. O coeficiente angular de 1,847 demonstra que na média, há uma maior concentração de F nas amostras de água de chuva. Observa-se que aproximadamente 85% das amostras possuem razão $F/A > 1$, indicando que as condições meteorológicas podem favorecer a formação fotoquímica de ácido fórmico na atmosfera. Em diferentes trabalhos realizados com amostras de água de chuva coletadas na cidade de São Paulo as razões F/A não apresentaram o mesmo comportamento. No caso das amostras coletadas no centro da cidade a razão F/A foi menor que a unidade (0,4), indicando predominância das emissões diretas devido ao grande número de veículos na região, além de formação fotoquímica de ácido fórmico relativamente baixa. Outro ponto importante é que a solubilidade do ácido acético é cerca de 66% maior do que a do ácido fórmico, favorecendo uma razão menor que um (LEAL *et al.*, 2004). No caso das amostras coletadas no *campus* da USP da capital, a razão F/A foi maior que a unidade (1,9), indicando uma formação fotoquímica mais eficiente de ácido fórmico nessa localidade com relação ao centro de São Paulo (FORNARO; GUTZ, 2003).

A concentração das espécies AA, AC e MeOH não teve correlação clara com o volume de chuva, demonstrando que, assim como para etanol, o efeito *washout* não foi observado. Na cidade de Wilmington (EUA) esse processo também não foi observado para essas espécies, sugerindo um aporte contínuo por processos biogênicos e antrópicos.

Figura 35 - Concentração de ácido acético (A) *versus* ácido fórmico (F) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) em água de chuva de Ribeirão Preto. A linha tracejada representa o coeficiente angular igual à unidade, e linha contínua se refere à regressão linear das amostras

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Concentrações médias de ácido fórmico (F) e ácido acético (A) ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e razão F/A em amostras de água de chuva de diferentes regiões

Local	Tipo de sítio amostral	Período de amostragem	F	A	F/A	Referência
Ribeirão Preto	urbana/rural	2016	$15,8 \pm 1,6$ (n = 67)	$9,7 \pm 0,95$ (n = 67)	1,6	Este trabalho
		2005-2006	$7,8 \pm 1,3$ (n = 69)	$5,0 \pm 1,0$ (n = 54)	1,6	(COELHO <i>et al.</i> , 2011)
São Paulo	urbana	2000	17,1 (n = 52)	9,0 (n = 52)	1,9	(FORNARO; GUTZ, 2003)
		2002- 2003	$9,8 \pm 14,6$ (n=94)	$25,9 \pm 20,9$ (n =94)	0,4	(LEAL <i>et al.</i> , 2004)
Amazônia	floresta	1988-1990	2,9 (n = 36)	9,3 (n = 36)	0,3	(WILLIAMS; FISHER; MELACK, 1997)
		1998-2001	5,2	0,45	11	(PAULIQUEVIS <i>et al.</i> , 2012)
Congo (África)	floresta	1986-1987	6,6	3,0	2,2	(LACAUX <i>et al.</i> , 1992)
Bermuda	rural	1980-1984	2,0 (n = 88)	0,80 (n = 88)	2,5	(GALLOWAY <i>et al.</i> , 1989)
Torres del Paine (Chile)	rural	1984-1993	5,1	3,0	1,7	(GALLOWAY; KEENE; LIKENS, 1996)
Dayalbagh (Índia)	rural	1991-1992	$18,7 \pm 3$ (n = 59)	$14,5 \pm 3$ (n = 59)	1,3	(KUMAR <i>et al.</i> , 1993)
Anshun (China)	rural	2007-2008	8,8	6,9	1,3	(ZHANG <i>et al.</i> , 2011)
Tibete	rural	2010-2011	$0,38 \pm 0,16$ (n =71)	$0,20 \pm 0,08$ (n =71)	1,9	(LIU <i>et al.</i> , 2014)
Los Angeles (EUA)	urbana	1985-1991	12,4 (n = 57)	4,1 (n = 57)	3,0	(SAKUGAWA; KAPLAN; SHEPARD, 1993)
Wilmington (EUA)	urbana	2008-2009	$5,6 \pm 0,8$ (n = 78)	$2,8 \pm 0,03$ (n = 78)	2,1	(WILLEY <i>et al.</i> , 2011)
Maracaibo (Venezuela)	urbana	1995-1996	1,2 (n =44)	7,7 (n = 44)	0,1	(MORALES <i>et al.</i> , 1998)
Galícia (Espanha)	industrial	1996-1997	7,0 (n = 272)	8,3 (n = 272)	0,8	(PEÑA <i>et al.</i> , 2002)
Puli (Taiwan)	urbana	2009	$2,7 \pm 1,7$ (n=5)	$6,8 \pm 4,0$ (n = 5)	0,4	(TSAI; KUO, 2013)

Fonte: Próprio autor.

A fim de verificar a representatividade das espécies orgânicas determinadas na água de chuva, os dados de carbono orgânico dissolvido (COD) foram fornecidos pela aluna Daniely Godoy-Silva do grupo da Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. As concentrações de COD nas amostras de chuva de Ribeirão Preto foram determinadas por oxidação catalítica em alta temperatura usando um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC 5000A, de acordo com o método proposto por Campos e colaboradores (2007). A MPV de COD para o período estudado (fevereiro a dezembro de 2011) foi de $297,7 \pm 47,8 \mu\text{mol C L}^{-1}$ ($n = 67$). Coelho e colaboradores (2008) sugeriram que a concentração de COD encontrada na água de chuva das cidades de Ribeirão Preto e Araraquara são provenientes de diversas fontes combinadas como queima de biomassa, e em menor extensão queima de combustível, ressuspensão do solo, atividades industriais e transporte de longa distância. Em áreas urbanas, emissões veiculares podem ser importantes fontes de carbono na atmosfera, incluindo carbono orgânico dissolvido volátil (CODV), que participa de uma série de reações fotoquímicas, resultando na formação de espécies oxidadas.

A média da soma dos átomos de carbono presentes nas espécies orgânicas quantificadas neste trabalho (AA, AC, MeOH, EtOH, F e A) foi de $60,5 \mu\text{mol C L}^{-1}$, o que representa 20,3% da concentração média de carbono nas amostras. Isso demonstra que há um grande número de espécies orgânicas emitidas para a atmosfera que não foram identificadas neste trabalho. Coelho e colaboradores (2011) fazendo o balanço de carga gerado pela identificação das espécies majoritárias dissolvidas na água de chuva, mostraram que havia um déficit de ânions, e sugeriram que a queima de biomassa poderia emitir espécies orgânicas aniônicas que não foram identificadas.

Dentro dessa fração de 20,3%, as espécies que representam a maior parte do carbono foram A (32%) seguido de F (26%), que são mais estáveis, e forma orgânica mais oxidada (Figura 36).

Figura 36 - Porcentagem de etanol (EtOH), metanol (MeOH), acetaldeído (AA), acetona (AC), ácido fórmico (F) e ácido acético (A) em termos de carbono em relação ao total de carbono orgânico dissolvido (COD) presente nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto, e as frações de cada espécie identificada.

Fonte: Próprio autor.

O fluxo de deposição úmida de carbono para cada uma das espécies em estudo também foi calculado utilizando a média histórica de chuva em Ribeirão Preto de 1422,6 mm (Tabela 8). Os maiores fluxos foram obtidos para F e A, e em termos de carbono, o fluxo de deposição úmida de espécies identificadas foi de $1,04 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Esse valor representa cerca de 20% do fluxo de carbono dissolvido calculado em $5,08 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$.

Tabela 8 - Fluxos de deposição úmida em termos de carbono ($\text{g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) para acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH), etanol (EtOH), ácido fórmico (F) e ácido acético (A)

Analito	fluxo
AA	0,03
AC	0,04
MeOH	0,19
EtOH	0,18
F	0,27
A	0,33

Fonte: Próprio autor.

4.4 Análise multivariada

Foi construída uma matriz de correlação linear utilizando as concentrações de todas as espécies estudadas neste trabalho (AA, AC, MeOH, EtOH, F e A), juntamente com outras espécies majoritárias dissolvidas na água de chuva (Tabela 9). Os números em negrito indicam a presença de correlação significativa entre as espécies ($P = 0,05$; teste-t), indicando que ambas as espécies têm uma fonte de emissão em comum.

Dependendo da localização, o íon K^+ pode ser um marcador de queima de biomassa, pois está presente em grandes concentrações no citoplasma de plantas, que quando queimadas liberam partículas enriquecidas com esse elemento (ANDREAE, 1983). Outras fontes do íon K^+ são fertilizantes e aerossóis marinhos (BERNER; BERNER, 1996), e, portanto, o uso de K^+ como marcador de queima de biomassa se limita a regiões onde essa atividade é mais expressiva do que as demais fontes.

O íon Ca^{2+} é o principal marcador de ressuspensão do solo devido aos processos naturais de formação do solo e da adição de CaO e $CaCO_3$ para a correção da acidez do solo. Outras fontes antrópicas como a fabricação de cimento e a queima de biomassa também são fontes de emissão direta de Ca^{2+} para a atmosfera (BERNER; BERNER, 1996). Como o solo também é naturalmente rico em sais de magnésio, essa espécie também pode ser indicadora de ressuspensão do solo.

Os íons SO_4^{2-} e NO_3^- são oriundos principalmente das atividades industriais e da queima de combustíveis, que levam a emissão de SO_2 e NO_x . Por esse motivo, esses íons podem ser considerados marcadores de fontes de emissão antrópica (LEAL *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2007; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009). A queima de biomassa também pode ser uma fonte de emissão dos referidos gases (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004).

Houve correlação significativa entre todos os íons avaliados (Tabela 9). Uma elevada correlação (0,958) foi encontrada entre SO_4^{2-} e NO_3^- , o que poderia sugerir uma relevante emissão veicular, no entanto, essas espécies também se correlacionaram fortemente com K^+ (0,940 e 0,935; respectivamente), sugerindo fonte na queima de biomassa. As espécies orgânicas como $HCOOH$ e H_3CCOOH se correlacionaram fortemente entre si (0,934), e apresentaram correlação forte com os íons SO_4^{2-} e NO_3^- (possível emissão veicular com formação secundária), e com K^+ (possível emissão por queima de biomassa). As outras espécies orgânicas (AA, AC, MeOH e EtOH) não se correlacionaram com os íons avaliados.

Tabela 9 - Coeficiente de correlação linear entre as espécies avaliadas. Os números em negrito correspondem às correlações significativas com 95% de confiança (n= 56)

	AA	AC	MeOH	EtOH	COD	CODV	H ₃ CCOOH	HCOOH	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
AA	1,00															
AC	0,504	1,00														
MeOH	0,194	0,316	1,00													
EtOH	0,184	0,008	0,037	1,00												
COD	-0,054	-0,099	-0,071	-0,035	1,00											
CODV	0,236	0,188	-0,111	-0,249	0,326	1,00										
H ₃ CCOOH	0,075	-0,019	-0,052	0,152	0,795	0,314	1,00									
HCOOH	-0,021	-0,094	-0,154	0,077	0,796	0,267	0,934	1,00								
Na ⁺	0,152	0,054	0,136	0,014	0,664	0,375	0,658	0,503	1,00							
K ⁺	0,161	0,097	0,098	0,027	0,739	0,333	0,768	0,333	0,851	1,00						
NH ₄ ⁺	0,057	0,034	-0,051	0,001	0,658	0,272	0,847	0,897	0,449	0,681	1,00					
Ca ²⁺	0,107	-0,019	0,100	0,052	0,638	0,353	0,707	0,562	0,835	0,840	0,493	1,00				
Mg ²⁺	0,113	0,041	0,075	0,020	0,770	0,373	0,826	0,734	0,859	0,977	0,722	0,908	1,00			
Cl ⁻	0,107	0,058	0,063	-0,016	0,760	0,384	0,816	0,741	0,869	0,921	0,744	0,838	0,945	1,00		
NO ₃ ⁻	0,231	0,136	0,074	-0,005	0,709	0,373	0,831	0,768	0,763	0,935	0,848	0,772	0,941	0,923	1,00	
SO ₄ ²⁻	0,145	0,049	0,048	0,012	0,823	0,370	0,845	0,788	0,767	0,940	0,815	0,805	0,953	0,926	0,958	1,00

Fonte: Próprio autor.

Esse elevado número de correlações lineares significativas dificultou a separação das espécies de interesse de acordo com sua possível fonte de emissão. Desta forma, nova ferramenta estatística foi utilizada: a análise multivariada.

Para a análise multivariada dos dados foi utilizado o *software* PIROUETTE® (versão 4.5, rev.1) que emprega o algoritmo *NIPALS* (Interação não-linear parcial dos mínimos quadrados – *Non-linear Iterative Partial Least-Squares*), com validação cruzada ($P=0,05$), com rotação Varimax normalizada ($G.L.=3$).

Os dados passaram por pré-tratamento auto-escalado de acordo com a Equação 36. Isso porque as concentrações das espécies apresentaram ordens de magnitude diferentes, e sem o tratamento autoescalado, seria dado maior peso às espécies de maior concentração, independente da sua relevância ambiental. Assim, após o pré-tratamento, todas as variáveis passaram a ter a mesma importância relativa.

$$x_{ij} (ae) = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (38)$$

Onde:

$x_{ij} (ae)$ = concentração auto-escalada da amostra i na variável j

x_{ij} = concentração da amostra i na variável j

$\bar{x}_j$ = média aritmética das concentrações de todas as amostras na variável j

s_j = desvio padrão da concentração de todas amostras para a variável j

A Tabela 10 apresenta os resultados dos pesos para a análise de três componentes principais para 56 amostras de água de chuva. A primeira componente principal (CP1) explica 57% da variância, e mostra maiores pesos para as variáveis: COD, K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_3CCOOH , $HCOOH$, Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} . Na CP1, destacam-se espécies com fonte na queima de biomassa como K^+ , Cl^- e COD, porém estas estão agrupadas com NO_3^- , SO_4^{2-} , H_3CCOOH e $HCOOH$ que podem ter fonte veicular predominante, e também agrupadas com as espécies Ca^{2+} e Mg^{2+} , que correspondem às emissões com relevância na ressuspensão do solo. Essa diversidade de variáveis numa mesma componente pode ser explicada pelo baixo valor dos pesos da CP1, pois o maior peso foi de apenas 0,324.

A segunda componente principal (12% da variância; CP2) mostra a correlação entre AA, AC e MeOH, que poderia indicar emissões veiculares diretas, além de formação secundária. No entanto, EtOH tem um peso muito baixo nessa componente

(0,129) e sua emissão direta por veículos automotivos é conhecida. A terceira componente principal (CP3) apresenta um peso relativamente elevado para EtOH e CODV, com evidente importância da queima de combustíveis, explicando somente 8% da variância.

As ferramentas estatísticas aqui utilizadas demonstraram que não foi possível separar claramente as espécies estudadas em suas fontes de emissão predominantes. Embora se espere que as concentrações das espécies orgânicas como EtOH, MeOH, AA e AC tenham importante fonte veicular, não houve uma única componente que mostrasse o agrupamento dessas espécies. A análise multivariada com 4 e com 5 componentes, também não apresentou uma separação clara das fontes predominantes.

Foi realizada a análise multivariada separando os dados nos períodos de seca (abril – outubro, $n = 26$) e chuvoso (novembro – março; $n = 30$). Nesse caso também não foi possível separar as componentes de acordo com cada uma das possíveis fontes de emissão.

Tabela 10 - Matriz de pesos das componentes principais de análise de amostras de água de chuva coletadas no período de fevereiro a dezembro de 2016 ($n = 56$) e espécies marcadoras

Variáveis	CP1	CP2	CP3
AA	0,070	0,557	-0,004
AC	0,033	0,574	-0,134
MeOH	0,043	0,444	0,184
EtOH	0,061	0,129	0,744
COD	0,267	-0,186	-0,035
CODV	0,104	0,099	-0,607
H ₃ CCOO ⁻	0,299	-0,125	0,097
HCOO ⁻	0,274	-0,226	0,092
Na ⁺	0,278	0,098	-0,056
K ⁺	0,317	0,066	0,002
NH ₄ ⁺	0,269	-0,123	0,040
Ca ²⁺	0,284	0,042	-0,002
Mg ²⁺	0,324	0,016	-0,008
Cl ⁻	0,316	0,009	-0,042
NO ₃ ⁻	0,319	0,063	-0,022
SO ₄ ²⁻	0,322	-0,006	-0,007
Variância (%)	57	12	8
Variância Acumulada	57	69	76

Fonte: Próprio autor.

4.5 Comportamento do etanol frente à irradiação solar artificial

Para um entendimento mais amplo do ciclo biogeoquímico do etanol é preciso incluir o estudo de sua produção/emissão direta e indireta na atmosfera. Uma fonte importante, e ainda pouco conhecida de etanol na atmosfera envolve transformações fotoquímicas da fase aquosa.

Estudos prévios demonstraram que importantes espécies encontradas na atmosfera são produzidas fotoquimicamente na água de chuva em períodos relativamente curtos como, por exemplo, formaldeído, peróxido de hidrogênio e Fe(II) (KIEBER *et al.*, 2003, 2009; SOUTHWELL *et al.*, 2010).

Existem algumas evidências de que a produção fotoquímica de etanol na fase aquosa pode desempenhar um papel significativo, ainda desconhecido no ciclo biogeoquímico dessa espécie. Outra evidência da participação do etanol em reações atmosféricas seria a ausência de *washout* observada tanto neste trabalho quanto em trabalhos realizados em Wilmington (KIEBER *et al.*, 2014). Ou seja, o etanol, ainda que solúvel em água, mantém elevadas concentrações na atmosfera durante o evento de chuva devido à contínua emissão veicular e/ou por meio da sua formação por reações fotoquímicas.

Southwell e colaboradores (2010) sugeriram que pode haver foto-produção de formaldeído na atmosfera a partir de matéria orgânica cromófora, além da oxidação do etanol. Naik e colaboradores (2010) não foram capazes de determinar as fontes emissoras de concentrações relativamente elevadas de etanol ($29,3 \text{ Tg ano}^{-1}$) encontradas em regiões remotas e distribuídas por toda a troposfera.

Foi realizado um estudo sobre aspectos da fotoquímica do etanol em amostras de água de chuva coletadas no Brasil e nos EUA entre os meses de agosto e novembro de 2015, utilizando luz artificial no laboratório da Universidade da Carolina do Norte em Wilmington (UNCW, EUA).

Neste trabalho foi feito um estudo cinético da produção/perda de álcoois e aldeídos em amostras de chuva sob luz solar artificial, retirando uma alíquota para análise a cada hora. Durante esse processo, foi observada perda de etanol concomitantemente com a produção de acetaldeído em ambas as amostras de água de chuva analisadas (Figura 37a e 38a). Nas primeiras 2 horas de irradiação a amostra coletada em 04/11/2015 nos EUA, apresentou uma perda média de $142 \text{ nmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de etanol, e produção de $48 \text{ nmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de acetaldeído. Para a amostra, do dia 08/11/2015, a perda de etanol em duas

horas foi em média $215 \text{ nmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e a produção de acetaldeído de $67 \text{ nmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Esses resultados indicam que o EtOH possivelmente não é precursor apenas da formação de AA, mas que pode ter importante papel na formação fotoquímica de outras espécies.

No caso do MeOH e FA, não houve uma correlação clara entre as espécies, o que demonstra que a sua formação e perda não estão diretamente correlacionadas, havendo diferentes precursores e reações fotoquímicas independentes (Figura 37b e 38b). Esse comportamento foi similar àquele observado por Southwell e colaboradores (2010), que relataram haver dentro das primeiras 3-4 horas de fotólise uma produção de formaldeído independente do comportamento do metanol.

Figura 37 - Concentrações de (a) acetaldeído e etanol, (b) formaldeído e metanol em função do tempo de irradiação para a amostra de água de chuva coletada em 4/11/2015 em Wilmington (EUA).

Fonte: Próprio autor.

Figura 38 - Concentrações de (a) acetaldeído e etanol, (b) formaldeído e metanol em função do tempo de irradiação para a amostra de água de chuva coletada em 8/11/2015 em Wilmington (EUA).

Fonte: Próprio autor.

Dezesseis amostras de chuva coletadas no Brasil e nos EUA foram submetidas a 6 horas de irradiação solar artificial. Uma alíquota denominada controle foi envolvida em folha de alumínio para não receber luz, e foi submetida às mesmas condições que as demais. As concentrações de EtOH, AA, FA e MeOH foram determinadas pelo método de oxidação enzimática com posterior análise por HPLC-UV.

A literatura sugere que o etanol pode tanto ser produzido pela luz a partir do COD, quanto removido a partir da reação com radicais $\bullet\text{OH}$ e/ou pela atividade biológica nas amostras (GUNZ; HOFFMANN, 1990; MORAN; ZEPP, 1997). As equações 39 a 41 representam esquematicamente possíveis rotas de formação e decomposição do etanol durante reações fotoquímicas.

A partir da diferença de concentração de cada espécie após 6 horas na luz e a amostra controle no escuro ($\Delta = \text{luz} - \text{escuro}$), foram obtidos os resultados para o estudo da influência da luz no comportamento das espécies de interesse em meio aquoso.

Sete das 16 amostras de chuva produziram etanol durante o estudo fotoquímico ($> 5 \text{ nmol L}^{-1}$), enquanto 6 amostras perderam etanol (Figuras 39a e b). Não houve correlação linear significativa entre as concentrações de etanol e acetaldeído após as 6 horas de irradiação.

No caso do metanol, houve formação desta espécie em 8 amostras e perda em 8 (Figuras 39a e d). Houve formação de formaldeído em 12 amostras e perda em 4, sem que houvesse correlação entre as espécies. Esses resultados evidenciam que diferentes mecanismos fotoquímicos estão envolvidos na formação e perda das espécies estudadas, havendo também a participação de diferentes precursores.

Gao e Zepp (1998) demonstraram a importância da presença de compostos orgânicos cromóforos dissolvidos na formação de espécies orgânicas oxigenadas de baixa massa molar. No entanto, neste trabalho não foi observada correlação linear significativa entre a concentração de COD e a concentração dos analitos estudados após a irradiação de luz solar artificial durante 6 horas, demonstrando a complexidade das reações.

Figura 39 - Diferença de concentração entre as espécies após 6 horas na luz e a amostra controle no escuro (Δ = luz – escuro), (a) etanol (■), acetaldeído (□) nos EUA; (b) etanol (■), acetaldeído (□) no Brasil; (c) metanol (●) e formaldeído (○) nos EUA e (d) metanol (●) e formaldeído (○) nos EUA no Brasil

Um dos mecanismos de produção do radical hidroxila é por meio da fotólise do peróxido de hidrogênio (ANDRADE *et al.*, 2002), portanto a concentração desta espécie na água de chuva pode ser usada para inferir de forma indireta a concentração dos radicais hidroxila. Uma correlação linear positiva (teste-t, $P = 0,05$) entre as concentrações iniciais de H_2O_2 e COD presentes nas amostras de chuva foi observada o que indica uma possível participação dos compostos orgânicos cromóforos na formação de peróxidos (Figura 40).

Figura 40 - Concentração inicial de H_2O_2 versus concentração inicial de COD nas amostras de água de chuva coletadas nos EUA ($n = 10$)

Fonte: Próprio autor.

5. CONCLUSÕES

O novo método utilizando HS GC-FID desenvolvido neste trabalho permite determinar simultaneamente acetaldeído, acetona, metanol e etanol em amostras de águas naturais de forma rápida e com um custo relativamente baixo. A determinação de etanol pelo método que utiliza SPME tem a vantagem de atingir um menor limite de detecção do que o método aqui proposto, no entanto, a fibra de microextração apresenta tempo de vida útil limitado e tem um custo elevado. No caso do método enzimático, sua vantagem também é uma maior sensibilidade, mas como o método é moroso, o número de análises diárias se limita a um máximo de 25, que é bastante inferior aquilo que o método de HS GC-FID atinge, que é de cerca de 80 análises. Uma vez que para diversos tipos de águas naturais, o limite de detecção obtido pelo método aqui desenvolvido é suficientemente elevado, abre-se uma nova perspectiva para que outros grupos de pesquisa também avaliem a concentração de etanol e espécies correlatas numa diversidade de sistemas naturais.

O estudo temporal do comportamento do etanol em água de chuva no Brasil também é pioneiro, e serve de base para melhor compreender as alterações que possam ocorrer na baixa troposfera devido às políticas públicas para o uso de biocombustíveis. As concentrações médias de etanol obtidas para a água de chuva deste trabalho são cerca de 30 vezes maiores do que aquelas observadas em chuvas coletadas nos Estados Unidos, refletindo o elevado uso de etanol combustível no Brasil. Em contraste, as concentrações de acetaldeído na água de chuva dos dois países foram próximas, apesar da diferença no tipo de combustível utilizado.

Por meio de experimentos utilizando um reator que simula a radiação solar, foi possível demonstrar que reações fotoquímicas na atmosfera podem levar a perda de etanol (possivelmente por reações com radicais $\cdot\text{OH}$) e a formação de espécies com elevada toxicidade como acetaldeído e formaldeído. Espécies orgânicas cromóforas presentes na atmosfera possivelmente tem importante papel na formação e perda de etanol na fase aquosa na atmosfera.

As concentrações médias anuais de etanol na chuva de Ribeirão Preto de 2012 e 2016 foram próximas, e não houve diferenças significativas quando as amostras foram agrupadas de acordo com a sazonalidade das atividades agrícolas, com a estação do ano, ou com a direção das massas de ar. Isso indica que as emissões locais/regionais são elevadas e contínuas durante todo o ano, e ao longo dos anos estudados.

O fluxo anual por deposição úmida de carbono considerando as espécies analisadas (etanol, acetaldeído, metanol, acetona, ácido fórmico e ácido acético) foi de

1,0 g C m⁻², o que representa aproximadamente 20% da deposição média de carbono orgânico dissolvido na água de chuva. Os ácidos fórmico e acético representaram a maior fração de carbono identificada nas amostras, possivelmente porque além da emissão veicular e formação fotoquímica, uma importante fonte de emissão pode ser a queima de biomassa, que ainda ocorre com frequência no estado de São Paulo.

As estimativas de emissão global de etanol para a atmosfera vão de 15 a 42 Tg por ano (Felix *et al.*, 2017), sendo que a emissão biogênica é considerada como fonte dominante. No entanto, este estudo demonstrou a importância das emissões veiculares de etanol, dependendo do tipo de combustível utilizado no país. Levando em conta que o uso de etanol combustível tende a aumentar globalmente, os cálculos globais deverão em breve, ser revistos. Esse aumento do consumo de etanol como combustível em diversos países é previsto devido às políticas de mitigação do efeito estufa, além da perspectiva da produção de etanol de segunda geração, que irá disponibilizar maiores quantidades desse biocombustível.

Considerando que o volume histórico de chuva do Brasil corresponde ao volume de chuva anual de Ribeirão Preto (~1400 mm), isso leva a uma deposição úmida de etanol de 0,36 g m⁻² ano⁻¹. Se considerarmos que essa deposição representa uma média para todo o país temos uma deposição anual no território brasileiro de 3 Tg de etanol por ano, o que corresponde de 6 a 20% da emissão global estimada.

Tendo em vista o aumento global no uso de etanol combustível, este trabalho traz dados que podem servir de base para avaliar futuras variações na composição química da baixa troposfera, tanto no Brasil, como em outros países.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seria interessante realizar campanhas de amostragens de água de chuva em outras localidades do país, como por exemplo na Amazônia, para verificar a importância da emissão biogênica de etanol e de outras espécies orgânicas oxigenadas de baixa massa molar.

Outro ponto de interesse é realizar a coleta do primeiro milímetro de chuva em paralelo com o evento total, para avaliar a remoção de compostos oxigenados de baixa massa molar da atmosfera com relação aos processos que ocorrem dentro da nuvem e baixo da nuvem.

A realização de amostragens de chuva em diferentes países possibilitaria entender a influência do tipo de combustível utilizado na concentração de etanol e das outras espécies estudadas na atmosfera. Além disso, a amostragem de água de chuva em países cujo combustível não é o etanol permitiria um possível entendimento da emissão biogênica de etanol para a atmosfera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução da Diretoria colegiada - RDC Nº 27, de 17 de maio de 2012**. Brasília: Ministério da Saúde: ANVISA, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Série histórica do levantamento de preços e de margens de comercialização de combustíveis**. Brasília: ANP, 2016. Disponível em: <<http://anp.gov.br/wwwanp/precos-e-defesa-da-concorrencia/precos/levantamento-de-precos/serie-historica-do-levantamento-de-precos-e-de-margens-de-comercializacao-de-combustiveis>>. Acesso em: 21 fev. 2017.

ALLEN, A. G. *et al.* Influence of intensive agriculture on dry deposition of aerosol nutrients. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 87–97, 2010.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; DA ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 30, p. 5025–5038, 2004.

ALTEMOSE, B. *et al.* Aldehydes in relation to air pollution sources: A case study around the Beijing Olympics. **Atmospheric Environment**, v. 109, p. 61–69, 2015.

ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER. Washington: AFDC, 2016. US DEPARTMENT OF ENERGY. Disponível em: <http://www.afdc.energy.gov/fuels/ethanol_e15.html>. Acesso em: 3 ago. 2016.

ALVIM, D. S. *et al.* Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 189–196, 2011.

ANDERSON, L. G. Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 10, p. 1015, 2009.

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. Soot Carbon and Excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols. **Science**, v. 220, p. 10–13, 1983.

ARTAXO, P. *et al.* Química atmosférica na Amazônia: a floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 2, p. 185–196, 2005.

AVERY, G. B. *et al.* Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 19, p. 3353–3359, 2001.

AVERY, G. B. *et al.* Surface waters as a sink and source of atmospheric gas phase ethanol. **Chemosphere**, v. 144, p. 360–365, 2016.

AVERY, G. B. *et al.* Surface waters as a sink and source of atmospheric gas phase ethanol. **Chemosphere**, v. 144, p. 360–365, 2016.

BAEK, S.-O.; SUVARAPU, L.; SEO, Y.-K. Occurrence and Concentrations of Toxic VOCs in the Ambient Air of Gumi, an Electronics-Industrial City in Korea. **Sensors**, v. 15, n. 8, p. 19102–19123, 2015.

BÁEZ, A. *et al.* Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico. **Atmospheric Research**, v. 86, n. 1, p. 61–75, 2007.

BÁEZ, A. P. *et al.* Preliminary study of the determination of ambient carbonyls in Xalapa City, Veracruz, Mexico. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 10, p. 1813–1819, 2001.

BAEZ, A. P.; BELMONT, R.; PADILLA, H. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City. **Environmental Pollution**, v. 89, n. 2, p. 163–167, 1995.

BALBO, V. R.; RODRIGUES, F. S.; CAMPOS, M. L. A. M. **Construção de equipamentos de baixo custo para coleta de chuva e tratamento de amostras**. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **Anais...Poços de Caldas: Anais 28^a RASBQ**, 2005

BALLA, D.; PAPAGEORGIOU, A.; VOUTSA, D. Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere. **Environmental science and pollution research international**, p. 12062–12073, 2014.

BALYATINSKAYA, L. N.; FILIMONOV, V. N.; GARKAVAYA, L. N. Headspace Gas Chromatographic Separation of Toxic Organic Impurities from Air. **Chromatographia**, v. 45, p. 343–346, 1997.

BASHEER, C. *et al.* Determination of aldehydes in rainwater using micro-solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 41, p. 6366–6372, 2010.

BASTOS, T. R. Boas práticas ambientais estão em 26,3% da área de cana de São Paulo, dizem secretarias. **Globo Rural**, Rio de Janeiro, 28 abr. 2016. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Noticias/Sustentabilidade/noticia/2016/04/boas-praticas-estao-em-263-da-area-de-cana-do-estado-de-sao-paulo-dizem-secretarias.html>>. Acesso em: 18 jan. 2017.

BEALE, R. *et al.* Annual study of oxygenated volatile organic compounds in UK shelf waters. **Marine Chemistry**, v. 171, p. 96–106, 2015.

BEALE, R. *et al.* Methanol, acetaldehyde, and acetone in the surface waters of the Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 118, n. 10, p. 5412–5425, 2013.

BEALE, R.; LISS, P. S.; NIGHTINGALE, P. D. First oceanic measurements of ethanol and propanol. **Geophysical Research Letters**, v. 37, n. 24, p. 1–5, 2010.

BERNER, E. K.; BERNER, R. A. Rainwater and atmospheric chemistry. In: **Global Environment: water, air and geochemical cycles**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996. p. 62–101.

BRANDT, RICHARD B. Spectrofluorometric analysis of hydrogen peroxide. v. 246254, p. 246–254, 1974.

BUCKERIDGE, M. S. *et al.* Ethanol from sugarcane in Brazil: A “midway” strategy for increasing ethanol production while maximizing environmental benefits. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 4, n. 2, p. 119–126, 2012.

BUENO, L. H. P. *et al.* Oral fluid as an alternative matrix to determine ethanol for forensic purposes. **Forensic Science International**, v. 242, p. 117–122, 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.

CAVALCANTE, R. M. *et al.* Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 29, p. 5701–5711, 2006.

CECINATO, A. *et al.* Observation of volatile and semi-volatile carbonyls in an Algerian urban environment using dinitrophenylhydrazine/silica-HPLC and pentafluorophenylhydrazine/silica-GC-MS. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, n. 2, p. 223–228, 2002.

CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS A AGRICULTURA. **Clima dos Municípios Paulistas - Ribeirão Preto**. Campinas: CEPAGRI, 2016. Disponível em: <http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima_muni_490.html>. Acesso em: 15 ago. 2016.

CERQUEIRA, M. R. F. *et al.* Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil. **Atmospheric Pollution Research**, v. 5, n. 2, p. 253–261, 2014.

CHEBBI, A.; CARLIER, P. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 24, p. 4233–4249, 1996.

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.

COELHO, C. H. *et al.* Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 30, p. 5260–5265, 2011.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2006, 453p.

COLOMB, A. *et al.* Variation of atmospheric volatile organic compounds over the Southern Indian Ocean (30 -49°S). **Environmental Chemistry**, v. 6, n.1, p. 70-82, 2009.

COLÓN, M. *et al.* Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 23, p. 4017–4031, 2001.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Emissões Veiculares no Estado de São Paulo 2015**: relatório técnico. São Paulo: CETESB, 2016a.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2014**: relatório técnico. São Paulo: CETESB, 2015.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO CETESB. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**: relatório técnico. São Paulo: CETESB, 2016b.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO CETESB. **Qualidade do ar**. CETESB, 2017. Disponível em:

<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/php/ar_dados_horarios_resultado.php> Acesso em: 07 jul. 2017.

CORRÊA, C. L.; PEDROSO, R. C. Headspace gas chromatography with capillary column for urine alcohol determination ristiana. **Journal of Chromatography B**, v. 704, p. 365–368, 1997.

CORRÊA, S. M. *et al.* Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area - Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 19, p. 2302–2308, 2010.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 25, p. 4513–4518, 2005.

CORRÊA, S. M.; MARTINS, E. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 23–29, 2003.

CUI, L. *et al.* Measuring OVOCs and VOCs by PTR-MS in an urban roadside microenvironment of Hong Kong: relative humidity and temperature dependence, and field inter-comparisons. **Atmospheric Measurement Techniques Discussions**, n. June, p. 1–27, 2016.

CZAPLICKA, M.; JAWOREK, K.; WOCHNIK, A. Determination of Aldehydes in Wet Deposition. **Archives of Environmental Protection**, v. 40, n. 2, p. 21–31, 2014.

DABROWSKA, A.; NAWROCKI, J. Aldehyde concentrations in wet deposition and river waters. **Science of the Total Environment**, v. 452–453, p. 1–9, 2013.

DAI, W. T. *et al.* Seasonal and diurnal variations of mono- and di-carbonyls in Xi'an, China. **Atmospheric Research**, v. 113, p. 102–112, 2012.

DAVISON, B. *et al.* Concentrations and fluxes of biogenic volatile organic compounds above a Mediterranean macchia ecosystem in western Italy. **Biogeosciences**, v. 6, p. 1655–1670, 2009.

DE ANDRADE, J. B.; ANDRADE, M. V.; PINHEIRO, H. L. C. Atmospheric levels of formaldehyde and acetaldehyde and their relationship with the vehicular fleet composition in Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 219–223, 1998.

DE ANDRADE, J. B.; PINHEIRO, H. L. C.; ANDRADE, M. V. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 6, n. 3, p. 287–290, 1995.

DE MARTINIS, B. S.; RUZZENE, M. A. M.; MARTIN, C. C. S. Determination of ethanol in human blood and urine by automated headspace solid-phase microextraction and capillary gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 522, n. 2, p. 163–168, 2004.

DE PAULA PEREIRA, P. A. *et al.* Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florisis cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 245–252, 1999.

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

DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRANSITO. **Frota de Veículos - 2016**. Brasília: DENATRAN, 2016. Disponível em: <www.seade.gov.br/produtos/midia/radar/radar_seade_n4.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2017.

DOS REIS, D. C. O. **Caracterização dos íons majoritários do material particulado da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do Estado de São Paulo**. 2016. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

ESTEVES, G. R. T. *et al.* Estimativa dos efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde humana: algumas possibilidades metodológicas e teóricas para a cidade de São Paulo. **Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 1, n. 3, 2007.

FELIX, D. J. *et al.* Removal of Atmospheric Ethanol by Wet Deposition. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 31, p. 1–9, 2017.

FELIX, J. D. *et al.* Temporal variations in rainwater methanol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 19, p. 10509–10516, 2014.

FENG, Y. *et al.* Ambient levels of carbonyl compounds and their sources in Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 10, p. 1789–1800, 2005.

FERRARI, C. P. *et al.* Original articles Comparison between two carbonyl measurement methods in the atmosphere Original articles. **Biosystems**, p. 45–53, 1999.

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

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

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839–844, 2009.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983-2003. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 30, p. 5893–5901, 2006.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 - Contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 117–128, 2003.

FOWLER, D. *et al.* Atmospheric composition change: Ecosystems-Atmosphere interactions. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5193–5267, 2009.

FREIRE, D. Brasil pode produzir 10 bi de litros de etanol de segunda geração até 2025, diz ONU. **Agência Fapesp**, São Paulo, 19 de abril de 2016. Disponível em: <http://agencia.fapesp.br/brasil_pode_produzir_10_bi_de_litros_de_etanol_de_segunda_geracao_ate_2025_diz_onu/23060/>. Acesso em: 20/04/2016

GAFFNEY, J. S. *et al.* Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: A field study in Albuquerque, New Mexico. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 11, p. 3053–3061, 1997.

GALBALLY, I. E.; KIRSTINE, W. The production of methanol by flowering plants and the global cycle of methanol. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 195–229, 2002.

GALLOWAY, J. N. *et al.* Processes controlling the concentrations of SO₄⁼, NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺, HCOO_T and CH₃COO_T in precipitation on Bermuda. **Tellus B**, v. 41 B, n. 4, p. 427–443, 1989.

GALLOWAY, J. N.; KEENE, W. C.; LIKENS, G. E. Processes controlling the composition of precipitation at a remote southern hemispheric location: Torres del Paine National Park, Chile. **Journal of Geophysical Research**, v. 101, n. D3, p. 6883, 1996.

GAO, H.; ZEPP, R. Factors Influencing Photoreactions of Dissolved Organic Matter in a Coastal River of the Southeastern United States. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 19, p. 2940–2946, 1998.

GARCIA, L. F. A. *et al.* Measurements of emissions from motorcycles and modeling its impact on air quality. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 3, p. 375–384, 2013.

GARCÍA, R. *et al.* Trace metals and inorganic ion measurements in rain from Mexico City and a nearby rural area. **Chemistry and Ecology**, v. 25, n. 2, p. 71–86, 2009.

GARZÓN, J. P. *et al.* Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City. **Atmospheric Environment**, v. 119, 2015.

GIUBBINA, F. F. **Íons majoritários e etanol na água de chuva de Ribeirão Preto : uma cidade com elevada atividade canavieira**. 2013. 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

GIUBBINA, F. F. *et al.* A simple method for simultaneous determination of acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol in the atmosphere and natural waters **Analytical Methods**, v. 9, p. 2915–2922, 2017.

GODOY-SILVA, D. **Determinação de acetaldeído e formaldeído em água de chuva e suas correlações com carbono orgânico dissolvido em uma região canavieira**. 2013. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

GOLDAN, P. D. *et al.* Measurements of hydrocarbons, oxygenated hydrocarbons, carbon monoxide, and nitrogen oxides in an urban basin in Colorado: Implications for emission inventories. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 100, n. D11, p. 22771–22783, 1995.

GONÇALVES, C. *et al.* Chemical characterisation of total suspended particulate matter from a remote area in Amazonia. **Atmospheric Research**, v. 182, p. 102–113, 2016.

GONÇALVES, C. *et al.* Hydrogen peroxide in the rainwater of Sao Paulo megacity: Measurements and controlling factors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 2, p. 331–339, 2010.

GORDON, M. *et al.* Uptake and emission of VOCs near ground level below a mixed forest at Borden, Ontario. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 17, p. 9087–9097, 2014.

GRANT, D. D. *et al.* Volatile organic compounds at a rural site in western Senegal. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 60, n. 1–102, p. 19–35, 2008.

GROS, V. *et al.* Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: Qualitative analysis. **Environmental Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 74–90, 2011.

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

GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; MOREIRA, L. F. R. Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 1389–1395, 2002.

GROSJEAN, D.; WRIGHT, B. Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater. **Atmospheric Environment** (1967), v. 17, n. 10, p. 2093–2096, 1983.

GROSJEAN, E. *et al.* Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl tert-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996–April 1997. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 6, p. 736, 1998.

GUNZ, D. W.; HOFFMANN, M. R. Review article. **Atmospheric Environment**, v. 24, n. 7, p. 1601–1633, 1990.

GUO, H. *et al.* Acetone in the atmosphere of Hong Kong: Abundance, sources and photochemical precursors. **Atmospheric Environment**, v. 65, p. 80–88, 2013.

GURJAR, B. R.; RAVINDRA, K.; NAGPURE, A. S. Air pollution trends over Indian megacities and their local-to-global implications. **Atmospheric Environment**, v. 142, p. 475–495, 2016.

HEIKES, B. G. *et al.* Atmospheric methanol budget and ocean implication. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 16, n. 4, p. 1–13, 2002.

HIBBERT, D. B.; GOODING, J. J. **Data Analysis for Chemistry - An Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists**. New York: Oxford University Press, 2006.

HO, K. F. *et al.* Seasonal variations of monocarbonyl and dicarbonyl in urban and sub-urban sites of Xi'an, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 5, p. 2835–2849, 2014.

HO, K. F.; LEE, S. C.; TSAI, W. Y. Carbonyl compounds in the roadside environment of Hong Kong. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 24–29, 2006.

HU, G.-P.; BALASUBRAMANIAN, R. Wet deposition of trace metals in singapore. **water, air, soil pollution**, v. 144, p. 285–300, 2003.

HUANG, J. *et al.* Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 1–20, 2008.

HUDSON, E. D.; OKUDA, K.; ARIYA, P. A. Determination of acetone in seawater using derivatization solid-phase microextraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 5–6, p. 1275–1282, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Informações sobre municípios brasileiros**. Brasília: IBGE, 2016. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/home.php?lang=%3E>>. Acesso em: 3 ago. 2016.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Programa queimadas monitoramento por satélites**. São José dos Campos: INPE. Disponível em: <https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/estatistica_estados>. Acesso em: 13 fev. 2017.

JACOB, D. J. *et al.* Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, n. 8, p. 1–17, 2005.

JORGE D.C.; DA SILVA L.V.; ARBILLA G. **Determinação das concentrações de formaldeído e acetaldeído na Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro**. 48th Congresso Brasileiro de Química. **Anais...**Rio de Janeiro,RJ: 2008

KAJOS, M. K. *et al.* Ambient measurements of aromatic and oxidized VOCs by PTR-MS and GC-MS: Intercomparison between four instruments in a boreal forest in Finland. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 8, n. 10, p. 4453–4473, 2015.

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

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.

KHAN, M. A. H. *et al.* A study of global atmospheric budget and distribution of acetone using global atmospheric model STOCHEM-CRI. **Atmospheric Environment**, v. 112, p. 269–277, 2015.

KIEBER, R. J. *et al.* Determination of ambient ethanol concentrations in aqueous environmental matrixes by two independent analyses. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 12, p. 6095–6099, 18 jun. 2013.

KIEBER, R. J. *et al.* Photochemical production of Fe(II) in rainwater. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 20, p. 4610–4616, 2003.

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

KIM, H.-J.; SHIN, H.-S. Simple and automatic determination of aldehydes and acetone in water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 34, n. 6, p. 693–699, 2011.

KIMMERER, T.; KOZLOWSKI, T. Ethylene, Ethane, Acetaldehyde, and Ethanol production by plants under stress. **Plant Physiology**, v. 69, n. 4, p. 840–847, 1982.

KIRSTINE, W. V.; GALBALLY, I. E. Ethanol in the Environment: A Critical Review of Its Roles as a Natural Product, a Biofuel, and a Potential Environmental Pollutant. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. April 2015, p. 1735–1779, 2012a.

KIRSTINE, W. V.; GALBALLY, I. E. The global atmospheric budget of ethanol revisited. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 1, p. 545–555, 2012b.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p. 223–253, 2010.

KOMAZAKI, Y. *et al.* The development of an automated continuous measurement system for the monitoring of HCHO and CH₃CHO in the atmosphere by using an annular diffusion scrubber coupled to HPLC. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 363, p. 686–695, 1999.

KOMAZAKI, Y.; NARITA, Y.; TANAKA, S. Development of an automated measurement system using a diffusion scrubber and high-performance liquid chromatography for the monitoring of formaldehyde and acetaldehyde in automotive exhaust gas. **Analyst**, v. 123, n. 11, p. 2343–2349, 1998.

KREUZWIESER, J. *et al.* Diurnal pattern of acetaldehyde emission by flooded poplar trees. **Physiologia Plantarum**, v. 108, n. 1, p. 79–86, 2000.

KULSHRESTHA, U. C. *et al.* Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 21, p. 3019–3026, 2003.

KUMAR, N. *et al.* Formate and acetate in monsoon rainwater of Agra, India. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, n. 1986, p. 5135–5137, 1993.

LACAUX, J. P. *et al.* Precipitation chemistry in the Mayombe Forest of Equatorial Africa. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. 91, p. 6195–6206, 1992.

LANGFORD, B. *et al.* Fluxes and concentrations of volatile organic compounds above central London, UK. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 2, p. 627–645, 2010.

LARA, L. *et al.* Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937–4945, 2001.

LEAL, T. F. M. *et al.* Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 855–861, 2004.

LEIBROCK, E.; SLEMIR, J. method for measurements of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 20, p. 3329–3339, 1997.

LEVART, A.; VEBER, M. Determination of aldehydes and ketones in air samples using cryotrapping sampling. **Chemosphere**, v. 44, n. 4, p. 701–708, 2001.

LIU, B. *et al.* Low-molecular-weight organic acids in the Tibetan Plateau: Results from one-year of precipitation samples at the SET station. **Atmospheric Environment**, v. 86, p. 68–73, 2014.

LIU, Y. *et al.* Impact of pollution controls in Beijing on atmospheric oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) during the 2008 olympic games: Observation and modeling implications. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 6, p. 3045–3062, 2015.

LÜ, H. *et al.* Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China. **The Science of the total environment**, v. 408, n. 17, p. 3523–3529, 2010.

MARENGO, J. A. *et al.* A seca e a crise hídrica de 2014-2015 em São Paulo. **Revista USP**, v. 106, n. julho/agosto/setembro 2015, p. 31–44, 2015.

MARTINS, E. M. *et al.* Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 2096–2103, 2007.

MARTINS, L. D. *et al.* 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, n. 38, p. 7321–7329, 2005.

MENCHACA-TORRE, H. L. *et al.* Diurnal and seasonal variations of carbonyls and their effect on ozone concentrations in the atmosphere of Monterrey, Mexico. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 65, n. 4, p. 500–10, 2015.

MILLER, J. M.; MILLER, J. C. Calibration methods in instrumental analysis: regression and correlation. In: _____. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6th ed. Gosport: Pearson Education Limited, 2010. cap. 5, p. 110-150.

MILLET, D. B. *et al.* Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study: Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 110, n. 7, p. 1–17, 2005.

MILLET, D. B. *et al.* Chemical characteristics of North American surface layer outflow: Insights from Chebogue Point, Nova Scotia. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 111, n. 23, p. 1–15, 2006.

MILLET, D. B. *et al.* Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 3405–3425, 2010.

MILLET, D. B. *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.

MILLET, D. B. *et al.* Volatile organic compound measurements at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Analysis of sources, atmospheric composition, and aerosol residence times. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, v. 109, n. 23, p. 1–16, 2004.

MOELLER, T. .; O'CONNOR, R. **Ions in aqueous system: An Introduction to chemical equilibrium and solution chemistry**. 1. ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972.

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

MONOD, A. *et al.* Methods for sampling and analysis of tropospheric ethanol in gaseous and aqueous phases. **Chemosphere**, v. 52, n. 8, p. 1307–1319, 2003.

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.

MORALES, J. A. *et al.* Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela. **Journal of Chromatography A**, v. 804, n. 1–2, p. 289–294, 1998.

MORAN, M. A.; ZEPP, R. G. Role of Photoreactions in the Formation of Biologically Labile Compounds from Dissolved Organic Matter. **Limnology and Oceanography**, v. 42, n. 6, p. 1307–1316, 1997.

MOREIRA, A. *et al.* **Paper No. 1102**. 98th Air & Waste Management Association Annual Meeting. **Anais...**Minneapolis, Minnesota: 2005

NA, K.; COCKER, D. R. Fine organic particle, formaldehyde, acetaldehyde concentrations under and after the influence of fire activity in the atmosphere of Riverside, California. **Environmental Research**, v. 108, n. 1, p. 7–14, 2008.

NAIK, V. *et al.* Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 12, p. 5361–5370, 2010.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Online Weather Data**. Silver Spring: NOAA. Disponível em:
<<http://w2.weather.gov/climate/xmacis.php?wfo=ilm>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

NGUYEN, H. T. H. *et al.* Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 18, p. 3075–3083, 2001.

NIAN, H. C. *et al.* Impact of inclement weather on the characteristics of volatile organic compounds in ambient air at the Hsinchu Science Park in Taiwan. **Science of the Total Environment**, v. 399, n. 1–3, p. 41–49, 2008.

NIU, Z. *et al.* Pollution characteristics of volatile organic compounds in the atmosphere of Haicang District in Xiamen City, Southeast China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, n. 4, p. 1145–52, 2012.

NOGUEIRA, T. *et al.* On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 88–97, 2015.

OCHS, S. DE M. *et al.* Evaluation of C1-C13 carbonyl compounds by RRLC-UV in the atmosphere of Niterói City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 29, p. 5183–5190, 2011.

PATOKOSKI, J. *et al.* Sources of long-lived atmospheric VOCs at the rural boreal forest site, SMEAR II. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 23, p. 13413–13432, 2015.

PAULIQUEVIS, T. *et al.* Aerosol and precipitation chemistry measurements in a remote site in Central Amazonia: The role of biogenic contribution. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 11, p. 4987–5015, 2012.

PEÑA, R. M. *et al.* Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 34, p. 5277–5288, 2002.

PEREIRA, P. A. D. P.; DE ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 744–754, 1998.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and their mixed solvents. **Journal of Chemical and Engineering. Data**, v. 50, p. 29–32, 2005.

PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 928–936, 2007.

PONTES, H. *et al.* GC determination of acetone, acetaldehyde, ethanol, and methanol in biological matrices and cell culture. **Journal of chromatographic science**, v. 47, n. 4, p. 272–278, 2009.

POSSANZINI, M. *et al.* Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 22, p. 3757–3764, 1996.

RAO, Z. *et al.* Carbonyl compounds over urban Beijing: Concentrations on haze and non-haze days and effects on radical chemistry. **Atmospheric Environment**, v. 124, p. 207–216, 2016.

ROCHA, F. R. *et al.* Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 1. Major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 105–115, 2003.

RODRIGUES, F. *et al.* Experimental and theoretical study of the air quality in a suburban industrial-residential area in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 342–351, 2007.

ROEBUCK, J. A. *et al.* Biogeochemistry of Ethanol and Acetaldehyde in Freshwater Sediments. **Aquatic Geochemistry**, v. 22, n. 3, p. 177–195, 2016.

RUBIO, M. A. *et al.* Volatile carbonylic compounds in downtown Santiago, Chile. **Chemosphere**, v. 62, n. 6, p. 1011–1020, 2006.

SAHU, L. K.; YADAV, R.; PAL, D. Source identification of VOCs at an urban site of western India: Effect of marathon events and anthropogenic emissions. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 121, n. 5, p. 2416–2433, 2016.

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

SAKURAGAWA, A. *et al.* Trace analysis of carbonyl compounds by liquid chromatography- mass spectrometry after collection as 2,4- dinitrophenylhydrazine derivatives. **Journal Chromatography A**, v. 844, n. 1–2, p. 403–408, 1999.

SANDER, R. Compilation of Henry ' s Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. **Database**, v. 20, n. 1, p. 107, 1999.

SANTOS, M. A. *et al.* Acid rain in downtown São Paulo City, Brazil. **Water Air Soil Pollution**, v. 7, p. 85–92, 2007.

SCHILLING, M. *et al.* An enzymatic-fluorimetric method for monitoring of ethanol in ambient air. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 364, p. 100–105, 1999.

SCHLATTER, J. *et al.* Simultaneous determination of methanol, acetaldehyde, acetone, and ethanol in human blood by gas chromatography with flame ionization detection. **Human & Experimental Toxicology**, v. 33, n. 1, p. 74–80, 2014.

SECO, R.; PEÑUELAS, J.; FILELLA, I. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 12, p. 2477–2499, 2007.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

SIN, D. W. M.; WONG, Y. C.; LOUIE, P. K. K. Trends of ambient carbonyl compounds in the urban environment of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 34, p. 5961–5969, 2001.

SINGH, H. B. *et al.* Acetone in the atmosphere : Distribution , sources , and sinks A concentration range of 357 to 2310 ppt -12 v / v) with a mean value of 1140 and models , a global acetone source of 40-60. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, p. 1805–1819, 1994.

SINGH, H. B. *et al.* Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. **Journal of Geophysical Research**, v. 109, n. 15, 2004.

SINGH, H. B. *et al.* High concentration and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. **Nature**, v. 278, p. 50–54, 1995.

SINGH, H. *et al.* Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic. **Journal of Geophysical Research**, v. 105, n. D3, p. 3795, 2000.

SJOSTEDT, S. J. *et al.* Evidence for the uptake of atmospheric acetone and methanol by the Arctic Ocean during late summer DMS-Emission plumes. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 117, n. 12, p. 1–15, 2012.

SLEMR, J.; JUNKERMANN, W.; VOLZ-THOMAS, A. Temporal variations in formaldehyde, acetaldehyde and acetone and budget of formaldehyde at a rural site in Southern Germany. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 21, p. 3667–3676, 1996.

SNIDER, J. R.; DAWSON, G. A. Tropospheric light alcohols carbonyls and acetonitrile: concentrations in the Southwestern United States and Henry's Law data. **Journal of Geophysical Research**, v. 90, n. D2, p. 3797–3805, 1985.

SOUTHWELL, M. W. *et al.* Seasonal variability of formaldehyde production from photolysis of rainwater dissolved organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 30, p. 3638–3643, 2010.

TAGUCHI, S. *et al.* Interpretation of the concentrations of aldehydes in rainwater over a wide area and local areas of Japan by some dominant factors. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 588–596, 2012.

TIE, X. Biogenic methanol and its impacts on tropospheric oxidants. **Geophysical Research Letters**, v. 30, n. 17, p. 3–6, 2003.

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

TUKEY, J. W. **Exploratory Data Analysis**. Addison-Wesley Publishing Company, 1977, 666p.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **HISTÓRICO DE PRODUÇÃO DE CANA DE AÇÚCAR**: relatório técnico. São Paulo: UNICA, 2016. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2&acao=visualizar&idTabela=1802&produto=cana&safraIni=2005%2F2006&safraFim=2015%2F2016&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CP>>. Acesso em: 13 jan. 2017.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético Paulista: Dados consolidados das safras 2007/08 a 2013/14**:

relatório técnico. São Paulo: UNICA, 2014.

UNITED STATES OF AMERICA. **CENSUS**. Wilmington: 2010. Disponível em: <<http://www.census.gov/2010census/popmap/>> Acesso em: 20 dez. 2016.

UNITED NATIONS OFFICE ON DRUGS AND CRIME. **Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens**. Viena: UNODC, 2009. 76p.

VALACH, A. C. *et al.* Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central London. **Atmospheric Environment**, v. 95, p. 456–467, 2014.

VASCONCELLOS, 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, n. 6 A, p. 1210–1216, 2005.

VILLANUEVA, F. *et al.* Field evaluation of the Analyst® passive sampler for the determination of formaldehyde and acetaldehyde in indoor and outdoor ambient air. **Analytical Methods**, v. 5, n. 2, p. 516–524, 2013.

VISKARI, E. L.; VARTIAINEN, M.; PASANEN, P. Seasonal and diurnal variation in formaldehyde and acetaldehyde concentrations along a highway in Eastern Finland. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 6, p. 917–923, 2000.

VON KUHLMANN, R. *et al.* A model for studies of tropospheric ozone and nonmethane hydrocarbons: Model description and ozone results. **Journal Geophysical Research**, v. 108, n. D9, p. 4294, doi:10.1029/2002JD002893, 2003.

WANG, H. K. *et al.* Measurement and source characteristics of carbonyl compounds in the atmosphere in Kaohsiung city, Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 1115–1121, 2010.

WANG, Y. C. *et al.* Characteristics and determinants of ambient volatile organic compounds in primary schools. **Environmental Science: Processes Impacts**, v. 18, p. 1458–1468, 2016.

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

WARNEKE, C. *et al.* Validation of Atmospheric VOC Measurements by Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometry Using a Gas-Chromatographic Preseparation Method. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 11, p. 2494–2501, 2003.

WILLEY, J. D. *et al.* Decadal variations of rainwater formic and acetic acid concentrations in Wilmington, NC, USA. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 4, p. 1010–1014, 2011.

WILLIAMS, J. *et al.* Measurements of organic species in air and seawater from the tropical Atlantic. **Geophysical Research Letters**, v. 31, n. 23, p. 1–5, 2004.

WILLIAMS, M. R.; FISHER, T. R.; MELACK, J. M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 2, p. 207–217, 1997.

WU, Y. *et al.* Chemical compositions of precipitation at three non-urban sites of Hebei Province, North China: Influence of terrestrial sources on ionic composition. **Atmospheric Research**, v. 181, p. 115–123, 2016.

XU, Z. *et al.* Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China. **Atmospheric Research**, v. 164–165, p. 278–285, 2015.

YANG, M.; BLOMQUIST, B. W.; NIGHTINGALE, P. D. Air-sea exchange of methanol and acetone during HiWinGS: Estimation of air phase, water phase gas transfer velocities. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 119, n. 10, p. 7308–7323, 2014.

YASSAA, N. *et al.* Ambient measurements of selected VOCs in populated and remote sites of the Sahara desert. **Atmospheric Research**, v. 100, n. 1, p. 141–146, 2011.

ZHANG, Y. *et al.* Seasonal variation and sources of low molecular weight organic acids in precipitation in the rural area of Anshun. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 10, p. 1005–1010, 2011.

ZHOU, X.; MOPPER, K. Carbonyl compounds in the lower marine troposphere over the Caribbean Sea and Bahamas. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, n. C2, p. 2385, 1993.

ZUBA, D.; PARCZEWSKI, A.; REICHENBÄCHER, M. Optimization of solid-phase microextraction conditions for gas chromatographic determination of ethanol and other volatile compounds in blood. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 773, n. 1, p. 75–82, 2002.

8. APÊNDICE 1 – CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção (LD) foi calculado baseado na ISO 11843-2:2000 (equação 40), considerando 8 valores independentes (branco e padrões) e 6 replicatas de cada padrão utilizado (HIBBERT; GOODING, 2006). O cálculo do LD para etanol está descrito na Tabela B.

$$LD = \frac{2_{t_{0,05',n-2}} s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{K}} + \frac{1}{I \cdot J} + \frac{\bar{x}^2}{J \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (40)$$

Onde:

$t_{0,05',n-2}$ = valor de t para 95% de confiança para n - 2 graus de liberdade

b = coeficiente angular da equação da reta

K = número de replicatas da amostra

I = número de pontos da curva (incluindo branco)

J = número de vezes que cada padrão foi medido

x_i = concentração do analito

$\bar{x}$ = concentração média do analito

$$s_{y/x} = \text{coeficiente angular médio} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (41)$$

y_i = razão entre área do pico do analito e do pI

$\hat{y}_i$ = valor calculado a partir da curva de calibração

Tabela A- Dados utilizados para elaboração da curva de calibração de etanol e cálculo de seu limite de detecção (LD). As concentrações são em $\mu\text{mol L}^{-1}$

Dados para elaboração da curva e equações				
x	$x_i - \bar{x}$	y_i	$\hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)$
0,00	-5,41	0,000	0,01	-0,013
0,52	-4,90	0,048	0,06	-0,007
1,05	-4,37	0,122	0,10	0,023
2,11	-3,30	0,198	0,19	0,012
3,88	-1,53	0,324	0,33	-0,008
7,99	2,57	0,650	0,67	-0,019
11,77	6,36	0,989	0,98	0,009
16,00	10,58	1,328	1,33	0,001
Dados para equações				
n			48	
a			0,013	
b			0,082	
t_{tabelado}(n-2)			1,679	
I			8	
J			6	
K			3	
Cálculos				
$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$			1,4 x 10 ⁻³	
$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)}{n-2}}$			0,015	
$\bar{x}$			5,41	
$\bar{x}^2$			29,3	
$\sum (x_i - \bar{x})^2$			244	
$LD = \frac{2t_{0,05',n-2}s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \times J} + \frac{\bar{x}^2}{J \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$			0,41	

Fonte: Próprio autor.

9. APÊNDICE 2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela B: Faixa de concentração e média (quando disponível) de acetaldeído (AA), acetona (AC), metanol (MeOH) e etanol (EtOH) em diferentes matrizes ambientais de diferentes locais e períodos amostrais

Tipo de amostra/Local	Ano amostragem/n amostra	AA	AC	MeOH	EtOH	Referência
<i>Fase gasosa (ppbv)</i>						
São Paulo	1991-1995 (n = 105)	1,2–72				(DE ANDRADE; ANDRADE; PINHEIRO, 1998)
	1996 – 1997 (n = 9)			<7,6–72,5 (19,6)	16,0–63,8 (36,2)	(DE PAULA PEREIRA <i>et al.</i> , 1999)
	1998 (n = 34)			10,6	414	(COLÓN <i>et al.</i> , 2001)
	1998 (n = 44)				180 – 310	(GROSJEAN <i>et al.</i> , 1998)
	1998 (n = 11)	1,0–10,2 (5,4±2,8)		20,8–51,1 (34,1±9,2)	109–242,7 (176,3±38,1)	(NGUYEN <i>et al.</i> , 2001)
	1999 (n = 33)	18,9 - 17,2				(MONTERO <i>et al.</i> , 2001)
	2001	1,2–56,6				(VASCONCELLOS; CARVALHO; POOL, 2005)
	2003 (n = 12)	1,0–9,2				(MARTINS <i>et al.</i> , 2008)
	2004	15,4				(ANDERSON, 2009)
	2004 (n = 14)				13,9	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2005)
	2006 (n = 36)	(4,00±0,01)				(ALVIM <i>et al.</i> , 2011)
	2012/2013 (n = 63)	3,2 (5,4±5,2)				(NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2015)
	1996 – 1997 (n = 12)			<7,6–25,4 (14)	12,5–154 (66,4)	(DE PAULA PEREIRA <i>et al.</i> , 1999)
	1999-2001 (n = 24)	4,9–41				(CORRÊA; MARTINS; ARBILLA, 2003)
Rio de Janeiro	2000 (n = 13)	5,8				(GROSJEAN; GROSJEAN; MOREIRA, 2002)
	2001-2002 (n = 24)	15,8–38				(CORRÊA; ARBILLA, 2005)
	2002 (n = 45)	35				(RODRIGUES <i>et al.</i> , 2007)
	2002-2003 (n = 86)	30				(MARTINS <i>et al.</i> , 2007)
	2004 - 2009 (n = 183)	3,72–33,4				(CORRÊA <i>et al.</i> , 2010)
	2008 (n = 142)	3,1–16,9				(JORGE; DA SILVA; ARBILLA, 2008)
	1996-1997 (n = 22)				0,4–68,2 (12,1±13,3)	(GROSJEAN <i>et al.</i> , 1998)
Porto Alegre						
Salvador	2011 (n = 2)	2,18	1,65			(GARCIA <i>et al.</i> , 2013)

(Continuação Tabela B)

Tipo de amostra/Local	Ano amostragem/n amostra	AA	AC	MeOH	EtOH	Referência
Salvador	1996 – 1997 (n = 26)			<7,6–25,4 (9,8)	21,3–354,6 (65,4) 20-360	(DE PAULA PEREIRA <i>et al.</i> , 1999)
Cubatão	1996 (n = 23)					(SCHILLING <i>et al.</i> , 1999)
Fortaleza	2004 (n = 12)	0,4				(CAVALCANTE <i>et al.</i> , 2006)
Londrina	2002 (n = 96)	3,0–5,7				(PINTO; SOLCI, 2007)
Niterói	2010 (n = 42)	1,61–7,36	1,92–4,87			(OCHS <i>et al.</i> , 2011)
Los Angeles (EUA)	1998 (n = 30)			16,7	17,7	(COLÓN <i>et al.</i> , 2001)
Alabama (EUA)	1990			12,1	1,7	(GOLDAN <i>et al.</i> , 1995)
Arizona (EUA)	1982 (n = 18)	(6,9±2,5)	(2,8±0,8)	(2,6±1,1)	(0,4±0,17)	(SNIDER; DAWSON, 1985)
Riverside (EUA)	2003	3,05				(NA; COCKER, 2008)
Pitsburg (EUA)	2002	0,40–2,15	0,66–4,90	2,35–14,6	0,67–3,57	(MILLET <i>et al.</i> , 2005)
Boulder (EUA)	(n = 56)	30,9	47,5	10,5	7	(WARNEKE <i>et al.</i> , 2003)
Wilmington (EUA)	2012 -2013 (n = 40)				0,42 – 0,79 (0,31±0,16)	(AVERY <i>et al.</i> , 2016)
Novo México (EUA)	1993-1995 (n = 53)	1,4–7,3				(GAFFNEY <i>et al.</i> , 1997)
Bahamas	1988 (n = 59)	(0,57±0,28)	(0,40±0,15)			(ZHOU; MOPPER, 1993)
Ontario (Canadá)	2009 -2010		0,7–1,6	0,5–2,4		(GORDON <i>et al.</i> , 2014)
	2008		0,25–0,42	0,13–0,32		(SJOSTEDT <i>et al.</i> , 2012)
Osaka (Japão)	1997 (n = 11)	(1,5±0,8)		(5,8±3,8)	(8,2±4,6)	(NGUYEN <i>et al.</i> , 2001)
Yokohama (Japão)	2003 (n = 103)	(4,38±3,63)	(1,64±0,82)			(MATSUMOTO; KAWAI; IGAWA, 2005)
Kawasaki (Japão)	1997 (n = 18)	4,1				(KOMAZAKI; NARITA; TANAKA, 1998)
	1997 (n = 158)	(4,1±2,0)				(KOMAZAKI <i>et al.</i> , 1999)
Wank (Alemanha)	1995	0,77		2,25	0,25	(LEIBROCK; SLEMIR, 1997)
Schauinsland (Alemanha)	1992 (n = 35)	0,1 –1,8 (0,7)	0,2–4,8 (2,6)			(SLEMR; JUNKERMANN; VOLZ-THOMAS, 1996)
Rússia			4,55	3,89	2,97	(BALYATINSKAYA; FILIMONOV; GARKAVAYA, 1997)
Londres (Reino Unido)	2012 (n = 4920)	<0,18-6,18	0,37–6,79	1,34–10,4		(VALACH <i>et al.</i> , 2014)
	2006 (n = 1065)	3,35±0,95	1,49±0,47	12,3±13,7		(LANGFORD <i>et al.</i> , 2010)

(continuação Tabela B)

Tipo de amostra/Local	Ano amostragem/n amostra	AA	AC	MeOH	EtOH	Referência
Creteil(França)	1994 (n = 24)	1,5				(FERRARI <i>et al.</i> , 1999)
Paris (França)	1996 – 1997 (n = 9)				(3 ± 2)	(MONOD <i>et al.</i> , 2003)
	2007	0,86–8,95 (3,93±1,79)	0,09-2,74 (1,04±0,47)	1,59-15,6 (5,99±2,51)		(GROS <i>et al.</i> , 2011)
	2011	0,53–6,50 (2,48)	1,56-16,11 (7,08)	2,08-0,50		(GROS <i>et al.</i> , 2011)
Roma (Itália)	1994 -1995 (n = 113)	2,9-17,4				(POSSANZINI <i>et al.</i> , 1996)
	2007	0,44-1,74	0,96-2,84	1,64-4,32		(DAVISON <i>et al.</i> , 2009)
Barcelona (Espanha)	2003-2004	0,62-6,90	1,14-26,24	2,78-42		(FILELLA; PENUELAS, 2006)
Cidade Real (Espanha)	2008-2009	0,44-1,72 (0,94±0,33)				(VILLANUEVA <i>et al.</i> , 2013)
Xangai (China)	2007 (n =114)	8,84±6,70	4,99±2,97			(HUANG <i>et al.</i> , 2008)
Xi'na (China)	2009-2010	0,87-12,30	0,59-7,79			(DAI <i>et al.</i> , 2012)
Pequim (China)	2008	(2,18 ± 2,59)	(4,02±4,06)	(7,06±8,78)		(LIU <i>et al.</i> , 2015)
	2008 (n = 26)	0,55-38,1 (16,3±8,38)				(ALTEMOSE <i>et al.</i> , 2015)
	2013 (n = 9)	4,8	5,7			(RAO <i>et al.</i> , 2016)
Haicang(China)	2010-2011				11,6-123	(NIU <i>et al.</i> , 2012)
Mainland (China)	2010	0,25-6,24	0,08-11,3			(HO <i>et al.</i> , 2014)
Liwan (China)	2005	0,09-8,55	0,57-13,5			(LÜ <i>et al.</i> , 2010)
Wushan (China)	2005	0,55-24,0	0,67-10,9			(LÜ <i>et al.</i> , 2010)
Guangzhou (China)	2003 (n = 20)	4,62	7,48			(FENG <i>et al.</i> , 2005)
Nan-Chie (Taiwan)	2006 (n = 48)	4,64-13,5 (8,27±2,17)	0,07-0,70 (0,52±0,08)			(WANG <i>et al.</i> , 2010)
Kaoshiung (Taiwan)	2006 (n = 48)	3,97-14,9 (8,72±2,40)	0,15-0,61 (0,48±0,05)			(WANG <i>et al.</i> , 2010)
Taoyan (Taiwan)	2010-2011 (n = 60)		6,5-26,6			(WANG <i>et al.</i> , 2016)
	2001 (n = 9)		0,10-11,9			(NIAN <i>et al.</i> , 2008)
Hong Kong	1997-2000 (n = 60)	0,17-4,27	0,004-1,81			(SIN; WONG; LOUIE, 2001)

(Continuação Tabela B)

Tipo de amostra/Local	Ano amostragem/n amostra	AA	AC	MeOH	EtOH	Referência
Hong Kong	2002	2,00-7,72				(HO; LEE; TSAI, 2006)
	2010		0,004-2,45			(GUO <i>et al.</i> , 2013)
	2013-2014	0,83	1,88			(CUI <i>et al.</i> , 2016)
Finlândia	1997-1998	0,30-35				(VISKARI; VARTIAINEN; PASANEN, 2000)
	2006-2011 (n = 1247)	0,55-0,94	2,0-3,0	3,2-4,9		(PATOKOSKI <i>et al.</i> , 2015)
	2012 (n = 551)	0,40-1,3	0,30-0,60	1,2-5,5		(KAJOS <i>et al.</i> , 2015)
Gumi (Coreia)	2003- 2004 (n = 507)	2,05-7,35	2,68-4,27			(BAEK; SUVARAPU; SEO, 2015)
	2010- 2011 (n = 668)	1,43-3,32	0,35-0,50			
Argelia	1999		2,9-13,2			(YASSAA <i>et al.</i> , 2011)
	2000-2001 (n = 28)	1,44-5,72	0,08-1,64			(CECINATO <i>et al.</i> , 2002)
Saara	1999		1,32-2,91 (1,88)			(YASSAA <i>et al.</i> , 2011)
	2014 (n = 27)	0,53-0,97 (0,7± 0,13)	4,11-8,15 (5,10±1,03)	10,1-25 (18,3±4,16)		(SAHU; YADAV; PAL, 2016)
Ahmedabad (India)	1999-2000 (n = 15)	3,22-9,11	2,23-6,40			(LEVART; VEBER, 2001)
Eslovênia	1993 (n = 24)	2,0-66,7				(BAEZ; BELMONT; PADILLA, 1995)
Cidade do México	2011- 2012 (n = 18307)		31,9±4,6		30,8±4,0	(GARZÓN <i>et al.</i> , 2015)
Xalapa (México)	1997 (n = 18)	0,8-37	0,9-15			(BÁEZ, A. P. <i>et al.</i> , 2001)
Monterrey(México)	2011-2012 (n = 28)	5,2-15,7	7,1-15,4			(MENCHACA-TORRE <i>et al.</i> , 2015)
Santiago (Chile)	2003 (n = 40)	3,0±0,9	2,4±1,0			(RUBIO <i>et al.</i> , 2006)
Senegal	2006	1,0	1,0	1,0	0,8	(GRANT <i>et al.</i> , 2008)
Sudeste Oceano Indico	2004	0,12-0,52	0,42-1,08	0,68-1,93		(COLOMB <i>et al.</i> , 2009)
Artico – Atlântico Norte	2013		0,4-1	~0,2-0,6		(YANG; BLOMQUIST; NIGHTINGALE, 2014)
Água do mar (nmol L⁻¹)						
Atlântico Norte	2004 (n = 5)		5,5-9,6			(HUDSON; OKUDA; ARIYA, 2007)
	2009 (n = 44)	3-9	2-24	48-361		(BEALE <i>et al.</i> , 2013)
Artico – Atlântico Norte	2013		3-9 (5,7±1,3)	7-28 (16,3±5,5)		(YANG; BLOMQUIST; NIGHTINGALE, 2014)

(continuação Tabela B)

Tipo de amostra/Local	Ano amostragem/n amostra	AA	AC	MeOH	EtOH	Referência
Wilmington (EUA)	2013 (n = 5)				81-334	(AVERY <i>et al.</i> , 2016)
Atlântico Tropical	2009 (n = 38)	5-6	5-14 (17,6±8,1)	12-237 (118±48,2)		(WILLIAMS <i>et al.</i> , 2004)
Ártico	2008		1,6-12	1,7-70		(SJOSTEDT <i>et al.</i> , 2012)
Reino Unido	2011-2012 (n = 132)	3-37	2-10	16-78		(BEALE <i>et al.</i> , 2015)
Água de estuário (nmol L⁻¹)						
Wilmington (EUA)	2012 (n = 7)				56-77	(AVERY <i>et al.</i> , 2016)
Coreia	(n = 114)	20-270	<1,7			(KIM; SHIN, 2011)
Águadoce (μmol L⁻¹)						
Wilmington (EUA)	2012-2013 (n = 24)	0,02-0,53			0,04-0,78	(ROEBUCK <i>et al.</i> , 2016)
Poznań (Polônia)	2009-2011(n = 94)	0,1-2,2	0,05-1,42			(DABROWSKA; NAWROCKI, 2013)

“conclusão”

10. ANEXO – ARTIGOS PUBLICADOS

Determination of Ambient Ethanol Concentrations in Aqueous Environmental Matrixes by Two Independent Analyses

R. J. Kieber,^{*,†} A. L. Guy,[†] J. A. Roebuck,[†] A. L. Carroll,[†] R. N. Mead,[†] S. B. Jones,[†] F. F. Giubbina,[‡] M. L. A. M. Campos,[‡] J. D. Willey,[†] and G. B. Avery[†][†]Department of Chemistry and Biochemistry, University of North Carolina—Wilmington, Wilmington, North Carolina 28403-5932, United States[‡]Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Avenida dos Bandeirantes 3900, 14040-901 Ribeirão Preto, São Paulo, Brazil

ABSTRACT: A new method for the determination of ethanol in aqueous environmental matrixes at nanomolar concentrations is presented and compared to an existing method that has been optimized for low-level alcohol determinations. The new analysis is based upon oxidation of ethanol by the enzyme alcohol oxidase obtained from the yeast *Hansenula* sp. which quantitatively produces acetaldehyde after reaction for 120 min at 40 °C and pH 9.0. The acetaldehyde reacts with 2,4-dinitrophenylhydrazine forming a hydrazone that is separated from interfering substances and quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection at 370 nm. Comparison of initial acetaldehyde concentration with that after enzymatic oxidation yields the ethanol concentration with a corresponding detection limit of 10 nM. Analytical results were verified by intercomparison with a completely independent technique utilizing a solid-phase micro-extraction (SPME) Carboxen/PDMS SPME fiber. A 12 mL aqueous phase sample was heated at 50 °C for 10 min prior to loading onto the SPME fiber. Extraction of ethanol was performed by introducing the fiber into the headspace above a pH 4.4 buffered sample containing 30% NaCl for 20 min. Samples were agitated during heating and extraction by magnetic stirring at a rate of 750 rpm. The fiber was thermally desorbed for 1 min at 230 °C in the injection port of a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) set at 250 °C. The resulting ethanol detection limit is 19 nM. Results of an intercomparison study between the enzymatic and SPME analyses produced a trend line with a slope of unity demonstrating that methods produced statistically equivalent ethanol concentrations in several natural waters including rainwater, fresh surface waters, and sediment pore waters.

Ethanol has received a great deal of attention in the literature recently^{1–3} because of its chemical reactivity and because of the dramatic increase in production and use as a biofuel both in the United States and abroad. Current estimates indicate that 10% of the United States automotive fuel supply is ethanol with more than 95% of gasoline sold containing added alcohol, most commonly as E10. In Brazil, approximately half of the automotive fuel used is ethanol. Emission studies of vehicles utilizing ethanol blended fuels demonstrate that significant quantities of ethanol are emitted uncombusted from tailpipes and that fuels with higher ethanol content emit higher levels of the alcohol.⁴ Increases in ethanol fuel usage, resulting from the recent approval of E15 gasoline by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) in light-duty vehicles model year 2001 and newer, will impact a variety of important atmospheric processes. These impacts will likely include alterations to the oxidizing capacity of atmospheric waters because of the scavenging by ethanol of ·OH and ·HO₂ radicals⁵ as well as air quality issues due to ethanol acting as a primary pollutant for smog production. Ethanol could also have indirect effects on solar radiative transfer and light attenuation underscoring the

significance of accurate ethanol determinations in current as well as future climate models.

Despite its documented reactivity in the troposphere as a volatile organic compound (VOC) virtually nothing is known regarding the abundance of ethanol in atmospheric waters. Studies of ethanol concentrations in precipitation and surface waters have been limited by the inadequacy of existing analytical methods. Low molecular weight saturated straight chain alcohols (C1–C4) are notoriously difficult to quantify in aqueous environmental matrixes because they are in very low concentrations, structurally similar to water, have poor molar absorptivities, and are hard to derivatize for spectroscopic analysis. An additional formidable challenge for the analysis of unstable analytes present at low levels in complex environmental matrixes is verification of analytical results. Accuracy is not easily documented through common practices such as the use of certified reference materials; however, verification can be

Received: April 2, 2013

Accepted: May 15, 2013

Published: May 15, 2013

achieved by demonstrating consistent analytical results using two completely independent methods for the same samples.^{5–7}

The first goal of the current project is to present a new method for the determination of ambient levels of aqueous phase ethanol in a wide array of environmental matrices. The analysis is based upon oxidation of ethanol by the enzyme alcohol oxidase that quantitatively produces acetaldehyde. The acetaldehyde reacts with 2,4-dinitrophenylhydrazine forming a hydrazone that is separated from interfering substances and quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection at 370 nm. Comparison of initial acetaldehyde concentration with that after enzymatic oxidation yields the ethanol concentration. The second analysis employs solid-phase microextraction (SPME) which has proven to be an effective tool in the analyses of a wide variety of analytes in environmental matrices.⁸ Earlier attempts to utilize SPME for the determination of ethanol in rainwater were unsuccessful because of the high detection limit (22 μM) under the SPME conditions utilized⁹ which is orders of magnitude greater than the concentrations reported here. The final goal of the research described here is to undertake an intercomparison study of aqueous phase ethanol concentrations utilizing these two completely independent methodologies. Analytical results are compared, and ambient ethanol concentrations in a variety of aqueous environmental samples are presented. Techniques to store samples for later analysis of field samples are also described.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Sample Collection. Rainwater samples were collected on an event basis at the University of North Carolina Wilmington (UNCW) (34°13.9' N, 77°52.7' W) 8.5 km from the Atlantic Ocean and also at a more inland location on the campus of the University of São Paulo in Ribeirão Preto, Brazil (21°10'42" S, 47°48'24" W). The UNCW rainwater collection site is a large open area of approximately 1 hectare located within a turkey oak, long leaf pine, and wire grass community, typical of inland coastal areas in southeastern North Carolina. Aerochem-Metrics (ACM) model 301 automatic sensing wet/dry precipitation collectors containing 4 L Pyrex glass beakers were used to collect event rain samples. All glassware used for ethanol analysis, including the rain and surface water collection beakers, was baked at 450 °C in a muffle furnace for a minimum of 45 h to remove organics prior to use. The rainwater collected in Brazil followed the same treatment as for the U.S. rain except the glassware had been previously cleaned with Fenton solution.¹⁰ At the end of each rain event, samples were immediately returned to the laboratory and filtered under low vacuum through 0.2 μm Gelman Supor polysulfone filters enclosed in a glass filtration apparatus.

Pore water samples were collected from freshwater sediments in southeastern North Carolina using equilibration peepers. These sampling devices are constructed of thick acrylic with wells located at different depths. The wells were filled with Milli-Q Ultra Plus ($\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) deionized water (DIW) after which a semipermeable membrane was placed over the wells and held down by bolting on a thin acrylic cover with openings corresponding to the wells. Peepers were inserted into the substrate and left for 1–2 weeks. Cells from 0 to 10 cm were combined to provide adequate sample volume to measure ethanol by both the SPME and enzymatic analyses.

HPLC and Enzyme Analysis. Acetaldehyde concentrations in rainwater samples were determined by derivatization with

2,4-dinitrophenylhydrazine followed by separation and detection by HPLC.^{11,12} Samples and standards reacted with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) for 1 h in the dark forming a hydrazone, which was separated from interfering substances by HPLC and quantified by UV detection at 370 nm. Derivatized samples (100 μL) were injected onto a reversed-phase Luna 100 mm $\times$ 4.60 mm 3 μm C18 Phenomenex column with a 100 Å pore size at 10 °C. The mobile phase was a 1:1 mixture of 0.1% trifluoroacetic acid (TFA) in acetonitrile and 0.1% TFA in DIW at a flow rate of 1.00 mL min⁻¹.

Ethanol was determined on a second aliquot by oxidation of the alcohol to acetaldehyde via alcohol oxidase obtained from the yeast *Hansenula* sp. The enzyme was prepared by dissolution of 100 units of alcohol oxidase in 5 mL of 0.1 M potassium phosphate buffer (pH 9.0). The sample (1000 μL) was combined with 10 μL of buffer and 100 μL of an enzyme working reagent (0.18 units mL⁻¹) and allowed to react at 40 °C for 120 min before addition of 10 μL of DNPH. Other low molecular weight alcohols such as methanol that react with alcohol oxidase are chromatographically separated from the ethanol. The concentration of ethanol was determined after HPLC analysis by the difference in acetaldehyde concentration in samples with and without added enzyme.

SPME Analysis. The SPME method utilized a 75 μm Carboxen/PDMS fiber preconditioned according to manufacturer's instructions (Supelco). An amount of 3.5 g of NaCl was added to a 12 mL sample, which was then buffered to a pH of 4.4 by addition of 400 μL of a saturated succinic acid solution. The sample was heated at 50 °C for 10 min prior to a 20 min extraction by SPME performed by introducing the fiber into the headspace above the sample. Samples were agitated during heating and extraction with magnetic stirring at a rate of 750 rpm.

The fiber was thermally desorbed after extraction for 1 min in the injection port of a GC-FID, equipped with a Merlin microseal septum. The GC was equipped with an Equity-5 fused-silica capillary column (Supelco, 30 m by 0.53 mm i.d., 5 μm film thickness). The oven temperature began at 35 °C and was ramped at 5 °C min⁻¹ to 60 °C and held for 1 min before rising to 200 °C at 60 °C min⁻¹ and being held for 2 min. The injection port was held at 230 °C with a constant helium pressure of 3.2 psi. It was operated in the splitless injection mode, and the split/splitless purge valve opened at 4 min after injection with a purge flow rate of 20 mL min⁻¹. Detection of ethanol was done with a flame ionization detector (FID) set at 250 °C with a hydrogen flow rate of 45 mL min⁻¹ and an air flow rate of 400 mL min⁻¹.

■ RESULTS

Experimental Conditions. Determination of the optimized experimental conditions for the acetaldehyde analysis is described in detail elsewhere.^{11,12} The concentration of ethanol is determined by the difference in acetaldehyde concentrations in samples before and after enzymatic oxidation. One of the most important considerations in this analysis is the length of time required for complete oxidation of alcohol to the aldehyde. In order to determine the appropriate analysis time, an environmentally relevant concentration of ethanol in DIW (1000 nM) at pH 9.0 (10 μL of 0.1 M potassium phosphate buffer per 1000 μL sample) and 40 °C was oxidized with 100 μL of the enzyme working reagent over various time periods and the acetaldehyde peak response measured. The peak response rapidly increased during the first 100 min of reaction

Analytical Chemistry

Article

time after which there was little or no change in peak area up to 240 min of oxidation (Figure 1). On the basis of the results presented in Figure 1, a reaction time of 120 min was chosen for all subsequent ethanol oxidations.

Figure 1. Peak response as a function of time for 1 μ M ethanol in DIW measured by the enzymatic analysis.

A second series of 1000 nM ethanol in DIW solutions at pH 9.0 was reacted with the enzyme working reagent for 120 min at various temperatures in order to determine the optimal temperature for alcohol oxidation. There was a maximum in peak response at 40 °C, which was chosen for all subsequent ethanol oxidations. A calibration curve from 10 to 5000 nM ethanol utilizing the optimal conditions of 120 min oxidation at pH 9.0 and 40 °C is presented in Figure 2. An inset containing

Figure 2. Peak response as a function of ethanol concentration measured by the enzymatic analysis in DIW.

only the low-level ethanol concentrations (10–350 nM) is also presented in Figure 2. The slope of the linear regression line is 0.09 in each case suggesting that the enzymatic method is linear over 2 orders of magnitude. Another important consideration in the analysis of ethanol by the enzymatic analysis is the efficiency of the aqueous phase oxidation of the alcohol to the aldehyde. The percent conversion of ethanol to acetaldehyde was >95% in a variety of spiked rainwater and pore water samples after 120 min at environmentally relevant ethanol concentrations with a precision of <1% RSD.

A second series of studies was performed in order to determine the optimal conditions for extraction of ethanol from aqueous environmental matrices utilizing the SPME analysis. An earlier study utilizing SPME for the determination of organochlorine and organophosphorous pesticides clearly demonstrated the importance of systematic optimization of conditions for optimizing SPME analyte response.¹³ The

variables tested for the analysis of ethanol during this research were similar to those examined in an earlier study of volatile organic compounds in human blood¹⁴ and in groundwater¹⁵ using SPME including extraction and desorption parameters and agitation speed. The first optimization condition tested explored the length of time required for partitioning of the alcohol onto the SPME fiber. A DIW sample was spiked to a final concentration of 10 μ M ethanol, NaCl was added, and the mixture was heated to 50 °C for 10 min after which the SPME fiber was exposed to the sample headspace for various time periods (Figure 3). There was a rapid increase in peak response

Figure 3. Ethanol peak (10 μ M) response as a function of SPME fiber exposure time. Error bars represent ± 1 standard deviation for $n = 3$.

between 5 and 10 min of fiber exposure with a maximum peak response at 20 min; therefore, 20 min was chosen for the ethanol extraction time (Figure 3). A second experiment was performed with another 10 μ M ethanol DIW solution where the spin rate of the solution during the 20 min alcohol extraction was varied (Figure 4). There was a rapid increase in

Figure 4. Ethanol peak (10 μ M) response as a function of sample spin rate.

peak response between 200 and 400 rpm after which the increase was more gradual. A spin rate of 750 rpm was chosen for subsequent analyses to optimize the signal while limiting sample splashing.

The fiber was thermally desorbed at 230 °C after ethanol extraction in the injection port of a GC-FID at 250 °C equipped with a Merlin microseal septum. The length of desorption time was varied between 15 and 120 s in order to evaluate the impact on peak response (Figure 5). There was a rapid decrease in peak response from a maximum at 15 s to the last time point at 120 s. A 60 s desorption time was chosen for

Figure 5. Ethanol peak (10 μM) response as a function of desorption time in the GC-FID. Error bars represent ± 1 standard deviation for $n = 3$.

subsequent analyses because, even though it had a somewhat smaller peak response relative to the 15 s desorption time, it had much less analyte carryover and therefore more stable blanks. The 15 s desorption time required a blank after each extraction which significantly reduced the lifetime of the fiber and sample throughput.

Detection Limits. The detection limit of the enzymatic ethanol analysis was determined on 40 enzyme blanks prepared in DIW and analyzed in two sets of 20 using a different batch of enzyme each time. Three times the standard deviation of the corresponding enzyme blanks divided by the slope of the calibration curve yielded a detection limit of 10 nM ethanol. The detection limit of the SPME analysis was determined in an analogous set of experiments where 15 SPME fiber blanks were analyzed. Three times the standard deviation of the fiber blanks divided by the slope of the calibration curve resulted in a slightly higher limit of detection of 19 nM. This is more than an order of magnitude lower than the detection limit reported in an earlier study of ethanol and related compounds in groundwater (327 nM) utilizing SPME and gas chromatography.¹⁵ Comparison to this latter study should be done with caution because the optimization procedures and SPME fiber utilized (DVB/Carboxen/PDMS) were not identical to the present study.

Sample Preservation. An important consideration in the analysis of low concentrations of biologically and chemically labile analytes such as ethanol in environmental matrices is sample preservation. Without treatment the concentration of ethanol in unfiltered rainwater decreases approximately 10 nM h^{-1} at room temperature.¹⁶ A study was conducted with filtered rainwater to ascertain an appropriate preservation technique that would allow samples to be collected and stored without the need for immediate analysis. A rainwater sample was collected at the Wilmington, NC site and analyzed immediately for ethanol. Aliquots of the rainwater were 0.2 μm filtered, preserved with HgCl_2 to a final concentration of 100 mg $\text{HgCl}_2 \text{ L}^{-1}$, and placed in the dark at 4 $^\circ\text{C}$ in 40 mL glass containers. Three containers were sacrificed over various time periods, warmed to room temperature, and the ethanol concentration was determined by SPME analysis. There was no statistical change in the alcohol concentration over the entire 158 days of storage (F test; 95% CI) suggesting that HgCl_2 is an effective preservative of ethanol concentrations.

Methods Intercomparison. Aqueous phase ethanol concentrations were quantified by the enzymatic and SPME

analyses in a wide variety of aqueous environmental matrices including atmospheric waters, surface waters, and pore waters. Rainwater samples were collected in Wilmington, NC ($n = 20$) and at the Universidade de São Paulo, Brazil ($n = 6$). The Brazil site was chosen as a second site because ethanol makes up $\sim 50\%$ of the vehicle fuel, and also there is the potential for large biogenic inputs of ethanol. Rainwater samples were collected between July 25, 2012 and January 2, 2013 from events representing a wide range of rainwater compositions. Precipitation samples were collected from a variety of air-mass back-trajectories generated by the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (HYSPLOT)¹⁷ including continentally dominated air masses with varying degrees of anthropogenic and biogenic inputs, marine-dominated events with little or no continental influence, as well as mixture of these types. Samples were also collected in high solar intensity high biological productivity summer events and in relatively less biologically impacted low solar radiation winter storms. A further evaluation of the accuracy of the ethanol analyses included examination of their applicability to environmental systems with distinctly different matrices relative to rainwater including sediment pore waters ($n = 18$) and surface waters ($n = 4$). The use of independent analytical techniques to verify accuracy has been successful in previous studies of unstable analytes including hydrogen peroxide in atmospheric samples⁵ and nitrite and hydrogen peroxide in surface waters.^{6,7}

Results of the intercomparison study of ethanol concentrations analyzed from these divergent aqueous environmental samples are presented in Figure 6. The line in Figure 6 is not a

Figure 6. Ethanol concentration (nM) measured by the enzymatic and SPME analyses in rainwater collected in Wilmington, North Carolina ($n = 20$) and the Universidade de São Paulo, Brazil ($n = 6$) as well as in surface ($n = 4$) and pore water samples ($n = 18$). The line is not a statistical fit to the data but is rather the line of perfect agreement with a slope of unity passing through the origin. Samples above 900 nM were diluted by a factor of 10 prior to SPME analysis.

statistical fit to the data but rather represents a line with a slope of unity that passes through the origin, which would be obtained in the case of perfect agreement. There was on average a 2% deviation between analytical results obtained by the enzymatic and SPME analyses over almost 2 orders of magnitude (89–8540 nM). The average deviation remains at 2% even if only samples with concentrations of 300 nM ethanol or less are included (inset in Figure 6) suggesting there is no decrease in accuracy at lower concentrations.

DISCUSSION

Matrix Effects. Interfering aqueous phase reactions are a major concern with the determination of any low-level analyte in complex mixtures. The wide array of samples analyzed in the intercomparison study is important because it encompassed the entire spectrum of freshwater samples likely to be encountered in the environment including atmospheric waters, surface waters, and pore waters. The pH of samples used in the intercomparison study ranged from 4 to 8 while the dissolved organic carbon (DOC) content varied from below the detection limit ($5 \mu\text{M}$) to several hundred millimolar. The composition of the DOC is also highly variable between these samples and includes continentally dominated atmospheric carbon, marine-derived atmospheric carbon, surface water carbon as well as the complex suite of carbon present in sediment pore waters. Samples analyzed by both methods also varied from the optically very clear rainwater matrix to extremely optically thick sediment pore waters. Central to the ethanol data presented in Figure 6 is the agreement of concentration data in these widely different environmental matrices indicating no measurable interfering reactions were present in either analysis. Furthermore, the randomness of data presented in Figure 6 around the line of perfect agreement suggests no large systematic interferences or errors were present in one analysis relative to the other over the entire range of likely freshwater aqueous environmental samples.

Samples can also be run in higher salt content solutions by the SPME and enzymatic analysis. In these higher salinity regimes the enzyme sensitivity decreases as a function of solution salt content declining approximately 30% in 0.5 M NaCl, which has an ionic strength similar to that of full salinity seawater. Under high-saline conditions standard additions are therefore required with the enzymatic analysis to correct for shifts in enzyme response due to the higher salt content.

Final Considerations. The results presented in this study definitively demonstrate the utility and accuracy of two completely independent methodologies for the low-level determination of ethanol in a wide variety of aqueous environmental matrices from atmospheric waters to surface and pore waters. Analysis selection will rest on a variety of factors including such considerations as instrumentation availability and cost. Another important consideration in the choice of analytical technique for the determination of ethanol in aqueous environmental matrices is how rapidly analyses can be performed after sample collection. Samples for the enzymatic analysis cannot be stored with HgCl_2 because the preservative interferes with the enzyme function preventing quantitative oxidation of the alcohol. The ability to store samples is extremely useful, however, because it allows for large numbers of samples to be collected and stored for later analysis in a batch. It also allows for collection of environmental samples from remote locations where analysis would be impractical at the time of collection. This is particularly useful for episodic analysis of atmospheric samples because an entire month's worth of rainwater samples can be collected and preserved with replicates in a relatively short time period for subsequent SPME extraction. This rapid processing of samples in field locations also greatly lessens alterations in ethanol concentrations that could occur during the time between sample collection and analysis. This suggests if sample preservation and extended fieldwork are required the SPME analysis would be preferable to the enzymatic assay.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Kiebert@uncw.edu. Phone: 910-962-3865. Fax: 910-962-3013.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

National Science Foundation Grant AGS 1003078 supported this work. We thank the many students who assisted in the collection and processing of rain samples.

REFERENCES

- (1) Cook, R.; Phillips, S.; Houyoux, M.; Dobewick, P.; Mason, R.; Yanca, C.; Zawacki, M.; Davidson, K.; Michals, H.; Harvey, C.; Somers, J.; Lueken, D. *Atmos. Environ.* 2011, 45 (40), 7714–7724.
- (2) Kirstine, W. V.; Galbally, I. E. *Atmos. Chem. Phys.* 2012, 12 (1), 545–555.
- (3) Nalik, V.; Flore, A. M.; Horowitz, L. W.; Singh, H. B.; Wiedinmyer, C.; Guenther, A.; de Gouw, J. A.; Millet, D. B.; Goldan, P. D.; Kuster, W. C.; Goldstein, A. *Atmos. Chem. Phys.* 2010, 10 (12), 5361–5370.
- (4) Psilopoulos, S. G.; Samaras, D. P.; Philippopoulos, C. *Atmos. Environ.* 2001, 35 (26), 4399–4406.
- (5) Deforest, C. L.; Kiebert, R. J.; Willey, J. D. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 3068–3073.
- (6) Kiebert, R. J.; Hutz, R. G. *Anal. Chem.* 1986, 58, 2312–2315.
- (7) Kiebert, R. J.; Seaton, P. J. *Anal. Chem.* 1995, 67 (18), 3261–3264.
- (8) Ouyang, G.; Pawliszyn, J. *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 386 (4), 1059–1073.
- (9) Monod, A.; Bonnefoy, N.; Kalunzy, P.; Denis, L.; Foster, P.; Carlier, P. *Chemosphere* 2003, 52, 1307–1319.
- (10) Campos, M.; Nogueira, R. F. P.; Dametto, P. R.; Francisco, J. G.; Codho, C. H. *Atmos. Environ.* 2007, 41 (39), 8924–8931.
- (11) Kiebert, R. J.; Rhines, M. F.; Willey, J. D.; Avery, G. B. *Atmos. Environ.* 1999, 33 (22), 3659–3667.
- (12) Kiebert, R. J.; Zhou, X. Z.; Mopper, K. *Limnol. Oceanogr.* 1990, 35, 1503–1515.
- (13) Bafle, R.; Sanchez, C.; Nerin, C. *Anal. Chem.* 1999, 71 (13), 2417–2422.
- (14) Gottwein, A. K.; Muschhoff, E.; Madea, B. J. *Mass Spectrom.* 2010, 45 (4), 391–397.
- (15) Cassada, D. A.; Zhang, Y.; Snow, D. D.; Spalding, R. F. *Anal. Chem.* 2000, 72 (19), 4654–4658.
- (16) Tatum, S. Variability of ethanol in rainwater collected in Wilmington, North Carolina and Ribeirão Preto, Brazil. M.S. Thesis, University of North Carolina—Wilmington, Wilmington, NC, 2012.
- (17) Draxler, R. R.; Rolph, G. D. HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model. Real Time Environmental Display System. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.

Global Biogeochemical Cycles

RESEARCH ARTICLE

10.1002/2016GB005516

Key Points:

- First global wet depositional flux of ethanol using observed wet deposition ethanol concentrations
- Results indicate that wet deposition of ethanol is heavily influenced by local sources
- Concentration of ethanol in marine rain is an order of magnitude less than in the majority of terrestrial rains

Correspondence to:

J. D. Felix,
joseph.felix@tamucc.edu

Citation:

Felix, J. D., et al. (2017), Removal of atmospheric ethanol by wet deposition, *Global Biogeochem. Cycles*, 31, doi:10.1002/2016GB005516.

Received 6 SEP 2016

Accepted 30 JAN 2017

Accepted article online 2 FEB 2017

Removal of atmospheric ethanol by wet deposition

J. David Felix¹, Joan D. Willey², Rachel K. Thomas², Katherine M. Mullaugh³,
G. Brooks Avery², Robert J. Kieber², Ralph N. Mead², John Helms⁴, Fernanda F. Giubbina⁵,
M. Lucia A. M. Campos⁵, and John Cala²¹Department of Physical and Environmental Science, Texas A&M University, Corpus Christi, Texas, USA, ²Department of Chemistry and Biochemistry, University of North Carolina at Wilmington, Wilmington, North Carolina, USA, ³Department of Chemistry and Biochemistry, College of Charleston, Charleston, South Carolina, USA, ⁴Biology and Chemistry Department, Morningside College, Sioux City, Iowa, USA, ⁵Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, Brazil

Abstract The global wet deposition flux of ethanol is estimated to be 2.4 ± 1.6 Tg/yr with a conservative range of 0.2–4.6 Tg/yr based upon analyses of 219 wet deposition samples collected at 12 locations globally. This estimate calculated by using observed wet deposition ethanol concentrations is in agreement with previous models (1.4–5 Tg/yr) predicting the wet deposition sink using Henry's law coefficients and atmospheric ethanol concentrations. Wet deposition is estimated to remove between 6 and 17% of the total ethanol emitted to the atmosphere on an annual basis. The concentration of ethanol in marine rain (25 ± 6 nM) is an order of magnitude less than in the majority of terrestrial rains (345 ± 280 nM). Terrestrial rain samples collected in locations impacted by high local sources of biofuel usage and locations downwind from ethanol distilleries were an order of magnitude higher in ethanol concentration (3090 ± 448 nM) compared to rain collected in terrestrial locations not impacted by these sources. These results indicate that wet deposition of ethanol is heavily influenced by local sources. Results of this study are important because they suggest that as biofuel production and usage increase, the concentration of ethanol in the atmosphere will increase as well the wet deposition flux. Additional research constraining the sources, sinks, and atmospheric impacts of ethanol is necessary to better assist in the debate as to whether or not to increase consumption of the alcohol as a biofuel.

1. Introduction

U.S. ethanol production has increased approximately 180 times since 1981 [U.S. Energy Information Administration (EIA), 2016] as part of a movement to reduce greenhouse gas emissions and become more fuel independent. Increasing ethanol fuel consumption and subsequent ethanol emissions to the atmosphere due to uncombusted fuel [Paulopoulos et al., 2001] has sparked interest as to its potential impact on the atmosphere. Vehicle ethanol emissions may affect the acid-generating capacity of atmospheric waters and the oxidizing capacity of the atmosphere through reactions with the hydroxyl radical [Kieber et al., 2014]. Ethanol reaction with the hydroxyl radical increases acetaldehyde concentration which in turn increases the concentration of the secondary pollutant peroxyacetyl nitrate, both of which are linked to smog and ozone formation [Naik et al., 2010; Hubbard et al., 2013; Salvo and Geiger, 2014; Suarez-Berboa et al., 2015]. Recent changes in ethanol fuel generation have been rapid with the U.S. and Brazil increasing their production by ~3 and ~1.5 times, respectively, in the last decade [Renewable Fuels Association (RFA), 2016a]. Such a large and rapid change in ethanol use will likely increase atmospheric concentrations of ethanol with corresponding changes in air quality as described above. Ethanol has an estimated residence time of 2.8 days in the tropospheric boundary layer [Naik et al., 2010], which suggests that it can travel hundreds of kilometers and affect the atmospheric chemistry in regions far from the emission source. As established and developing countries continue to rapidly increase the vehicle ethanol emission source, understanding the magnitude of sources and sinks and its impact on the atmosphere is essential.

Despite the documented effects of ethanol emissions on atmospheric chemistry, global ethanol budget models have large uncertainties in the magnitude of the ethanol source, which varies from 15 to 42 Tg/yr [Singh, 2004; Naik et al., 2010; Kirstine and Galbally, 2012b; Miller et al., 2012]. Terrestrial vegetation is the largest source of ethanol to the atmosphere, followed by emissions from vehicles using ethanol as fuel; however, there is a considerable degree of uncertainty in these numbers. Several studies have suggested that there

Figure 1. Ethanol concentrations in filtered versus unfiltered rain event samples.

is also a marine source, perhaps associated with upwelling (Beale *et al.*, 2010); however, this has not yet been confirmed or quantified. The predicted significance of wetlands in producing ethanol is also generally unknown with estimates suggesting wetland ethanol production and internal cycling to be 100 to 200 Tg/yr (Kirstine and Galbally, 2012a, 2012b). As with ethanol sources, estimates for the magnitude of sinks also vary tremendously from 15 to 70 Tg/yr (Singh, 2004; Naik *et al.*, 2010; Kirstine and Galbally, 2012b; Millet *et al.*, 2012). The primary sink for ethanol from the atmosphere is reaction with hydroxyl radical with

wet and dry deposition also playing a potentially significant role in removing the alcohol from the troposphere.

Wet deposition is proposed to be a removal mechanism for ethanol because of the large water solubility of the alcohol in water. Previous estimates of the global wet deposition sink (1.4–5.0 Tg/yr) were calculated by using a Henry's law coefficient for ethanol of 200 M/atm at 10°C (Wameck, 2006) and atmospheric ethanol concentrations (Naik *et al.*, 2010; Kirstine and Galbally, 2012b). Published values for Henry's law constants in pure water at 25°C vary from 114 M/atm to 217 M/atm (Wameck, 2006), and there is a paucity of atmospheric ethanol concentration measurements contributing to the difficulty of determining the magnitude of rainwater as a sink for atmospheric ethanol. Furthermore, previous modeling attempts were undertaken without access to empirical wet deposition ethanol concentration data (Monod *et al.*, 2003; Kieber *et al.*, 2014) and highlighted a need for wet deposition concentration measurements. This study assesses the current magnitude of rainwater as a sink for ethanol. Wet deposition ethanol concentrations were obtained from 12 locations around the world, including marine, terrestrial, and high local source terrestrial (large cities using ethanol as fuel and areas proximal to ethanol distilleries) locations. Quantification of the magnitude of this sink at this time is important because if atmospheric concentrations of ethanol increase due to greater use of ethanol as a biofuel, the magnitude of this sink should increase as a function of the partial pressure of ethanol in the tropospheric boundary layer.

2. Methods

2.1. Sample Collection

All beakers, and subsequent glassware for sampling, were rinsed with deionized water (Millipore MQ >18 MQ/cm deionized water) and combusted at 450°C for a minimum of 4 h in a furnace to eliminate organic contaminants. Rain samples from Wilmington, NC, USA; Elon, NC, USA; and Ribeirão Preto, Brazil, were collected by using automatic wet-dry collectors with clean glass beakers inside. All other samples were collected in clean and combusted glass containers that were deployed during a rain event and retrieved at the end of the rain event. All samples were collected on an event basis. Samples collected in Wilmington, NC, and Elon, NC, were filtered immediately after collection (0.2 μm acid-washed Gelman Supor® polysulfone filters enclosed in a glass filtration apparatus under low vacuum pressure). Brazil rainwater underwent a similar treatment as the Wilmington rain, except that any glassware used for ethanol analysis was cleaned with Fenton solution (Campos *et al.*, 2007). Samples from other locations were collected in glass jars cleaned in the same way, but samples were not filtered. No significant difference was found between ethanol concentrations in 26 filtered versus unfiltered rain samples from Wilmington, NC (Figure 1). Samples that could not be analyzed within a few days were preserved with 35 μL of 100 mg/L HgCl₂ per 20 mL of sample. This storage method was tested on filtered and unfiltered rain samples and maintains constant ethanol concentrations for at least 150 and 35 days, respectively (Figures 2a and 2b), allowing time for transportation back to the

Figure 2. (a) Concentration of ethanol as a function of storage time in a filtered rain sample preserved with 70 μL of 100 mg/L of HgCl_2 per 40 mL sample and placed in the dark at 4°C glass containers. Each data point represents the average ethanol concentration obtained from SPME analysis of four separate stored containers, along with the corresponding standard deviations. (b) Concentration of ethanol as a function of storage time in an unfiltered rain sample preserved with 70 μL of 100 mg/L of HgCl_2 per 40 mL of sample and placed in the dark at 4°C in glass containers. Each data point represents the average ethanol concentration obtained from SPME analysis of four separate stored containers, along with the corresponding standard deviations.

Wilmington, NC, laboratory for analysis. Precipitation amounts were measured locally where possible, or obtained from the weather reporting service, Weather Underground. Snow and ice sample volumes were converted to water equivalents (Wunderground, 2016).

2.2. Ethanol Concentration Analysis

Ethanol concentrations were determined via three different techniques including enzyme oxidation, solid phase microextraction (SPME) and headspace analysis (Cala, 2016; Kieber *et al.*, 2013). The enzyme method was used for locally collected samples that could be analyzed within a few days because HgCl_2 used for sample preservation denatures the enzyme used in the procedure. In this method ethanol is oxidized to acetaldehyde via alcohol oxidase obtained from the yeast *Hansenula* sp. The acetaldehyde product is then reacted with dinitrophenylhydrazine and analyzed by using high-performance liquid chromatography. The concentration of ethanol is determined by the difference in acetaldehyde concentration in samples with and without added enzyme. This method has a detection limit of 10 nM and a precision of 2% relative standard deviation (Kieber *et al.*, 2013).

Preserved samples were analyzed by using either solid phase microextraction (SPME) or headspace method. The SPME method involved extracting ethanol by introducing a Carboxen/polydimethylsiloxane SPME fiber into the headspace above a pH 4.4 buffered wet deposition sample containing 30% NaCl for 20 min. During extraction, samples were heated to 50°C and agitated by magnetic stirring at a rate of 750 rpm. The fiber was then thermally desorbed in the injection port of a gas chromatograph (GC) and analyzed via flame ionization detector. The detection limit for ethanol via SPME is 19 nM (Kieber *et al.*, 2013). The headspace method utilizes a Bruker static headspace sampler (SHS-40) to extract ethanol by heating the wet deposition sample containing 30% NaCl to a temperature of 95°C while pressurizing to 500 mbar above atmospheric pressure with ultra-high purity grade He and agitating. After extraction ethanol in the headspace was introduced to a GC via a transfer line and analyzed by a triple quad mass spectrometer operated in multiple reaction-monitoring mode. The detection limit for ethanol is 28 nM (Cala, 2016).

2.3. Wet Deposition Classification

Wet deposition samples were divided into three groups including marine, terrestrial, and terrestrial with a high local source. Marine samples were collected 7 km west of the U.S. Atlantic coast and are classified by using air mass back trajectory analysis (National Oceanic and Atmospheric Administration Air Resources Laboratory, 2016) at 500 and 1000 m to indicate air masses that originated over the Atlantic Ocean with minimal continental influence (e.g., low vehicle traffic and no local ethanol distilleries). Four of these events were the first four rain samples from Hurricane Irene in August of 2011 (Mullaugh *et al.*, 2012; Felix *et al.*, 2015). It should be noted that the marine ethanol flux can be affected by air-sea exchange factors (e.g., temperature and concentration) as well as photochemical and biological conditions (Beale *et al.*, 2010); thus, the limited

Table 1. Ethanol Concentrations (nM) in Wet Deposition for the Locations Sampled^a

Location	n	Min	Max	Ave	SD	VWA	VWSTD
Marine	7	10	45	26	16	25	6
Terrestrial							
Amherst, ME	6	96	325	212	88	237	200
Athens, Greece	4	12	62	39	22	39 ^b	22 ^b
Corpus Christi, TX	9	42.2	348	187	104	144	66
Ebn, NC	39	<19	6500	1039	1280	680	160
Hurt, VA	5	102	1343	653	445	906	169
Prospect, NS, Canada	5	170	888	478	328	379	107
Seattle, WA	4	97.8	431	237	149	235	68.4
Southampton, UK	3	115	167	140	26.1	140	123
Wilmington, NC	64	21.2	1483	398	354	349	41.6
Simple average n = 9						345	280
City/distillery							
Atlanta, GA	6	368	6368	2314	2234	2668	921
Ribeirão Preto, Brazil	58	72.3	12620	2165	1848	3042	355
Sioux City, IA	9	78.5	6465	1474	2346	3560 ^c	1010
Simple average n = 3						3090	448

^aThe three groups (marine, terrestrial, and megacity/distillery sources) are significantly different than each other (ANOVA, $p < 0.001$; t test, $p < 0.02$). n = number of samples, min and max = minimum and maximum concentration measured at that location, ave and SD = simple average and simple standard deviations for each location, VWA and vwstd = volume weighted average and volume weighted standard deviation for each location.

^bSimple average and standard deviation because rain amounts were not available for that location.

^cSamples with distillery influenced back trajectory only. Numbers in bold are used in Table 5.

amount of samples classified as marine ($n=7$) may not represent all of the varying conditions affecting ethanol conditions in marine wet deposition. Samples with air mass back trajectories that passed over regions with ethanol distilleries (RFA, 2016b) local (<300 km) to the collection site and very large cities that use ethanol biofuel ($n=73$) were classified as high local source terrestrial with all other samples classified as terrestrial ($n=139$).

Rainwater concentrations from each location are reported as volume-weighted averages (VWA) and standard deviations to minimize the influence of small volume rain events on concentrations (Topol et al., 1985). The VWA gives a representative concentration for a given location over time. Raw concentration data were compared for differences by using one-way analysis of variance (ANOVA) or t tests.

Table 2. Sampling Locations, Positions, and Population Within the Nearest Metropolitan Statistical Area or Urban Agglomeration of the Sampling Site, Along With Sampling Dates^a

Location	Position	Population	Sampling Dates
Marine	34°13'13.16"N, 77°51'47.55"W	NR	5/2010 to 8/2014
Terrestrial			
Amherst, ME	44°50'13.2864"N 68°21'42.498"W	154,000	1/2016 to 2/2016
Athens, Greece	37°59'57.8256"N, 23°44'53.3832"E	796,000	2/2016 to 3/2016
Corpus Christi, TX	27°42'46.4724"N 97°19'26.5188"W	443,000	9/2015 to 1/2016
Ebn, NC	36°5'53.797"N 79°30'41.5548"W	150,000	5/2013 to 5/2014
Hurt, VA	37°5'35.1924"N 79°17'55.6404"W	107,000	12/2015
Prospect, NS, Canada	44°28'17.85" N, 63°48'5.73"W	414,000	10/2015, 7/2016
Seattle, WA	47°31'20.26"N, 122°23'11.08"W	3,734,000	1/2016
Southampton, UK	50°53.486"N, 1°23.630"W	254,000	11/2014
Wilmington, NC	34°13'34.45"N, 77°51'29.26"W	263,000	1/2015 to 12/2015
Mega/distillery			
Atlanta, GA	33°55'59.4984"N 84°17'10.284"W	6,162,000	1/2016 to 3/2016
Ribeirão Preto, Brazil ^b	21°09'58.64S, 47°50'42.96' W	1,033,000	9/2013 to 5/2015
Sioux City, IA	42°28'28.614"N 96°21'34.9236"W	169,000	10/2014 to 4/2016

^aNR = not relevant.

^bRibeirão Preto is 313 km from São Paulo, Brazil, a megacity of 21 million people.

Figure 3. Global wet deposition site collections and the volume weighted ethanol concentrations at each site represented by proportional red circles (according to radius).

3. Results and Discussion

3.1. Sampling Comparisons and Categories

Locations of sample collection and concentrations are presented in Tables 1 and 2 and Figure 3. Concentrations varied from 10 nM to 12 μ M with a simple average of 1050 ± 1010 nM for these 219 samples. Rainwater samples were divided into three groups including marine, terrestrial, and terrestrial with a high local source (Figure 4). The three groups are significantly different in ethanol concentration from each other (ANOVA, $p < 0.001$). Marine concentrations (25 ± 6 nM) were lower than terrestrial concentration (345 ± 280 nM). Rain ethanol concentrations from these terrestrial sites did not vary significantly from site to site but samples from Athens, Greece, are noticeably lower than other locations. Athens is a semiarid region that receives only 370 mm of rain per year compared with a terrestrial average of 746 mm [Peixoto and Oort, 1992]. Ethanol may be lower in this region because ethanol emissions originating from plant activity are likely low in this arid region. Anthropogenic sources are also low because Greece uses limited ethanol as a biofuel. Both the marine and terrestrial samples were much lower than the concentrations found in the high local source terrestrial group (3090 ± 448 nM), which includes large cities that use ethanol biofuel and sites in close proximity to ethanol distilleries. These wet deposition concentration categories reflect atmospheric concentrations in the corresponding air mass origins. Marine air is very low in ethanol (<0.01 ppbv) [Singh, 2004; Beale *et al.*, 2010; Avery *et al.*, 2016]; terrestrial rural is intermediate (0.05 to 0.5 ppbv) [Kirstine and Galbally, 2012a], urban air is an order of magnitude higher (1–2 ppbv) [Millet, 2005], and high local source terrestrial air like that of São Paulo, Brazil, is much higher (100 to 1020 ppbv) [Colón *et al.*, 2001].

3.2. Ethanol Distillery Effect

A large effect of distilleries on samples classified as high local source terrestrial rain events was observed in the samples from Sioux City, IA; Atlanta, GA; and Brazil (Table 3 and Figure 5). Atlanta has two distilleries

Figure 4. Global wet deposition collection sites and the volume weighted average ethanol concentrations and standard deviations at each site.

approximately 300 km south of the sampling location. Rain from this back trajectory had a volume weighted average ethanol concentration of 3510 ± 1200 nM versus the Atlanta average excluding these samples of 1150 ± 78 nM. Air masses with a back trajectory from the north or northwest in Sioux City passed over several ethanol distilleries, and wet deposition from storms with this trajectory were much higher in ethanol VWA concentration (3560 ± 1010 nM) relative to other rain events (120 ± 8 nM). A large distillery (1.9 billion liters of ethanol a year) was constructed in 2012 southwest of Ribeirão Preto in Brazil. Rain with this back trajectory increased from 1280 ± 326 nM in 2011–2012 [Tatum, 2012] to 3750 ± 430 nM versus 2990 ± 365 nM from other trajectories in the current study. All samples collected in Brazil reflect extensive ethanol source contributions that can be attributed to vegetation, vehicle sources, and distilleries.

Figure 5. 2014 U.S. and Brazil ethanol production by state and the volume-weighted ethanol concentrations at each site [USEIA, 2016; Brazilian Sugar cane Industry Association, 2016].

Table 3. Wet Deposition Volume-Weighted Average Ethanol Concentrations and Standard Deviations (nM) for Sampling Locations Proximal to Ethanol Distilleries as a Function of Air Mass Back Trajectory (500 m)^a

	Distillery Impact				Minimal Distillery Impact		
	n	Ethanol (nM)	SD	Trajectory Direction	n	Ethanol (nM)	SD
Atlanta	4	3510	1200	S	2	1150	78
Sioux City	4	3560	1010	N, NW	5	120	8
Ribeirão Preto	4	3750	430	SW	54	2990	365

^aThese locations include Atlanta, GA; Sioux City IA; and Ribeirão Preto, Brazil.

3.3. Wet Deposition Phase

The partitioning of ethanol between liquid and frozen wet deposition is an important factor in a global flux study. Wet deposition samples from Iowa and Maine both contained frozen precipitation in the form of ice and snow. The five frozen Iowa samples were not different in ethanol concentration compared to the four rain samples (*t* test, $p > 0.05$), while the Maine samples (five snow and one rain) were close to the terrestrial average (Table 4). Thus, the data provide no clear evidence of different partitioning into snow versus rainwater, but this mechanism should be further examined with knowledge of the ethanol air concentration and temperature in each case.

3.4. Global Wet Deposition Flux

The concentrations for each of the three categories of rain samples (Figure 4) were used to determine the wet deposition flux of ethanol from the atmosphere as shown in Table 5. The VWA concentrations were calculated to obtain representative rainwater concentrations at each site, and then the simple average of all VWA in each sample grouping was calculated to give each sampling location equal impact on the number used in the average global flux calculation. Standard deviations of the simple average of all VWA in each sample grouping were used to calculate a low and high range in global wet deposition flux. Global areas and deposition amounts were obtained from Peixoto and Oort [1992], and the areas of high local source and megacities were estimated from atlas.aas.org American Association for the Advancement of Science [2016]. Results of this calculation indicate that the global wet deposition flux of ethanol is 2.4 ± 1.6 Tg/yr with a conservative estimate range (0.2–4.6 Tg/yr) reported as 1.4r since 95% of the observed ethanol concentrations ($n = 219$) lie within this deviation. Most of the flux occurs in terrestrial precipitation. Marine and high local source are approximately equal to each other and together make up one third of the flux. The average total flux accounts for removal of between 6 and 17% of the atmospheric global ethanol depending on the source magnitude estimate [Singh, 2004; Naik *et al.*, 2010; Kirstine and Galbally, 2012b; Miller *et al.*, 2012]. This average flux is in the range of models based upon equilibrium with Henry's law, which predict a range from 1.4 to 5 Tg/yr [Naik *et al.*, 2010; Kirstine and Galbally, 2012a, 2012b]. The agreement of measured precipitation values with equilibrium gas solubility calculations suggests that ethanol concentrations in wet deposition are close to equilibrium with atmospheric concentrations. However, this first attempt at estimating global wet deposition flux using measured ethanol concentrations in wet deposition is extrapolated from 12 sites globally so future measurements should cover greater portions of the globe to more adequately constrain the flux. In addition, possible temporal changes in ethanol concentrations are not captured at several sites due to a lack of long-term sampling capabilities. Kieber *et al.* [2014] suggest that ethanol concentrations in wet deposition vary seasonally due to changing photochemical conditions and varying magnitudes of anthropogenic and

Table 4. Volume-Weighted Average Ethanol Concentrations (nM) and Standard Deviations for Rain and Snow Samples Collected in Sioux City, Iowa, and Amherst, Maine

Location	n	Snow	n	Rain
Sioux City, Iowa	5	1088 ± 842	4	135 ± 17
Sioux City, Iowa (without north trajectory) ^a	2	117 ± 8	4	135 ± 17
Amherst, Maine	5	235 ± 220	1	324

^aThree of the Iowa snow samples had trajectories from the north, and likely had concentrations impacted by ethanol distilleries. *n* = number of samples.

Table 5. Global Wet Deposition Flux of Ethanol Calculated by Separating Wet Deposition Samples into Terrestrial With no Large Local Source, Large Cities With Ethanol Biofuel Use, and/or Proximity to Ethanol, Distilleries, and Marine

	Terrestrial-No local Source	Terrestrial-Large City/ Distillery	Marine
Ethanol concentration, nM	34.5 ± 280	3090 ± 448	25 ± 6
Area of Earth, m ²	1.49 × 10 ¹⁴	1.49 × 10 ¹⁴	3.61 × 10 ¹⁴
Area of terrestrial classified as each	0.98	0.02	
Rain amount, mm/yr	746	746	1066
Range of deposition rate of given category, Tg/yr	0.27–3.08	0.27–0.36	0.34–0.55
Global wet deposition rate, Tg/yr	Min estimate	Mean estimate	Max estimate
	0.9	2.4	4.0

biogenic ethanol emission sources. The lack of long-term data encompassing all seasons adds uncertainty to the deposition flux estimate and should also be addressed in future studies.

4. Conclusion/Implications

Large cities with ethanol biofuel use and sites with distillery proximal areas had very high concentrations of ethanol in wet deposition compared with other terrestrial rain, indicating that rain responds to local inputs and therefore will increase in magnitude as a removal mechanism if atmospheric ethanol concentrations increase in the future. Rainwater removal flux agrees well with previous model estimates, suggesting that ethanol in rainwater is close to equilibrium with atmospheric ethanol. This suggests that if the partial pressure of ethanol increases in the atmosphere, wet deposition removal should increase proportionally. Avery *et al.* [2016] found that fresh and estuarine surface waters in coastal NC were generally undersaturated with respect to atmospheric ethanol, suggesting the importance of wet and dry deposition into these environments. Marine waters were highly variable but close to saturation in the Avery *et al.* [2016] study; however, these results are very dependent upon the value for the partial pressure of ethanol in the atmosphere.

Ethanol is a scavenger for the hydroxyl radical, suggesting that it can play a role in the oxidizing capacity of the atmosphere. Understanding the dynamics and magnitude of the removal mechanisms of ethanol therefore has implications for climate and air quality models. This research provides air quality modelers, climate scientists, and policy-maker empirical data to aid in quantifying the wet depositional ethanol sink in hopes of providing knowledge of how increasing ethanol fuel consumption will impact atmospheric chemistry and the carbon cycle. With the U.S. renewable fuel standard requiring an increase from the present production of 15 billion gallons of renewable fuel to 36 billion gallons by 2022 [Environmental Protection Agency, 2014], it is essential that the entities involved in deciding the fate of U.S. fuel consumption understand all the advantages and disadvantages of increased ethanol consumption, including the atmospheric impacts of direct ethanol emissions.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the assistance of Joseph Stehman, Walter Simpson, Mandy Tzannis, Elizabeth Spill, Stephen Skrabal, Callan Andracchi Avlyia Payne, and Jacqueline Willey for sample collection. Funding was provided by National Science Foundation grants AGS 1008078, AGS 1440425, and CHE-1336770. The data used are listed in the references and tables.

References

- American Association for the Advancement of Science (2016). [Available at: <http://aiaa.org>]
- Avery, G. B., et al. (2016). Surface waters as a sink and source of atmospheric gas phase ethanol. *Chemosphere*, 144, 360–365. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.080
- Baek, R., P. S. Liss, and P. D. Nightingale (2010). First oceanic measurements of ethanol and propanol. *Geophys. Res. Lett.*, 37, L24607. doi:10.1029/2010GL045534
- Cala, J. M. (2016). Determination of ethanol in environmental matrices by static headspace GC/MS and investigation of spatial fluctuations in environmental gas phase ethanol. MS thesis, Univ. North Carolina Wilmington. [Available at: http://library.uncw.edu/theses_dissertations]
- Campos, M. L. A. M., R. F. P. Nogueira, P. R. Dametto, J. G. Francisco, and C. H. Coelho (2007). Dissolved organic carbon in rainwater: Glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. *Atmos. Environ.*, 41(38), 8924–8931. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.08.017
- Colón, M., J. D. Piel, T. A. Hartlage, M. Lucia Guardani, and M. Helena Martins (2001). Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.*, 35(23), 4017–4031. doi:10.1016/S1352-2310(01)00178-9
- Environmental Protection Agency (2014). 2014 Standards for the Renewable Fuel Standard Program. *Fed. Regist.*, vol. 79, No. 230.
- Felix, J. D., E. M. Blott, G. B. Avery, R. J. Kieber, R. N. Maud, J. D. Willey, and K. M. Mulcaugh (2015). Isotopic composition of nitrate in sequential Hurricane Irene precipitation samples: Implications for changing NO_x sources. *Atmos. Environ.*, 105, 191–195. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.01.075
- Hubbard, C. P., J. E. Anderson, and T. J. Wallington (2013). Ethanol and air quality: Influence of fuel ethanol content on emissions and fuel economy of flexible fuel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 861–867.
- Kieber, R. J., A. L. Guy, J. S. Roebuck, A. L. Carroll, R. N. Maud, S. B. Jones, F. F. Giubbinia, M. L. A. M. Campos, J. D. Willey, and G. B. Avery (2013). Determination of ambient ethanol concentrations in aqueous environmental matrices by two independent analyses. *Anal. Chem.*, 85(12), 6095–6099. doi:10.1021/ta400974n

- Kieber, R. J., S. Tatum, J. D. Willey, G. B. Avery, and R. N. Mead (2014), Variability of ethanol and acetaldehyde concentrations in rainwater, *Atmos. Environ.*, 84, 172–177, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.038.
- Kristina, W. V., and I. E. Galbally (2012a), Ethanol in the environment: A critical review of its roles as a natural product, a biofuel, and a potential environmental pollutant, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 42, 1735–1779, doi:10.1080/10643389.2011.569874.
- Kristina, W. V., and I. E. Galbally (2012b), The global atmospheric budget of ethanol revisited, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(1), 545–555, doi:10.5194/acp-12-545-2012.
- Miller, D. B. (2005), Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study: Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions, *J. Geophys. Res.*, 110, D07507, doi:10.1029/2004JD004601.
- Miller, D. B., E. Apai, D. K. Hanze, J. Hill, J. D. Marshall, H. B. Singh, and C. W. Tassum (2012), Natural and anthropogenic ethanol sources in North America and potential atmospheric impacts of ethanol fuel use, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 8484–8492, doi:10.1021/es305112s.
- Monod, A., N. Bonnefoy, P. Kikuzny, I. Denis, P. Foster, and P. Carlier (2003), Methods for sampling and analysis of tropospheric ethanol in gaseous and aqueous phases, *Chemosphere*, 52(8), 1307–1319, doi:10.1016/S0045-6535(03)00327-8.
- Mullaugh, K. M., J. D. Willey, R. J. Kieber, and R. N. Mead (2012), Dynamics of the chemical composition of rainwater throughout Hurricane Irene, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12(10), 26995–27020, doi:10.5194/acpd-12-26995-2012.
- Nail, V., et al. (2010), Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5361–5370, doi:10.5194/acp-10-5361-2010.
- NOAA/ARL (2016), National Oceanic and Atmospheric Administration Air Resources Laboratory. [Available at <http://naaiaf.noaa.gov/HYSPLIT.php> (2016)].
- Paketo, J. P., and A. H. Oort (1992), *Physics of Climate*, pp. 172, American Institute of Physics, New York.
- Poulopoulos, S. G., D. P. Samaras, and C. Philippopoulos (2001), Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol containing fuels, *Atmos. Environ.*, 35, 4399–4406.
- RFA (2016a), Renewable Fuels Association. Industry Statistics. [Available at <http://ethanolrfa.org/resources/industrystatistics>].
- RFA (2016b), Renewable Fuels Association. Ethanol Biorefinery Locations. [Available at <http://ethanolrfa.org/resources/biorefinerylocations/>].
- Salvo, A., and F. M. Griger (2014), Reduction in local ozone levels due to a shift from ethanol to gasoline use, *Nat. Geosci.*, 7, 1–8, doi:10.1038/NNGEO2144.
- Singh, H. B. (2004), Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, 109, D15507, doi:10.1029/2003JD003883.
- Suarez-Berco, R., A. A. Zardini, H. Kaulen, and C. Astorga (2015), Impact of ethanol containing gasoline blends on emissions from a flex-fuel vehicle tested over the Worldwide Harmonized Light duty Test Cycle (WLTC), *Fuel*, 143, 173–182, doi:10.1016/j.fuel.2014.10.076.
- Tatum, S. (2012), Variability of ethanol in rainwater collected in Wilmington, North Carolina and Ribeirão Preto, Brazil, MS thesis, Univ. North Carolina Wilmington.
- Topol, L. E., M. Lavin, J. Rinagan, R. J. Schwall, and A. E. Jackson (1985), *Quality Assurance Management for Precipitation Systems*, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C.
- UNICA (2016), Brazilian Sugarcane Industry Association. [Available at <http://www.unica.org.br/>].
- USEA (2016), U.S. Energy Information Administration Independent Statistics and Analysis. [Available at http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/sec10_7.pdf (2016)].
- Warnack, P. (2006), A note on the temperature dependence of Henry's law coefficients for methanol and ethanol, *Atmos. Environ.*, 40, 7146–7151, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.024.
- Wunderground (2016), Weather underground. Weather and history data Archive. [Available at <https://www.wunderground.com/history/>].

TECHNICAL NOTE

A simple method for simultaneous determination of acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol in the atmosphere and natural waters

Fernanda F. Giubbina,^a Caroline Scaramboni,^a Bruno S. De Martinis,^a Daniely Godoy-Silva,^b Raquel F. P. Nogueira^b and M. Lucia A. M. Campos^{*a}

Although there has been a dramatic increase in the use of ethanol fuel in several countries, there is a great lack of data related to the abundance of this alcohol and associated species in the atmosphere and in natural waters. This data paucity is mainly due to the fact that their low concentrations in the environment pose a considerable analytical challenge. This work presents a simple and low-cost method to simultaneously determine acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol at environmentally relevant concentrations in the atmosphere and in a variety of natural waters. The target compounds present in the aqueous phase were analyzed by conventional headspace gas chromatography with flame ionization detection. External pretreatment of the aqueous samples was not necessary, providing savings in the cost and time of analysis. Satisfactory recoveries (96–108%) and good agreement with a high performance liquid chromatography method for determination of acetaldehyde, methanol, and ethanol endorsed the accuracy of the proposed method. Precision was better than 15% for the lowest concentration quality control sample tested, and was better than 8% for higher concentrations. Linearity (r) was better than 0.99 and the limits of detection for acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol were 0.20, 0.21, 1.45, and 0.41 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The sensitivity of the method enabled the measurement of the target compounds in atmospheric samples collected in Brazil ranging from 0.14 to 6.82 ppbv. Rainwater, freshwater, and coastal seawater sample concentrations ranged from <0.20 to 0.85 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for acetaldehyde, from 0.13 to 0.98 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for acetone, from 6.20 to 15.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for methanol, and from 0.36 to 7.61 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for ethanol.

Received 3rd February 2017
Accepted 11th March 2017

DOI: 10.1039/c7ay00306d

rscl/methods

1. Introduction

The increasing use of ethanol as a fuel for automobiles is enriching the atmosphere with low molecular weight oxygenated species, with unpredictable effects on human health and climate.¹ In Brazil, light duty vehicles running on 100% ethanol emit about six times more aldehydes, compared to gasoline containing 25% ethanol.² In addition to direct emissions, acetaldehyde (which is highly toxic to humans) can be formed during the photochemical oxidation of ethanol in the atmosphere.³ Direct biogenic emissions, together with biomass burning and fuel combustion, are significant sources of acetone and methanol in the troposphere.^{4–6} In common with ethanol, gas-phase methanol can scavenge hydroxyl ($\text{HO}^\bullet$) radicals and participate in the process of smog formation.

Brazil has a long history of the use of ethanol fuel, but the most recent available data for atmospheric ethanol in Brazilian cities date from the late 1990s,^{7–11} revealing a great scarcity of data in the past two decades or so. The concentrations of gas phase ethanol in the atmospheres of several metropolitan cities in Brazil have been found to be over two orders of magnitude higher than those reported in large cities located in the USA, Europe, and Japan.^{8,12–14}

Low molecular weight saturated straight chain alcohols such as ethanol and methanol are notoriously difficult to quantify in aqueous environmental matrices because they are present in low concentrations, are structurally similar to water, have low molar absorptivities, and are difficult to derivatize for spectroscopic analysis. Despite their documented reactivity in the troposphere, very little is known about the abundance of alcohol and carbonyl compounds in the gas phase and in natural waters, primarily because the existing analytical methods are inadequate.

Our literature search showed that there are currently only three published articles describing the determination of ethanol and/or methanol in rainwater.^{15,17,19} In the case of atmospheric methanol, ethanol, and acetaldehyde, there are a greater (although still modest) number of publications,

^aDepartamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto, SP 14040-901, Brazil. E-mail: lcampos@fclrp.usp.br; Tel: +55 16 33254368

^bInstituto de Química, Universidade Paulista, Rua Professor Francisco Degni 55, Araraquã, SP 14800-060, Brazil

possibly due to a wider variety of preconcentration techniques available for compounds in the gas phase, including adsorptive cartridges, purge and trap methods, and condensation devices.^{7,20–22}

All four compounds of interest in this work are very soluble in water, with Henry Law constants ranging from 13 to 220 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ at 25 °C.²³ As the scavenging process during precipitation is an important mechanism of removal of soluble gases from the atmosphere, their concentrations in rainwater can reflect the atmospheric composition.^{24,25}

A reasonable number of methods have been proposed for the measurement of low molecular weight oxygenated compounds in different matrices.^{26–28} However, a simple method for the simultaneous determination of acetaldehyde, methanol, ethanol, and acetone in the atmosphere and in natural waters is still not available.

Snider and Dawson²⁹ were the first to measure aliphatic alcohols, aldehydes, and ketones in atmospheric condensate and rainwater, using a purge and trap (P&T) technique followed by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). The authors claimed that the technique achieved low detection limits, although the method was time-consuming and required the preconcentration of a relatively large volume of sample (~60 mL) by purging and trapping.

A review article published in 1998 pointed out the lack of a suitable method for the measurement of ethanol and methanol in the atmosphere, due to their low ambient concentrations.³⁰ A year later, Florisil[®] sorbent cartridges were successfully used to determine ethanol in atmospheric samples from Brazilian cities, but methanol concentrations could only be estimated.⁷ The exposed cartridges were eluted with water and 1 μL aliquots were directly injected into a chromatographic column coupled to a flame ionization detector.⁷ This type of injection has the disadvantage of rapidly damaging the chromatographic column, which can lead to poor reproducibility of the results.

Beale *et al.*²⁷ proposed a P&T GC-FID technique to determine ethanol in seawater. A detection limit of 2 nmol L^{-1} was achieved, but the method required a comparatively long time for each analysis and the reported precision was relatively poor.

Monod *et al.*¹⁷ introduced the use of solid phase micro-extraction (SPME) as a preconcentration step prior to injection of the sample into the GC-FID system, obtaining a detection limit of 22 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for ethanol. To improve the sensitivity, the authors opted to inject 2 μL aliquots of rainwater samples directly into the GC column, which provided a detection limit of 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Direct injection was also employed to determine acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol in biological matrices and cell cultures,²⁸ resulting in a limit of detection for ethanol that was one order of magnitude higher than that obtained in the work of Monod *et al.*¹⁷

More recently, a published method based on SPME-GC-FID achieved a detection limit of 19 nmol L^{-1} for ethanol, enabling its measurement in the atmosphere and in natural waters.^{13,21} SPME has also been employed for the determination of aldehydes and acetone in natural waters, after derivatization, with detection using GC-MS.^{21,22} In this case, a low pH (<4) was required in order

to achieve the best sensitivity of the method, which led to difficulties in the analysis of naturally buffered seawater.

High performance liquid chromatography (HPLC) has also been used to determine ethanol in rainwater. The basis for this determination is the oxidation of ethanol to acetaldehyde using alcohol oxidase, followed by derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine. Ethanol was determined by measuring acetaldehyde before and after the oxidation step, with a detection limit of 10 nmol L^{-1} . This method cannot be applied to saline waters due to the nature of the enzyme.²¹

Beale *et al.*²⁷ measured methanol, acetaldehyde, and acetone in seawater using proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR/MS), which provided low limits of detection: 27 nmol L^{-1} for methanol, 0.7 nmol L^{-1} for acetaldehyde, and 0.3 nmol L^{-1} for acetone. This technique offered excellent sensitivity, but was highly complex.

All the feasible methods mentioned above include a relatively complex preconcentration step or require the use of a reaction prior to injection of the sample into the analytical system. These sample pretreatments add significant time and cost to the analysis. The conventional headspace (HS) approach followed by GC-FID does not require external preconcentration of the aqueous sample, and no traps, extractors, or reaction steps are needed. To date, this technique has mainly been used for forensic purposes, with limits of detection too high to permit the analysis of natural waters. Ethanol has been measured in biological fluids with a detection limit of over 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$.^{32–34} After the precipitation of proteins, determination of methanol, acetaldehyde, acetone, and ethanol in blood samples³⁵ has been performed by using techniques with detection limits ranging from 10 to 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$, which are well above the concentrations expected for natural waters.^{13,27,28,31,32}

The aim of this work is to provide a simple and low cost analytical method for the simultaneous determination of acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol present in atmospheric samples and natural waters, at environmentally relevant concentrations. This method could provide the means for a greater number of scientists to study the impact of ethanol biofuel on the atmosphere.

2. Experimental

2.1 Collection of samples

Rainwater samples were collected on an event basis by using an automatic wet-only collector in the municipality of Ribeirão Preto in the state of São Paulo–Brazil (ca 667 000 inhabitants). The target compounds in the gas phase were collected in the same sampling site for 1 h by condensation of atmospheric water into pre-cleaned glass tubes filled with ice.^{36,37} The condensation gear and the calculations used to convert the concentrations of the target compounds in the condensate to the gas phase are described in the studies by Farmer and Dawson²⁸ and Avery *et al.*¹² Further details of this procedure will be published elsewhere.

The sampling site was located in a secluded area with minimal traffic on the campus of the University of São Paulo (−21.16°, −47.86°). Details of the materials and the cleaning

protocol can be found elsewhere.²⁴ Freshwater samples were collected in two municipalities in the state of São Paulo: in Ribeirão Preto, the samples were obtained from the Monte Alegre lake (-21.17° , -47.86°) and from the Parque das Artes lake (-21.21° , -47.82°); in Campinas (ca. 1.2 million inhabitants), the samples were collected from the Taquaral lake (-22.87° , -47.05°). The coastal seawater samples were collected in two different locations in the state of São Paulo: Peruíbe (-24.32° , -46.99°) and Ubatuba (-23.42° , -45.04°). Pre-cleaned 50 mL polyethylene flasks were filled with a sample of surface natural waters without leaving a headspace to avoid possible contamination with air.

2.2 Analysis

All the solutions were prepared from HPLC grade reagents (J. T. Baker and Sigma). Ultrapure water (Milli-Q[®] 18 M Ω) was used. The solutions were stored at -22°C for a maximum of four days. Two-milliliter aliquots of the samples or standards were added to a 10 mL vessel, which was followed by addition of 1 g of NaCl and 70 μL of isobutanol ($20\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$), used as the internal standard (IS).

The target compounds were determined on a GC 7890A gas chromatograph (Agilent Technologies) equipped with a flame ionization detector (FID) and a CarbowaxTM fused silica capillary column (30 m $\times$ 0.25 mm i.d.; 0.25 μm film thickness; Ohio Valley). Nitrogen was used as the carrier gas. The linear velocity was 25.8 cm s^{-1} . Headspace vials (10 mL) were sealed with silicone/PTFE septa and steel caps.

An automatic multi-purpose sampler (CombiPal-CTC Analytics) operating in the headspace (HS) mode was set to transport vials from the rack to the heater/stirrer housing. Each vial remained for 10 min in the housing at 80°C under agitation at 250 rpm for 5 s followed by a quiescent time of 2 s, successively. After stirring, 400 μL of vapor was injected into the CarbowaxTM fused silica capillary column in the split mode (1 : 10 ratio). The initial column temperature was 27°C , which was followed by an increase of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ until 50°C and an increase of $35^{\circ}\text{C min}^{-1}$ until 180°C .

To compare methods, methanol, ethanol, and acetaldehyde were measured on a liquid chromatograph (LC20AT Prominence, Shimadzu) equipped with a diode array detector (SPD-M20A) and a C-18 Gemini 5 μm column (150 $\times$ 4.60 mm; Phenomenex[®]). This method was based on the oxidation of ethanol to acetaldehyde *via* alcohol oxidase (obtained from the yeast *Hansenula* sp); acetaldehyde was determined (before and after the oxidation step) by derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine. Further details can be found elsewhere.²⁵

2.3 Validation procedures

Freshly prepared standard solutions were used to build the analytical curves. In order to verify possible carryover bias, a blank sample containing ultra-pure water (Milli-Q[®] 18 M Ω) was measured first, followed by one set of seven standards and two additional blanks. The linearity of the method was evaluated by the linear regression coefficient calculated from six analytical curves.

Quality Controls for low (QC1), intermediate (QC2), and high (QC3) concentrations were used to determine the precision and accuracy of the method. These concentrations were chosen on the basis of the expected values for a range of natural waters.

The intra-assay precision was determined from five different replicates of each QC concentration, and the inter-assay precision was determined from five replicates performed on two different days ($n = 10$). Precision was defined as the relative standard deviation (RSD), which should be smaller than 20%.²⁶ Accuracy was measured as the error between the theoretical concentration of the QC and the obtained experimental value; it should fall within $\pm 20\%$.

The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were calculated on the basis of ISO 11843-2:2000. Eight independent values (standards and blank) and six replicates for each standard were considered in the calculations.²⁶

3. Results and discussion

3.1 Chromatographic parameters

Direct liquid injection (1.0 μL) of the ethanol standards into the chromatographic column generated non-reproducible peaks with poor resolution. Therefore, this method was rejected in favor of headspace injection in the split mode (1 : 10 ratio) to optimize the chromatographic parameters. Given the boiling points of the target compounds and water, the temperature of the vial housing was set to 80°C . The area obtained by using heating times longer than 10 min did not improve the peak area significantly.

A series of injection volumes were also tested (250, 400, 600, and 800 μL). Although the peak areas increased with increasing sample volumes, injection of 600 and 800 μL provided much broader peaks with poorer resolution. Therefore, a sample volume of 400 μL was selected for subsequent analyses.

The efficiency of the volatile compound extraction improved with the addition of 1.0 g NaCl into 2 mL of sample, due to the salting out effect.²⁷ The addition of 0.5 g NaCl showed to be less effective, possibly because the salt saturation at 80°C is 0.76 g per 2 mL of the sample.²⁸

Ethanol was selected for further tests during which other four inorganic salts at two different concentrations were assayed (Table 1). A maximum increase in peak area was obtained with Na_2CO_3 , but repeatability was poorer, as evidenced by the relatively high standard deviation of replicate analyses. Addition of NaCl increased the peak area of ethanol by at least twofold and so this salt was added to the samples and standards.

Table 1 Average and standard deviation of the ratio between the peak area obtained with and without addition of 1 g of inorganic salt to ethanol standards ($n = 3$)

Ethanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	NaCl	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaNO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1.5	2.4 ± 0.2	8.2 ± 1.4	3.5 ± 0.6	2.4 ± 1.2	1.7 ± 0.1
9.0	2.0 ± 0.6	5.9 ± 1.5	3.7 ± 0.9	1.8 ± 0.7	2.4 ± 0.6

Fig. 1 Chromatogram of a rainwater sample (28/Mar/2016) containing $0.85 \mu\text{mol L}^{-1}$ acetaldehyde (AA), $0.76 \mu\text{mol L}^{-1}$ acetone (AC), $15.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ methanol (MeOH), $1.85 \mu\text{mol L}^{-1}$ ethanol (EtOH), and $0.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ internal standard (IS).

Well-resolved peaks were obtained, and the retention times of acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol were 2.38, 2.86, 3.66, and 4.13 min, respectively. The retention time of the internal standard (isobutanol) was 6.10 min, which showed to be well separated from the analytes. Fig. 1 depicts the chromatogram obtained for a rainwater sample with low concentrations of the analytes collected in Ribeirão Preto on 28 March 2016. The definition and separation of the peaks are noteworthy even at relatively low concentrations of the analytes. The baseline drift observed after 5 min was due to the increase in the heating rate from 5°C min^{-1} to $35^\circ\text{C min}^{-1}$. This faster rate speeds up the analysis without affecting the accuracy of the peak ascribed to isobutanol.

3.2 Validation of the method

Fig. 2 depicts the analytical curves obtained by using a mixture of the target compounds at seven different concentrations. Each data point represents the average of six different solutions. The linear correlation coefficients (r) were all higher than 0.99, which indicated a good linear relationship for the tested ranges. Acetone provided the highest sensitivity, followed by acetaldehyde, ethanol, and methanol.

Carryover was considered to be negligible because the peak areas obtained for blank solutions measured before and after injection of the standard solutions were not statistically different (t -test; $P = 0.05$).

As expected, the poorest precision and accuracy were obtained for the lowest QC concentration. The intra-assay and inter-assay precision ranged from 2 to 20%, and the accuracy spanned from 97 to 112% (Table 2). These values were within the acceptance limits.²⁸ The limits of detection and quantification showed that the proposed method is suitable for a relatively broad range of environmental samples (Table 2).^{28,29}

To test the preservation of the standard solutions, a series of individual aliquots of each QC were stored at -22°C . Retrieval of one aliquot for analysis on consecutive days did not reveal significant changes in the concentrations of any of the analytes for at least seven days of storage (t -test, $P = 0.01$). When the same aliquot was submitted to a freeze/thaw cycle every day, the standard integrity was held for two cycles only.

Unfiltered natural rainwater samples were fortified to reach a compromise between the expected concentration and the precision of the analysis. Independent aliquots were kept frozen (to avoid repeated thawing and freezing cycles) and were analyzed in triplicate. Acetaldehyde, acetone, and methanol were stable when frozen for at least six days (t -test; $P = 0.02$;

Fig. 2 Inter-assay analytical curves ($n = 6$) of (a) acetaldehyde (AA), (b) acetone (AC), (c) methanol (MeOH), and (d) ethanol (EtOH).

Table 2 Intra- and inter-assay precision and accuracy for different concentrations of quality control (QC) and limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of each analyte

Analyte	QC ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Intra-assay ($n = 5$)		Inter-assay ($n = 10$)		LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
		Precision (%)	Accuracy (%)	Precision (%)	Accuracy (%)		
AA	0.2	7	108	11	110	0.20	0.60
	0.8	2	103	11	99		
	1.7	3	97	6	102		
AC	0.5	5	101	110	104	0.21	0.63
	2.0	2	99	9	107		
	4.1	5	101	7	100		
MeOH	6.2	11	96	15	98	1.45	4.35
	12.3	5	97	5	98		
	17.8	8	102	5	98		
EtOH	1.1	14	105	11	104	0.41	1.23
	3.9	5	101	4	97		
	11.8	5	100	4	102

Fig. 3 Average concentration ($n = 3$) of acetaldehyde (AA), acetone (AC), methanol (MeOH) and ethanol (EtOH) in unfiltered fortified rainwater samples, frozen at -22°C . Sample 1 ($\circ$) was collected on 25/Feb/2016; sample 2 ($\blacksquare$) on 12/May/2016, sample 3 ($\blacktriangle$) on 16/May/2016 and sample 4 ($\circ$) on 17/Feb/2016.

For some samples, the concentration of ethanol increased after four days of storage, probably due to bacteriological activity. This could probably be avoided by filtering the sample through a membrane with a $0.2 \mu\text{m}$ pore size or by

Fig. 4 (a) Acetaldehyde (AA) ($n = 32$), (b) Ethanol (EtOH) ($n = 31$), and (c) Methanol (MeOH) ($n = 33$) concentrations measured by HPLC and headspace analyses (GC-FID) in rainwater collected in Ribeirão Preto.

poisoning the sample with HgCl_2 .²² However, the headspace technique does not require that the sample be filtered if it is readily analyzed, and HgCl_2 (a covalent compound) could damage the column because it is volatilized during the heating and purging process.

3.3 Comparison between methods

Two independent analytical techniques—enzymatic HPLC and headspace GC-FID—were used to verify whether the present method measures methanol, acetaldehyde, and ethanol in rainwater samples accurately (Fig. 4). The line drawn in Fig. 4 represents a slope equal to unity that passes through the origin in the case of perfect agreement. The linear correlation coefficients (r) indicated in Fig. 4 are related to the best linear fit of the data points.

The resulting inter-comparison curves produced slopes and intercepts that were not statistically different from the unit and from zero, respectively, with 95% confidence level.²³

3.4 Acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol in natural waters

Table 3 shows the results obtained for different types of samples collected in several cities in the state of São Paulo. The concentrations of acetaldehyde in rainwater collected in Ribeirão Preto ranged from 0.48 to 0.85 $\mu\text{mol L}^{-1}$, which agreed with the concentrations of acetaldehyde found in the rainwater samples collected in Araraquara (SP), ca. 80 km away from Ribeirão Preto.²⁴ The concentrations of acetone in rainwater found in the present work (0.35–0.96 $\mu\text{mol L}^{-1}$) resembled those reported by Dąbrowska and Nawrocki²⁵ for rainwater

samples from an urban area of Poland. In the case of methanol and ethanol, the intense use of ethanol fuel in Brazil explains why the concentrations of these species in the gas phase and in the rainwater samples analyzed herein were so much higher than the concentrations of these species detected in rainwater samples collected in Wilmington (USA), as expected.^{19,26}

The concentrations of acetaldehyde and acetone in freshwater observed in this work were within the range found in river waters from Poland.²⁸ Similar to rainwater, the concentrations of ethanol in freshwater lakes found in this work were about one order of magnitude higher than the values found in the USA.²⁹ Regarding seawater, the proposed method is suitable for analysis of coastal waters because the target analytes occur at nanomolar levels in the open ocean.^{32,37} A larger number of results and an environmentally relevant discussion will be presented elsewhere.

4. Conclusions

The proposed method is simple, robust, and provides limits of detection that enable the simultaneous determination of four low molecular weight oxygenated organic compounds in the atmosphere and in a variety of natural waters. All four compounds studied can diffuse into the water condensate formed on the cold surface of the collector during sampling, simplifying the analysis of atmospheric samples.

Recent methodological advances have employed solid phase microextraction (SPME) and enzymatic oxidation coupled with HPLC to measure acetaldehyde, ethanol, and methanol (not simultaneously) in aqueous environmental matrices.²³ The method described in this manuscript provides an additional

Table 3 Average concentration and standard deviation ($n = 3$) of acetaldehyde (AA), acetone (AC), methanol (MeOH), and ethanol (EtOH) in the atmospheric gaseous phase (ppbv) and in samples of natural waters ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

Type of sample/Sample location	Date	AA	AC	MeOH	EtOH
Atmosphere					
Ribeirão Preto	03/05/2016	0.58 ± 0.06	0.14 ± 0.03	3.89 ± 0.56	5.25 ± 0.55
	20/12/2016	1.25 ± 0.19	0.53 ± 0.05	6.82 ± 0.43	6.56 ± 0.89
Rainwater					
Ribeirão Preto	25/02/2016	0.48 ± 0.31	0.86 ± 0.20	12.7 ± 1.13	1.63 ± 1.76
	04/03/2016	0.52 ± 0.15	0.96 ± 0.03	12.3 ± 2.53	2.11 ± 0.42
	28/03/2016	0.85 ± 0.03	0.76 ± 0.06	15.7 ± 1.95	1.85 ± 0.95
	29/04/2016	0.63 ± 0.09	0.40 ± 0.06	10.3 ± 1.05	7.61 ± 0.55
	16/05/2016	0.73 ± 0.24	0.35 ± 0.07	9.71 ± 1.61	5.23 ± 0.94
	06/06/2016	0.78 ± 0.10	0.57 ± 0.05	12.3 ± 0.93	5.52 ± 0.57
Freshwater					
Monte Alegre lake	03/05/2016	0.22 ± 0.06	0.14 ± 0.03	9.93 ± 0.83	0.36 ± 0.06
	19/09/2016	<LOD	0.13 ± 0.02	4.22 ± 1.39	2.14 ± 0.28
Taquaral lake	18/09/2016	<LOD	0.15 ± 0.02	6.79 ± 0.33	3.23 ± 0.61
Parque das Artes lake	19/10/2016	<LOD	0.47 ± 0.04	7.0 ± 1.0	5.00 ± 0.92
Seawater					
Peruíbe	10/07/2016	<LOD	0.54 ± 0.05	9.74 ± 1.00	2.06 ± 0.44
	12/10/2016	0.47 ± 0.02	0.98 ± 0.12	7.8 ± 1.0	1.33 ± 0.06
Ubatuba	19/10/2016	0.46 ± 0.12	0.30 ± 0.11	6.2 ± 2.2	7.4 ± 0.88

important analytical tool for the simultaneous determination of the target compounds in the atmosphere and in several types of natural waters, which could also help in improving the understanding of the exchanges occurring at the air/water interface.

The selection of an analytical method depends on a variety of factors including the sample matrix, the expected concentration, and the availability and cost of the instrumentation. The SPME method can be quite costly if large numbers of samples need to be analyzed, since the fiber is relatively expensive and its lifetime is finite. Despite being very sensitive, one of the drawbacks of the enzymatic method (HPLC) is that it cannot be used for saline waters.

Another important factor to consider is the analysis time. Enzymatic analysis requires relatively long reaction times and multiple HPLC runs per sample, limiting the daily sample throughput to approximately 25 analyses. The headspace analysis method described here does not require any external pretreatment of the sample, uses commonly available and relatively low cost equipment, and is simple and rapid, permitting as many as 80 analyses per day. This suggests that headspace analysis would be a better choice for the determination of the compounds present in aqueous samples at concentrations within the range investigated here.

Acknowledgements

MLAM Campos and BSD Martinis are grateful for financial support provided by the São Paulo State Research Foundation (FAPESP processes number 2013/12789-8 and 2012/00358-0). FF Giubbina (FAPESP, 2013/13482-3), C Scaramboni (FAPESP 2016/07534-9) and D Godoy-Silva (CAPES) are thankful for the student grants. The authors also thank the productive discussions with Dr. R. J. Kieber.

References

- 1 M. V. A. S. de Andrade, H. L. C. Pinheiro, P. Afonso, D. P. Pereira and B. De Andrade, *Quim. Nova*, 2002, **25**, 1117–1131.
- 2 Companhia Ambiental do Estado de São Paulo CETESB, *Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo*, 2016.
- 3 D. Grosjean, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1997, **8**, 433–442.
- 4 H. Guo, Z. H. Ling, K. Cheung, D. W. Wang, I. J. Simpson and D. R. Blake, *Atmos. Environ.*, 2013, **65**, 80–88.
- 5 D. J. Jacob, B. D. Field, Q. Li, D. R. Blake, J. de Gouw, C. Warneke, A. Hansel, A. Wisthaler, H. B. Singh and A. Guenther, *J. Geophys. Res.*, 2005, **110**, 1–17.
- 6 B. G. Heikes, W. Chang, M. E. Q. Pilson, E. Swift, H. B. Singh, A. Guenther, D. J. Jacob, B. D. Field, R. Fall, D. Riener and L. Brand, *Global Biogeochem. Cycles*, 2002, **16**, 1–13.
- 7 P. A. D. P. Pereira, E. T. Sousa Santos, T. De Freitas Ferreira and J. B. De Andrade, *Talanta*, 1999, **49**, 245–252.
- 8 E. Grosjean, D. Grosjean, G. R. and R. A. Rasmussen, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 736.
- 9 M. Colón, J. D. Pleil, T. A. Hartlage, M. Lucia Guardani and M. Helena Martins, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 4017–4031.
- 10 H. T. H. Nguyen, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, S. T. De Oliva, M. M. F. Botelho and T. M. Tavares, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3075–3083.
- 11 M. Schilling, G. Voigt, T. Tavares and D. Klockow, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 100–105.
- 12 G. B. Avery, L. Foley, A. L. Carroll, J. A. Roebuck, A. Guy, R. N. Mead, R. J. Kieber, J. D. Willey, S. A. Skrabal, J. D. Felix, K. M. Mullaugh and J. R. Helms, *Chemosphere*, 2016, **144**, 360–365.
- 13 J. R. Snider and G. A. Dawson, *J. Geophys. Res.*, 1985, **90**, 3797–3805.
- 14 P. D. Goldan, W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld and S. A. Montzka, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 25945–25963.
- 15 D. B. Millet, N. M. Donahue, S. N. Pandis, A. Polidori, C. O. Stanier, B. J. Turpin and A. H. Goldstein, *J. Geophys. Res.: Atmos.*, 2005, **110**, 1–17.
- 16 E. Leibrock and J. Slemir, *Atmos. Environ.*, 1997, **31**, 3329–3339.
- 17 A. Monod, N. Bonnefoy, P. Kaluzny, I. Denis, P. Foster and P. Carlier, *Chemosphere*, 2003, **52**, 1307–1319.
- 18 C. Warneke, J. A. De Gouw, W. C. Kuster, P. D. Goldan and R. Fall, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 2494–2501.
- 19 R. J. Kieber, S. Tatum, J. D. Willey, G. B. Avery and R. N. Mead, *Atmos. Environ.*, 2014, **84**, 172–177.
- 20 P. A. D. P. Pereira and J. B. De Andrade, *Quim. Nova*, 1998, **21**, 744–754.
- 21 R. J. Kieber, A. L. Guy, J. A. Roebuck, A. L. Carroll, R. N. Mead, S. B. Jones, F. F. Giubbina, M. L. A. M. Campos, J. D. Willey and G. B. Avery, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 6095–6099.
- 22 T. Nogueira, K. F. de Souza, A. Fornaro, M. F. de Andrade and L. R. F. de Carvalho, *Atmos. Environ.*, 2015, **108**, 88–97.
- 23 C. H. Coelho, A. G. Allen, A. Fornaro, E. A. Orlando, T. L. B. Grigoletto and M. L. A. M. Campos, *Atmos. Environ.*, 2011, **45**, 5260–5265.
- 24 A. Fornaro and I. G. R. Gutz, *Atmos. Environ.*, 2006, **40**, 5893–5901.
- 25 J. Schlatter, F. Chiadmi, V. Gandon and P. Charlot, *Hum. Exp. Toxicol.*, 2014, **33**, 74–80.
- 26 S. D. M. Ochs, F. C. Albuquerque, M. C. G. P. Massa and A. D. Pereira Netto, *Atmos. Environ.*, 2011, **45**, 5183–5190.
- 27 R. Beale, J. L. Dixon, S. R. Arnold, P. S. Liss and P. D. Nightingale, *J. Geophys. Res.: Oceans*, 2013, **118**, 5412–5425.
- 28 A. Dabrowska and J. Nawrocki, *Sci. Total Environ.*, 2013, **452**–**453**, 1–9.
- 29 R. Beale, P. S. Liss and P. D. Nightingale, *Geophys. Res. Lett.*, 2010, **37**, 1–5.
- 30 H. Pontes, P. Guedes de Pinho, S. Casal, H. Carmo, A. Santos, T. Magalhães, F. Remião, F. Carvalho and M. Lourdes Bastos, *J. Chromatogr. Sci.*, 2009, **47**, 272–278.
- 31 H.-J. Kim and H.-S. Shin, *J. Sep. Sci.*, 2011, **34**, 693–699.
- 32 E. D. Hudson, K. Okuda and P. A. Ariya, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **388**, 1275–1282.
- 33 L. H. P. Bueno, R. H. A. da Silva, A. V. Azenha, M. C. de Souza Dias and B. S. De Martinis, *Forensic Sci. Int.*, 2014, **242**, 117–122.

Analytical Methods	Technical Note
1 34 C. L. Corrêa and R. C. Pedroso, <i>J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.</i> , 1997, 704 , 365–368.	1 <i>of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens</i> , 2009.
35 B. S. De Martinis, M. A. M. Ruzzene and C. C. S. Martin, <i>Anal. Chim. Acta</i> , 2004, 522 , 163–168.	40 D. B. Hibbert and J. J. Gooding, <i>Data Analysis for Chemistry - an Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists</i> , Oxford University Press, New York, 2006.
5 36 J. C. Farmer and G. A. Dawson, <i>J. Geophys. Res.</i> , 1982, 87 , 8931–8942.	5 41 D. Zuba, A. Parczewski and M. Reichenbacher, <i>J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.</i> , 2002, 773 , 75–82.
37 C. L. Deforest, R. J. Kieber and J. D. Willey, <i>Environ. Sci. Technol.</i> , 1998, 31 , 3068–3073.	42 S. P. Pinho and E. A. Macedo, <i>J. Chem. Eng. Data</i> , 2005, 50 , 29–32.
38 C. H. Coelho, J. G. Francisco, R. F. P. Nogueira and M. L. A. M. Campos, <i>Atmos. Environ.</i> , 2008, 42 , 7115–7121.	43 J. M. Miller and J. C. Miller, <i>Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry</i> , 2010.
10 39 United Nations Office On Drugs and Crime UNODC, <i>Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment Used for Testing</i>	10 44 D. de Godoy-Silva, Universidade Estadual Paulista, 2013.
15 45 J. D. Felix, S. B. Jones, G. B. Avery, J. D. Willey, R. N. Mead and R. J. Kieber, <i>Atmos. Chem. Phys.</i> , 2014, 14 , 10509–10516.	15 45 J. D. Felix, S. B. Jones, G. B. Avery, J. D. Willey, R. N. Mead and R. J. Kieber, <i>Atmos. Chem. Phys.</i> , 2014, 14 , 10509–10516.
20	20
25	25
30	30
35	35
40	40
45	45
50	50
55	55