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

**“Aspectos do papel do peróxido de hidrogênio como oxidante na atmosfera no
contexto das atuais políticas públicas de emissões veiculares”**

Caroline Scaramboni

Dissertação 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 Mestre em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2018

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

**“Aspectos do papel do peróxido de hidrogênio como oxidante na atmosfera no
contexto das atuais políticas públicas de emissões veiculares”**

Versão corrigida

Caroline Scaramboni

Orientadora: Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Dissertação 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 Mestre em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2018

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

Scaramboni, Caroline

Aspectos do papel do peróxido de hidrogênio como oxidante na atmosfera no contexto das atuais políticas públicas de emissões veiculares. Ribeirão Preto, 2018.

124 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Versão corrigida

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura.

1. Biocombustível.
2. Água de chuva.
3. Águas superficiais.
4. Etanol.
5. Acetaldeído.
6. Interface ar-água

Nome: SCARAMBONI, Caroline

Título: Aspectos do papel do peróxido de hidrogênio como oxidante na atmosfera no contexto das atuais políticas públicas de emissões veiculares

Dissertação 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 Mestre 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: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, que me deu a vida e a oportunidade de estudar uma parte, ainda que muito pequena, dos fascinantes processos que acontecem em nosso planeta.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças e iluminar o meu caminho, estando sempre ao meu lado.

Aos meus pais, João Carlos e Cristina, pelo amor, paciência e confiança que me ofereceram durante toda a minha vida. Ao meu irmão João Vitor, por ser meu companheiro e meu grande orgulho.

Ao Éric, pelo amor e carinho, e por ter me dado todo o suporte, não só emocional, como também físico, me acompanhando nas pesquisas de campo, que muitas vezes se tornaram aventuras.

À minha madrinha tia Márcia e ao Erivelto, por terem me acolhido diversas vezes em sua casa em São Paulo durante este trabalho, e por todo o apoio e carinho.

À Professora Lúcia, minha orientadora, por todos os seus ensinamentos científicos e pessoais, e também pela sua paciência e companheirismo nesses anos juntas. Seu incentivo e sua orientação com certeza foram muito importantes para meu crescimento profissional e acadêmico.

À Cristina, pela companhia na coleta da chuva e compartilhamento dos dados de íons, e pelo que considero mais importante, o tesouro de sua amizade.

À Fernanda, pelo trabalho em equipe em diversas etapas deste e de outros trabalhos, e também pela linda amizade.

À Dayane, pela amizade, companhia e por estar sempre pronta a ajudar.

À Giuliana, pelas análises de pH e por ser uma pessoa muito boa e amiga.

À Roberta, que hoje já é professora doutora, por todo apoio e orientação logo no início da iniciação científica, e por ser o modelo que eu sempre busco seguir.

Ao Cláudio, técnico do laboratório, por estar sempre pronto para nos auxiliar.

Ao Professor Toledo, por também ter sido orientador deste trabalho, auxiliando na otimização do método de fluorescência e disponibilizando equipamentos e reagentes. Aos seus alunos André, Angélica, Jessimiel e Gisdélia, pela amizade e companhia diária.

Ao Professor Bruno por compartilhar seus conhecimentos e disponibilizar o GC-FID para a análise das amostras. Aos seus alunos Fernanda, Fabi, Natália, Nayna e Eduardo por toda a ajuda e acolhimento.

À Professora Raquel, do IQ da UNESP de Araraquara, pelas diversas contribuições ao longo deste e de outros trabalhos, e pelas determinações de COD, álcoois

e aldeídos. Aos seus alunos Daniely, Igrayne e Fauller, pela disponibilidade e pelas análises das amostras.

À minha grande amiga Igrayne, com quem eu compartilhei muitos momentos nos últimos 16 anos, e por uma obra do acaso (ou não) nossos caminhos se cruzaram também na vida acadêmica. Sua amizade e incentivo foram fundamentais para mim!

À Professora Alícia Kowaltowski, do IQ da USP de São Paulo por disponibilizar o espectrofluorímetro que utilizei para determinar peróxido de hidrogênio nas amostras coletadas nas campanhas realizadas em São Paulo. Também agradeço à Camille, técnica do laboratório, e aos demais alunos da Professora Alícia, pela ajuda e troca de ideias.

Aos Professores, Pedro Fadini e Ana Paula Ramos, pelas contribuições no meu exame de qualificação.

Aos professores da Universidade da Carolina do Norte (EUA), Robert Kieber e Joan Willey, pelo valioso auxílio na aplicação e no entendimento do método da coleta do condensado.

À Denise Abreu, do Instituto Agrônomo de Campinas, por ter fornecido os dados diários de radiação solar.

À Lâmia, ao Fernando, e aos demais funcionários da secretaria do departamento de Química. À Fabiana, à Rossana e ao César, pelo trabalho desempenhado na seção de pós-graduação.

A todos os docentes, técnicos e funcionários que tornaram possível a realização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida no início do mestrado.

À FAPESP pelo auxílio financeiro proporcionado pela bolsa de mestrado (processo nº 2016/07534-9).

Este trabalho jamais teria sido possível sem a participação de todas as pessoas e instituições aqui citadas. Ofereço toda a minha gratidão!

“Sozinhos, pouco podemos fazer; juntos, podemos fazer muito”. (Helen Keller)

RESUMO

SCARAMBONI, C. **Aspectos do papel do peróxido de hidrogênio como oxidante na atmosfera no contexto das atuais políticas públicas de emissões veiculares.** 2018. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

O objetivo global deste trabalho foi fornecer subsídios para melhor compreender como as políticas públicas voltadas às emissões veiculares, incluindo o uso de etanol combustível, podem afetar a composição química da atmosfera. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos oxidantes mais importantes presentes na troposfera, podendo participar de reações com uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Neste trabalho, a determinação de H_2O_2 , etanol, acetaldeído e outras espécies orgânicas e inorgânicas, foi realizada na fase gasosa, água de chuva e em águas superficiais. Foi utilizado de forma pioneira o método fluorimétrico baseado na formação do fluoróforo 2',7'-diclorofluoresceína para determinar H_2O_2 em amostras de águas naturais ($\text{LD} = 2 \text{ nmol L}^{-1}$ e $\text{LQ} = 7 \text{ nmol L}^{-1}$). Enquanto outros métodos demandam a análise imediata da amostra, neste caso, o fluoróforo permanece estável por cerca de 48 h, facilitando as análises e o trabalho de campo. A concentração de H_2O_2 na água de chuva de Ribeirão Preto coletada de 2014 a 2017 variou entre 5,8 e 96 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com média ponderada pelo volume (MPV) de $28,9 \pm 1,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 88$). Foi observado que a radiação solar foi um parâmetro mais importante na formação de H_2O_2 do que no seu consumo. Enquanto as concentrações MPV de sulfato ($\text{pH} < 5$) e nitrato na água de chuva decresceram em torno de 35% em 2017 com relação a 2014, as concentrações de H_2O_2 praticamente dobraram no mesmo período. A correlação negativa entre essas espécies evidencia que as políticas nacionais destinadas a reduzir as emissões veiculares podem alterar a capacidade oxidativa da atmosfera. As concentrações de H_2O_2 , etanol e acetaldeído na fase gasosa em Ribeirão Preto (RP) e São Paulo (SP) foram determinadas, utilizando de forma pioneira no Brasil, o método de coleta do condensado. As concentrações de etanol na atmosfera de RP ($15,0 \pm 6,6 \text{ ppbv}$, $n = 19$) e SP ($22,0 \pm 9,4 \text{ ppbv}$, $n = 10$) foram relativamente próximas, apesar da frota veicular de SP ser ~ 16 vezes maior. Essas concentrações de etanol são cerca de 21 vezes maiores que aquelas relatadas nos Estados Unidos devido ao elevado uso de etanol combustível no Brasil. As médias das concentrações de H_2O_2 e acetaldeído na atmosfera foram, respectivamente, de $2,10 \pm 1,46$ e $16,3 \pm 6,0 \text{ ppbv}$ em RP; e $1,29 \pm 0,62$ e $14,4 \pm 5,4 \text{ ppbv}$ em SP. A avaliação diurna mostrou que enquanto a concentração de H_2O_2 aumentou com a radiação solar, a concentração de etanol diminuiu numa taxa próxima da produção de acetaldeído. Esses resultados indicam que o H_2O_2 pode ser um oxidante importante de etanol a acetaldeído em fase gasosa, sendo este último de elevada toxicidade para o ser humano. Os fluxos na interface ar-água nos locais estudados em RP e SP mostram que o corpo d'água funcionou como um sumidouro de H_2O_2 . Já o fluxo de etanol foi variável, isto é, ora invasivo e ora evasivo, com evidências de uma importante produção fotoquímica dessa espécie no meio aquático.

Palavras-chave: Biocombustível. Água de chuva. Águas superficiais. Etanol. Acetaldeído. Interface ar-água.

ABSTRACT

SCARAMBONI, C. **Aspects of hydrogen peroxide role as an oxidant in the atmosphere in the context of current public policies to vehicular emissions.** 2018. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

The main objective of this work was to provide insights to better understand how the public policies focused on vehicular emissions, including the use of ethanol fuel, can affect the chemical composition of the atmosphere. Hydrogen peroxide (H_2O_2) is one of the most important oxidants in the troposphere and it can participate in reactions with a variety of organic and inorganic compounds. In this work, determination of H_2O_2 , ethanol, acetaldehyde and other organic and inorganic species was carried out in the gas phase, rainwater and surface water. The fluorimetric method based on the formation of the 2', 7'-dichlorofluorescein fluorophore was applied for the first time to determine H_2O_2 in natural water samples ($\text{LOD} = 2 \text{ nmol L}^{-1}$ and $\text{LOQ} = 7 \text{ nmol L}^{-1}$). While other methods require the immediate analysis of the sample, in this case, the fluorophore remains stable for about 48 h, facilitating the analyzes and fieldwork. H_2O_2 concentrations in rainwater of Ribeirão Preto collected between 2014 and 2017 ranged from 5.8 to 96 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with a volume-weighted mean (VWM) of $28.9 \pm 1.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 88$). The solar radiation was observed to be a more important parameter in the formation of H_2O_2 than in its consumption. While the VWM concentrations of sulfate ($\text{pH} < 5$) and nitrate in rainwater declined by approximately 35% in 2017 compared to 2014, H_2O_2 concentrations virtually doubled over the same period. The negative correlation between these species shows that national policies aimed at reducing vehicle emissions may modify the oxidizing capacity of the atmosphere. Gas phase H_2O_2 , ethanol and acetaldehyde concentrations in Ribeirão Preto (RP) and São Paulo (SP) were determined using, for the first time in Brazil, the method of condensate collection. Ethanol concentrations in the atmosphere of RP ($15.0 \pm 6.6 \text{ ppbv}$, $n = 19$) and SP ($22.0 \pm 9.4 \text{ ppbv}$, $n = 10$) were relatively close, although the SP vehicle fleet is ~ 16 times higher. These ethanol concentrations are about 21 times higher than those reported in the United States due to the high use of ethanol fuel in Brazil. The mean concentrations of H_2O_2 and acetaldehyde in the atmosphere were, respectively, 2.10 ± 1.46 and $16.3 \pm 6.0 \text{ ppbv}$ in RP; and 1.29 ± 0.62 and $14.4 \pm 5.4 \text{ ppbv}$ in SP. Daytime variation showed that while H_2O_2 concentration increased with solar radiation, ethanol concentration decreased at a rate close to the one of acetaldehyde production. These results indicate that H_2O_2 may be an important oxidant of ethanol to acetaldehyde in the gas phase, the latter being highly toxic to humans. Fluxes in the air-water interface at the studied sites in RP and SP show that the water body worked as an H_2O_2 sink. On the other hand, ethanol fluxes were variable, i.e., sometimes invasive and sometimes evasive, with evidence of an important photochemical production of this species in the aquatic environment.

Keywords: Biofuel. Rainwater. Surface waters. Ethanol. Acetaldehyde. Air-water interface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Velocidade de conversão de S(IV) a S(VI) em fase aquosa para diferentes oxidantes em função do pH.	27
Figura 2 - Reação de oxidação da N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) pelo peróxido de hidrogênio, catalisada pela enzima peroxidase (HRP), onde o substituinte R é o grupo etil (CH ₂ CH ₃)	29
Figura 3 - Fórmula molecular da escopoletina	29
Figura 4 - Reação de oxidação do 2',7'- diclorodihidrofluoresceína (DCFH) a 2',7'- diclorofluoresceína (DCF) por peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e peroxidase (HRP).....	30
Figura 5 - Evolução das emissões dos poluentes no Estado de São Paulo	37
Figura 6 - Número de veículos novos registrados no Brasil por ano, no período de 1979 a 2013	38
Figura 7 - Esquema do modelo de dois filmes aplicado para a interface ar-água.	41
Figura 8 - Cana-de-açúcar produzida no Brasil com aproximação no estado de São Paulo. As cidades de Ribeirão Preto e São Paulo estão em destaque.....	51
Figura 9 - Foto do coletor de chuva automático fechado	52
Figura 10 - Fotos do coletor de condensado que foi utilizado para amostragem da fase de vapor. (a) Vista lateral; (b) vista superior do coletor; e (c) vista do coletor aberto	53
Figura 11 - (a) Esquema da vista externa do coletor e (b) da vista interna do coletor, em corte transversal	54
Figura 12 - Mapa da cidade de Ribeirão Preto com indicação dos locais de amostragem com marcadores em vermelho	55
Figura 13 - Mapa da cidade de São Paulo com indicação dos locais de amostragem com marcadores em vermelho	55
Figura 14 - Foto da amostragem de fase gasosa, realizada à margem do lago do Parque das Artes, em Ribeirão Preto	56

Figura 15 - Reação de formação do tetraguaiacol a partir do guaiacol catalisada pela enzima peroxidase (HRP).....	57
Figura 16 - (a) Cromatograma de uma mistura de soluções padrões contendo acetaldeído (0,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$), etanol (4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e isobutanol (0,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$). (b) Ampliação e indicação dos picos.....	66
Figura 17 - Curvas analíticas da razão das áreas dos analitos e do padrão interno (PI) <i>versus</i> a concentração de (a) etanol e (b) acetaldeído (n = 6).....	67
Figura 18 - Cromatograma da amostra de água de chuva do dia 25/03/2016, os picos de acetaldeído (0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$), etanol (2,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e isobutanol (0,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$) estão indicados.....	67
Figura 19 - Cromatograma de uma mistura de soluções padrões contendo H_3CCOO^- (15,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$), HCOO^- (20,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$), NO_3^- (10,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e SO_4^{2-} (10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	68
Figura 20 - Curvas analíticas da área <i>versus</i> a concentração de (a) acetato, (b) formiato, (c) nitrato, e (d) sulfato	68
Figura 21 - Cromatograma da amostra de água de chuva do dia 11/12/2016 contendo H_3CCOO^- (8,42 $\mu\text{mol L}^{-1}$), HCOO^- (14,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$), NO_3^- (7,61 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e SO_4^{2-} (2,74 $\mu\text{mol L}^{-1}$).....	69
Figura 22 - Curva analítica construída até 400 nmol L^{-1} em que cada ponto foi determinado 6 vezes em dias diferentes, e extrapolação da reta de regressão linear (linha pontilhada) para mostrar a faixa linear até 600 nmol L^{-1}	69
Figura 23 - Concentrações de H_2O_2 determinadas em triplicata por fluorescência (DCFH/DCF) e por espectrofotometria (DPD) em amostras de água de chuva recém-coletadas ($\blacklozenge$, n = 17) e amostras fortificadas com solução padrão de H_2O_2 ($\bullet$, n = 10).	70
Figura 24 - Concentração de H_2O_2 de acordo com o tempo de armazenamento. (a) Amostras de água de chuva não tratadas armazenadas a -22 °C; (b) amostras e soluções padrões armazenadas a 4 °C após a adição de DCFH/HRP; (c) amostras e soluções padrões armazenadas a -22 °C após a adição de DCFH/HRP.....	72

Figura 25 - Concentrações de peróxido de hidrogênio na água de chuva de Ribeirão Preto (n = 88)	73
Figura 26 - Concentração de peróxido de hidrogênio de acordo com a altura de chuva, com indicação do período do dia do evento de chuva (n = 88)	75
Figura 27 - Concentração de peróxido de hidrogênio de acordo com a velocidade da chuva, com indicação do período do dia do evento de chuva (n = 88).....	76
Figura 28 - Concentrações médias ponderadas pelo volume de H ₂ O ₂ (n = 88) na água de chuva de Ribeirão Preto em relação às concentrações médias de (a) sulfato (pH < 5), e (b) nitrato nos anos de 2014 (■), 2015 (●), 2016 (▲) e 2017 (◆).....	78
Figura 29 - Concentrações médias ponderadas pelo volume anuais de etanol e acetaldeído determinadas nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto de 2014 a 2017, sendo que nos anos marcados com asterisco (*), as médias foram retiradas de GIUBBINA, 2017	79
Figura 30 - Concentrações médias ponderadas pelo volume de peróxido de hidrogênio (n = 88) na água de chuva de Ribeirão Preto em relação às concentrações médias de (a) etanol, (b) acetato e (c) formiato nos anos de 2014 (■), 2015 (●), 2016 (▲) e 2017 (◆)	81
Figura 31 - Concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído na fase gasosa e radiação solar em função do período do dia em Ribeirão Preto	90
Figura 32 - Concentração de peróxido de hidrogênio versus a concentração de (a) etanol e (b) acetaldeído na fase gasosa de Ribeirão Preto e São Paulo (n = 29)	89
Figura 33 - Concentração de peróxido de hidrogênio e etanol na água superficial do Lago Monte Alegre ao longo do dia.	93
Figura 34 - Fluxo de etanol, concentração de carbono orgânico dissolvido na água superficial e radiação solar em função do período do dia em Ribeirão Preto.....	99
Figura 35 - Fluxo de etanol em função da concentração de peróxido de hidrogênio em água superficial.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixas de concentrações e suas médias ponderadas pelo volume (MPV) de peróxido de hidrogênio determinadas em diferentes locais e datas.....	25
Tabela 2 - Limites máximos de emissão para automóveis de acordo com as fases do PROCONVE.....	35
Tabela 3 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), e faixa da curva analítica para determinação de acetaldeído e etanol por GC-FID.....	60
Tabela 4 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), e faixa da curva analítica para determinação dos íons sulfato, nitrato, formiato e acetato	61
Tabela 5 - Altura de chuva (mm) de amostras coletadas no início do evento de chuva e após o término do evento (total), hora de início e término da chuva, número de dias de estiagem e radiação solar (Wh m^{-2}) durante o evento. As concentrações de H_2O_2 estão em $\mu\text{mol L}^{-1}$	75
Tabela 6 - Concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em fase gasosa (ppbv) determinadas em triplicata em diferentes locais de Ribeirão Preto e São Paulo	86
Tabela 7 – Faixas e médias dos potenciais de formação de ozônio troposférico (PFO) de etanol e acetaldeído calculados a partir das amostragens realizadas em Ribeirão Preto e São Paulo	90
Tabela 8 - Concentrações de peróxido de hidrogênio (nmol L^{-1}), etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$), acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) determinadas em triplicata em águas superficiais de diferentes locais de Ribeirão Preto e São Paulo	91
Tabela 9 - Fluxo de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído ($\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$) na interface ar-água de diversos locais amostrados em Ribeirão Preto e São Paulo	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFDC	Alternative Fuels Data Center
CEPAGRI	Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COD	carbono orgânico dissolvido
COVs	compostos orgânicos voláteis
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CRESESB	Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio Brito
DCF	2',7' - diclorofluoresceína
DCFH	2',7' - diclorodihidrofluoresceína
DCFH/DA	diacetato de 2',7' - diclorodihidrofluoresceína
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DPD	N, N-dietil-p-fenilendiamina
DP _{MPV}	desvio padrão da média ponderada por volume
EUA	Estados Unidos da América
GC-FID	<i>gas chromatography with flame ionization detection</i> (cromatografia a gás com detecção de ionização por chama)
HCNM	hidrocarbonetos não metano
HRP	<i>horseradish peroxidase</i>
IAC	Instituto Agrônomo de Campinas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
MG	Minas Gerais
MPV	média ponderada pelo volume

OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PAN	<i>peroxyacetyl nitrate</i> (nitrato de peroxiacetila)
PES	polietersulfona
pH	potencial hidrogeniônico
ppbv	partes por bilhão por volume
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RMRP	Região Metropolitana de Ribeirão Preto
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
RP	Ribeirão Preto
SP	São Paulo
UNESP	Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

a	água
aq	fase aquosa
C	concentração
D	coeficiente de difusão
eq	equilíbrio
exp	exponencial
F	fluxo
g	fase gasosa
H	constante da lei de Henry
h ν	energia do fóton
k	velocidade de transferência
k _t	velocidade de transferência total
K _a	constante de ionização ácida
K _H	constante da lei de Henry
ln	logaritmo neperiano
M	massa molar
m	massa
P	pressão parcial
R	constante dos gases ideais
T	temperatura
V	volume
z	espessura
ΔH_{vap}	entalpia de vaporização da água

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA TROPOSFERA	21
1.1.1 Mecanismos de formação e remoção de peróxido de hidrogênio.....	21
1.1.2 Peróxido de hidrogênio em água de chuva	25
1.1.3 Determinação de peróxido de hidrogênio em fase aquosa.....	28
1.2 ETANOL E OUTROS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	
OXIGENADOS NA ATMOSFERA	31
1.3 POLÍTICAS PÚBLICAS DE EMISSÕES VEICULARES	34
1.3.1 PROCONVE	35
1.3.2 Biocombustíveis	37
1.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E ETANOL EM ÁGUA SUPERFICIAL. 39	
1.4.1 Trocas gasosas na interface ar-água.....	41
1.4.2 Aspectos teóricos do método da coleta do condensado	43
2. OBJETIVOS	47
3. PARTE EXPERIMENTAL	49
3.1 AMOSTRAGEM	50
3.2 DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	56
3.2.1 Determinação da atividade específica da enzima peroxidase.....	56
3.2.2 Determinação de peróxido de hidrogênio por fluorescência.....	57
3.2.3 Determinação de peróxido de hidrogênio por espectrofotometria	59
3.3 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS OXIGENADOS POR	
CROMATOGRAFIA GASOSA	59
3.4 DETERMINAÇÕES DE FORMALDEÍDO, CARBONO ORGÂNICO	
DISSOLVIDO E ÍONS MAJORITÁRIOS	60
3.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS	61
3.6 DADOS METEOROLÓGICOS	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65

4.1 ASPECTOS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS UTILIZADOS	66
4.1.1 Determinação de etanol e acetaldeído por cromatografia gasosa.....	66
4.1.2 Determinação dos ânions por cromatografia iônica	67
4.1.3 Determinação de peróxido de hidrogênio por fluorescência.....	69
4.2 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM ÁGUA DE CHUVA DE RIBEIRÃO PRETO.....	73
4.3 VARIAÇÃO ANUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E OUTRAS ESPÉCIES NA ÁGUA DE CHUVA DE RIBEIRÃO PRETO	77
4.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, ETANOL E ACETALDEÍDO EM FASE GASOSA	81
4.4.1 Exemplo de cálculo na fase gasosa.....	82
4.4.2 Concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em fase gasosa em Ribeirão Preto e São Paulo.....	85
4.5 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, ETANOL E ACETALDEÍDO EM ÁGUA SUPERFICIAL	90
4.6 FLUXOS NA INTERFACE ATMOSFERA-ÁGUA	93
4.6.1 Exemplo de cálculo de fluxo	94
4.6.2 Fluxos de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído na interface atmosfera-água	97
5. CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
APÊNDICE – ARTIGO PUBLICADO	115

1. INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um importante oxidante que é produzido na troposfera principalmente a partir de reações fotoquímicas. Sua elevada reatividade leva à oxidação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, contribuindo assim para o controle da composição química da atmosfera (VIONE et al., 2003). Por ser muito solúvel em água, a deposição úmida é um dos principais mecanismos de remoção do H_2O_2 da atmosfera e, portanto, sua concentração na água de chuva pode contribuir para elucidar algumas das reações que ocorrem na baixa troposfera.

Os processos de formação e remoção do H_2O_2 envolvem diversos fatores meteorológicos e químicos (SAKUGAWA et al., 1990). Em fase aquosa, o H_2O_2 é o principal oxidante de dióxido de enxofre (SO_2) a ácido sulfúrico (H_2SO_4) em pH menor que 5, contribuindo assim para acidificação da água de chuva (PENKETT et al., 1979). Além do SO_2 , outros contaminantes atmosféricos, como os óxidos de nitrogênio (NO_x), ozônio (O_3) e compostos orgânicos voláteis (COVs), também têm papel relevante nas concentrações atmosféricas de H_2O_2 . As políticas públicas de redução das emissões de alguns desses contaminantes podem afetar a concentração de H_2O_2 na troposfera, impactando a sua capacidade oxidativa.

A atmosfera brasileira é especialmente rica em espécies orgânicas oxigenadas voláteis, como álcoois e aldeídos, devido ao elevado uso de etanol como combustível, principalmente em grandes centros urbanos. A oxidação de álcoois na atmosfera pode levar à formação de aldeídos de elevada toxicidade e de ácidos orgânicos que aumentam a acidez da chuva (ANDRADE et al., 2002). A participação do H_2O_2 na oxidação de álcoois, com consequente produção desses compostos, ainda é pouco conhecida. Considerando a futura produção de etanol de segunda geração no Brasil em larga escala, e o aumento mundial do uso desse combustível (SOLOMON; BARNES; HALVORSEN, 2007), é de grande relevância avaliar o impacto de tais emissões no consumo e produção de H_2O_2 na atmosfera.

As deposições úmida e seca, além da simples difusão, são mecanismos de transporte destas espécies da atmosfera para as águas superficiais, o que pode alterar a composição química e o potencial redox desses ambientes. Dessa forma, avaliar os processos que ocorrem na interface atmosfera-água é importante para verificar como os ambientes aquáticos atuam na perda ou produção de H_2O_2 e espécies oxigenadas para a atmosfera.

Este trabalho propõe a determinação de H_2O_2 , etanol, acetaldeído e outras espécies orgânicas e inorgânicas, na fase gasosa e aquosa. O objetivo deste trabalho é melhorar o

entendimento de como as concentrações de H_2O_2 na atmosfera podem ser modificadas com a introdução de políticas públicas voltadas às emissões veiculares, incluindo o uso de etanol combustível. Uma melhor compreensão desta dinâmica na atmosfera de regiões brasileiras não tem apenas implicações regionais, mas se amplia para o âmbito global, tendo em vista a expansão do uso de etanol combustível por outros países.

1.1 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA TROPOSFERA

A atmosfera terrestre pode ser dividida em camadas, de acordo com as propriedades químicas e físicas características de cada porção de altitude. Os primeiros quilômetros (10 a 16 km) que se estendem a partir do nível do mar são chamados de troposfera. A troposfera é a camada que possui maior interação com os demais compartimentos terrestres: a hidrosfera, a litosfera e a biosfera. Na troposfera ocorrem transformações e transporte dos componentes gasosos e das partículas emitidas nos outros compartimentos. Por isso, a maioria dos estudos sobre poluição do ar se refere à essa camada da atmosfera (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

A composição química da troposfera é amplamente controlada pela presença de diversos oxidantes, como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, pois estas espécies podem determinar o tempo de vida de muitos contaminantes atmosféricos de fontes naturais ou antrópicas, como por exemplo, o metano (CH_4), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não metano (HCNM), óxidos de nitrogênio, e dióxido de enxofre. Por sua vez, a concentração dos contaminantes atmosféricos também poderá controlar a concentração dos oxidantes (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1999).

1.1.1 Mecanismos de formação e remoção de peróxido de hidrogênio

O H_2O_2 é formado principalmente a partir de reações fotoquímicas atmosféricas, com emissões naturais diretas ou antrópicas pouco significativas (REEVES; PENKETT, 2003). Um dos mecanismos propostos para formação do peróxido de hidrogênio é via fotólise do ozônio, que gera radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que por sua vez está presente no mecanismo de formação de H_2O_2 (CALVERT et al., 2015):

onde $\text{O}(^1\text{D})$ é o átomo de oxigênio no estado excitado singleto.

O radical HO $\cdot$ pode oxidar muitas espécies, entre elas o CO, liberando átomos de hidrogênio, que reagem rapidamente com O $_2$:

Onde M é uma molécula inerte, geralmente N $_2$. O radical hidroperoxila (HO $_2\cdot$) resultante reage para produzir peróxido de hidrogênio (JACOB, 1999):

De forma contrária ao CO, elevada concentração atmosférica de compostos de nitrogênio (NO $_x$ = NO $_2\cdot$ + NO $\cdot$) tende a inibir a formação de H $_2$ O $_2$. Por exemplo, o óxido nítrico (NO $\cdot$) reage com o radical hidroperoxila formando dióxido de nitrogênio (NO $_2\cdot$) e o radical hidroxila (HO $\cdot$):

A velocidade da reação 6 é de $8,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 25 °C, isto é, aproximadamente 5 vezes maior que a velocidade da reação 5, que é de $1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a 25 °C; ATKINSON et al., 1992).

O óxido nítrico tem como principal fonte os processos de combustão, como a queima de biomassa e de combustíveis. No Brasil, políticas públicas para a redução das emissões veiculares desses gases têm sido aplicadas desde o início da década de 1990, com o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). O projeto fixou prazos e limites máximos de emissão, e exigiu avanços tecnológicos para os veículos nacionais e importados, resultando em uma redução significativa nas emissões de diversos contaminantes (ANDRADE et al., 2017). Uma vez que NO $_x$ compete pelos radicais precursores de H $_2$ O $_2$, a sua redução pode ocasionar um aumento nas concentrações de H $_2$ O $_2$, fato que já foi observado na China e nos EUA (HE et al., 2010; WATKINS et al., 1995).

Os compostos orgânicos voláteis possuem papel relevante na formação de H $_2$ O $_2$, principalmente na fase aquosa, devido à sua fotólise e/ou à sua oxidação pelo radical hidroxila (ANDRADE et al., 2002; GUNZ; HOFFMANN, 1990). Por exemplo, a fotólise de acetona é considerada uma fonte indireta de radicais hidroperoxila (SINGH et al., 1995; WENBERG et al., 1998), conforme o seguinte mecanismo de reações:

As reações subsequentes do radical metila ($\text{CH}_3\cdot$) levam à formação do radical hidroperoxila, que quando recombinado forma o H_2O_2 :

A eficiência da acetona como uma fonte de radicais $\text{HO}_2\cdot$ depende da razão $\text{NO}\cdot/\text{NO}_2\cdot$ presente na atmosfera, pois a reação (9) compete com a de formação do radical nitrato de peroxiacetila (ANDRADE et al., 2002; SINGH et al., 1995):

O nitrato de peroxiacetila (PAN) é uma substância fitotóxica, irritante para os olhos, além de atuar como estoque de óxidos de nitrogênio na atmosfera (ANDRADE et al., 2002).

De forma análoga, a fotólise dos aldeídos também pode ser fonte de radicais precursores de H_2O_2 e de PAN. Além disso, o formaldeído quando dissolvido em fase aquosa, como por exemplo na água de chuva, forma o metileno glicol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) que pode ser atacado pelo radical hidroxila, dando origem ao radical precursor de H_2O_2 e ao ácido fórmico (KIEBER et al., 1999):

Gonçalves e coautores (2010) observaram uma correlação positiva e significativa entre as concentrações de H_2O_2 e o íon formiato na água de chuva de São Paulo, indicando que a oxidação de formaldeído por radicais $\text{HO}\cdot$ pode ser uma rota de formação de H_2O_2 .

O tempo de residência do H_2O_2 na atmosfera é de aproximadamente 24 h, sendo que os mecanismos de remoção do H_2O_2 incluem: 1) fotólise; 2) reações químicas como, por exemplo, via metais de transição ou dióxido de enxofre; e 3) remoção pela chuva ou deposição seca (SAKUGAWA et al., 1990; SEINFELD; PANDIS, 2006). A fotólise de H_2O_2 é uma fonte de radical hidroxila, espécie mais reativa que seu precursor (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1999):

O próprio radical hidroxila pode reagir com H_2O_2 , sendo também um importante mecanismo de sua remoção:

Outro exemplo são reações com metais de transição na forma reduzida, como reações do tipo Fenton:

Além disso, o H_2O_2 pode reagir com espécies como hidrocarbonetos e seus produtos de oxidação em fase gasosa (com catálise ácida) para formar aerossóis orgânicos secundários que podem atuar como núcleos de condensação de nuvens (CLAEYS et al., 2004; KROLL; SEINFELD, 2008).

Além dos parâmetros químicos, os parâmetros meteorológicos, como a radiação solar, temperatura e umidade também são de grande importância na formação e remoção de H_2O_2 da atmosfera (SAKUGAWA et al., 1990). Jacob e coautores (1990) determinaram H_2O_2 em fase gasosa no Brasil, na região de Salvador – BA, durante o verão, e as concentrações variaram entre 0,2 e 3,9 ppbv. Essa faixa foi cerca de uma ordem de magnitude maior que a encontrada em Dortmund, Alemanha, cuja concentração de H_2O_2 variou entre 0,01 e 0,6 ppbv também no verão. Uma das razões apontadas pelos autores acerca da diferença observada foi que Salvador possui uma latitude menor, e consequentemente, a intensidade da radiação solar é mais elevada, o que levou a maior taxa de formação de H_2O_2 . Esses resultados confirmaram a importância da radiação solar na formação de peróxido de hidrogênio. Outro razão apontada foi que Dortmund era uma cidade com maior nível de emissão de óxidos de nitrogênio, que podem inibir a formação de H_2O_2 por reagir com os radicais livres na atmosfera, principalmente com o radical $\text{HO}_2^\cdot$ (JACOB et al., 1990).

Em outro trabalho, dessa vez realizado na cidade de São Paulo, também observou-se a influência da radiação solar na concentração atmosférica de H_2O_2 , pois esta apresentou um comportamento diurno, com concentrações mais elevadas no período da tarde (entre 12:00 e 16:00), decrescendo durante a noite (ROCHA, 2003).

Tendo em vista a discussão acima, é possível notar que a formação de H_2O_2 em fase gasosa é afetada pela presença de contaminantes atmosféricos, como O_3 , CO , NO_x e COVs, além dos parâmetros meteorológicos. Os processos envolvidos na formação e remoção de H_2O_2 levam a alterações na capacidade oxidativa da atmosfera, e portanto, precisam ser investigados em todo o mundo.

1.1.2 Peróxido de hidrogênio em água de chuva

Dentro dos processos citados, a deposição úmida é um importante mecanismo de remoção do H_2O_2 da atmosfera, uma vez que é extremamente solúvel em água ($K_H = 8,3 \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, a 25°C ; O'SULLIVAN et al., 1996). Além da dissolução de H_2O_2 presente na atmosfera (considerada a sua fonte dominante em água de chuva), estudos mostraram que é possível a formação H_2O_2 nas gotas de nuvem, por meio de reações fotoquímicas de cromóforos que absorvem a radiação ultravioleta (FAUST et al., 1993; MÖLLER, 2009).

A diversidade de fatores meteorológicos e químicos que controlam as concentrações de H_2O_2 na atmosfera causam grande variabilidade de concentração em água de chuva de diferentes localidades. Em trabalho de revisão, foi mostrado que as concentrações de H_2O_2 em água de chuva variaram em até 3 ordens de magnitude ($\sim 0,1$ a $199 \mu\text{mol L}^{-1}$; GUNZ; HOFFMANN, 1990), sendo que as concentrações encontradas no verão de diversos países do hemisfério norte foram maiores que aquelas encontradas no inverno. Também foi relatado que a intensidade da radiação solar no período da tarde eleva a concentração de H_2O_2 na fase aquosa com relação ao período noturno. Na Tabela 1, estão apresentadas algumas concentrações de H_2O_2 em amostras de água de chuva coletadas no Brasil e em outros países, a partir de 1992.

Tabela 1 - Faixas de concentrações e suas médias ponderadas pelo volume (MPV) de peróxido de hidrogênio determinadas em diferentes locais e datas

Local de amostragem	Período de amostragem	Concentração de H_2O_2 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Fraga Redonda e Louseiras (Espanha)	1992 a 1995	$<0,002 - 2,706$ ($n = 185$)	PEÑA et al., 2001
Miami (EUA)	abril/1995 a outubro/1996	$0,3 - 38,6$ ($n = 34$)	DENG; ZUO, 1999
Cidade do México	2001 a 2005	MPV = $11,2$ ($n = 80$)	PADILLA et al., 2007
Rancho Viejo	2001 a 2005	MPV = $13,3$ ($n = 141$)	
Orizaba City (México)	maio a outubro/2001	MPV = $21,6$ ($n = 16$)	
Graz (Áustria)	junho/2005	$2,9 - 18,4$ ($n = 10$)	TAHIROVIĆ et al., 2007
Wilmington (EUA)	2010	$0,17 - 82,3$ ($n = 65$) MPV = $17,3 \pm 1,6$	MULLAUGH et al., 2011
São Paulo (Brasil)	maio/1997 a março/1998	$1,80 - 31,6$ ($n = 10$)	ROCHA, 2003
São Paulo (Brasil)	2001 - 2006	$<0,3 - 78,1$ MPV = $12,4$ ($n = 180$)	GONÇALVES et al., 2010
Juiz de Fora – MG (Brasil)	fevereiro/2010 a fevereiro/2011	$4,8 - 67,6$ ($n = 50$)	CERQUEIRA et al., 2014

Fonte: a própria autora.

Em fase aquosa, um mecanismo de remoção de H_2O_2 bastante conhecido e estudado é a reação com SO_2 dissolvido, que é oxidado a ácido sulfúrico. O SO_2 é um gás que pode ser emitido por diversos processos, incluindo a queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa. O ácido sulfúrico na atmosfera é um contaminante majoritário que contribui para a acidificação da água de chuva, sendo a sua principal formação a partir da oxidação do SO_2 (MARTINS; DE ANDRADE, 2002).

O gás SO_2 exibe solubilidade em água relativamente alta quando comparada com a de outros gases presentes na atmosfera, sendo que esta decresce conforme o pH diminui. O SO_2 quando dissolvido em água, dissocia-se formando o íon bissulfito, que posteriormente dá origem ao íon sulfito (BRANDT; ELDIK, 1995):

Dessa forma, dependendo do pH, diferentes espécies de S(IV) predominam na solução aquosa: $\text{SO}_2.\text{H}_2\text{O}$ (pH < 1,5); HSO_3^- (pH 1,5 – 6,5); SO_3^{2-} (pH > 6,5) (BRANDT; ELDIK, 1995). Na faixa de pH de 2 a 6, na qual a água de chuva está inserida, a maior parte do SO_2 dissolvido encontra-se na forma do íon bissulfito, HSO_3^- . A oxidação dessa espécie de S(IV) por H_2O_2 em condições ácidas (pH < 5) é uma reação muito rápida, com constante de velocidade de reação de $7,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (SEINFELD; PANDIS, 2006):

Outros mecanismos de oxidação de S(IV) em fase aquosa são as reações com O_3 , NO_2 ou O_2 , sendo esta última catalisada por metais, como ferro e manganês (BRANDT; ELDIK, 1995; PENKETT et al., 1979). A Figura 1 mostra as velocidades estimadas da oxidação de S(IV) de acordo com o pH por diferentes vias: por O_3 , H_2O_2 , NO_2 e pela oxidação catalisada por Fe e Mn. É possível observar que abaixo de pH 5, a velocidade da oxidação de S(IV) por H_2O_2 é a mais elevada, e portanto, espera-se que o H_2O_2 seja o oxidante dominante nessa condição.

Figura 1 - Velocidade de conversão de S(IV) a S(VI) em fase aquosa para diferentes oxidantes em função do pH. As seguintes concentrações foram assumidas: $[\text{SO}_{2(\text{g})}] = 5$ ppb; $[\text{NO}_2^{\bullet}(\text{g})] = 1$ ppb; $[\text{H}_2\text{O}_{2(\text{g})}] = 1$ ppb; $[\text{O}_{3(\text{g})}] = 50$ ppb; $[\text{Fe(III)}] = 0,3 \mu\text{M}$; $[\text{Mn(II)}] = 0,03 \mu\text{M}$

Fonte: SEINFELD; PANDIS, 2006

Na cidade de Wilmington na Carolina do Norte (EUA), uma correlação negativa entre H_2O_2 e sulfato foi observada em amostras de chuva com $\text{pH} < 5$, indicando que a reação de oxidação de SO_2 por H_2O_2 foi dominante (MULLAUGH et al., 2011). Já na cidade de São Paulo, houve correlação positiva de H_2O_2 com as concentrações de sulfato na água de chuva, indicando que neste caso, a oxidação do SO_2 por H_2O_2 não foi predominante (GONÇALVES et al., 2010).

Com a redução do teor de enxofre no diesel e na gasolina, além do controle de emissões de fontes estacionárias, como chaminés de indústrias, as emissões de SO_2 têm sido reduzidas ao longo dos anos (ANDRADE et al., 2017; CETESB, 2016). Tendo em vista que o SO_2 é um sumidouro importante de H_2O_2 , principalmente em fase aquosa, é importante avaliar se a redução das suas emissões poderia elevar a concentração de H_2O_2 na água de chuva.

Ainda pouco se sabe sobre o impacto de um possível aumento das concentrações de H_2O_2 teria na capacidade oxidativa da atmosfera. Como citado anteriormente, sabe-se que outro mecanismo de remoção de H_2O_2 é a fotólise, sendo esta reação a principal fonte de radicais hidroxila em fase aquosa (JACOB, 1986; PANDIS; SEINFELD, 1989). O radical hidroxila pode oxidar diversas espécies orgânicas, como por exemplo, álcoois e aldeídos. O etanol está presente em elevadas concentrações na atmosfera brasileira, e pode ser alvo de oxidação via $\text{HO}^\bullet$, podendo levar à formação de espécies mais ou menos reativas que seus precursores.

Uma correlação negativa entre H_2O_2 e a razão etanol:acetaldeído foi encontrada na água de chuva de Wilmington (KIEBER et al., 2014), sugerindo que quando a concentração de H_2O_2 é elevada, ocorre uma significativa oxidação de etanol a acetaldeído, assumindo que a emissão das duas espécies seja constante.

Visto que o H_2O_2 é um importante oxidante atmosférico, o estudo do comportamento dessa espécie e de outras espécies de interesse, como álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, ácido sulfúrico e ácido nítrico, em água de chuva, pode levar a uma melhor compreensão das transformações químicas que acontecem na baixa troposfera. Como as concentrações de H_2O_2 nas amostras de águas naturais podem ser muito baixas (na ordem de nmol L^{-1}), os métodos analíticos utilizados devem ter elevada detectabilidade.

1.1.3 Determinação de peróxido de hidrogênio em fase aquosa

Existem diversos métodos de determinação de H_2O_2 em fase aquosa, que incluem quimiluminescência, absorção atômica, fluorescência, entre outros (GUNZ; HOFFMANN, 1990). Uma grande parte dos métodos disponíveis utiliza como catalisador a enzima *horseradish* peroxidase (HRP), uma hemo peroxidase cuja forma férrica, que é a forma natural, combina com H_2O_2 para se tornar um oxidante com alta reatividade, por intermédio dos chamados composto I ($\text{HRP}^{+}\text{Fe(IV)=O}$) e II (HRPFe(IV)=O), conforme as seguintes equações (DOLMAN et al., 1975; TOLEDO et al., 2011):

Onde X é o agente redutor, ou seja, é a molécula oxidada pelos compostos I e II.

Um método fotométrico bastante utilizado para a determinação de H_2O_2 envolve a oxidação da molécula N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) catalisada pela HRP (BADER; STURZENEGGER; HOIGNÉ, 1988), produzindo um cátion estabilizado por ressonância que absorve a radiação visível num comprimento de onda máximo de 551 nm (Figura 2). Dessa forma, a concentração de H_2O_2 pode ser determinada a partir do aumento do valor da absorbância. Segundo Bader e coautores (1988), utilizando uma cubeta de 10 cm de caminho óptico é possível alcançar o limite de detecção (LD) de 6 nmol L^{-1} de H_2O_2 .

Figura 2 - Reação de oxidação da N, N-dietil-p-fenilendiamina (DPD) pelo peróxido de hidrogênio, catalisada pela enzima peroxidase (HRP), onde o substituinte R é o grupo etil (CH_2CH_3)

Fonte: BADER; STURZENEGGER; HOIGNÉ (1988)

A escopoletina (Figura 3, 7-hidroxi-6-metoxi-2H-1-benzopirano-2-ona) é um fluoróforo utilizado em outro método para a determinação de H_2O_2 , em que mede-se o decaimento da fluorescência ocasionado pela sua oxidação pelo H_2O_2 e mediada pela HRP (KIEBER; HELZ, 1986). Esse método possui um limite de detecção de 2 nmol L^{-1} .

Figura 3 - Fórmula molecular da escopoletina

Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com>

A oxidação da escopoletina leva à formação de espécies instáveis não fluorescentes, originadas de uma provável abertura do anel da lactona e/ou substituição

do grupo metoxila pelo grupo hidroxila. A formação de radicais e a sua polimerização também podem acontecer. Devido à complexidade dessas reações, os produtos da oxidação da escopoletina não foram identificados (MILLER; SIROIS; MORITA, 1975).

Além do método que visa o decaimento da fluorescência de um fluoróforo mediado pela reação com H_2O_2 , tem-se a possibilidade de trabalhar com uma molécula não fluorescente que ao ser oxidada provoca o aumento da fluorescência devido à formação de um fluoróforo. Este é o caso do método desenvolvido por Keston e Brandt, em 1965, que propõe uma análise espectrofluorimétrica de H_2O_2 bastante sensível (detecções na faixa de 10^{-8} a 10^{-9} mol L^{-1}). Nesse método, o composto 2',7'-diclorodihidrofluoresceína (DCFH) é oxidado na reação com peróxido de hidrogênio catalisada pela peroxidase, formando a substância fluorescente 2',7'-diclorofluoresceína (DCF) (Figura 4). A formação dessa molécula pode ser monitorada pelo aumento da fluorescência.

Figura 4 - Reação de oxidação do 2',7'- diclorodihidrofluoresceína (DCFH) a 2',7'-diclorofluoresceína (DCF) por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e peroxidase (HRP)

Fonte: BLACK; BRANDT, 1974.

Esse método foi utilizado nas áreas de bioquímica analítica, histoquímica e estudos biológicos *in vivo*, principalmente para acompanhar a geração de espécies reativas de oxigênio intracelular (HUR et al., 2013). Nesses casos, o DCFH é utilizado na sua forma com dois grupos acetato no lugar dos grupos hidroxila, para possibilitar a sua entrada pela membrana celular.

Em trabalho de revisão, Rhee e coautores (2010) relataram diversos métodos de análise de H_2O_2 intra e extracelular. O método utilizando DCFH e fluorescência apresentou várias vantagens quando comparado com as demais técnicas, principalmente para medidas de H_2O_2 intracelulares. Contudo, de acordo com a revisão bibliográfica

realizada neste trabalho, o método utilizando DCFH nunca foi aplicado para a quantificação de peróxido de hidrogênio em matrizes aquosas ambientais.

A grande problemática de se determinar H_2O_2 em matrizes ambientais é a sua baixa estabilidade. A rápida reatividade do H_2O_2 com outras espécies presentes nas amostras de águas naturais demanda que a análise da amostra seja realizada logo após sua coleta.

No caso da água de chuva, o estudo de Gonçalves et al. (2010) mostrou que em um período de 2 h em temperatura ambiente, a concentração de H_2O_2 decresceu de 30 a 50%. Além disso, mesmo quando as amostras eram preservadas em temperaturas de -18°C ou -80°C , decomposição significativa do H_2O_2 foi observada. Portanto, tanto a coleta como a determinação de H_2O_2 em água de chuva deve ser realizada imediatamente após o evento de chuva (GONÇALVES et al., 2010; MATOS et al., 2006; MULLAUGH et al., 2011 e KIEBER et al., 2001). Isso não é favorável, uma vez que a análise está sujeita à disponibilidade imediata do equipamento e do analista, logo após o evento de chuva. A presença de substâncias orgânicas oxidáveis nas amostras de água de chuva pode acelerar ainda mais o processo de perda de H_2O_2 .

1.2 ETANOL E OUTROS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS OXIGENADOS NA ATMOSFERA

O etanol pode estar presente na atmosfera a partir das seguintes fontes: 1) queima de biomassa, 2) emissão biogênica, 3) decomposição de plantas, 4) excrementos de animais, 5) produção atmosférica, 6) emissão pelos oceanos, e 7) fontes antrópicas como o uso de biocombustível e processos industriais (KIRSTINE; GALBALLY, 2012). No caso dos biocombustíveis, há uma tendência de aumento devido à necessidade de se diminuir a emissão de carbono fóssil.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o segundo produtor de etanol combustível, após os Estados Unidos (AFDC, 2016). A obrigatoriedade da adição de etanol anidro à gasolina no Brasil (atualmente 27%), e a utilização do etanol hidratado como combustível representou no ano de 2017 aproximadamente 44% do total de combustível consumido por veículos leves (ANP, 2017).

Dos 51,3 milhões de automóveis da frota brasileira, 17,2 milhões estão no estado de São Paulo, e no ano de 2016 cerca de 60% dessa frota era composta por automóveis

modelo *flex* (DENATRAN, 2016). Desta forma, as emissões de compostos carbonílicos e de etanol no estado de São Paulo são particularmente elevadas, levando a uma baixa troposfera especialmente rica em carbono orgânico volátil oxigenado (ANDRADE et al., 2002).

Embora exista uma 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; SINGH et al., 2001). Já em centros urbanos, uma concentração de etanol mais elevada pode ser encontrada, devido ao uso de etanol como combustível. Por exemplo, nos Estados Unidos houve um aumento de cerca de 9 vezes no consumo de etanol entre os anos de 2000 e 2010 (FICHMAN, 2011), resultando em uma atmosfera mais rica em etanol. Medidas realizadas na região nordeste dos EUA em 2002 e 2004 mostraram concentrações médias de $0,3 \pm 0,4$ ppbv, enquanto mais recentemente em Los Angeles, no ano de 2010, a concentração média de etanol na atmosfera foi de 9 ± 5 ppbv (DE GOUW et al., 2012).

No Brasil, Colón 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 de todos os álcoois medidos (etanol, metanol e 1 e 2-propanol) chegava a concentrações de 10 a 100 vezes maiores do que na atmosfera da cidade de Los Angeles (EUA). Na cidade de Porto Alegre, nos anos 1996/97 as concentrações de etanol na atmosfera variaram de 0,4 a 68 ppbv (GROSJEAN, 1998).

A concentração de etanol dissolvido na água de chuva foi avaliada de forma pioneira no Brasil, na cidade de Ribeirão Preto. A concentração média ponderada pelo volume foi de $5,28 \pm 0,49 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 186$, GIUBBINA, 2017), valor mais elevado do que as concentrações encontradas em alguns países do hemisfério norte (KIEBER et al., 2014; MONOD et al., 2003; SNIDER; DAWSON, 1985). Por exemplo, a concentração média de etanol encontrada em Ribeirão Preto corresponde a cerca de 28 vezes a média encontrada na cidade de Wilmington, nos Estados Unidos, que foi de $0,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ (KIEBER et al., 2014). Isto indica que a atmosfera brasileira é mais rica em etanol quando comparada com a de outros países, devido ao elevado uso de etanol combustível no país.

O principal mecanismo de remoção de etanol da atmosfera é via reação com o radical hidroxila, com constante de velocidade $k = 2,9 \pm 0,15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K (ATKINSON et al., 1992). O principal produto da oxidação do etanol é o acetaldeído, conforme a reação (MILLET et al., 2012):

O tempo de residência do etanol foi estimado por diversos autores, variando de 2,4 a 4 dias (GROSJEAN, 1997; MILLET et al., 2012; NAIK et al., 2010), sendo que este valor depende da concentração de radical HO', seu principal sumidouro. Devido ao fato de ser formado fotoquimicamente, o radical HO' exibe uma forte variação na concentração de acordo com o período do dia, atingindo sua concentração máxima durante a tarde (maior incidência solar) e a mínima durante a noite. Como resultado, o tempo de residência do etanol na atmosfera deve exibir uma variação diurna oposta à do radical HO', ou seja, atinge seu mínimo durante a tarde e o máximo durante a noite (GROSJEAN, 1997).

De forma análoga ao etanol, os demais álcoois presentes na atmosfera têm como principal mecanismo de remoção a reação com o radical hidroxila (GROSJEAN, 1997). O metanol, outro álcool presente na baixa troposfera em concentrações relevantes, é oxidado a formaldeído (SINGH et al., 1995):

O metanol tem como principal fonte as atividades biogênicas, como a emissão direta das plantas (FELIX et al., 2014). Além disso, existem outras fontes menos importantes, como a queima de biomassa, reações fotoquímicas atmosféricas e atividades urbanas/industriais, incluindo a emissão veicular (JACOB et al., 2005). A reação 26 é o principal mecanismo de remoção em fase gasosa de metanol da atmosfera (JACOB et al., 2005), o que faz com que esse álcool tenha um papel significativo na química atmosférica pela produção do formaldeído e do radical hidroperoxila. A fotólise do formaldeído produz CO e radical hidroperoxila (MILLET et al., 2008):

O radical hidroperoxila, por sua vez, pode dar origem ao H₂O₂ ou então reagir com NO', dando origem a NO₂' (Equação 6), precursor de O₃ segundo as seguintes reações:

O ozônio é um oxidante forte, e sua presença na troposfera em concentrações elevadas é nociva à saúde humana e ao ecossistema terrestre (USEPA, 2006).

Como visto anteriormente, a oxidação de ambos os álcoois, etanol e metanol, pelo radical hidroxila gera os respectivos aldeídos, formaldeído e acetaldeído. Esses aldeídos presentes na troposfera também podem afetar a saúde humana. O formaldeído pode

provocar irritação no trato respiratório (1 - 10 ppm), e em concentrações mais elevadas (> 50 ppm) pode provocar pneumonia, bronquite e edema pulmonar. A toxicidade do acetaldeído é menos pronunciada do que o formaldeído, porém, em concentrações elevadas pode provocar enfermidades como necrose, bronquite e edema pulmonar. Ambos os aldeídos possuem ação mutagênica e carcinogênica em humanos (ANDRADE et al., 2002).

Dessa forma, a elevada quantidade de compostos oxigenados voláteis na atmosfera e as reações de oxidação correspondentes podem gerar implicações para a saúde e para o meio ambiente e que, portanto, precisam ser melhor investigadas. A introdução de políticas nacionais e internacionais destinadas a reduzir as emissões veiculares podem afetar a concentração de tais compostos na troposfera.

1.3 POLÍTICAS PÚBLICAS DE EMISSÕES VEICULARES

A Organização das Nações Unidas estima que de 1950 até 2015 houve um aumento de cerca de 3 vezes na população mundial, aproximando-se de 7,4 bilhões de pessoas no planeta em 2015. Mais da metade da população total (~54%) vive em áreas urbanas, e o processo de urbanização ocorreu de forma acelerada e desorganizada, principalmente em grandes centros metropolitanos (ONU, 2017).

Como consequência do aumento da população, houve um grande aumento no consumo de energia e na emissão dos gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄), além dos contaminantes de vida curta já citados anteriormente, como CO, NO_x, SO₂ e COVs, e do material particulado. O aumento na emissão desses compostos elevou as concentrações atmosféricas em áreas metropolitanas de tal forma, que chegam a violar frequentemente os padrões de qualidade do ar regulamentados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), aumentando a poluição do ar e afetando a saúde das pessoas. Segundo a OMS, estima-se que em 2012, 6,5 milhões de pessoas morreram de causas atribuídas à poluição do ar (OMS, 2012).

Enquanto a população mundial praticamente triplicou de 1950 a 2015, estima-se que a frota veicular mundial aumentou em cerca de 10 vezes no mesmo período (WILLIAMS; DAVIS; BOUNDY, 2017), o que torna o setor de transportes uma fonte majoritária desses poluentes na atmosfera. No sentido de melhorar o cenário crítico com relação à qualidade do ar e à intensificação do efeito estufa que leva às mudanças

climáticas, medidas de controle das emissões veiculares foram tomadas mundialmente, inclusive no Brasil.

1.3.1 PROCONVE

No Brasil, o programa mais eficaz para redução das emissões veiculares foi o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), instituído em 1986 por meio da resolução nº 18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

O PROCONVE foi implementado em fases e estabeleceu padrões de emissão cada vez mais restritivos para as diferentes categorias de veículos automotores. As fases do programa para os automóveis e veículos comerciais leves possuem a denominação “L”, sendo que a fase L1 iniciou em 1989 (CETESB, 2016). Na Tabela 2 estão apresentados os padrões de emissão para monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), hidrocarbonetos não metano (NMHC), óxidos de nitrogênio (NO_x), aldeídos (RCHO) e material particulado (MP), segundo as fases do programa para automóveis. Atualmente o programa encontra-se na fase L6.

Tabela 2 – Limites máximos de emissão para automóveis de acordo com as fases do PROCONVE

Fase	Resolução CONAMA	Período	CO (g/km)	HC (g/km)	NMHC (g/km)	NO _x (g/km)	RCHO (g/km)	MP (g/km)
L1	18/86	1989-1991	24,0	2,10	n.a.	2,0	n.a.	n.a.
L2	18/86	1992-1996	12,0	1,20	n.a.	1,4	0,15	n.a.
L3	15/95	1997-2004	2,0	0,30	n.a.	0,6	0,03	0,05
L4	315/02	2005-2008	2,0	0,30	0,16	0,25	0,02	0,05
L5	315/02	2009-2013	2,0	0,30	0,05	0,12	0,02	0,05
L6	415/09	2014-	1,3	0,30	0,05	0,08	0,02	0,025

n.a. = não se aplica

Fonte: adaptado do Relatório de Emissões Veiculares de 2016 (CETESB).

Os padrões do PROCONVE foram baseados nos fatores de emissão padrões para novos veículos estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), que são próximos dos valores estabelecidos pela União Europeia (ANDRADE et al., 2017).

Na fase L1, eliminou-se os modelos mais poluentes, e aprimorou-se os modelos em produção com inovações tecnológicas. Nas fases L2 e L3, as principais inovações nos veículos foram a injeção eletrônica, os carburadores assistidos eletronicamente e os

conversores catalíticos. Nas fases L4 e L5, a prioridade foi a redução das emissões de HC e NO (MMA, 2011).

Para veículos pesados (caminhões e ônibus), os padrões também são estabelecido pelo programa PROCONVE, com fases foram denominadas de “P” que começaram a ser implementadas em 1990 (CETESB, 2016). No caso das motocicletas e ciclomotores, o programa PROMOT é mais recente, tendo início em 2003.

Embora exista uma constante preocupação com relação aos veículos pesados, devido ao seu papel como principais emissores de NO_x e MP, nas fases P1 e P2, os limites para emissão gasosa e material particulado não foram exigidos legalmente. Foi somente na fase P3 (1994-1997) que se iniciaram as exigências com relação aos limites de emissão. Nessa fase, o desenvolvimento de novos modelos de motores visou a redução do consumo de combustível, aumento da potência e redução das emissões de NO_x. Também nessa fase houve uma redução drástica das emissões de CO e HC (MMA, 2011).

A fase P4 reduziu ainda mais os limites da fase anterior, e as fases P5 e P6 tiveram como objetivo principal a redução das emissões de NO_x, incluindo o MP. No entanto, a fase P6 não foi implementada no tempo previsto, devido ao atraso na especificação do combustível de baixo teor de enxofre (diesel) a ser comercializado e nas inovações tecnológicas de motores. A redução do teor de enxofre no combustível era condição essencial para o bom funcionamento do catalisador exigido nessa fase.

Na década de 1980 a concentração de enxofre no diesel era de 13.000 ppm, e em 2005, passou a ser comercializado o diesel S-2000 (2000 ppm de enxofre como limite máximo) em todo Brasil, enquanto o S-500 (500 ppm) passou a ser vendido apenas nas regiões metropolitanas. Desde 2014, está em vigor a Resolução da ANP nº 50 de 2013, em que o teor de enxofre máximo para o diesel comercializado nas regiões metropolitanas deve ser de 10 ppm, e no interior, de 500 ppm. Essa modificação na composição do diesel proporcionou uma redução significativa das emissões de enxofre nos últimos anos.

No estado de São Paulo, estima-se que o número de veículos em circulação aumentou de 10 milhões em 2006 para quase 16 milhões em 2016 (CETESB, 2016). Mesmo com esse aumento na frota veicular, o programa de controle de emissões estabelecido em várias etapas fez com que o total de poluentes emitidos não sofresse aumento significativo, sendo que em 2016 todos os poluentes apresentaram uma redução significativa em suas emissões com relação a 2006, como mostra a Figura 5 (ANDRADE et al., 2017).

Figura 5 - Evolução das emissões dos poluentes no Estado de São Paulo

Fonte: Relatório de Emissões Veiculares de 2016 (CETESB).

A redução das emissões veiculares promovida pelo PROCONVE foi acompanhada de políticas públicas para a promoção do uso em larga escala de biocombustíveis, como etanol e biodiesel (ANDRADE et al., 2017).

1.3.2 Biocombustíveis

A busca por combustíveis alternativos tem como objetivo reduzir a atual dependência de derivados de petróleo, diminuindo, assim, a emissão de gases de efeito estufa. Em dezembro de 2015, aconteceu em Paris a 21ª Conferência das Partes (COP-21) da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), que reuniu os 195 países-parte a fim de firmar um acordo global para frear as emissões de gases de efeito estufa, limitando o aumento da temperatura global em 2 °C até 2100. O Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% em 2025 com relação aos níveis de 2005. Para isso, o país se comprometeu, entre outras medidas, a alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética em 2030 (MMA, 2018).

No Brasil, uma fração significativa dos combustíveis veiculares (etanol e biodiesel) é derivada da biomassa. A produção de bioenergia no país tem sido

impulsionada nas últimas quatro décadas, após a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) por decreto governamental em novembro de 1975, como resposta a um aumento no preço internacional do petróleo e a um declínio nos preços do açúcar (ANDRADE et al., 2017; CRUZ et al., 2016).

Na primeira fase do Proálcool (1975-1979), o álcool produzido em destilarias anexas às usinas de açúcar era do tipo anidro, o que permitia a mistura com a gasolina. Assim, o programa exigiu o uso inicial de 10% de etanol anidro como aditivo à gasolina, para aumentar a octanagem, em substituição ao chumbo tetraetila, que foi completamente removido da gasolina em 1991 (NOGUEIRA et al., 2015). O primeiro efeito disso foi uma diminuição de ~76% na concentração de chumbo observada na atmosfera de São Paulo na década de 1990 com relação a 1980 (ROMIEU et al., 1997).

Na segunda fase do Proálcool (1979-1985), novas destilarias foram abertas com o único objetivo de produzir etanol, e começou então a produção de etanol hidratado (etanol 95%) para ser utilizado por modelos de automóveis movidos a álcool que já estavam sendo produzidos (CRUZ et al., 2016). A partir de então, houve uma grande produção desses veículos, como mostra a Figura 6. No entanto, o programa Proálcool foi interrompido entre os anos de 1989 e 1990, devido a uma crise de abastecimento de etanol. Pela primeira vez, o governo teve que importar álcool e os consumidores tiveram sérias dificuldades em conseguir esse combustível para abastecer seus carros. Com isso, a produção de veículos movidos a etanol caiu consideravelmente até chegar a 11% do total de vendas no ano de 1990 (Figura 6; NOGUEIRA et al., 2015).

Figura 6 – Número de veículos novos registrados no Brasil por ano, no período de 1979 a 2013

Fonte: adaptado de NOGUEIRA et al. (2015)

Em 2003, a tecnologia *flex fuel* foi introduzida permitindo que os motores dos veículos funcionassem com quaisquer proporções de mistura gasolina-etanol. O aumento da venda de veículos *flex* fez a produção de cana-de-açúcar e de etanol voltar a crescer, fomentando o setor sucroalcooleiro nos anos 2000 (CRUZ et al., 2016).

Atualmente, a proporção de etanol anidro na gasolina (Gasolina C ou gasool) é de 27% v/v e o etanol hidratado também é usado como combustível em veículos leves. Com isso, em 2017 foram consumidos 25,6 bilhões de litros de etanol, o que representou 23% de todo o combustível veicular (incluindo o diesel) utilizado no Brasil nesse ano (ANP, 2017).

Além do etanol, o Brasil tem experimentado o uso de biodiesel como aditivo ao diesel comum desde 2008, quando a sua adição se tornou obrigatória (NOGUEIRA et al., 2015). O teor mínimo de biodiesel foi fixado em 2% v/v em 2008 e esse conteúdo deve aumentar gradualmente, chegando a 10% v/v em 2019, de acordo com a Lei nº 13.263/2016.

O elevado uso do etanol como combustível veicular tem impactos significativos na qualidade do ar. Com relação à gasolina, veículos *flex* movidos à etanol emitem concentrações significativamente maiores de CO, hidrocarbonetos e aldeídos (CETESB, 2016), sendo esses últimos importantes precursores de ozônio, que representa um problema sério na qualidade do ar de cidades metropolitanas, como São Paulo.

Os compostos orgânicos oxigenados emitidos na queima de etanol, por serem polares, possuem solubilidade em água relativamente alta, como no caso do etanol, que possui constante da lei de Henry de $190 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e o acetaldeído de $13 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ (a 25°C ; SNIDER; DAWSON, 1985). Dessa forma, essas espécies podem ser dissolvidas em águas superficiais levando a uma diminuição da sua concentração na atmosfera. Por outro lado, reações fotoquímicas e biogênicas que ocorrem nas águas superficiais podem atuar como fonte desses gases para atmosfera (AVERY et al., 2016).

1.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E ETANOL EM ÁGUA SUPERFICIAL

A atmosfera pode ser uma importante fonte de espécies químicas para os ambientes aquáticos. Concentrações relevantes de peróxido de hidrogênio foram encontradas na superfície de águas oceânicas, rios e lagos (COOPER; ZIKA, 1983;

MILLER; KESTER, 1988; YOCIS; KIEBER; MOPPER, 2000). Sua presença deve-se, em parte, à difusão direta da atmosfera e à chuva, mas também devido à formação dessa espécie na água superficial pela reação de desproporcionamento do íon superóxido ($O_2^{\cdot-}$) na presença de luz (COOPER; ZIKA, 1983):

Por sua vez, o íon superóxido é formado pela redução do oxigênio na superfície de águas naturais, onde substâncias cromóforas podem gerar elétrons livres por fotoionização ou reduzir o oxigênio pela transferência de energia do estado excitado. Também é possível que o íon superóxido seja formado pela transferência de um elétron de metais reduzidos ou por reações heterogêneas fotocatalisadas, como por exemplo, com dióxido de titânio (COOPER et al., 1988).

Um estudo clássico realizado no sudeste dos Estados Unidos mostrou que a concentração de H_2O_2 em águas superficiais de rios e lagos variou entre 0,09 e 0,32 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e que após 45 min de exposição à luz solar houve um aumento de aproximadamente 10 vezes na concentração de H_2O_2 (COOPER e ZIKA, 1983). Scully e colaboradores (1996) encontraram elevada correlação entre as velocidades de formação de H_2O_2 e a concentração de carbono orgânico dissolvido nas águas de diversos lagos do Canadá, evidenciando o papel das substâncias cromóforas na absorção de radiação UV e na formação de H_2O_2 .

A formação de peróxido de hidrogênio é um fator importante na manutenção do potencial redox das águas naturais. Além disso, a presença do H_2O_2 implica na presença de espécies reativas, como o radical hidroxila, que pode afetar a composição química do ambiente aquático em questão.

Os ambientes aquáticos podem atuar como fonte ou sumidouro de espécies gasosas presentes na atmosfera. No caso do etanol, para avaliar seu possível impacto devido ao aumento do uso de etanol combustível, é importante entender a contribuição relativa das suas fontes e sumidouros, incluindo a dinâmica dos ambientes aquáticos (KIRSTINE; GALBALLY, 2012). Recentemente, Avery e colaboradores (2016) relataram que a concentração de etanol em águas superficiais (lagos, estuário e águas do mar) variou de 5 a 598 nmol L^{-1} , tendo casos em que o corpo hídrico atuou como fonte de etanol para a atmosfera e em outros como sumidouro.

No caso do Brasil, diferentemente dos Estados Unidos, há abundância de radiação solar praticamente todo o ano, o que pode levar a maior eficiência na formação de etanol em águas superficiais via reações radicalares e, portanto, é preciso avaliar se os corpos

d'água poderiam atuar como fonte de etanol. Por outro lado, a emissão veicular de etanol no Brasil é grande, e o corpo hídrico poderia atuar como sumidouro dessa espécie. O papel das águas superficiais nos processos de formação e consumo de espécies gasosas é pouco estudado no Brasil, e deve ser investigado.

1.4.1 Trocas gasosas na interface ar-água

Para estudar o fluxo das espécies gasosas em um corpo d'água pode-se utilizar diversas abordagens metodológicas. O modelo mais simples para descrever a transferência ar-água de uma substância é o chamado modelo de dois filmes finos (LISS; SLATER, 1974; WHITMAN, 1923). Nesse modelo, a interface entre a fase gasosa e a fase aquosa é considerada como um sistema de duas camadas finas de filme estacionário na superfície de cada uma das fases, que é a única resistência à transferência de massa.

Assume-se que o gás de interesse está distribuído de forma homogênea no seio da atmosfera e da superfície do corpo d'água, e que haverá um gradiente de concentração através do sistema de camadas, com espessura (z) na ordem de alguns micrômetros. Na Figura 7, um esquema do modelo está representando o caso em que a concentração atmosférica do gás (C_g) é maior que a sua concentração na água (C_a), ou seja, o fluxo está no sentido do ar para a água (ar→água).

Figura 7 - Esquema do modelo de dois filmes aplicado para a interface ar-água.

Fonte: adaptado de LISS; SLATER (1974).

Por se tratar de camadas finas, o processo responsável pelo transporte do gás através do sistema de camadas é o da difusão molecular. Dessa forma, pode-se aplicar a

primeira lei de Fick para o cálculo do fluxo do gás através de cada camada (Equação 31; LISS; SLATER, 1974).

$$F = k \Delta C \quad (31)$$

Onde ΔC é a diferença entre a concentração do gás no meio (atmosfera ou água) e na interface; e k é a velocidade de transferência, que é igual a razão entre o coeficiente de difusão do gás no material constituinte da camada (D) e a espessura da camada (z). O valor de k depende de inúmeros fatores, dos quais o grau de turbulência nos fluidos nos dois lados da interface e a reatividade química do gás estão entre os fatores mais importantes (GARBE et al., 2014).

O gradiente de concentração pode ser determinado a partir da diferença entre a concentração do gás medida experimentalmente na água superficial (C_a) e a concentração atmosférica do gás esperada no equilíbrio com a fase aquosa ($C_{a(eq)}$), que pode ser calculada utilizando a lei de Henry (Equação 32).

$$H = \frac{C_{a(eq)}}{C_g} \quad (32)$$

Onde H é a constante da lei de Henry sem dimensão, sendo esta a razão entre a concentração do gás dissolvido na água no equilíbrio (mol m^{-3}) e a concentração do gás na atmosfera (mol m^{-3}) numa dada temperatura.

Como a velocidade de transferência (k) engloba as contribuições das velocidades de transferência das duas camadas, a gasosa e a aquosa, temos a definição de k_t , isto é, a velocidade de transferência total.

O parâmetro k_t é difícil de ser calculado experimentalmente e existem diversas abordagens metodológicas para sua determinação. Cole e coautores (2010) compararam quatro métodos para estimar o valor de k_t em vários lagos pequenos (0,3 a 45 hectares) e com incidência de ventos de baixa velocidade ($< 3 \text{ m s}^{-1}$). Os autores ressaltam que existem diversas condições que podem alterar esse valor, como por exemplo, estratificação do corpo d'água, rugosidades na superfície ou vegetação circundante. No entanto, a maioria dos métodos convergiu para um valor médio de $0,50 \text{ m dia}^{-1}$.

Assim, a Equação 31 pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = k_t (C_a - HC_g) \quad (33)$$

Considerando a atmosfera como referência, o fluxo possui um sinal negativo caso a concentração do gás medido na atmosfera no equilíbrio seja maior que na água (fluxo

invasivo, sentido ar→água), e um sinal positivo no caso contrário (fluxo evasivo, sentido água→ar).

1.4.2 Aspectos teóricos do método da coleta do condensado

Para a determinação de H_2O_2 , etanol e acetaldeído na fase gasosa, pode-se utilizar o método da coleta do condensado, em que a amostragem é realizada condensando o vapor d'água atmosférico em uma superfície resfriada (FARMER; DAWSON, 1982). Dessa forma, todas as espécies solúveis presentes na atmosfera serão coletadas junto com o vapor d'água, podendo ser analisadas na fase condensada obtida. A descrição de como foi realizada a coleta do condensado está apresentada na parte experimental, item 3.1.

O modelo de dois filmes finos, como esquematizado na Figura 7, pode ser aplicado aqui para descrever o processo de transferência das espécies de interesse do ar para a fase aquosa (condensado). Como visto, a primeira lei de Fick pode ser utilizada para calcular o fluxo do gás através de uma determinada camada (Equação 31). Sabendo que a velocidade de transferência é igual a razão entre o coeficiente de difusão e a espessura da camada, a Equação 31 pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = \frac{D}{z} \Delta C \quad (34)$$

Como as espécies em questão neste estudo são solúveis em água, a resistência da camada limite aquosa pode ser negligenciada e considera-se que a camada gasosa seja a mais importante para controlar a transferência, por isso, utilizaremos os coeficientes de difusão das espécies no ar.

O vapor d'água será transferido do ar para a fase condensada e juntamente com ele, as espécies solúveis. Assim, teremos dois fluxos: o do vapor d'água (F_v) presente na atmosfera ambiente para a fase condensada na superfície do tubo (Equação 35) e o fluxo do gás A de interesse (F_A) do ar ambiente para a fase condensada (Equação 36).

$$F_v = \frac{D_v}{z_v} \Delta \rho_v \quad (35)$$

$$F_A = \frac{D_A}{z_A} \Delta \rho_A \quad (36)$$

Onde:

D_v e D_A são os coeficientes de difusão da água e do gás A no ar;

z_v e z_A são as espessuras das camadas do vapor d'água e do gás A;

$\Delta\rho_v$ é a diferença da concentração (ou densidade) do vapor d'água no ar ambiente ($\rho_{v\infty}$) e na superfície do tubo (ρ_{vw}), e $\Delta\rho_A$ é a diferença da concentração do gás A no ar ambiente ($\rho_{A\infty}$) e na superfície do tubo (ρ_{Aw}).

De acordo com Farmer e Dawson (1982), a razão entre os fluxos do gás A (Equação 36) e do vapor d'água na fase condensada (Equação 35) é igual à concentração de A no condensado, e dessa forma a Equação 37 é obtida.

$$C_A = \frac{D_A z_v (\rho_{A\infty} - \rho_{Aw})}{D_v z_A (\rho_{v\infty} - \rho_{vw})} \quad (37)$$

Onde:

C_A é a concentração do condensado em g g⁻¹;

D_A e D_v são respectivamente os coeficientes de difusão do gás A e do vapor d'água no ar em cm² s⁻¹;

z_v e z_A são as espessuras das camadas do vapor d'água e do gás A em μm;

$\rho_{A\infty}$ é a concentração (ou densidade) do gás A no ar ambiente em g cm⁻³;

ρ_{Aw} é a densidade do gás A na superfície do tubo em g cm⁻³;

$\rho_{v\infty}$ é a densidade do vapor d'água no ar ambiente em g cm⁻³;

ρ_{vw} é a densidade do vapor d'água na superfície do tubo em g cm⁻³.

A diferença das densidades do vapor d'água ($\rho_{v\infty} - \rho_{vw}$) determina a velocidade de formação do condensado, enquanto a diferença das densidades do gás A ($\rho_{A\infty} - \rho_{Aw}$) está relacionada com a solubilidade do mesmo em água. A espessura das camadas do gás A e do vapor d'água podem ser consideradas iguais ($z_v = z_A$), uma vez que as espécies aqui estudadas são solúveis em água.

Assim, a Equação 37 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\rho_{A\infty} = C_A \frac{D_v}{D_A} (\rho_{v\infty} - \rho_{vw}) + \rho_{Aw} \quad (38)$$

O termo ρ_{Aw} depende da solubilidade do gás A em água, e pode ser relacionado com a concentração do gás A no condensado (C_A) pela lei de Henry (Equação 39).

$$C_A = H_A \rho_{Aw} \quad (39)$$

Onde H_A é a constante de Henry em unidades de cm³ g⁻¹ na temperatura de 0 °C, que é a temperatura aproximada da superfície do tubo. Para chegar nessa unidade, basta dividir o valor da constante da lei de Henry sem dimensão pela densidade da água a 0 °C. Dessa forma, das Equações 38 e 39 obtém-se:

$$\rho_{A\infty} = C_A \left[\frac{D_v}{D_A} (\rho_{v\infty} - \rho_{vw}) + \frac{1}{H_A} \right] \quad (40)$$

No caso de gases extremamente solúveis em água, como o H_2O_2 ($H_A = 1,8 \times 10^7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a 273 K; O'SULLIVAN et al., 1996), o valor de H_A será elevado e, portanto, o seu inverso será próximo de zero. Dessa forma, a Equação 40 pode ser simplificada para:

$$\rho_{A\infty} = C_A \frac{D_v}{D_A} (\rho_{v\infty} - \rho_{vw}) \quad (41)$$

Já o etanol e o acetaldeído foram considerados gases moderadamente solúveis, com $H_A = 3,3 \times 10^4$ e $1,7 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a 273 K, respectivamente (SNIDER; DAWSON, 1985). Por isso, a Equação 40 é utilizada para calcular a concentração de desses compostos orgânicos na fase gasosa.

A densidade do vapor d'água no ambiente ($\rho_{v\infty}$) pode ser calculada pela equação dos gases ideais, e corrigida com o valor da umidade relativa do ar medida experimentalmente.

$$\rho_{v\infty} = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \times UR(\%) \quad (42)$$

Onde:

m é massa de água em g;

V é o volume em L;

P é a pressão do vapor da água no ar em mmHg;

M é a massa molar da água;

R é a constante dos gases ideais: $62,3 \text{ mmHg L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T é a temperatura absoluta em kelvin;

$UR(\%)$ é a umidade relativa do ar em porcentagem.

A pressão de vapor da água (P), utilizada no cálculo da densidade do vapor d'água, pode ser calculada numa dada temperatura a partir da Equação de Clausius-Clapeyron (Atkins e De Paula, 2003; Equação 43).

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (43)$$

Onde:

P_1 e P_2 são as pressões de vapor da água (mmHg) para as temperaturas T_1 e T_2 (K);

ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização da água a 25 °C: 44 kJ mol^{-1} ;

R é a constante dos gases ideais: $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Para calcular a pressão de vapor da água (P_2) na temperatura registrada na amostragem (T_2), utilizou-se um valor de pressão de vapor da água conhecido numa dada temperatura ($T_1 = 293,15 \text{ K}$ e $P_1 = 17,5 \text{ mmHg}$). Esses valores e as demais constantes necessárias para realização deste trabalho foram obtidos no “*Handbook of Chemistry and Physics*” (LIDE, 2003).

Um exemplo de cálculo das concentrações das espécies na fase gasosa a partir das suas concentrações no condensado é dado na seção de resultados, no item 4.4.1.

2. OBJETIVOS

O objetivo global deste trabalho foi fornecer subsídios para compreender melhor como as políticas públicas voltadas às emissões veiculares, incluindo o uso de etanol combustível, podem afetar a composição química da atmosfera, com foco no papel do peróxido de hidrogênio como oxidante.

Para atingir o objetivo global, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Determinar as concentrações de peróxido de hidrogênio na água de chuva de Ribeirão Preto aplicando o método de fluorescência adaptado para águas naturais que utiliza o sistema DCFH/DCF;
 - Avaliar o comportamento do peróxido de hidrogênio na água de chuva ao longo dos anos, considerando parâmetros meteorológicos como a taxa de precipitação e a radiação solar;
 - Investigar o impacto das políticas públicas de redução das emissões de dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio de fontes veiculares na concentração de peróxido de hidrogênio na água de chuva de Ribeirão Preto;
 - Avaliar como as espécies etanol e acetaldeído podem afetar os processos de consumo e formação de peróxido de hidrogênio, tendo em vista as políticas públicas nacionais e globais atuais para o uso de etanol combustível;
 - Determinar as concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído na atmosfera e em águas superficiais a fim de estimar os fluxos na interface ar-água em Ribeirão Preto e em São Paulo, comparando uma cidade de médio porte com uma megacidade com elevados níveis de emissões veiculares.
-

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAGEM

As amostragens foram realizadas principalmente na cidade de Ribeirão Preto, sendo que para efeito de comparação, algumas amostragens também foram realizadas na cidade de São Paulo. A cidade de Ribeirão Preto (21°10'42"S, 47°48'24"O) localiza-se no interior do estado de São Paulo, a 316 km noroeste da capital São Paulo, e possui uma população estimada de 682.302 habitantes em 2017 e uma área total de 650,9 km² (IBGE, 2017). É a cidade-sede da Região Metropolitana de Ribeirão Preto (RMRP), que compreende 34 municípios no total, aproximadamente 1,6 milhões de habitantes, e que tem a indústria sucroalcooleira como principal atividade econômica (Figura 8).

Ribeirão Preto possui um clima tropical, sendo que a variação das temperaturas médias ao longo do ano é pequena: a temperatura média do mês mais quente do ano (janeiro) é de 25,0 °C, e do mês mais frio do ano (julho) é de 20,0 °C. O regime de chuvas caracteriza-se como seco no inverno e úmido no verão, com um volume de chuva anual (média histórica) de 1422,5 mm (CEPAGRI, 2017).

A cidade de São Paulo (23°32'51"S, 46°37'33"O) é a sede da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), com 39 municípios, uma área total de 7.946,8 km², e uma população estimada de mais de 21 milhões de habitantes (IBGE, 2017). O clima de São Paulo é mais ameno quando comparado com o clima de Ribeirão Preto, além de possuir uma amplitude térmica maior entre o verão e o inverno com temperaturas médias de 24,0 °C e 17,0 °C respectivamente (CEPAGRI, 2017).

Figura 8 - Cana-de-açúcar produzida no Brasil com aproximação no estado de São Paulo. As cidades de Ribeirão Preto e São Paulo estão em destaque

Fonte: Adaptado de Atlas Nacional Digital do Brasil – IBGE¹.

As amostras de água de chuva foram coletadas em Ribeirão Preto entre setembro/2014 e dezembro/2017, com base em eventos e utilizando um coletor automático construído de forma artesanal (Figura 9). O coletor se abre quando a chuva começa e se fecha quando termina, devido à presença de um sensor de água que aciona a abertura do coletor quando molhado e o seu fechamento quando seco.

Para a coleta de amostras destinadas à determinação de compostos orgânicos foram utilizados frascos e funis de vidro conectados por um adaptador de Teflon®. Esses funis de 14 ou 23 cm de diâmetro foram selecionados de acordo com o volume de chuva esperado. A limpeza foi realizada com solução Fenton ($1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) para remoção de resíduos orgânicos, e enxaguados à exaustão com água desionizada e água ultrapura ($R > 18 \text{ M}\Omega$, sistema Milli-Q; Millipore). Os frascos de vidro de 0,5 L foram submersos em solução Fenton por 2 h, e posteriormente, também enxaguados à exaustão com água desionizada e água ultrapura (CAMPOS et al., 2007).

¹Disponível em: https://ww2.ibge.gov.br/apps/atlas_nacional/. Acessado em 30 out. 2017.

Para a coleta de amostras destinadas à determinação de íons majoritários e de peróxido de hidrogênio foram utilizados frascos e funis de polietileno (25 cm de diâmetro) também conectados por um adaptador de Teflon®. Os funis e frascos foram lavados inicialmente com detergente diluído 2% v/v e escova, e depois os funis foram apenas enxaguados com água desionizada e água ultrapura, enquanto os frascos de polietileno de 2 L foram armazenados com água desionizada até o momento da coleta, e enxaguados com água ultrapura.

Figura 9 - Foto do coletor de chuva automático fechado

Fonte: a própria autora.

As amostras de água de chuva foram retiradas do campo imediatamente após o término do evento, ou cedo pela manhã, quando a chuva cessava de madrugada. Em alguns casos, 2 amostragens foram realizadas em paralelo, sendo que um dos funis foi retirado após os primeiros mililitros de chuva e o outro permaneceu até o final da chuva.

As amostras destinadas à determinação de peróxido de hidrogênio não foram filtradas, sendo analisadas imediatamente. No caso das amostras destinadas às análises de etanol e dos outros compostos orgânicos, estas não foram filtradas, sendo armazenadas em frascos de polipropileno a -22 °C até a análise. No caso dos ânions majoritários e do carbono orgânico dissolvido, as amostras foram filtradas utilizando membranas de polietersulfona (PES, PALL Corporation, de porosidade 0,2 µm), e armazenadas, respectivamente, em frascos de polipropileno a -22 °C e em frascos de vidro âmbar a 4 °C.

As amostras de fase gasosa foram coletadas em Ribeirão Preto e em São Paulo, utilizando o método de coleta e análise do condensado atmosférico (DEFOREST; KIEBER; WILLEY, 1997; FARMER; DAWSON, 1982). Esse método consiste em determinar a concentração das espécies na amostra aquosa obtida pela condensação do vapor d'água na superfície de tubos preenchidos com gelo.

O coletor utilizado para a amostragem constituiu-se de um recipiente cilíndrico, de aproximadamente 40 cm de altura e 28 cm de diâmetro, contendo seis posições de coleta individuais (Figura 10). Nessas posições foram introduzidos tubos de vidro (30 cm altura e 3,5 cm diâmetro) preenchidos com gelo. Um funil de vidro de 7,5 cm de diâmetro foi colocado logo abaixo de cada tubo, levando o condensado para dentro de um frasco de amostragem de Teflon® de 30 mL (Figura 11). As amostras das seis posições foram mescladas para formar uma única amostra.

Figura 10 - Fotos do coletor de condensado que foi utilizado para amostragem da fase de vapor. (a) Vista lateral; (b) vista superior do coletor; e (c) vista do coletor aberto

Fonte: a própria autora.

Figura 11 - (a) Esquema da vista externa do coletor e (b) da vista interna do coletor, em corte transversal

Fonte: DEFOREST; KIEBER; WILLEY, 1997.

Todas as vidrarias e frascos utilizados na coleta de espécies gasosas foram lavados com H_2SO_4 10% v/v e enxaguados com água desionizada e água ultrapura. A coleta foi realizada na altura do solo por no mínimo 1 h. O volume de condensado obtido depende da umidade relativa do ar, que precisa ser de no mínimo 40%. Quando a umidade do ar estava baixa (isto é, próxima de 50%), a coleta foi realizada por mais tempo, podendo chegar até 2 h, a fim de obter um volume médio de 2 a 3 mL por frasco. A temperatura e a umidade relativa do ar foram medidas antes e depois da coleta utilizando um termohigrômetro Digi-Sense (modelo número 20250-30).

As amostras de água de superfície foram coletadas próximo às margens, com o auxílio de um bastão de aproximadamente 1,5 m, utilizando frascos de vidro de 40 mL, submersos nos primeiros centímetros da coluna d'água. Os frascos foram pré-lavados com ácido sulfúrico 10% v/v, exaustivamente enxaguados com água desionizada e ultrapura, sendo que antes da coleta, estes foram enxaguados com a própria amostra. As amostras foram filtradas utilizando membrana PES (0,2 μm) e analisadas imediatamente.

As amostras de água superficial foram coletadas de outubro/2016 a julho/2017 em três locais em Ribeirão Preto, indicados na Figura 12: Lago Monte Alegre localizado no *campus* da USP (A); em um dos lagos do Parque das Artes (B); e na Lagoa do Saibro, localizada no Parque dos Lagos numa área de recarga do aquífero Guarani (C). Três campanhas foram realizadas em São Paulo em dois locais: no *campus* da USP Butantã (D) e no Parque Ibirapuera (E, Figura 13).

Fonte: Google Mapas².

Fonte: Google Mapas².

As amostragens de fase gasosa foram realizadas simultaneamente às amostragens de água superficial e o coletor de condensado foi posicionado próximo às margens dos lagos, na altura do solo para se aproximar da lâmina d'água, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Foto da amostragem de fase gasosa, realizada à margem do lago do Parque das Artes, em Ribeirão Preto

Fonte: a própria autora.

3.2 DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

3.2.1 Determinação da atividade específica da enzima peroxidase

A enzima peroxidase (HRP) foi utilizada em dois métodos diferentes neste trabalho para determinação de peróxido de hidrogênio. Dessa forma, foi necessário

acompanhar a eficiência da enzima a partir da sua atividade específica, que foi determinada a partir da reação do peróxido de hidrogênio com o guaiacol, catalisada pela HRP, formando tetraguaiacol (Figura 15).

Figura 15 - Reação de formação do tetraguaiacol a partir do guaiacol catalisada pela enzima peroxidase (HRP)

Fonte: Adaptado de ZERAIK et al., 2008.

O espectrofotômetro utilizado foi o UV-1800 SHIMADZU UV acoplado a um banho termostático ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) da marca Haake, modelo K15 com controle de temperatura.

A solução de HRP (de 250 a 330 unidades/mg, SIGMA) foi preparada com aproximadamente 1,0 mg em 100 mL de solução tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,2), sendo estocada em geladeira a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solução de H_2O_2 comercial (Merck) foi padronizada utilizando permanganato de potássio em meio ácido (MENDHAM et al., 2011). As soluções de H_2O_2 ($8,3\text{ mmol L}^{-1}$), e guaiacol ($18,0\text{ mmol L}^{-1}$), foram sempre preparadas no dia do experimento. A reação foi realizada em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

3.2.2 Determinação de peróxido de hidrogênio por fluorescência

O método utilizado foi baseado na medida de fluorescência do fluoróforo 2'-7'-diclorofluoresceína (DCF) que é produto da reação de oxidação do 2'-7'-diclorodihidrofluoresceína (DCFH) pelo H_2O_2 , mediada pela enzima HRP (KESTON; BRANDT, 1965). Esse método foi adaptado e otimizado para a determinação de H_2O_2 em águas naturais durante o trabalho de iniciação científica, e foi utilizado neste trabalho.

A solução estoque de diacetato de 2'-7'-diclorodihidrofluoresceína (DCFH/DA; $1,0\text{ mmol L}^{-1}$) foi preparada em etanol absoluto e armazenada em freezer a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até

6 meses. A ativação do DCFH/DA para DCFH foi feita em meio básico, utilizando uma solução de hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

O meio reacional teve seu pH controlado pela solução $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 7,2) contendo $0,04 \text{ mg mL}^{-1}$ de sulfato de zinco heptahidratado. A adição de Zn^{2+} foi necessária para inibir a auto-oxidação do DCFH na presença de HRP (KESTON; BRANDT, 1965).

Após a padronização da solução de H_2O_2 comercial, uma solução padrão estoque de $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ foi preparada para a construção das curvas analíticas. Pequenos volumes ($10\text{-}120 \text{ } \mu\text{L}$) da solução padronizada de H_2O_2 foram adicionados em $3,0 \text{ mL}$ da solução reagente, que continha aproximadamente $2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DCFH e $0,3 \text{ U mL}^{-1}$ de HRP em tampão fosfato pH 7,2. A faixa de trabalho da curva analítica foi de 35 a 400 nmol L^{-1} .

Para analisar as amostras de água de chuva e da fase condensada, foi feita uma diluição adicionando um pequeno volume da amostra não-filtrada ($20\text{-}50 \text{ } \mu\text{L}$) em $3,0 \text{ mL}$ da solução reagente para as medidas de fluorescência. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

As amostras de água superficial foram filtradas em membrana de polietersulfona (PES, PALL Corporation, de porosidade $0,2 \text{ } \mu\text{m}$) devido à alta concentração de material particulado em suspensão, que pode absorver ou espalhar a luz da lâmpada do espectrofluorímetro. Os reagentes foram adicionados em $3,0 \text{ mL}$ de amostra de água superficial para atingir concentrações finais de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ DCFH e $0,3 \text{ U mL}^{-1}$ HRP. Adições de solução padronizada de H_2O_2 foram realizadas para determinar a concentração do analito, para evitar o efeito da matriz, pois há a possibilidade de supressão da fluorescência pela matéria orgânica dissolvida presente na matriz da amostra (KIEBER; ZHOU; MOPPER, 1990).

A especificidade do método foi avaliada utilizando a enzima catalase, específica para a decomposição de H_2O_2 em água e oxigênio (SWITALA; LOEWEN, 2002). Uma solução de catalase (extraída de fígado bovino, SIGMA) foi preparada em solução tampão fosfato pH 7,2, e adicionada na concentração final de $0,14 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a uma alíquota de amostra de água de chuva antes de ser analisada para H_2O_2 .

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro SHIMADZU RF-5301PC acoplado a um banho termostático ($T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$) da marca PolyScience modelo WD05. Os parâmetros do espectrofluorímetro foram ajustados da seguinte forma: 502 nm para a excitação; emissão de 510 a 600 nm ; velocidade de

escaneamento média; intervalo de amostragem de 1 nm; ambas as fendas de excitação e emissão de 1,5 nm; e a sensibilidade foi ajustada para alta.

3.2.3 Determinação de peróxido de hidrogênio por espectrofotometria

Com o objetivo de validar o método DCFH/DCF, amostras de água de chuva foram analisadas para H_2O_2 em paralelo por esse método e pelo método espectrofotométrico clássico, baseado na oxidação de N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD; BADER; STURZENEGGER; HOIGNÉ, 1988). Em uma cubeta de 1 cm de caminho ótico, 400 μL de uma solução tampão fosfato 0,5 mol L^{-1} (pH 6,0), 30 μL da solução de DPD (1% em 0,1 mol L^{-1} H_2SO_4) e 25 μL da solução de HRP foram adicionados em 2,0 mL de amostra de água de chuva. Após 10 minutos de reação, a absorvância foi medida em 551 nm utilizando o espectrofotômetro UV-1800 SHIMADZU. A curva analítica foi construída de 0 a 52,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando cinco soluções padrões de H_2O_2 de diferentes concentrações preparadas a partir de uma solução estoque de 10,0 mmol L^{-1} .

3.3 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS OXIGENADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

As determinações de acetaldeído e etanol nas amostras de água de chuva, fase condensada e água superficial foram realizadas simultaneamente por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo a gás da marca Agilent GC 7890 A (Agilent Technologies) equipado com detector de ionização por chama (GC-FID) e coluna capilar de sílica fundida Carbowax (30 m x 0,25 mm i.d., espessura 0,25 μm ; Chrompack). A preparação de amostra por *headspace* foi utilizada a partir de um amostrador automático (CombiPal, CTC Analytics).

O método foi desenvolvido pela doutoranda Fernanda F. Giubbina e contou com a minha coautoria e a colaboração do Prof. Dr. Bruno De Martinis do mesmo departamento (GIUBBINA et al., 2017). Os limites de detecção e quantificação bem como a faixa das curvas analíticas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), e faixa da curva analítica para determinação de acetaldeído e etanol por GC-FID

Espécie	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa da curva analítica ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Acetaldeído	0,20	0,60	0,2 – 2,0
Etanol	0,41	1,23	0,5 – 16

Fonte: GIUBBINA et al., 2017

Brevemente, para o preparo da curva analítica foram utilizadas soluções padrões de acetaldeído, etanol e isobutanol (pureza $\geq 99,5\%$; SIGMA). Em *vials* de vidro de 10 mL foram adicionados 2,0 mL das soluções padrões, 70 μL do padrão interno isobutanol ($0,8\ \mu\text{mol L}^{-1}$) e 1,0 g de NaCl, para favorecer a volatilização dos analitos. 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 $80\ ^\circ\text{C}$, 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 $27\ ^\circ\text{C}$ com aquecimento de $5\ ^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $50\ ^\circ\text{C}$, em seguida um novo aquecimento de $35\ ^\circ\text{C min}^{-1}$ até $180\ ^\circ\text{C}$. As temperaturas do injetor e do detector foram de 220 e $300\ ^\circ\text{C}$, respectivamente. Nitrogênio 5.0 foi utilizado como gás de arraste e velocidade linear de $20\ \text{cm s}^{-1}$.

De forma similar às análises das soluções padrões, foram adicionados 2,0 mL da amostra não-filtrada (água de chuva, fase condensada ou água superficial), 70 μL do padrão interno isobutanol ($0,8\ \mu\text{mol L}^{-1}$) e 1,0 g de NaCl em *vials* de vidro de 10 mL para a análise das amostras.

3.4 DETERMINAÇÕES DE FORMALDEÍDO, CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO E ÍONS MAJORITÁRIOS

As determinações de formaldeído e das espécies de carbono orgânico dissolvido foram realizadas pelos orientandos da Prof^ª Dr^ª Raquel Nogueira do Instituto de Química da UNESP de Araraquara: Daniely Godoy-Silva, Igrayne N. P. Dias Mello e Fauller H. da Fonseca. A determinação de formaldeído foi realizada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência, conforme descrito em Godoy-Silva (2013). Carbono orgânico dissolvido foi determinado por oxidação catalítica em alta temperatura usando um

analisador de carbono orgânico total, de acordo com o método proposto por Campos et al. (2007).

Os íons sulfato, nitrato, formiato e acetato foram quantificados utilizando o cromatógrafo iônico modelo 881 Compact IC pro (Metrohm, Pensalab), acoplado com detecção condutimétrica. Para essas análises, foi utilizada coluna aniônica Metrosep A Supp 5 (250 x 4,0 mm; Metrohm), sendo o eluente uma mistura de carbonato de sódio (3,2 mmol L⁻¹) e bicarbonato de sódio (1,1 mmol L⁻¹), com volume de injeção de 100 µL, sob uma vazão de 0,700 mL min⁻¹. Para a supressão química foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (100 mmol L⁻¹) como regenerante. A determinação dos ânions foi realizada pela aluna de doutorado Cristina Penna Crispim, do mesmo laboratório. Os limites de detecção e quantificação, e a faixa da curva analítica de cada íon estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), e faixa da curva analítica para determinação dos íons sulfato, nitrato, formiato e acetato

Espécie	LD (µmol L ⁻¹)	LQ (µmol L ⁻¹)	Faixa da curva analítica (µmol L ⁻¹)
Sulfato	0,006	0,020	0,5 – 20,0
Nitrato	0,010	0,032	0,5 – 36,6
Formiato	0,022	0,072	1,5 – 51,3
Acetato	0,018	0,060	1,5 – 31,7

Fonte: comunicação pessoal com Cristina P. Crispim.

O pH da água de chuva foi determinado usando um pHmetro (Modelo B474, Micronal) equipado com um eletrodo combinado de vidro que foi primeiramente condicionado com uma solução de HCl 10⁻⁴ mol L⁻¹ de baixa força iônica (DURST; DAVISON; KOCH, 1994).

3.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

O cálculo do limite de detecção do método de fluorescência foi baseado na ISO 11843-2:2000 (Equação 44), considerando 6 valores independentes (padrões e branco) e 6 determinações de cada padrão (HIBBERT; GOODING, 2006).

$$LD = \frac{2 t_{0,05',n-2} s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I \times J} + \frac{\bar{x}^2}{J \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (44)$$

Onde:

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

b é o coeficiente angular da equação da reta;

K é o número de replicatas da amostra;

I é o número de pontos da curva (incluindo o branco);

J é o número de vezes que cada padrão foi medido;

x_i é a concentração de H_2O_2 ;

$\bar{x}$ é a concentração média de H_2O_2 ;

$s_{y/x}$ é o desvio padrão da regressão, calculado pela Equação 45.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (45)$$

Onde:

y_i é a intensidade de fluorescência;

$\hat{y}_i$ é o valor de fluorescência calculado pela curva de calibração ($y = ax + b$).

O limite de quantificação (LQ) do método foi calculado de acordo com a recomendação da IUPAC (CURRIE, 1995), considerando 6 replicatas:

$$LQ = \frac{10 s_Q}{b} \quad (46)$$

Onde:

s_Q é o desvio padrão do sinal correspondente ao primeiro ponto da curva com coeficiente de variação menor que 10%;

b é o coeficiente angular da equação da reta.

Com relação às amostras de chuva, a forma adequada de se calcular a média das concentrações de espécies químicas determinadas nessa matriz é a partir da concentração média ponderada pelo volume (MPV), pois o volume de cada evento é levado em consideração. O cálculo da concentração MPV foi feito a partir da Equação 47, e o desvio-padrão da média ponderada pelo volume (DP_{MPV}) foi calculado a partir da Equação 48 (LILJESTRAND; MORGAN, 1979), conforme recomendação da USEPA (1994). Dessa forma, corrige-se a diluição por evento e a média calculada representa a concentração que

seria obtida se todas as amostras de chuva fossem misturadas e analisadas como apenas uma amostra.

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

$$DP_{MPV} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n V_i \cdot (C_i - C_{MPV})^2}{\sum_{i=1}^n V_i}} \quad (48)$$

Onde:

c_i é a concentração do analito ($\mu\text{mol L}^{-1}$) no evento 'i';

v_i o volume de chuva (mL) coletado no evento 'i';

e n é o número de amostras.

Com relação às amostras de fase gasosa, existem diversos métodos para avaliar a escala da influência dos compostos orgânicos voláteis no potencial de formação de ozônio troposférico (PFO). Neste trabalho, foi utilizado o método de escala de reatividade máxima por incremento (MIR, do inglês *Maximum Incremental Reactivity*) (ATKINSON; AREY, 2003). Nesse método, utiliza-se o coeficiente MIR, definido como a massa de ozônio troposférico produzido por grama de COV adicionado no sistema. O valor desse coeficiente é sem dimensão e foi estimado para uma grande variedade de compostos (CARTER, 2010). Assim, o PFO em $\mu\text{g m}^{-3}$ pode ser calculado a partir da seguinte equação (NOGUEIRA et al., 2017):

$$\text{PFO} = c_i \times \text{MIR}_i \quad (49)$$

Onde c_i é a concentração do composto orgânico i em $\mu\text{g m}^{-3}$; e MIR_i é o coeficiente para o composto i .

3.6 DADOS METEOROLÓGICOS

Os dados de radiação solar foram fornecidos pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) no formato de radiação solar incidente horária (W m^{-2}). Para correlacionar com a concentração de H_2O_2 em água de chuva, a radiação solar incidente durante o período do dia nas 24 h anteriores ao início do evento de chuva foram somadas com a radiação solar incidente durante o evento, e posteriormente convertidas em MJ m^{-2} .

², sabendo que $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$. O intervalo de 24 h foi escolhido devido ao tempo de residência do H_2O_2 , que é de 24 h (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O horário de início e término dos eventos de chuva foram anotados sempre que possível, e quando não, foi utilizado o site www.wunderground.com, na seção *Historical Weather*, onde os dados históricos (a partir de 2007) de temperatura, umidade, e precipitação de Ribeirão Preto estão disponibilizados.

Os dados de velocidade do vento foram obtidos no site do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE): <http://www.cptec.inpe.br>.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ASPECTOS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS UTILIZADOS

4.1.1 Determinação de etanol e acetaldeído por cromatografia gasosa

As concentrações de etanol e acetaldeído foram determinadas por GC-FID com injeção por *headspace* (GIUBBINA et al., 2017). A Figura 18 apresenta um cromatograma obtido da análise de soluções padrões para construção das curvas analíticas (Figura 17). Já na Figura 18, um cromatograma obtido na análise de amostra de água de chuva está apresentado.

Figura 16 – (a) Cromatograma de uma mistura de soluções padrões contendo acetaldeído ($0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$), etanol ($4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) e isobutanol ($0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$). (b) Ampliação e indicação dos picos

Fonte: a própria autora.

Figura 17 - Curvas analíticas da razão das áreas dos analitos e do padrão interno (PI) *versus* a concentração de (a) etanol e (b) acetaldeído (n = 6)

Fonte: GIUBBINA et al., 2017.

Figura 18 - Cromatograma da amostra de água de chuva do dia 25/03/2016, os picos de acetaldeído ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$), etanol ($2,9 \mu\text{mol L}^{-1}$) e isobutanol ($0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$) estão indicados

Fonte: a própria autora.

4.1.2 Determinação dos ânions por cromatografia iônica

As concentrações de sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), acetato (H_3CCOO^-) e formiato (HCOO^-) foram determinadas utilizando o método de cromatografia iônica. A Figura 19 apresenta um cromatograma obtido da análise de soluções padrões para construção das curvas analíticas (Figura 20). Já na Figura 21 um cromatograma obtido na análise de amostra de água de chuva está apresentado.

Figura 19 - Cromatograma de uma mistura de soluções padrões contendo H_3CCOO^- ($15,2 \mu\text{mol L}^{-1}$), HCOO^- ($20,4 \mu\text{mol L}^{-1}$), NO_3^- ($10,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) e SO_4^{2-} ($10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$)

Fonte: comunicação pessoal com Cristina P. Crispim.

Figura 20 - Curvas analíticas da área *versus* a concentração de (a) acetato, (b) formiato, (c) nitrato, e (d) sulfato

Fonte: comunicação pessoal com Cristina P. Crispim.

Figura 21 - Cromatograma da amostra de água de chuva do dia 11/12/2016 contendo H_3CCOO^- ($8,42 \mu\text{mol L}^{-1}$), HCOO^- ($14,3 \mu\text{mol L}^{-1}$), NO_3^- ($7,61 \mu\text{mol L}^{-1}$) e SO_4^{2-} ($2,74 \mu\text{mol L}^{-1}$)

Fonte: comunicação pessoal com Cristina P. Crispim.

4.1.3 Determinação de peróxido de hidrogênio por fluorescência

O sistema fluorescente DCF/DCFH foi adaptado e otimizado para determinar a concentração de H_2O_2 em água de chuva de forma pioneira por Scaramboni et al. (2018). A Figura 22 apresenta uma curva analítica construída a partir dos primeiros seis pontos, sendo que cada ponto representa a média e o desvio padrão de seis determinações realizadas em dias diferentes. Esses seis primeiros pontos constituem a faixa de trabalho de 35 a 400 nmol L^{-1} de H_2O_2 , que foi utilizada nas determinações. O coeficiente de correlação linear foi maior que 0,99 e a precisão relativa variou de 4 a 11% ($n = 6$), sendo que o maior valor corresponde à concentração medida mais baixa (35 nmol L^{-1}). O sinal de fluorescência de concentrações maiores que 400 nmol L^{-1} foi avaliado para determinar a faixa linear, de até 600 nmol L^{-1} .

Figura 22 - Curva analítica construída até 400 nmol L^{-1} em que cada ponto foi determinado 6 vezes em dias diferentes, e extrapolação da reta de regressão linear (linha pontilhada) para mostrar a faixa linear até 600 nmol L^{-1}

Fonte: a própria autora.

As amostras de chuva e de fase condensada apresentam concentrações na ordem de dezenas de $\mu\text{mol L}^{-1}$ e, portanto, foram diluídas (20-50 μL de amostra para 3,0 mL da solução reagente) para que as concentrações estejam dentro da curva analítica. O limite de detecção do método de determinação de H_2O_2 por fluorescência foi de 2 nmol L^{-1} e o limite de quantificação foi de 7 nmol L^{-1} . Para o cálculo desses valores, curvas analíticas com faixa de concentração de 3 a 27 nmol L^{-1} foram utilizadas.

Dois técnicas analíticas independentes – fluorescência e espectrofotometria – foram utilizadas para verificar a exatidão do método. Um total de 27 amostras de água de chuva foram analisadas simultaneamente utilizando o método DCFH/DCF e o método DPD (Figura 23). Os coeficientes angular e linear da reta produzida a partir da análise das amostras de água de chuva recém-coletadas ou fortificadas com H_2O_2 não foram estatisticamente diferentes da unidade e de zero, respectivamente, assegurando a exatidão do método proposto (intervalo de confiança de 95%; MILLER; MILLER, 2010).

Figura 23 - Concentrações de H_2O_2 determinadas em triplicata por fluorescência (DCFH/DCF) e por espectrofotometria (DPD) em amostras de água de chuva recém-coletadas ($\blacklozenge$, $n = 17$) e amostras fortificadas com solução padrão de H_2O_2 ($\bullet$, $n = 10$). A linha pontilhada representa uma reta com inclinação igual a unidade que intercepta a origem, produzida em caso de correlação perfeita. A equação e o coeficiente de correlação linear são referentes à reta de regressão linear dos pontos

Fonte: a própria autora.

A especificidade do método foi avaliada utilizando a enzima catalase, específica para a decomposição de H_2O_2 em água e oxigênio (SWITALA; LOEWEN, 2002). Uma alíquota de amostra de água de chuva com catalase apresentou um sinal de fluorescência igual ao do branco. Esse resultado demonstra que outros possíveis oxidantes presentes

nas amostras de chuva não foram detectados pelo método DCFH/DCF, ou então, que esses oxidantes estão presentes em concentrações irrelevantes.

A rápida reação de H_2O_2 com outras espécies presentes na amostra de chuva demanda que a análise da amostra seja realizada logo após o evento de chuva (GONÇALVES et al., 2010; MULLAUGH et al., 2011). Uma das desvantagens dos métodos comumente utilizados na literatura é justamente a necessidade da análise imediata de H_2O_2 em amostras recém-coletadas, que nem sempre é possível devido à falta de disponibilidade do equipamento e/ou do analista.

Para avaliar a estabilidade do sistema DCFH, diversas alíquotas de amostras de água de chuva e soluções padrões foram armazenadas com e sem DCFH/HRP no escuro na geladeira (a 4° C) e no freezer (a -22 °C). Alíquotas do branco de reagentes também foram armazenadas para descontar o aumento da fluorescência devido à auto-oxidação do DCFH na presença da enzima.

As amostras não tratadas com os reagentes e armazenadas a -22°C apresentaram perdas significativas (teste t; $P = 0,05$) de H_2O_2 após poucas horas de armazenamento (Figura 24a). Por outro lado, quando as amostras foram armazenadas a 4 °C após a adição de DCFH e HRP, as concentrações de H_2O_2 foram estáveis por até 6 h (Figura 24b). Após esse período, aumentos significativos nas medidas de fluorescência foram observados (teste t; $P = 0,05$), provavelmente devido a auto-oxidação do DCFH. Amostras que foram congeladas a -22 °C após a adição dos reagentes tiveram as suas concentrações iniciais inalteradas por até pelo menos 48 h (Figura 24c; teste t, $P = 0,05$).

Esses intervalos de tempo mais amplos para realizar a análise, tanto com a armazenagem a 4 °C, quanto a -22°C, podem ser especialmente úteis quando o sítio de amostragem de água de chuva é distante do laboratório, pois os reagentes podem ser adicionados no campo.

Figura 24 - Concentração de H_2O_2 de acordo com o tempo de armazenamento. (a) Amostras de água de chuva não tratadas armazenadas a $-22\text{ }^\circ\text{C}$; (b) amostras e soluções padrões armazenadas a $4\text{ }^\circ\text{C}$ após a adição de DCFH/HRP; (c) amostras e soluções padrões armazenadas a $-22\text{ }^\circ\text{C}$ após a adição de DCFH/HRP

Fonte: a própria autora.

4.2 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM ÁGUA DE CHUVA DE RIBEIRÃO PRETO

As concentrações de H_2O_2 foram determinadas de setembro/2014 a dezembro/2017 em triplicata para 88 amostras de água de chuva, e variaram de 5,8 a 96 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com uma concentração média ponderada pelo volume (MPV) de $28,9 \pm 1,3$ $\mu\text{mol L}^{-1}$. As amostras dos anos 2014 e 2015 foram coletadas e analisadas durante o trabalho de iniciação científica, enquanto as de 2016 e 2017 durante o mestrado.

A Figura 25 apresenta as concentrações de H_2O_2 na água de chuva de Ribeirão Preto obtidas entre 2014 e 2017, e indica se o evento de chuva ocorreu durante o dia, a noite ou ambos os períodos.

Figura 25 - Concentrações de peróxido de hidrogênio na água de chuva de Ribeirão Preto (n = 88)

Fonte: a própria autora.

Os resultados obtidos neste trabalho foram similares àqueles relatados em água de chuva de outros países, como Estados Unidos (Wilmington; 0,17 – 82 $\mu\text{mol L}^{-1}$, MULLAUGH et al., 2011) e México (Orizaba City; MPV = 21,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$; PADILLA et al., 2007). Na Áustria, uma faixa de concentração mais estreita foi encontrada: 2,9 – 18,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (TAHIROVIĆ et al., 2007), provavelmente devido à menor irradiação solar neste país.

Com relação ao Brasil, a faixa de concentração de H_2O_2 relatada na água de chuva de Juiz de Fora (MG) foi de 4,8 a 67,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$, próxima dos valores relatados neste

trabalho (CERQUEIRA et al., 2014). Essa cidade tem uma população similar com a de Ribeirão Preto (aproximadamente 600.000 habitantes), e uma irradiação solar anual levemente inferior: $4,2 \text{ kWh m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ contra $4,9 \text{ kWh m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ em Ribeirão Preto (CRESESB, 2017). Por outro lado, a concentração MPV de H_2O_2 relatada na água de chuva da cidade de São Paulo foi de $12,4 \mu\text{mol L}^{-1}$, que é menos da metade do valor médio encontrado neste trabalho (Gonçalves et al., 2010). Comparada com Ribeirão Preto, a cidade de São Paulo tem uma irradiação solar anual inferior ($4,0 \text{ kWh m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$; CRESESB, 2017), e uma população muito maior (aproximadamente 21 milhões de habitantes na região metropolitana), e maiores concentrações de contaminantes atmosféricos, que podem reagir com H_2O_2 diminuindo sua concentração na atmosfera (CETESB, 2016).

A variabilidade diurna e sazonal da concentração de H_2O_2 em água de chuva foi observada em diversos estudos, indicando que a intensidade solar tem uma influência significativa na formação de H_2O_2 , uma vez que favorece processos fotoquímicos e acelera a produção de seus precursores (GONÇALVES et al., 2010; MATOS et al., 2006; PADILLA et al., 2007). Neste trabalho, a concentração MPV de H_2O_2 em eventos de chuva que aconteceram durante o dia ($35,7 \pm 3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 19$) foi significativamente maior do que durante a noite ($26,2 \pm 1,9 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 42$) (teste t, $P = 0,05$), indicando que a radiação solar pode ter um maior impacto com relação à produção do que com o consumo de H_2O_2 .

Por outro lado, a variação sazonal não foi tão pronunciada quanto a diurna, pois a diferença entre a concentração MPV de H_2O_2 em eventos de chuva que aconteceram nas estações primavera e verão ($29,8 \pm 1,6 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 67$) e no outono e inverno ($25,0 \pm 1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$; $n = 21$) foi pequena, apesar de significativa (teste t, $P = 0,05$). Isto pode ser reflexo das pequenas amplitudes das flutuações de radiação solar e temperatura durante o ano na região de estudo (CLIMATE-DATA.ORG, 2017; CRESESB, 2017).

Além da radiação solar, o volume de chuva também tem impacto nas concentrações de H_2O_2 , devido à elevada solubilidade desta espécie. Foi observado que elevadas concentrações tendem a estar associadas com pequenos volumes de chuva (Figura 26), sugerindo que a remoção de H_2O_2 da atmosfera pela chuva deve-se principalmente a processos que ocorrem abaixo da nuvem (*washout*). Para confirmar essa hipótese, amostras foram coletadas no início e após todo o evento de chuva. As concentrações de H_2O_2 no início das chuvas ($< 1 \text{ mm}$) foram até 3 vezes maiores do que na chuva total, mostrando que a remoção abaixo da nuvem pode ser relevante (Tabela 5).

Figura 26 - Concentração de peróxido de hidrogênio de acordo com a altura de chuva, com indicação do período do dia do evento de chuva (n = 88)

Fonte: a própria autora.

Tabela 5 - Altura de chuva (mm) de amostras coletadas no início do evento de chuva e após o término do evento (total), hora de início e término da chuva, número de dias de estiagem e radiação solar (Wh m^{-2}) durante o evento. As concentrações de H_2O_2 estão em $\mu\text{mol L}^{-1}$

Parâmetro	Data do evento de chuva			
	11/Out/2016	13/Out/2016	09/Mar/2017	07/Abr/2017
Hora do início	14:00	15:00	16:30	14:00
Hora do término	19:00	6:00	17:30	17:00
Dias de estiagem	6	1	2	0
Radiação solar	535	117	1055	1181
Altura inicial	0,97	0,29	0,65	0,57
Altura total	3,87	17,2	19,6	4,44
Altura total/inicial	4,0	59	30	7,8
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{início}}$	59,4	74,2	78,2	56,4
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$	20,8	36,8	57,1	49,2
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ início/total	2,9	2,0	1,4	1,1

Fonte: a própria autora.

A menor razão da concentração de H_2O_2 inicial/total (1,1) foi observada no evento de chuva que foi precedido por outras duas chuvas no mesmo dia (não coletadas), indicando que a atmosfera abaixo da nuvem já havia sido lavada.

Apesar dessas evidências, a razão entre a altura de chuva total e inicial variou até 59 vezes, indicando que não houve apenas o processo de diluição do H_2O_2 atmosférico durante o evento de chuva. Existe também uma contribuição importante da formação fotoquímica, pois os eventos de 09 de março e 07 de abril de 2017 aconteceram quando

a radiação solar estava relativamente alta e, portanto, o pequeno decaimento na concentração de H_2O_2 observado durante a chuva pode ser um resultado da contínua produção fotoquímica e incorporação dessa espécie durante o evento de chuva.

Quando a radiação solar foi menor (11 e 13 de outubro de 2016), o processo de *washout* parece ter sido mais relevante. Esse tipo de comportamento já foi relatado anteriormente para água de chuva coletada na Carolina do Norte (EUA), onde as concentrações mais altas de H_2O_2 no início da chuva foram observadas apenas durante a estação fria, quando a insolação não foi suficiente para a reposição fotoquímica durante o evento (WILLEY; KIEBER; LANCASTER, 1996).

Jacob et al. (1990) demonstrou que a dissolução de H_2O_2 gasoso na chuva foi mais eficiente em chuvas mais lentas ($< 1 \text{ mm h}^{-1}$) do que em chuvas rápidas. Neste trabalho, para taxas de chuva de até 4 mm h^{-1} , as amostras mostraram distribuições semelhantes de concentração de H_2O_2 , com valores acima e abaixo da média de $29 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 27). A maioria dos eventos de chuva mais intensos ($> 8 \text{ mm h}^{-1}$) resultou em concentrações de H_2O_2 próximas da média. Essas observações evidenciam a importância dos processos fotoquímicos na determinação de H_2O_2 em água de chuva, que possuem um efeito oposto ao da precipitação. É possível concluir que são diversas as variáveis que afetam simultaneamente a concentração de H_2O_2 , devido à complexidade dos processos envolvidos.

Figura 27 - Concentração de peróxido de hidrogênio de acordo com a velocidade da chuva, com indicação do período do dia do evento de chuva (n = 88)

Fonte: a própria autora.

4.3 VARIAÇÃO ANUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E OUTRAS ESPÉCIES NA ÁGUA DE CHUVA DE RIBEIRÃO PRETO

Ao longo dos anos de 2014 a 2017, observou-se um aumento significativo nas concentrações MPV anuais de H_2O_2 (teste t; $P = 0,05$). Por se tratarem de concentrações médias ponderadas pelo volume, já se leva em consideração o efeito das variações dos volumes de chuva. Outro fator relevante é a radiação solar, que pode afetar a formação e perda de H_2O_2 na atmosfera. No entanto, não se espera que haja variações interanuais de radiação solar significativas. Dessa forma, as reações químicas que ocorrem no meio gasoso e aquoso devem ser o fator preponderante pelo aumento observado. Um importante sumidouro de H_2O_2 em fase aquosa é a reação com SO_2 dissolvido em $\text{pH} < 5$, e evidências de um aumento de H_2O_2 atmosférico a longo prazo, concomitante com uma diminuição das emissões de SO_2 , já foram relatadas na Alemanha e nos EUA (MÖLLER, 2009; MULLAUGH et al., 2011).

Neste trabalho, as concentrações MPV anuais de H_2O_2 correlacionaram negativamente com sulfato em chuvas com $\text{pH} < 5$ (Figura 28a). A diminuição da concentração média anual de sulfato na água de chuva deve-se à diminuição das emissões de SO_2 . Dados da região metropolitana de São Paulo mostraram que de 2000 a 2015, a concentração anual de SO_2 na atmosfera diminuiu de 16 para $3 \mu\text{g m}^{-3}$ devido a implementação nacional do diesel e da gasolina com baixo teor de enxofre (ANDRADE et al., 2017; CETESB, 2016). Um comportamento similar foi observado na Região Metropolitana de Ribeirão Preto (RMRP), onde as emissões de SO_2 passaram de 906 toneladas em 2006 para 265 toneladas em 2015 (CETESB, 2015). Entre os anos de 2014 e 2015, as emissões de SO_2 diminuíram 25%, um valor próximo da diminuição de sulfato na água de chuva, que foi de 20%.

De forma similar, uma correlação negativa foi observada entre as concentrações MPV anuais de nitrato e H_2O_2 em água de chuva (Figura 28b). Os óxidos de nitrogênio participam dos processos de perda e formação de H_2O_2 , afetando assim a sua concentração na atmosfera (SAKUGAWA et al., 1990). Uma alta concentração de NO_x tende a inibir a formação de H_2O_2 devido à rápida reação com os radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^\cdot$) com o óxido nítrico na fase gasosa.

A influência de NO_x nas concentrações de H_2O_2 já foi mostrada em um trabalho realizado em Beijing (China), onde as concentrações de H_2O_2 em fase gasosa aumentaram

durante os Jogos Olímpicos de 2008 (HE et al., 2010). Esse comportamento foi atribuído principalmente à diminuição das emissões de NO_x causada pelas políticas de controle do tráfego de veículos adotadas para melhorar a qualidade do ar durante o evento. Uma correlação negativa entre NO_x e H_2O_2 em fase gasosa também já foi observada no Colorado (EUA; WATKINS et al., 1995). Dessa forma, há evidências que NO_x juntamente com SO_2 possuem papel significativo no controle das concentrações de H_2O_2 na atmosfera.

No Brasil, a implementação do PROCONVE estimulou as inovações tecnológicas, como implementação de catalisadores, a fim de diminuir as emissões de NO_x . Na RMRP, as emissões veiculares de NO_x diminuíram ~37% entre 2010 e 2015, isto é, de 16.167 para 10.249 toneladas (CETESB, 2015). Entre 2014 e 2015, as emissões veiculares de NO_x reduziram em aproximadamente 10%, correspondendo a uma diminuição de 17% de nitrato na água de chuva.

Figura 28 - Concentrações médias ponderadas pelo volume de H_2O_2 ($n = 88$) na água de chuva de Ribeirão Preto em relação às concentrações médias de (a) sulfato ($\text{pH} < 5$), e (b) nitrato nos anos de 2014 (■), 2015 (●), 2016 (▲) e 2017 (◆)

Fonte: a própria autora.

Outra importante fonte de NO_x e SO_2 na região de Ribeirão Preto é a queima de biomassa (DA ROCHA et al., 2003). O fogo é utilizado no manejo de terras agrícolas, e o bagaço da cana de açúcar é queimado para gerar energia elétrica e como combustível em indústrias regionais (URBAN et al., 2014). De 2014 a 2015, o número de focos de incêndio acumulados detectados dentro de uma circunferência de raio de 600 km ao redor de Ribeirão Preto diminuiu de 20.281 para 13.840 (<https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas>), o que também pode ter contribuído para a diminuição das concentrações de sulfato e nitrato na água de chuva desses anos.

Em 2016, o número de focos de incêndio aumentou para 16.217, o que juntamente com a redução das emissões veiculares pode explicar a concentração média similar de sulfato e nitrato na água de chuva dos anos 2015 e 2016.

Foi sugerido que H_2O_2 pode ser emitido diretamente pela queima de biomassa (LEE et al., 1997). As concentrações de carbono orgânico dissolvido na água de chuva na região de estudo têm sido medidas desde 2004, e as concentrações relativamente elevadas dessas espécies foram atribuídas principalmente à queima de biomassa (GODOY-SILVA; NOGUEIRA; CAMPOS, 2017). No presente trabalho, não foi observada correlação linear significativa entre carbono orgânico dissolvido e H_2O_2 em água de chuva, indicando que a emissão direta de H_2O_2 a partir da queima de biomassa não é relevante na área de estudo.

As concentrações de etanol e acetaldeído foram determinadas em 55 amostras coletadas no ano de 2017, com concentrações MPV de $4,02 \pm 0,41$ e $0,62 \pm 0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. A média da concentração de etanol encontrada foi significativamente menor que as médias relatadas por GIUBBINA (2017) para os anos de 2014, 2015 e 2016 (Figura 29), com uma diminuição de 21% quando comparada com a de 2016. Já as médias das concentrações de acetaldeído mostraram uma tendência de aumento até 2016, e em 2017 a média encontrada foi menor que no ano anterior em cerca de 35%.

Figura 29 - Concentrações médias ponderadas pelo volume anuais de etanol e acetaldeído determinadas nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto de 2014 a 2017, sendo que nos anos marcados com asterisco (*), as médias foram retiradas de GIUBBINA, 2017

Fonte: a própria autora.

A diminuição da concentração média de etanol na água de chuva de 2017 com relação aos outros anos pode ser resultante de alterações no consumo de etanol

combustível no estado de São Paulo de acordo com o preço de mercado. Em 2016, o consumo de etanol hidratado no estado foi de 8,4 bilhões de litros, enquanto em 2017 (até o mês de novembro), esse valor foi de 6,9 bilhões de litros (UNICA, 2017). Porém, além da emissão veicular, os processos de perda e formação que acontecem na atmosfera podem ter influenciado esse comportamento. O aumento da concentração de H_2O_2 na atmosfera poderia levar à uma maior oxidação do etanol (Figura 30a). Mas só será possível avaliar se o aumento de H_2O_2 na troposfera afetará as concentrações de etanol de forma significativa com a continuidade dessa série temporal.

As concentrações médias de acetaldeído na água de chuva foram bastante variáveis ao longo dos anos. Como as concentrações dessa espécie são cerca de uma ordem de magnitude menores que as concentrações de etanol e H_2O_2 , uma possível oxidação de etanol a acetaldeído via H_2O_2 não pôde ser observada neste trabalho.

Ácidos orgânicos, como ácido acético e fórmico, podem ser diretamente emitidos para a atmosfera pela frota veicular, assim como ser produtos de oxidação fotoquímica na atmosfera. As concentrações MPV dos íons acetato e formiato diminuíram concomitantemente ao aumento de H_2O_2 (Figura 30b e c).

Se os ácidos orgânicos tivessem origem da oxidação dos respectivos aldeídos por H_2O_2 , deveria se esperar uma correlação positiva entre essas espécies. Por exemplo, Gonçalves e coautores (2010) observaram uma correlação positiva e significativa entre as concentrações de H_2O_2 e o íon formiato na água de chuva de São Paulo, e atribuíram esse comportamento ao fato de que a oxidação de formaldeído pelo radical $\text{HO}^\bullet$ gera, além do ácido fórmico, o radical $\text{HO}_2^\bullet$ que é precursor de H_2O_2 . Na região de estudo, as emissões diretas desses ácidos orgânicos e/ou a formação por outros mecanismos além da oxidação dos aldeídos via $\text{HO}^\bullet$ devem ser mais relevantes.

Além disso, não foi observada uma correlação significativa entre as concentrações MPV de H_2O_2 e formaldeído na água de chuva de Ribeirão Preto, reafirmando o fato de que a oxidação de formaldeído não possui um papel relevante na variabilidade anual de H_2O_2 .

Figura 30 - Concentrações médias ponderadas pelo volume de peróxido de hidrogênio (n = 88) na água de chuva de Ribeirão Preto em relação às concentrações médias de (a) etanol, (b) acetato e (c) formiato nos anos de 2014 (■), 2015 (●), 2016 (▲) e 2017 (◆)

Fonte: a própria autora.

4.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, ETANOL E ACETALDEÍDO EM FASE GASOSA

Como descrito na parte experimental, a amostragem em fase gasosa foi realizada condensando o vapor d'água atmosférico em uma superfície resfriada. Esse método foi proposto por Farmer e Dawson (1982), e foi previamente aplicado e validado para determinação de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em fase gasosa nos EUA

(AVERY et al., 2016; DEFOREST; KIEBER; WILLEY, 1997; GIUBBINA et al., 2017; SNIDER; DAWSON, 1985).

Deforest e colaboradores (1997) relataram que as concentrações de peróxido de hidrogênio obtidas pelo método da coleta de condensado foram similares às concentrações obtidas pelo método *stripping coil*, baseado no bombeamento de ar e de uma solução aquosa por uma bobina de vidro, onde o H₂O₂ do ar era solubilizado nessa solução (LAZRUS et al., 1986). Neste trabalho, escolhemos utilizar o método de coleta e análise do condensado atmosférico devido a sua simplicidade e versatilidade.

4.4.1 Exemplo de cálculo na fase gasosa

Na amostragem realizada no *campus* da USP – Ribeirão Preto no dia 20/12/2016, a umidade relativa do ar no início da amostragem foi de 88% e no final de 64%; a temperatura inicial foi de 24 °C e a final de 32 °C. Para a realização dos cálculos, os valores médios de 76% e 28 °C foram utilizados. As concentrações médias das determinações em triplicata de H₂O₂, etanol e acetaldeído encontradas no condensado foram de 4,79; 7,72 e 0,865 µmol L⁻¹, respectivamente.

Como o H₂O₂ é considerado um gás extremamente solúvel, a Equação 41 foi utilizada para calcular sua concentração na fase gasosa. Os coeficientes de difusão utilizados para H₂O₂ e para a água no ar foram, respectivamente, 0,153 e 0,250 cm² s⁻¹ (a 23 °C; TANG; COX; KALBERER, 2014), levando a uma razão D_v/D_A de 1,6.

Primeiramente, calculou-se a pressão de vapor da água (P₂) na temperatura de 28 °C (301,15 K) a partir da Equação 43:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (43)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{17,5 \text{ mmHg}}\right) = \frac{44 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{301}\right)$$

$$P_2 = 28,53 \text{ mmHg}$$

Para então, calcular a densidade do vapor d'água no ar ambiente (ρ_{v∞}), pela Equação 42:

$$\rho_{v\infty} = \frac{PM}{RT} \times \text{UR}(\%) \quad (42)$$

$$\rho_{v\infty} = \frac{(28,53 \text{ mmHg})(18 \text{ g mol}^{-1})}{(62,3 \text{ mmHg L mol}^{-1}\text{K}^{-1})(301 \text{ K})} \times 0,76 = 0,0208 \text{ g L}^{-1}$$

$$\rho_{v\infty} = 2,08 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$$

A densidade do vapor d'água na superfície do tubo (ρ_{vw}) foi calculada da mesma forma, mas a temperatura neste caso é 0 °C (273 K) e a umidade relativa é de 100%, pois se trata da superfície do tubo que está resfriada pelo gelo, e é onde o vapor d'água se condensa. Assim, primeiramente a pressão de vapor foi calculada utilizando a Equação 43, obtendo-se 4,58 mmHg, e então, a densidade ρ_{vw} foi calculada como sendo $4,84 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ utilizando a Equação 42. O valor da densidade do vapor d'água na superfície do tubo (ρ_{vw}) é o mesmo para todas as amostragens.

A concentração de H_2O_2 no condensado, que foi de $4,79 \mu\text{mol L}^{-1}$, foi representada em g g^{-1} utilizando a massa molar do peróxido de hidrogênio ($34,01 \text{ g mol}^{-1}$) e a densidade da água ($997,05 \text{ g L}^{-1}$ a 25 °C):

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{(4,79 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}) \times (34,01 \text{ g mol}^{-1})}{997,05 \text{ g L}^{-1}} = 1,63 \times 10^{-7} \text{ g g}^{-1}$$

Assim, a concentração do gás no ambiente foi calculada a partir da Equação 41.

$$\rho_{A\infty} = C_A \frac{D_v}{D_A} (\rho_{v\infty} - \rho_{vw}) \quad (41)$$

$$\rho_{A\infty} = (1,63 \times 10^{-7} \text{ g g}^{-1})(1,6)(2,08 \times 10^{-5} - 4,84 \times 10^{-6}) \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho_{A\infty} = 4,16 \times 10^{-12} \text{ g cm}^{-3}$$

A unidade comumente utilizada para apresentar a concentração de um gás no ar é em partes por bilhão volume (ppbv), sendo que $1 \text{ ppbv} = 1 \times 10^{-9} \text{ mol do gás por 1 mol de ar}$ (JACOB, 1999). Para a conversão de unidades foi necessário utilizar a massa molar do ar ($29,09 \text{ g mol}^{-1}$), a densidade do ar (a 25 °C e 1 atm: $1,2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) e a massa molar do peróxido de hidrogênio ($34,01 \text{ g mol}^{-1}$).

$$\rho_{A\infty} = \frac{(4,16 \times 10^{-12} \text{ g cm}^{-3}) \times (29,09 \text{ g mol}^{-1})}{(1,2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}) \times (34,01 \text{ g mol}^{-1})}$$

$$\rho_{A\infty} = 2,96 \times 10^{-9} \text{ mol mol}^{-1}$$

$$\rho_{A\infty} = 2,96 \text{ ppbv}$$

Portanto, a concentração de peróxido de hidrogênio encontrada foi de 2,96 ppbv.

Para o etanol e o acetaldeído, a Equação 40 foi utilizada para calcular a concentração de desses compostos orgânicos na fase gasosa. O coeficiente de difusão utilizado neste trabalho para etanol, acetaldeído e água no ar foram, respectivamente, 0,118; 0,124 e 0,260 cm² s⁻¹ (a 25 °C; CUSSLER, 2007; EASTERN RESEARCH GROUP, 1997; LUGG, 1968). Portanto, as razões D_v/D_A para o etanol e o acetaldeído foram de 2,2 e 2,1, respectivamente.

A densidade do vapor d'água no ambiente ($\rho_{v\infty}$) e a densidade do vapor d'água na superfície do tubo (ρ_{vw}) já foram calculadas anteriormente, sendo a diferença ($\rho_{v\infty} - \rho_{vw}$) igual a $1,60 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$.

As concentrações de etanol ($7,72 \mu\text{mol L}^{-1}$) e acetaldeído ($0,865 \mu\text{mol L}^{-1}$) no condensado foram representadas em g g⁻¹, utilizando a massa molar do etanol ($46,07 \text{ g mol}^{-1}$) e do acetaldeído ($44,05 \text{ g mol}^{-1}$), e a densidade da água ($997,05 \text{ g L}^{-1}$ a 25 °C):

$$C_{\text{etanol}} = \frac{(7,72 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}) \times (46,07 \text{ g mol}^{-1})}{997,05 \text{ g L}^{-1}} = 3,56 \times 10^{-7} \text{ g g}^{-1}$$

$$C_{\text{acetaldeído}} = \frac{(0,865 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}) \times (44,05 \text{ g mol}^{-1})}{997,05 \text{ g L}^{-1}} = 3,81 \times 10^{-8} \text{ g g}^{-1}$$

Para o cálculo da concentração do gás no ar utilizando a Equação 40, é necessário utilizar a constante de Henry, em cm³ g⁻¹ a 0 °C, que está representada nessa equação pelo termo H_A . De acordo com Snider e Dawson (1985), as constantes da lei de Henry sem dimensão do etanol e do acetaldeído são $3,3 \times 10^4$ e $1,7 \times 10^3$ a 273 K, respectivamente. Para obter na unidade cm³ g⁻¹, basta dividir os valores pela densidade da água a 0 °C ($0,9998 \text{ g cm}^{-3}$). Assim, a partir da Equação 40, as concentrações de etanol e acetaldeído no ar foram calculadas.

$$\rho_{A\infty} = C_A \left[\frac{D_v z_A}{D_A z_v} (\rho_{v\infty} - \rho_{vw}) + \frac{1}{H_A} \right] \quad (40)$$

Sendo que para o etanol:

$$\rho_{A\infty} = (3,56 \times 10^{-7} \text{ g g}^{-1}) \left[2,2 (1,60 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}) + \frac{1}{3,3 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}} \right]$$

$$\rho_{A\infty} = 2,35 \times 10^{-11} \text{ g cm}^{-3}$$

A conversão de unidades foi feita utilizando a massa molar do ar ($29,09 \text{ g mol}^{-1}$), a densidade do ar ($1,2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) e a massa molar do etanol ($46,07 \text{ g mol}^{-1}$).

$$\rho_{A\infty} = \frac{(2,35 \times 10^{-11} \text{ g cm}^{-3}) \times (29,09 \text{ g mol}^{-1})}{(1,2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}) \times (46,07 \text{ g mol}^{-1})}$$

$$\rho_{A\infty} = 1,24 \times 10^{-8} \text{ mol mol}^{-1}$$

$$\rho_{A\infty} = 12,4 \text{ ppbv}$$

Para o acetaldeído:

$$\rho_{A\infty} = (3,81 \times 10^{-8} \text{ g g}^{-1}) \left[2,1 (1,60 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}) + \frac{1}{1,7 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}} \right]$$

$$\rho_{A\infty} = 2,31 \times 10^{-11} \text{ g cm}^{-3}$$

A conversão de unidades foi feita utilizando a massa molar do ar ($29,09 \text{ g mol}^{-1}$), a densidade do ar ($1,2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) e a massa molar do acetaldeído ($44,05 \text{ g mol}^{-1}$).

$$\rho_{A\infty} = \frac{(2,31 \times 10^{-11} \text{ g cm}^{-3}) \times (29,09 \text{ g mol}^{-1})}{(1,2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}) \times (44,05 \text{ g mol}^{-1})}$$

$$\rho_{A\infty} = 1,27 \times 10^{-8} \text{ mol mol}^{-1}$$

$$\rho_{A\infty} = 12,7 \text{ ppbv}$$

Assim, na amostragem realizada no *campus* da USP – Ribeirão Preto no dia 20/12/2016, as concentrações obtidas em fase gasosa foram de 2,97 ppbv de H_2O_2 , 12,4 ppbv de etanol, e 12,7 ppbv de acetaldeído.

4.4.2 Concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em fase gasosa em Ribeirão Preto e São Paulo

Um total de 29 amostras de fase gasosa foram coletadas de outubro de 2016 a julho de 2017. Dezenove amostras foram coletadas em Ribeirão Preto e as demais amostras foram coletadas em campanhas realizadas em São Paulo. As concentrações de H_2O_2 , etanol e acetaldeído foram determinadas em triplicata e estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído em fase gasosa (ppbv) determinadas em triplicata em diferentes locais de Ribeirão Preto e São Paulo. As médias e os desvios padrões das concentrações obtidas em cada local estão apresentados

Local	Data	Período	H ₂ O ₂	Etanol	Acetaldeído
<i>Ribeirão Preto</i>					
<i>Campus da USP</i>	20/12/2016	09:50 - 11:34	2,96 ± 0,44	12,4 ± 1,7	12,7 ± 1,9
	07/02/2017	12:00 - 13:20	4,87 ± 0,10	10,3 ± 1,9	28,1 ± 0,7
	07/02/2017	15:33 - 16:40	5,71 ± 0,17	3,9 ± 0,3	32,3 ± 0,1
	07/02/2017	19:05 - 20:05	3,55 ± 0,14	15,0 ± 0,5	15,5 ± 2,6
	08/02/2017	07:20 - 08:20	1,11 ± 0,07	27,3 ± 1,4	16,4 ± 1,0
	10/03/2017	08:40 - 10:10	1,85 ± 0,26	17,4 ± 1,6	16,7 ± 0,9
	14/03/2017	09:10 - 10:30	1,20 ± 0,02	7,3 ± 0,9	14,2 ± 3,1
	25/05/2017	09:20 - 11:00	2,35 ± 0,06	7,2 ± 0,9	7,1 ± 1,5
	17/07/2017	14:40 - 15:55	1,14 ± 0,02	24,2 ± 2,7	13,1 ± 2,3
	19/07/2017	10:05 - 11:40	0,30 ± 0,06	12,0 ± 0,6	10,4 ± 0,4
Média (n = 10)			2,50 ± 1,76	13,7 ± 7,5	16,6 ± 7,8
Lagoa do Saibro	21/12/2016	08:45 - 10:20	1,54 ± 0,57	19,9 ± 0,6	19,2 ± 2,7
	15/03/2017	09:05 - 10:10	0,88 ± 0,12	9,6 ± 1,1	18,8 ± 1,8
	21/07/2017	09:45 - 11:37	1,92 ± 0,06	27,0 ± 1,3	18,3 ± 0,9
Média (n = 3)			1,45 ± 0,53	18,8 ± 8,7	18,8 ± 0,5
Parque das Artes	19/10/2016	08:35 - 10:35	2,63 ± 0,44	16,6 ± 0,5	17,1 ± 3,4
	12/11/2016	08:10 - 10:10	1,36 ± 0,17	15,1 ± 2,8	19,3 ± 1,6
	23/12/2016	09:45 - 11:10	2,61 ± 0,05	21,5 ± 0,7	13,5 ± 0,3
	17/03/2017	09:34 - 10:30	2,85 ± 0,70	11,3 ± 1,4	13,6 ± 0,2
	26/05/2017	08:55 - 10:10	0,98 ± 0,22	13,6 ± 0,8	14,0 ± 1,4
	20/07/2017	09:35 - 11:06	0,08 ± 0,02	12,8 ± 0,4	9,0 ± 0,6
Média (n = 6)			1,75 ± 1,12	15,2 ± 3,6	14,4 ± 3,5
<i>São Paulo</i>					
Parque Ibirapuera	19/01/2017	10:19 - 11:24	1,75 ± 0,11	22,2 ± 0,6	10,0 ± 1,4
	10/02/2017	10:00 - 11:05	1,10 ± 0,18	22,7 ± 0,9	14,2 ± 1,9
	10/02/2017	16:25 - 17:20	2,10 ± 0,17	17,7 ± 1,2	19,7 ± 1,3
	11/07/2017	10:30 - 12:00	0,46 ± 0,05	44,8 ± 1,3	14,8 ± 0,5
	11/07/2017	14:55 - 16:55	0,40 ± 0,05	19,0 ± 0,3	8,0 ± 1,6
Média (n = 5)			1,16 ± 0,68	25,3 ± 11,1	13,3 ± 4,6
Raia Olímpica USP	09/02/2017	17:30 - 18:30	1,35 ± 0,11	17,3 ± 0,3	21,6 ± 2,2
	09/02/2017	09:40 - 11:05	2,00 ± 0,23	10,7 ± 0,7	22,9 ± 1,7
	10/07/2017	16:35 - 18:10	0,64 ± 0,11	23,7 ± 0,5	13,5 ± 1,4
	10/07/2017	14:45 - 16:00	1,70 ± 0,20	27,6 ± 2,2	8,7 ± 0,3
	12/07/2017	17:30 - 18:30	1,41 ± 0,10	14,5 ± 0,3	10,3 ± 0,4
Média (n = 5)			1,42 ± 0,51	18,7 ± 6,8	15,7 ± 6,5
Média Ribeirão Preto (n = 19)			2,10 ± 1,46	15,0 ± 6,6	16,3 ± 6,0
Média São Paulo (n = 10)			1,29 ± 0,62	22,0 ± 9,4	14,4 ± 5,4

Fonte: a própria autora.

A faixa de concentração de H_2O_2 encontrada neste trabalho foi próxima da relatada na Região de Salvador, Bahia, que foi de 0,2 a 3,9 ppbv (JACOB et al., 1990). Em um trabalho mais recente, Rocha (2003) determinou a concentração de H_2O_2 em fase gasosa na cidade de São Paulo entre os dias 03 e 04 de outubro de 2000 com coletas a cada 1 h. Utilizando o método de coleta por criomostragem a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, o mesmo utilizado por Jacob et al. (1990), obteve uma faixa de concentração de 0,14 a 1,13 ppbv ($n = 23$). Foi observado que as maiores concentrações ocorreram durante o dia (12:00 às 17:00), com relação ao período da noite.

Com relação a outros lugares do mundo, as concentrações de H_2O_2 observadas neste trabalho foram superiores às relatadas em Berlim (Alemanha), em que a concentração média no verão foi de 0,16 ppbv (MÖLLER, 2009). Já em Wilmington, EUA, a concentração de H_2O_2 variou de 0,1 a 3,3 ppbv (DEFOREST; KIEBER; WILLEY, 1997); enquanto em Beijing, China, a concentração máxima relatada no verão de 2008 foi de 2,34 ppbv (HE et al., 2010). A grande variabilidade nas concentrações de H_2O_2 atmosférico deve-se às diferentes condições de cada localidade, como diferenças de umidade e intensidade solar, além das emissões de contaminantes atmosféricos. Além disso, as concentrações de H_2O_2 podem variar numa mesma localidade, de acordo com o período do dia e da estação do ano (LEE; HEIKES; O'SULLIVAN, 2000).

A concentração média de H_2O_2 na fase gasosa da cidade de São Paulo foi menor que a de Ribeirão Preto, porém, as médias não foram estatisticamente diferentes (teste t, $P = 0,05$), o que pode ser explicado dada a grande variabilidade nas condições atmosféricas de ambas as cidades. Esperava-se uma concentração de H_2O_2 menor numa megacidade como São Paulo, porque possui uma maior quantidade de contaminantes atmosféricos que podem consumir o H_2O_2 ou competir pelos seus radicais precursores. Além disso, em São Paulo espera-se que a formação fotoquímica de H_2O_2 seja menor, pois esta cidade possui menor intensidade solar (média anual de $4,0\text{ kWh m}^{-2}\text{ dia}^{-1}$) quando comparada com Ribeirão Preto (média anual de $4,9\text{ kWh m}^{-2}\text{ dia}^{-1}$).

Sabendo-se que a concentração média de H_2O_2 em fase gasosa em Ribeirão Preto foi de 2,10 ppbv, a concentração de H_2O_2 na fase aquosa no estado de equilíbrio seria de $176\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando a constante da Lei de Henry ($8,3 \times 10^4\text{ mol L}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$; O'SULLIVAN et al., 1996). No entanto, a concentração média de H_2O_2 na água de chuva obtida neste trabalho foi de $28,9\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, isto é, um valor 6 vezes menor que o esperado pelo equilíbrio (calculado pela lei de Henry). Isso pode indicar que o equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa não foi atingido durante o evento de chuva, e/ou que a perda de H_2O_2

na água de chuva acontece muito rapidamente. Porém, é importante notar que o cálculo do estado de equilíbrio foi feito a partir de grandes médias, e para avaliar o equilíbrio, o correto seria analisar a espécie de interesse na fase gasosa concomitantemente ao evento de chuva. Jacob e coautores (1990) determinaram H_2O_2 simultaneamente na fase gasosa e na água de chuva, e verificaram que o equilíbrio era atingido em chuvas leves, isto é, com baixa taxa de precipitação.

No caso do etanol, a concentração média encontrada em São Paulo foi de $22,0 \pm 9,4$ ppbv, valor este que está dentro da faixa de concentração relatada por De Paula Pereira et al. (1999), que foi de 16,0 a 63,8 ppbv, em 1996 e 1997 ($n = 9$) para a cidade de São Paulo. Mais recentemente, Alvim (2013) relatou que as concentrações médias de etanol na cidade de São Paulo foram de 22,4 a 47,4 ppbv, em amostras coletadas na estação da CETESB na Cidade Universitária, nos anos de 2011/2012 ($n = 66$).

Cólon e colaboradores (2001) relataram que a atmosfera da cidade de São Paulo no ano de 1998 continha em média 414 ppbv de etanol, valor aproximadamente 19 vezes maior que a média encontrada neste trabalho. Como a combustão veicular incompleta é uma fonte importante de etanol para a atmosfera, a diminuição da concentração de 1998 até hoje pode estar relacionada ao avanço da tecnologia automotiva, que aumentou a eficiência da combustão, diminuindo assim a emissão de alguns contaminantes. A introdução da injeção eletrônica e do catalisador de três vias nos veículos automotivos na segunda metade da década de 1990, promoveu uma redução drástica das emissões de produtos da combustão incompleta, como CO, HC, e NO_x (LEITE; LEAL, 2007). Por exemplo, foi relatada uma diminuição na concentração atmosférica de CO na cidade de São Paulo de ~60% em 2015 com relação ao ano de 2000 (ROZANTE et al., 2017).

Com relação aos locais de amostragem, esperava-se que a concentração de etanol fosse maior em São Paulo do que em Ribeirão Preto. No entanto, apesar de significativa (teste t; $P = 0,05$), a diferença foi pequena, levando em consideração que a frota veicular de São Paulo (~7,8 milhões) é cerca de 16 vezes maior que a de Ribeirão Preto (~500 mil) (DENATRAN, 2016). Portanto, a similaridade entre as concentrações de etanol nas duas cidades não se deve somente às emissões veiculares, mas também a outras fontes de emissão de etanol. Ribeirão Preto está rodeada de usinas de açúcar e álcool, e as emissões evaporativas de destilarias podem contribuir para enriquecer a atmosfera local com etanol (FELIX et al., 2017; GIUBBINA, 2017).

A concentração atmosférica média de etanol encontrada neste trabalho foi cerca de 21 vezes maior que a média relatada em Wilmington (EUA; AVERY et al., 2016), reflexo do elevado uso de etanol combustível no Brasil.

A concentração média de acetaldeído em São Paulo encontrada neste trabalho foi de $14,4 \pm 5,4$ ppbv, que está dentro da faixa relatada por Vasconcellos et al. (2005) na cidade de São Paulo, que foi de 1,2 a 57 ppbv em 2001. Nos anos de 2011 e 2012, Alvim (2013) relatou que as concentrações médias de acetaldeído na cidade de São Paulo foram de 23,4 a 35,6 ppbv, em amostras coletadas em São Paulo ($n = 66$), valores um pouco superiores que os encontrados neste trabalho.

Uma diminuição de 24% na concentração de acetaldeído foi relatada ao longo dos anos de 2012 a 2016 em São Paulo (NOGUEIRA et al., 2017), corroborando com o fato das concentrações encontradas aqui neste trabalho serem menores que as relatadas nos anos de 2011 e 2012 por Alvim (2013). No trabalho de Nogueira e colaboradores (2017) a concentração média de acetaldeído em 2016 foi de $2,8 \pm 1,5$ ppbv ($n = 57$), porém esta não pode ser comparada com outros resultados aqui apresentados, pois o método utilizado pelos autores foi com coleta durante 24 h, o que leva à uma diluição da média obtida devido à menor emissão veicular no período noturno.

No trabalho de Nogueira et al. (2014) foram realizadas avaliações diurnas (coleta de 2h) das concentrações de formaldeído e acetaldeído em São Paulo nos anos de 2012 e 2013, com um total de 63 amostras coletadas em 16 dias. Os autores observaram que as condições meteorológicas, como radiação solar, pressão e precipitação, possuem um papel importante nas concentrações atmosféricas de aldeídos na RMSP.

No presente trabalho, observou-se que o período de coleta das amostras teve um papel mais importante na variabilidade da concentração das espécies analisadas do que o local de coleta. Nas quatro amostragens sequenciais realizadas em fevereiro/2017 no *campus* da USP de Ribeirão Preto, foi observada uma grande variabilidade (Figura 31). A concentração do H_2O_2 , assim como a de acetaldeído, aumentou com o aumento da radiação solar, atingindo um valor máximo na amostragem realizada às 15:30, mostrando a importância das reações fotoquímicas na produção desses compostos.

Já a concentração de etanol apresentou um comportamento oposto, atingindo a concentração mínima logo após o pico de radiação solar. Isso pode indicar uma eficiente oxidação de etanol a acetaldeído em fase gasosa via reações fotoquímicas, sendo que o H_2O_2 pode ter um papel importante nessa reação, seja pela reação direta com etanol, seja pela geração de radicais hidroxila. Além disso, a diminuição da concentração de etanol

durante a tarde pode ser devida à diluição ocasionada pelo aumento da camada de mistura devido ao aumento da temperatura na superfície terrestre (STULL, 1988). Dessa forma, mais estudos diurnos em fase gasosa devem ser realizados a fim de avaliar melhor a influência das condições meteorológicas nas concentrações atmosféricas dos compostos estudados.

Figura 31 - Concentrações de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído na fase gasosa e radiação solar em função do período do dia em Ribeirão Preto

Fonte: a própria autora.

Como discutido anteriormente, as concentrações das espécies de interesse encontradas em Ribeirão Preto e em São Paulo foram similares e, portanto, a avaliação de possíveis correlações lineares entre as espécies foi feita agrupando as amostras das ambas as cidades (Figura 32). O papel do H₂O₂ como oxidante de etanol, levando à formação de acetaldeído, pode ser evidenciado pela correlação significativamente negativa entre as concentrações de H₂O₂ e etanol, e a correlação positiva entre H₂O₂ e acetaldeído. Ou seja, elevadas concentrações de H₂O₂ estão associadas a baixas concentrações de etanol e a elevadas concentrações de acetaldeído.

Figura 32 - Concentração de peróxido de hidrogênio versus a concentração de (a) etanol e (b) acetaldeído na fase gasosa de Ribeirão Preto e São Paulo (n = 29)

Fonte: a própria autora.

Foi observado que os compostos orgânicos estudados possuem um papel importante na capacidade oxidativa da atmosfera, pois além de afetarem a concentração de H_2O_2 , as reações fotoquímicas desses compostos podem levar à formação de ozônio. Para estimar o potencial de formação de ozônio na troposfera, escalas de reatividades têm sido usadas para avaliar o impacto individual de cada composto na formação de ozônio (NOGUEIRA et al., 2017).

Como anteriormente mencionado, neste trabalho foi utilizado o método de escala de reatividade máxima por incremento (MIR) (ATKINSON; AREY, 2003). No caso do etanol, o coeficiente MIR é de 1,53, isto é, para cada grama etanol há produção de 1,53 g de ozônio. Para o acetaldeído o coeficiente MIR é de 6,54 (CARTER, 2010). Assim, o potencial de formação de ozônio troposférico (PFO) em $\mu g\ m^{-3}$ foi calculado a partir da Equação 49 (NOGUEIRA et al., 2017), para todas as amostragens de fase gasosa realizadas em Ribeirão Preto e em São Paulo.

$$PFO = c_i \times MIR_i \quad (49)$$

Onde c_i é a concentração do composto orgânico i em $\mu g\ m^{-3}$; e MIR_i é o coeficiente para o composto i . As concentrações atmosféricas em ppbv foram transformadas para $\mu g\ m^{-3}$, utilizando a equação dos gases ideais, considerando a pressão como 1 atm, a constante dos gases ideais como $0,082\ atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}$, e a temperatura como sendo aquela registrada no momento da coleta. As faixas e médias dos PFO obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Faixas e médias dos potenciais de formação de ozônio troposférico (PFO) de etanol e acetaldeído calculados a partir das amostragens realizadas em Ribeirão Preto e São Paulo

	PFO _{etanol} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PFO _{acetaldeído} ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Ribeirão Preto (n = 19)	10,7 – 79,0 42,9 $\pm$ 19,2	82,7 – 368 190 $\pm$ 68
São Paulo (n = 10)	30,6 – 131 63,9 $\pm$ 27,5	95,0 – 268 170 $\pm$ 62

Fonte: a própria autora.

É possível observar que o acetaldeído possui uma contribuição maior na formação de ozônio do que o etanol. Em São Paulo, a faixa do PFO do acetaldeído encontrada neste trabalho foi superior à faixa encontrada entre os anos de 2012 e 2016 por Nogueira et al. (2017), que foi de 26 a 65 $\mu\text{g m}^{-3}$. Essa diferença pode ser devido ao fato de que o método de amostragem desses autores foi de 24 h, o que leva a concentrações de acetaldeído mais baixas, influenciando também o valor do PFO.

4.5 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, ETANOL E ACETALDEÍDO EM ÁGUA SUPERFICIAL

Um total de 29 amostras de águas superficiais foram coletadas de outubro de 2016 a julho de 2017. Dezenove amostras foram coletadas em Ribeirão Preto e as demais amostras foram coletadas em campanhas realizadas em São Paulo. As concentrações de H_2O_2 , etanol e acetaldeído foram determinadas em triplicata e estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações de peróxido de hidrogênio (nmol L⁻¹), etanol (μmol L⁻¹), acetaldeído (μmol L⁻¹) determinadas em triplicata em águas superficiais de diferentes locais de Ribeirão Preto e São Paulo. As médias e os desvios padrões das concentrações obtidas em cada local estão apresentados

Local	Data	Hora	H ₂ O ₂	Etanol	Acetaldeído
Ribeirão Preto					
Lago Monte Alegre	20/12/2016	11:30	107 ± 3	4,07 ± 0,43	<LD*
	07/02/2017	13:15	248 ± 22	2,16 ± 0,42	0,47 ± 0,50
	07/02/2017	16:35	238 ± 21	6,42 ± 0,69	0,22 ± 0,02
	07/02/2017	20:00	305 ± 30	5,38 ± 0,80	0,42 ± 0,01
	08/02/2017	8:00	168 ± 7	4,53 ± 0,79	0,45 ± 0,07
	10/03/2017	10:05	97 ± 3	0,77 ± 0,07	<LD
	14/03/2017	10:25	124 ± 10	1,66 ± 0,10	<LD
	25/05/2017	15:50	233 ± 19	2,22 ± 0,57	0,53 ± 0,05
	17/07/2017	11:35	105 ± 6	1,92 ± 0,37	0,24 ± 0,02
	19/07/2017	10:55	62 ± 1	1,28 ± 0,26	<LD
	Média (n = 10)		169 ± 82	3,04 ± 1,92	0,39 ± 0,13
Lagoa do Saibro	21/12/2016	10:15	101 ± 9	3,13 ± 0,87	<LD
	15/03/2017	10:05	52 ± 8	1,66 ± 0,43	<LD
	21/07/2017	11:30	74 ± 8	3,00 ± 0,41	<LD
	Média (n = 3)		76 ± 25	2,60 ± 0,81	-
Lagoa do Parque das Artes	19/10/2016	10:30	115 ± 17	5,00 ± 0,92	<LD
	12/11/2016	10:05	76 ± 2	5,36 ± 0,16	<LD
	23/12/2016	11:05	69 ± 8	3,94 ± 0,39	<LD
	17/03/2017	10:25	72 ± 3	1,49 ± 0,28	<LD
	26/05/2017	10:05	78 ± 14	2,53 ± 0,79	0,25 ± 0,07
	20/07/2017	11:00	136 ± 3	3,99 ± 0,22	0,23 ± 0,02
	Média (n = 6)		91 ± 28	3,72 ± 1,47	0,24 ± 0,01
São Paulo					
Lago do Parque Ibirapuera	19/01/2017	11:20	105 ± 28	5,77 ± 0,40	<LD
	10/02/2017	11:00	165 ± 11	6,90 ± 0,97	0,34 ± 0,10
	10/02/2017	17:15	346 ± 41	6,04 ± 0,33	0,40 ± 0,09
	11/07/2017	11:50	84 ± 9	1,96 ± 0,26	<LD
	11/07/2017	16:50	133 ± 10	1,66 ± 0,13	<LD
	Média (n = 5)		167 ± 105	4,47 ± 2,46	0,37 ± 0,04
Raia Olímpica USP	09/02/2017	11:10	47 ± 9	9,31 ± 0,25	0,68 ± 0,11
	09/02/2017	18:25	66 ± 17	4,43 ± 0,26	0,21 ± 0,04
	10/07/2017	11:00	90 ± 9	7,47 ± 0,17	<LD
	10/07/2017	18:00	101 ± 16	1,01 ± 0,22	<LD
	12/07/2017	15:55	131 ± 20	1,92 ± 0,04	0,23 ± 0,02
	Média (n = 5)		87 ± 32	4,83 ± 3,55	0,37 ± 0,27
Média Ribeirão Preto (n = 19)			130 ± 74	3,18 ± 1,64	0,35 ± 0,13
Média São Paulo (n = 10)			127 ± 84	4,65 ± 2,88	0,37 ± 0,19

* LD = limite de detecção (0,20 μmol L⁻¹)

Fonte: a própria autora.

Não houve diferença significativa entre as concentrações de H_2O_2 , etanol e acetaldeído encontradas em Ribeirão Preto e São Paulo. Em 40% do total de amostras analisadas, a concentração de acetaldeído foi menor que o limite de detecção de $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ e, portanto, não foram incluídas no cálculo das médias. Com relação às demais amostras em que foi possível determinar a concentração, as concentrações de acetaldeído foram próximas ou abaixo do limite de quantificação do método, que é de $0,60 \mu\text{mol L}^{-1}$. Dessa forma, os resultados aqui apresentados para acetaldeído em água superficial se tratam de estimativas, por apresentarem baixa confiabilidade.

As concentrações de H_2O_2 em água superficial obtidas neste trabalho nas duas cidades variaram de 47 a 346 nmol L^{-1} , uma faixa próxima da relatada por Johannsson et al. (2016) para amostras de águas superficiais do Arquipélago de Anavilhanas em Manaus: 15 – 491 nmol L^{-1} . As concentrações de H_2O_2 em água superficial relatadas em outros países, como EUA e Nova Zelândia (KIEBER et al., 2001; MILLER; KESTER, 1994; RICHARD et al., 2007) também estão na ordem de nmol L^{-1} . Esses valores são inferiores às concentrações de H_2O_2 encontradas na água de chuva (ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$). Kieber e coautores (2001) relataram as concentrações de H_2O_2 na água do mar antes e após eventos de chuva e verificaram que a água de chuva é uma fonte importante de H_2O_2 para os ambientes aquáticos, alterando assim o seu potencial redox.

No caso do etanol e acetaldeído, não foram encontrados trabalhos no Brasil que determinassem essas espécies em águas superficiais, com exceção do trabalho publicado pelo nosso grupo de pesquisa (GIUBBINA et al., 2017). As concentrações de etanol em Ribeirão Preto e São Paulo variaram de $0,77$ a $9,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, duas ordens de magnitude maior que a faixa de concentração encontrada no sudeste da Carolina do Norte (EUA), em águas superficiais de lagos de 11 locais diferentes, que variou de 5 a 598 nmol L^{-1} (AVERY et al., 2016).

A diferença entre as concentrações encontradas neste trabalho nos vários meios analisados e as relatadas nos EUA se deve à elevada produção e consumo de etanol combustível no Brasil. Esses resultados evidenciam a importância das políticas veiculares para a introdução de espécies químicas, não só na atmosfera, mas também nos ambientes aquáticos, alterando assim a sua composição química.

A variabilidade durante o dia mostrou ser um fator determinante da concentração de H_2O_2 e etanol. Uma avaliação diurna do Lago Monte Alegre foi realizada amostrando-se a cada 1 h, e mostrou clara dependência da formação de H_2O_2 na superfície do lago com a radiação solar, havendo correlação positiva com a produção de etanol (Figura 33).

Isso mostra a importância das reações fotoquímicas na produção de compostos orgânicos biodisponíveis no ambiente aquático.

Figura 33 - Concentração de peróxido de hidrogênio e etanol na água superficial do Lago Monte Alegre ao longo do dia.

Fonte: a própria autora.

4.6 FLUXOS NA INTERFACE ATMOSFERA-ÁGUA

Além das deposições úmida e seca, a simples difusão pode ser um mecanismo de transporte de H_2O_2 , etanol e acetaldeído da atmosfera para as águas superficiais, o que pode alterar a composição química e o potencial redox do ambiente aquático. Dessa forma, avaliar os processos que ocorrem na interface atmosfera-água é importante para verificar como os ambientes aquáticos atuam na perda ou produção das espécies de interesse para a atmosfera.

Se a concentração da espécie encontrada na água superficial for diferente daquela prevista pelo simples equilíbrio do gás com a fase aquosa, existe então um gradiente de concentração, que determina o sentido da troca gasosa entre a atmosfera e a água. Caso a concentração do gás na água estiver insaturada com relação ao equilíbrio, a troca gasosa terá o sentido ar→água, e no caso contrário, será no sentido água→ar.

A magnitude da troca gasosa foi determinada por meio do cálculo do fluxo das espécies através da interface ar-água, a partir das suas concentrações determinadas na fase gasosa e na água superficial, e da velocidade de transferência, segundo a Equação 33, discutida no item 1.3.1.

4.6.1 Exemplo de cálculo de fluxo

Primeiramente é preciso calcular a constante da lei de Henry para as condições experimentais encontradas no trabalho de campo. A constante de Henry numa dada temperatura pode ser obtida a partir de seu valor na temperatura de 25 °C (298 K), de acordo com a Equação 51 (SANDER, 2015).

$$K_H(T) = K_H^{\ominus} \times \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{sol}}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\ominus}}\right)\right) \quad (51)$$

Onde:

$K_H(T)$ é a constante de Henry ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$) na temperatura T (K);

$K_H^{\ominus}$ é a constante de Henry ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$) na temperatura $T^{\ominus}$ (298 K);

$\Delta_{\text{sol}}H$ é a variação de entalpia de solução (J mol^{-1});

R é a constante dos gases: $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Na amostragem realizada no *campus* da USP – Ribeirão Preto no dia 20/12/2016, a temperatura no início da amostragem foi de 24 °C e no final de 32 °C, sendo que a média de 28 °C foi utilizada no cálculo da correção da constante da lei de Henry pela temperatura. Para o H_2O_2 , o valor de $K_H^{\ominus}$ utilizado foi de $8,3 \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ e $\frac{-\Delta_{\text{sol}}H}{R}$ foi de 7400 K (O'SULLIVAN et al., 1996). Assim, para a temperatura de 28 °C (301 K), temos:

$$K_H(301) = (8,3 \times 10^4) \times \exp\left(7400\left(\frac{1}{301} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

$$K_H(301) = 6,5 \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$$

A constante de Henry usada na equação do fluxo (Equação 33) é sem dimensão (H), e portanto, transformou-se a unidade de pressão (atm) em mol L^{-1} utilizando a constante dos gases ideais e a temperatura, considerando um gás ideal.

$$H = (6,5 \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}) \times (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \times (301 \text{ K}) = 1,6 \times 10^6$$

A concentração de H_2O_2 na fase gasosa medida experimentalmente foi de 2,96 ppbv, isto é, $2,96 \times 10^{-9} \text{ mol}$ de H_2O_2 por mol de ar. Considerando que 1 mol de ar ocupa $24,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, pela equação dos gases ideais, tem-se que a concentração de H_2O_2 na fase gasosa foi equivalente a $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ de H_2O_2 por m^3 de ar. Esse valor foi multiplicado pela constante de Henry para determinar qual seria a concentração de H_2O_2 esperada no

equilíbrio com a fase dissolvida. A concentração de H_2O_2 medida experimentalmente na água superficial do Lago Monte Alegre foi de 107 nmol L^{-1} , valor que por simples conversão de unidades é equivalente a $1,07 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$.

Para estimar o fluxo, assumiu-se o valor de $0,5 \text{ m dia}^{-1}$ para a velocidade de transferência (k_t), como descrito no item 1.3.1, visto que os lagos em estudo são pequenos e a média da velocidade do vento nos dias de amostragem foi de $2,8 \text{ m s}^{-1}$. Assim, o fluxo de H_2O_2 na amostragem em questão pode ser estimado como sendo:

$$F = (0,5 \text{ m dia}^{-1}) \times [1,07 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} - (1,6 \times 10^6 \times 1,2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3})]$$

$$F = -96 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

O sinal negativo do fluxo indica que a concentração de H_2O_2 medida experimentalmente na água foi menor que a concentração esperada na fase aquosa considerando a condição de equilíbrio, resultando em um fluxo invasivo, ou seja, no sentido ar $\rightarrow$ água.

No caso do etanol, o valor de $K_H^\ominus$ utilizado foi de $190 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e $\frac{-\Delta_{\text{sol}}H}{R}$ foi de 6600 K (SNIDER; DAWSON, 1985). Assim, a constante de Henry foi corrigida para a temperatura de 28°C (301 K), conforme a seguir:

$$K_H(301) = 190 \times \exp\left(6600 \left(\frac{1}{301} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

$$K_H(301) = 152 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

A unidade de pressão (atm) foi transformada em mol L^{-1} utilizando a constante dos gases ideais e a temperatura, considerando um gás ideal, para obter a constante de Henry sem dimensão.

$$H = (152 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}) \times (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (301 \text{ K}) = 3751$$

A concentração experimental de etanol na fase gasosa foi de $12,4 \text{ ppbv}$, equivalente a $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3}$, considerando um gás ideal. A concentração na água superficial do Lago Monte Alegre foi de $4,07 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, que convertendo as unidades, tem-se $4,07 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$. Assim, o fluxo de etanol na amostragem em questão pode ser estimado.

$$F = (0,5 \text{ m dia}^{-1}) \times [4,07 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} - (3751 \times 5,0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3})]$$

$$F = 1,1 \text{ mmol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$$

O sinal positivo do fluxo indica que a concentração de etanol medida experimentalmente na água foi maior que a concentração esperada na fase aquosa considerando a condição de equilíbrio, resultando em um fluxo evasivo, ou seja, no sentido água→ar.

Para o acetaldeído, o valor de $K_H^\ominus$ utilizado foi de $14 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e $\frac{-\Delta_{\text{sol}}H}{R}$ foi de 5600 K (SNIDER; DAWSON, 1985). Assim, a constante de Henry foi corrigida para a temperatura de 28 °C (301 K), conforme a seguir:

$$K_H(301) = 14 \times \exp\left(5600\left(\frac{1}{301} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

$$K_H(301) = 11,6 \text{ mol L}^{-1}\text{atm}^{-1}$$

A unidade de pressão (atm) foi transformada em mol L^{-1} utilizando a constante dos gases ideais e a temperatura, considerando um gás ideal, para obter a constante de Henry sem dimensão.

$$H = (11,6 \text{ mol L}^{-1}\text{atm}^{-1}) \times (0,082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (301 \text{ K}) = 287$$

A concentração de acetaldeído na fase gasosa foi de 12,7 ppbv, equivalente a $5,1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3}$, considerando um gás ideal. A concentração na água superficial do Lago Monte Alegre foi abaixo do limite de detecção, e será considerada como zero. Assim, o fluxo de acetaldeído na amostragem em questão pode ser estimado como sendo:

$$F = (0,5 \text{ m dia}^{-1}) \times [0 - (287 \times 5,1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3})]$$

$$F = -0,07 \text{ mmol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$$

O sinal negativo do fluxo indica que a concentração de acetaldeído medida experimentalmente na água foi menor que a concentração esperada na fase aquosa considerando a condição de equilíbrio, resultando em um fluxo invasivo, ou seja, no sentido ar→água.

4.6.2 Fluxos de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído na interface atmosfera-água

Os fluxos de H_2O_2 , etanol e acetaldeído foram calculados, uma vez que as amostragens de fase gasosa e água superficial foram realizadas simultaneamente (Tabela 9). Uma amostra da superfície da água foi coletada um pouco antes do término da amostragem gasosa, e o coletor do condensado foi colocado nas proximidades da margem do corpo d'água conforme a Figura 12 da parte experimental (item 3.1).

Tabela 9 - Fluxo de peróxido de hidrogênio, etanol e acetaldeído ($\text{mmol m}^{-2} \text{dia}^{-1}$) na interface ar-água de diversos locais amostrados em Ribeirão Preto e São Paulo

Local	Data	Período	$T_{\text{média}} (^{\circ}\text{C})$	$\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	F_{etanol}	$\text{F}_{\text{acetaldeído}}$
<i>Ribeirão Preto</i>						
Campus da USP	20/12/2016	09:50 - 11:34	28,0	-96,0	1,09	-0,074
Lago Monte Alegre	07/02/2017	12:00 - 13:20	30,5	-128,9	0,95	0,095
	07/02/2017	15:33 - 16:40	34,9	-106,5	3,03	-0,015
	07/02/2017	19:05 - 20:05	32,0	-83,1	1,83	0,139
	08/02/2017	07:20 - 08:20	24,0	-50,2	-0,54	0,105
	10/03/2017	08:40 - 10:10	27,9	-60,6	-0,96	-0,098
	14/03/2017	09:10 - 10:30	28,8	-36,2	0,31	-0,079
	25/05/2017	14:40 - 15:55	29,2	-69,2	0,61	0,225
	17/07/2017	10:05 - 11:40	21,3	-64,9	-2,08	0,004
	19/07/2017	09:20 - 11:00	17,1	-24,7	-1,45	-0,122
Lagoa do Saibro	21/12/2016	08:45 - 10:20	30,0	-42,6	0,25	-0,099
	15/03/2017	09:05 - 10:10	29,3	-25,6	0,16	-0,101
	21/07/2017	09:45 - 11:37	24,2	-85,3	-1,22	-0,135
Parque das Artes	19/10/2016	08:35 - 10:35	28,9	-79,1	1,31	-0,094
	12/11/2016	08:10 - 10:10	27,6	-45,6	1,50	-0,115
	23/12/2016	09:45 - 11:10	29,2	-76,7	0,47	-0,073
	17/03/2017	09:34 - 10:30	29,2	-83,7	-0,04	-0,073
	26/05/2017	08:55 - 10:10	24,5	-42,6	0,11	0,025
	20/07/2017	09:35 - 11:06	22,3	-4,2	0,50	0,042
<i>São Paulo</i>						
Parque Ibirapuera	19/01/2017	10:19 - 11:24	26,5	-64,2	1,00	-0,064
	10/02/2017	10:00 - 11:05	26,7	-39,6	1,55	0,080
	10/02/2017	16:25 - 17:20	28,4	-65,6	1,71	0,087
	11/07/2017	10:30 - 12:00	21,8	-25,2	-4,43	-0,127
	11/07/2017	14:55 - 16:55	21,5	-22,0	-1,51	-0,070
Raia olímpica da USP	09/02/2017	10:05 - 11:15	26,5	-49,6	3,18	0,204
	09/02/2017	17:30 - 18:30	26,9	-71,3	1,33	-0,037
	10/07/2017	09:40 - 11:05	19,9	-40,9	0,43	-0,131
	10/07/2017	16:35 - 18:10	18,8	-119,6	-3,68	-0,091
	12/07/2017	14:45 - 16:00	21,1	-81,3	-0,88	0,021

Fonte: a própria autora.

Para todas as amostragens, o fluxo de H_2O_2 foi invasivo, mostrando que o corpo d'água funcionou como um sumidouro dessa espécie da atmosfera. Além disso, a magnitude dos fluxos foi elevada, devido ao elevado gradiente de concentração de H_2O_2 entre a atmosfera e as águas superficiais. Isso pode indicar que a elevada reatividade do H_2O_2 fez com que, uma vez dissolvido na superfície da água, este reagiu rapidamente com as substâncias presentes no meio, e que, portanto, sua produção fotoquímica não foi suficiente para se sobrepor ao consumo do H_2O_2 no meio aquático.

Em Ribeirão Preto, a média dos fluxos de H_2O_2 por difusão foi de $-63,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, que convertendo para um ano, resulta em uma média de $-23,2 \text{ mol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Isso significa que, em um ano, um lago de 1 hectare (10.000 m^2) funciona como um sumidouro de 7,9 toneladas de H_2O_2 da atmosfera.

Considerando a concentração média encontrada na água de chuva de Ribeirão Preto ($28,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) e a precipitação normal climatológica histórica de Ribeirão Preto ($1422,5 \text{ mm}$; CEPAGRI, 2017), o fluxo de deposição úmida de H_2O_2 foi de $0,04 \text{ mol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Essas estimativas mostram que a entrada de H_2O_2 no ambiente aquático se deve principalmente à simples difusão do H_2O_2 atmosférico, pois a deposição úmida foi 3 ordens de magnitude menor. Esse resultado é diferente do relatado no trabalho de Kieber et al. (2001) para as águas do Oceano Atlântico, próximo às ilhas Bermudas, onde o fluxo de H_2O_2 gasoso na interface atmosfera-água do mar foi menor que a deposição pela chuva. Esse resultado pode ser devido ao fato de que a concentração de H_2O_2 na água de chuva em alto mar ser mais elevada que no continente, uma vez que as concentrações de contaminantes que consomem o H_2O_2 , como SO_2 e NO_x , são inferiores.

Diferentemente dos fluxos de H_2O_2 , os fluxos de etanol foram mais variáveis, entre $-4,43$ e $3,18 \text{ mmol m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, sendo que na maioria das amostragens (19 das 29 amostras), o fluxo foi evasivo, ou seja, o corpo d'água funcionou como uma fonte de etanol para atmosfera. Esse resultado é similar ao relatado nos EUA, em que os corpos d'água estudados ora funcionaram como sumidouro, ora como fonte de etanol atmosférico (AVERY et al., 2016).

Em Ribeirão Preto, nas amostragens dos dias 07-08/02/2017, no *campus* da USP, foi possível observar que o fluxo de etanol na interface ar-água tem correlação positiva com a radiação solar (Figura 34). No período da manhã (07:20 – 08:20) o fluxo de etanol foi invasivo, mas ao meio dia, o fluxo se tornou evasivo, aumentando sua magnitude no meio da tarde (15:33 – 16:40), e depois diminuiu com a diminuição da radiação solar (19:05 – 20:05). Portanto, o fluxo evasivo observado nos períodos de maior insolação

provavelmente deve-se à produção fotoquímica de etanol na água superficial, conforme já observado na análise diurna do mesmo lago (item 4.5).

Foi possível observar que os fluxos de etanol no inverno foram predominantemente invasivos tanto em Ribeirão Preto como em São Paulo, isto é, os corpos d'água funcionaram como sumidouros de etanol. No inverno, a radiação solar é menor, principalmente em São Paulo, que possui as estações melhor definidas em comparação com Ribeirão Preto. Assim, a produção fotoquímica de etanol na superfície do corpo d'água foi menor durante o inverno, diminuindo, portanto, a sua concentração nesse meio, e causando um fluxo invasivo.

Figura 34 - Fluxo de etanol, concentração de carbono orgânico dissolvido na água superficial e radiação solar em função do período do dia em Ribeirão Preto

Fonte: a própria autora.

Quando as concentrações de H_2O_2 em água superficial eram elevadas ($>200 \text{ nmol L}^{-1}$), os fluxos de etanol foram todos evasivos (Figura 35). Isso pode ser resultado da reação de H_2O_2 com compostos orgânicos dissolvidos que levam à produção de etanol na superfície do lago.

Figura 35 - Fluxo de etanol em função da concentração de peróxido de hidrogênio em água superficial

Fonte: a própria autora.

A magnitude da troca gasosa de acetaldeído variou de $-0,135$ a $0,225\ mmol\ m^{-2}\ dia^{-1}$, e foi a menor quando comparada com os fluxos de H_2O_2 ($-128,9$ a $-4,23\ mmol\ m^{-2}\ dia^{-1}$), e etanol ($-4,43$ a $3,18\ mmol\ m^{-2}\ dia^{-1}$), o que pode ser devido à sua menor solubilidade em água. A maioria dos fluxos de acetaldeído foram invasivos, indicando que os lagos funcionaram como sumidouros dessa espécie da atmosfera.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, demonstrou-se que o método fluorimétrico baseado no sistema DCFH/DCF foi adequado para a determinação de H_2O_2 em concentrações na ordem de nmol L^{-1} em águas naturais ($\text{LD} = 2 \text{ nmol L}^{-1}$), viabilizando a análise de matrizes que contêm baixas concentrações de H_2O_2 , incluindo a água do mar. A vantagem adicional do método foi a estabilidade de cerca de dois dias do fluoróforo formado, que pode minimizar as restrições impostas pela instrumentação analítica e disponibilidade de analistas, permitindo que amostras sejam coletadas a maiores distâncias do laboratório.

As concentrações de H_2O_2 foram investigadas na água de chuva de Ribeirão Preto, uma cidade brasileira de médio porte com elevada incidência de radiação solar durante todo o ano. A faixa de concentração encontrada neste trabalho ($5,8 - 96 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi próxima às faixas de concentração relatadas em outros países com incidência solar similar à da região de estudo. As maiores concentrações de H_2O_2 foram encontradas em eventos de chuva que ocorreram durante o dia, mostrando que a radiação solar teve um maior impacto com relação à produção do que com o consumo de H_2O_2 . Foi observado que o volume de chuva também apresentou um papel importante nas concentrações de H_2O_2 , porém com um efeito oposto ao da radiação solar, em que elevadas concentrações tendem a estar associadas com pequenos volumes de chuva.

As correlações negativas entre H_2O_2 e as concentrações de sulfato e nitrato na água da chuva entre os anos de 2014 e 2017 evidenciaram que as políticas nacionais introduzidas para reduzir as emissões veiculares de SO_2 e NO_x tiveram impacto nas concentrações de H_2O_2 na atmosfera de Ribeirão Preto, potencialmente alterando a capacidade de oxidação atmosférica. Além disso, a queima de biomassa possui um papel importante na emissão de NO_x e SO_2 , sendo que há um elevado número de focos de incêndio, naturais e antrópicos, que acomete a região de estudo. Foi possível concluir que, devido à complexidade dos processos envolvidos, existem diversas variáveis meteorológicas e químicas que afetam simultaneamente a concentração de H_2O_2 na água de chuva.

Para a determinação de H_2O_2 , etanol e acetaldeído na fase gasosa, o método de coleta do condensado foi aplicado. A conversão das concentrações das espécies na fase condensada para a fase gasosa levou a resultados que corroboraram com os dados encontrados na literatura. No Brasil, a base de dados para as concentrações de etanol e acetaldeído na troposfera é modesta, e no caso do H_2O_2 , apenas um trabalho publicado em 1990 foi encontrado. Espera-se que com a introdução desse método de amostragem, que é acessível e de fácil execução, a análise em fase gasosa de espécies solúveis em água

seja realizada por mais grupos de pesquisa, ampliando assim a base de dados no Brasil, e consequentemente dando suporte ao estudo de processos atmosféricos.

A concentração média de H_2O_2 na água de chuva foi 6 vezes menor que aquela esperada levando em consideração a concentração média de H_2O_2 na fase gasosa e uma condição de equilíbrio. Isso indica que o equilíbrio não foi atingido durante o evento de chuva, e/ou que a perda de H_2O_2 na água de chuva acontece muito rapidamente durante o próprio evento. No entanto, é importante notar que o cálculo do estado de equilíbrio foi feito a partir de grandes médias, portanto sugere-se que uma análise simultânea da fase gasosa e da água de chuva seja realizada para avaliar o equilíbrio.

A concentração de etanol foi determinada pela primeira vez na atmosfera de Ribeirão Preto ($15,0 \pm 6,6$ ppbv, $n = 19$), sendo similar à de São Paulo ($22,0 \pm 9,4$ ppbv, $n = 10$), uma megacidade com uma frota veicular 16 vezes maior. Uma possível explicação desse resultado observado é que as emissões evaporativas de destilarias na região de Ribeirão Preto podem contribuir para enriquecer a atmosfera com etanol. Além disso, similarmente com o que já foi observado por outros autores na água de chuva (GIUBBINA, 2017), a concentração atmosférica de etanol no Brasil foi cerca de duas ordens de magnitude maior que a relatada nos EUA, reflexo do elevado uso de etanol combustível no Brasil.

Foi possível demonstrar que a radiação solar teve um papel importante na variabilidade da concentração atmosférica de H_2O_2 , etanol e acetaldeído, indicando a importância das reações fotoquímicas na produção e perda dessas espécies. A variação diurna mostrou um comportamento oposto entre as concentrações de H_2O_2 e etanol, indicando que o H_2O_2 pode ser um oxidante importante de etanol a acetaldeído em fase gasosa. Mais estudos sobre o papel da radiação solar nas concentrações de H_2O_2 , etanol e acetaldeído na atmosfera devem ser realizados a fim de compreender melhor como as reações fotoquímicas influenciam na capacidade oxidativa da atmosfera.

Apesar da relevância do tema, não foram encontrados trabalhos publicados que relatem as concentrações de etanol e acetaldeído em águas superficiais, e poucos dados de H_2O_2 foram publicados. Foi observado um fluxo invasivo de H_2O_2 em todas as amostragens realizadas em Ribeirão Preto e São Paulo, mostrando que os lagos são um importante sumidouro dessa espécie. No caso do etanol, os fluxos nos locais estudados foram variáveis, sendo que o corpo d'água pode funcionar como fonte de etanol para atmosfera em casos de elevada radiação solar, e em outros momentos as águas superficiais podem ser sumidouros dessa espécie da atmosfera. Uma investigação mais aprofundada

sobre essas interações se faz necessária para compreender melhor o papel das águas superficiais no ciclo biogeoquímico de etanol. Outro ponto a ser salientado é que há diversas fontes de incertezas associadas aos cálculos de fluxos aqui apresentados, e que devem ser melhor avaliadas.

Os resultados obtidos neste trabalho expandem a atual base de dados disponível no Brasil, onde há uma grande escassez de informações sobre a produção e perda de H_2O_2 , etanol e acetaldeído na atmosfera. Além disso, as discussões aqui apresentadas auxiliam na compreensão de aspectos do papel do H_2O_2 como oxidante na atmosfera, no contexto de políticas públicas nacionais e globais para redução de contaminantes veiculares e o uso de etanol combustível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- AFDC - ALTERNATIVE FUEL DATA CENTER. **Global Ethanol Production**. Disponível em: <<https://www.afdc.energy.gov/data/10331>>. Acesso em: 6 nov. 2017.
- ALVIM, D. S. **Estudo dos Principais Precursores de Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo**. 2013. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117–1131, 2002.
- ANDRADE, M. F. et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66–82, 2017.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Dados estatísticos**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **ATKINS Físico-Química - Volume 1**. 7^a. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003. 356 p.
- ATKINSON, R.; AREY, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. SUPPL. 2, p. S197–S219, 2003.
- ATKINSON, R.; BAULCH, D. L.; COX, R. A.; HAMPSON JR, R. F.; KERR, J. A.; ROSSI, M. J.; TROE, J. Evaluated Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry Supplement IV: IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. **Atmospheric Environment**, v. 26A, n. 7, p. 1187–1230, 1992.
- AVERY, G. B. et al. Surface waters as a sink and source of atmospheric gas phase ethanol. **Chemosphere**, v. 144, p. 360–365, 2016.
- BADER, H.; STURZENEGGER, V.; HOIGNÉ, J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). **Water Research**, v. 22, n. 9, p. 1109–1115, 1988.
- BLACK, M. J.; BRANDT, R. B. Spectrofluorometric analysis of hydrogen peroxide. **Analytical Biochemistry**, v. 58, n. 1, p. 246–254, 1974.
- BRANDT, C.; ELDIK, R. Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 119–190, 1995.
- CALVERT, J. G.; ORLANDO, J. J.; STOCKWELL, W. R.; WALLINGTON, T. J. **The Mechanisms of Reactions influencing Atmospheric Ozone**. New York: Oxford University Press, 2015. 590 p.
- CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; DAMETTO, P. R.; FRANCISCO, J. G.; COELHO, C. H. Dissolved organic carbon in rainwater: Glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 39, p. 8924–8931, 2007.
- CARTER, W. P. L. **Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and Updated Ozone Reactivity Scales**. Report to California Air Resources Board. 381 p., 2010.
-

-
- CEPAGRI - CENTRO DE PESQUISAS METEOROLÓGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS À AGRICULTURA. **Clima dos Municípios Paulistas**. Disponível em: <<http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 26 out. 2017.
- 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.
- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Emissões veiculares no estado de São Paulo - 2015**. Disponível em: <http://veicular.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/35/2013/12/Relatorio-Emissoes-Veiculares-2015-v4_.pdf>. Acesso em: 26 out. 2017.
- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Emissões veiculares no estado de São Paulo - 2016**. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2017/11/EMISSIONES-VEICULARES_09_nov.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2017.
- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo - 2016**. Disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/37/2013/12/relatorio-ar-2016.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2017.
- CLAEYS, M.; WANG, W.; ION, A. C.; KOURTCHEV, I.; GELENCSE, A.; MAENHAUT, W. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 25, p. 4093–4098, 2004.
- CLIMATE-DATA.ORG. **Historical average temperature**. Disponível em: <<https://en.climate-data.org/>>. Acesso em: 30 ago. 2017.
- COLE, J. J.; BADE, D. L.; BASTVIKEN, D.; PACE, M. L.; BOGERT, M. VAN DE. Multiple approaches to estimating air-water gas exchange in small lakes. **Limnology and Oceanography: methods**, v. 8, p. 285–293, 2010.
- COOPER, W. J.; ZIKA, R. G. Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. **Science**, v. 220, n. 4598, p. 711–712, 1983.
- COOPER, W. J.; ZIKA, R. G.; PETASNE, R. G.; PLANE, J. M. C. Photochemical formation of hydrogen peroxide in natural waters exposed to sunlight. **Environmental Science & Technology**, v. 22, n. 10, p. 1156–1160, 1988.
- CRESEB - CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO BRITO. **Base de dados de radiação solar incidente**. Disponível em: <<http://www.cresb.cepel.br/index.php#data>>. Acesso em: 08 ago. 2017.
- CRUZ, C. H. DE B.; SOUZA, G. M.; CANTARELLA, H.; SLUYS, M.-A. VAN; FILHO, R. M. CORTEZ, L. A. B. (org.) **Universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro**. São Paulo: Blucher, 2016. 224 p.
- CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods , including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations, 1995). **Pure & Applied Chemistry**, v. 67, n. 10, p. 1699–1723, 1995.
- CUSSLER, E. L. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. 3ª. ed. New York: Cambridge University Press, 2007. 631 p.
- DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil.
-

- Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D7, p. 1–11, 2003.
- DE GOUW, J. A. et al. Increasing atmospheric burden of ethanol in the United States. **Geophysical Research Letters**, v. 39, n. 15, p. 1–6, 2012.
- DE PAULA PEREIRA, P. A.; SANTOS, E. T. S.; FERREIRA, T. F.; DE ANDRADE, J. B. Determination of methanol and ethanol by gas chromatography following air sampling onto florisisil cartridges and their concentrations at urban sites in the three largest cities in Brazil. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 245–252, 1999.
- DEFOREST, C. L.; KIEBER, R. J.; WILLEY, J. D. Comparison of stripping coil and condensate techniques for the collection of gas-phase hydrogen peroxide, with applications of condensate collection in and off the coast of North Carolina. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 11, p. 3068–3073, 1997.
- DENATRAN - DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO. **Frota de Veículos - 2016**. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/estatistica/261-frota-2016>>. Acesso em: 6 nov. 2017.
- DENG, Y.; ZUO, Y. Factors affecting the levels of hydrogen peroxide in rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 9, p. 1469–1478, 1999.
- DOLMAN, D.; NEWELL, G. A.; THURLOW, M. D.; DUNFORD, H. B. A Kinetic Study of the Reaction of Horseradish Peroxidase with Hydrogen Peroxide. **Canadian Journal of Biochemistry**, v. 53, n. 5, p. 495–501, 1975.
- DURST, R. A.; DAVISON, W.; KOCH, W. F. Recommendations for the electrometric determination of the pH of atmospheric wet deposition (acid rain). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 3, p. 649–658, 1994.
- EASTERN RESEARCH GROUP. Preferred and alternative Methods for Estimating air Emissions from Wastewater Collection and Treatment. v. II, 1997. 98 p.
- FARMER, J. C.; DAWSON, G. A. Condensation Sampling of Soluble Atmospheric Trace Gases. **Journal of Geophysical Research**, v. 87, n. C11, p. 8931–8942, 1982.
- FAUST, B. C.; ANASTASIO, C.; ALLEN, J. M.; ARAKAKI, T. Aqueous-Phase Photochemical Formation of Peroxides in Authentic Cloud and Fog Waters. **Science**, v. 260, n. 5104, p. 73–75, 1993.
- FELIX, D. J. et al. Removal of Atmospheric Ethanol by Wet Deposition. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 31, p. 348–356, 2017.
- FELIX, J. D.; JONES, S. B.; AVERY, G. B.; WILLEY, J. D.; MEAD, R. N.; KIEBER, R. J. Temporal variations in rainwater methanol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 19, p. 10509–10516, 2014.
- FICHMAN, B. T. **Annual Energy Review 2010 U.S. Energy Information Administration**. Disponível em: <<http://large.stanford.edu/courses/2012/ph241/druzgalski2/docs/aer.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2018.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR, J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. New York: Academic Press, 969 p., 1999.
- GARBE, C. S. et al. Transfer Across the Air-Sea Interface. In: LISS, P. S.; JOHNSON, M. T. (Eds.). **Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles**. Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 55–112.
- GIUBBINA, F. F. **Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto**. 2017. 136 f. Tese (Doutrado em Ciências)

- Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.
- GIUBBINA, F. F.; SCARAMBONI, C.; DE MARTINIS, B. S.; GODOY-SILVA, D.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. A simple method for simultaneous determination of acetaldehyde, acetone, methanol, and ethanol in the atmosphere and natural waters. **Anal. 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. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- GODOY-SILVA, D.; NOGUEIRA, R. F. P.; CAMPOS, M. L. A. M. A 13-year study of dissolved organic carbon in rainwater of an agro-industrial region of São Paulo State (Brazil) heavily impacted by biomass burning. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 476–483, 2017.
- GONÇALVES, C.; DOS SANTOS, M. A.; FORNARO, A.; PEDROTTI, J. J. Hydrogen peroxide in the rainwater of Sao Paulo megacity: Measurements and controlling factors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 2, p. 331–339, 2010.
- GROSJEAN, D. Atmospheric chemistry of alcohols. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 5, p. 433–442, 1997.
- GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., GUNAWARDENA, R., RASMUSSEN, R. A. Ambient concentrations of ethanol and methyl tert-butyl ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996 - April 1997. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 736–742, 1998.
- GUNZ, D. W.; HOFFMANN, M. R. Atmospheric chemistry of peroxides: a review. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n. 7, p. 1601–1633, 1990.
- HE, S. Z. et al. Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and organic peroxides in Beijing before and during the 2008 Olympic Games: Chemical and physical factors influencing their concentrations. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 115, n. 17, 2010.
- HIBBERT, D. B.; GOODING, J. J. **Data Analysis for Chemistry - an Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists**. New York: Oxford University Press, 2006. 177 p.
- HUR, J.; KIM, S.; LEE, P.; LEE, Y. M.; CHOI, S. Y. The protective effects of oxyresveratrol imine derivative against hydrogen peroxide-induced cell death in PC12 cells. **Free Radical Research**, v. 47, n. 3, p. 212–218, 2013.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Panorama das cidades**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/ribeirao-preto/panorama>>. Acesso em: 26 out. 2017.
- JACOB, D. J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. **Journal of Geophysical Research**, v. 91, n. D9, p. 9807–9826, 1986.
- JACOB, D. J. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. [s.l.] Princeton University Press, 1999. 266 p.
- JACOB, D. J. et al. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, p. D08303, 2005.
- JACOB, P.; TAVARES, T. M.; ROCHA, V. C.; KLOCKOW, D. Atmospheric H₂O₂ field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil. **Atmospheric**

- Environment Part A, General Topics**, v. 24, n. 2, p. 377–382, 1990.
- JOHANSSON, O. E.; SMITH, D. S.; SADAUSKAS-HENRIQUE, H.; CIMPRICH, G.; WOOD, C. M.; VAL, A. L. Photo-oxidation processes, properties of DOC, reactive oxygen species (ROS), and their potential impacts on native biota and carbon cycling in the Rio Negro (Amazonia, Brazil). **Hydrobiologia**, v. 789, p. 7–29, 2016.
- KESTON, A. S.; BRANDT, R. The fluorometric analysis of ultramicro quantities of hydrogen peroxide. **Analytical Biochemistry**, v. 11, n. 1, p. 1–5, 1965.
- KIEBER, R.; HELZ, G. Two-method verification of hydrogen peroxide determinations in natural waters. **Analytical chemistry**, v. 58, n. 11, p. 2312–2315, 1986.
- KIEBER, R. J.; COOPER, W. J.; WILEY, J. D.; AVERY JR., G. B. Hydrogen peroxide at the Bermuda Atlantic Timeseries Station. Part 1: Temporal variability of atmospheric hydrogen peroxide and its influence on seawater concentrations. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 39, p. 1–13, 2001.
- KIEBER, R. J.; RHINES, M. F.; WILLEY, J. D.; AVERY, G. B. Rainwater formaldehyde: Concentration, deposition and photochemical formation. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 22, p. 3659–3667, 1999.
- KIEBER, R. J.; TATUM, S.; WILLEY, J. D.; AVERY, G. B.; MEAD, R. N. Variability of ethanol and acetaldehyde concentrations in rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 84, p. 172–177, 2014.
- KIEBER, R. J.; ZHOU, X.; MOPPER, K. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: Fate of riverine carbon in the sea. **Limnology and Oceanography**, v. 35, n. 7, p. 1503–1515, 1990.
- 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. 16, p. 1735–1779, 2012.
- KROLL, J. H.; SEINFELD, J. H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 16, p. 3593–3624, 2008.
- LAZRUS, A. L.; KOK, G. L.; LIND, J. A.; GITLIN, S. N.; HEIKES, B. G.; SHETTER, R. E. Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Air. **Analytical Chemistry**, v. 58, p. 594–597, 1986.
- LEE, M.; HEIKES, B. G.; JACOB, D. J.; SACHSE, G.; ANDERSON, B. Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v. 102, n. D1, p. 1301–1309, 1997.
- LEE, M.; HEIKES, B. G.; O’SULLIVAN, D. W. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 21, p. 3475–3494, 2000.
- LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no brasil. **Novos Estudos - CEBRAP**, v. 78, p. 15–21, 2007.
- LIDE, D. R. (Ed.) **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 84th Edition, CRC Press, 2003. 2616 p.
- LILJESTRAND, H. M.; MORGAN, J. J. Error analysis applied to indirect methods for precipitation acidity. **Tellus**, v. 31, p. 421–431, 1979.

- LISS, P. S.; SLATER, P. G. Flux of Gases across the Air-Sea Interface. **Nature**, v. 247, p. 181–184, 1974.
- LUGG, G. A. Diffusion Coefficients of Some Organic and Other Vapors in Air. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1072–1077, 1968.
- MARTINS, C. R.; DE ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 259–272, 2002.
- MATOS, R. C.; COELHO, E. O.; SOUZA, C. F. DE; GUEDES, F. A.; MATOS, M. A. C. Peroxidase immobilized on Amberlite IRA-743 resin for on-line spectrophotometric detection of hydrogen peroxide in rainwater. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1208–1214, 2006.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel: Análise química quantitativa**. 6^a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2011.
- MILLER, J. M.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6th edition, London: Pearson, 2010. 278 p.
- MILLER, R. W.; SIROIS, J. C.; MORITA, H. The reaction of coumarins with horseradish peroxidase. **Plant physiology**, v. 55, n. 1, p. 35–41, 1975.
- MILLER, W. L.; KESTER, D. R. Hydrogen peroxide measurement in seawater by (p-Hydroxyphenyl)acetic acid dimerization. **Analytical chemistry**, v. 60, p. 2711–2715, 1988.
- MILLER, W. L.; KESTER, D. R. Peroxide variations in the Sargasso Sea. **Marine Chemistry**, v. 48, p. 17–29, 1994.
- 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.
- MILLET, D. B. et al. New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 8, n. 2, p. 7609–7655, 2008.
- MILLET, D. B.; APEL, E.; HENZE, D. K.; HILL, J.; MARSHALL, J. D.; SINGH, H. B.; TESSUM, C. W. Natural and anthropogenic ethanol sources in North America and potential atmospheric impacts of ethanol fuel use. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 15, p. 8484–8492, 2012.
- MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Proconve: Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2018.
- MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Acordo de Paris**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acesso em: 22 abr. 2018.
- MÖLLER, D. Atmospheric hydrogen peroxide: Evidence for aqueous-phase formation from a historic perspective and a one-year measurement campaign. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 37, p. 5923–5936, 2009.
- MONOD, A.; BONNEFOY, N.; KALUZNY, P.; DENIS, I.; FOSTER, P.; CARLIER, P. Methods for sampling and analysis of tropospheric ethanol in gaseous and aqueous phases. **Chemosphere**, v. 52, n. 8, p. 1307–1319, 2003.
- MULLAUGH, K. M.; KIEBER, R. J.; WILLEY, J. D.; AVERY, G. B. Long-term

- temporal variability in hydrogen peroxide concentrations in Wilmington, North Carolina USA rainwater. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 22, p. 9538–9542, 2011.
- 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.
- NOGUEIRA, T.; CORDEIRO, D. DE S.; MUÑOZ, R. A. A.; FORNARO, A.; MIGUEL, A. H.; ANDRADE, M. F. Bioethanol and Biodiesel as Vehicular Fuels in Brazil — Assessment of Atmospheric Impacts from the Long Period of Biofuels Use. In: **Biofuels - Status and Perspective**. InTech, 2015.
- NOGUEIRA, T.; DOMINUTTI, P. A.; DE CARVALHO, L. R. F.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. D. F. Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP), 2012-2013. **Fuel**, v. 134, p. 505–513, 2014.
- NOGUEIRA, T.; DOMINUTTI, P. A.; FORNARO, A.; ANDRADE, M. F. Seasonal trends of formaldehyde and acetaldehyde in the megacity of São Paulo. **Atmosphere**, v. 8, n. 8, 2017.
- O’SULLIVAN, D. W.; LEE, M.; NOONE, B. C.; HEIKES, B. G. Henry’s Law Constant Determinations for Hydrogen Peroxide, Methyl Hydroperoxide, Hydroxymethyl Hydroperoxide, Ethyl Hydroperoxide, and Peroxyacetic Acid. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 8, p. 3241–3247, 1996.
- OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Mortality from household and ambient air pollution**. Disponível em: <http://www.who.int/gho/phe/air_pollution_mortality/en/>. Acesso em: 19 abr. 2018.
- ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **World Population Prospects 2017**. Disponível em: <<https://esa.un.org/unpd/wpp/>>. Acesso em: 19 abr. 2018.
- PADILLA, H.; TORRES, M. C.; BELMONT, R.; GARCÍA, R.; MENDOZA, E.; BÁEZ, A. Total peroxides in rainwater at two mountainous sites and in Mexico City, Mexico. **Chemistry and Ecology**, v. 23, n. 4, p. 325–333, 2007.
- PANDIS, S. N.; SEINFELD, J. H. Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry. **Journal of Geophysical Research**, v. 94, n. D1, p. 1105–1126, 1989.
- PEÑA, R. M.; GARCÍA, S.; HERRERO, C.; LUCAS, T. Measurements and analysis of hydrogen peroxide rainwater levels in a Northwest region of Spain. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 209–219, 2001.
- PENKETT, S. A.; JONES, B. M. R.; BRICE, K. A.; EGGLETON, A. E. J. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. **Atmospheric Environment**, v. 13, p. 123–137, 1979.
- REEVES, C. E.; PENKETT, S. A. Measurements of Peroxides and What They Tell Us. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 12, p. 5199–5218, 2003.
- RHEE, S.; CHANG, T.-S.; JEONG, W.; KANG, D. Methods for detection and measurement of hydrogen peroxide inside and outside of cells. **Molecules and Cells**, v. 29, n. 6, p. 539–549, 2010.
- RICHARD, L. E.; PEAKE, B. M.; RUSAK, S. A.; COOPER, W. J.; BURRITT, D. J. Production and decomposition dynamics of hydrogen peroxide in freshwater. **Environmental Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 49–54, 2007.

- ROCHA, F. R. **Desenvolvimento de métodos e instrumentação para amostragem e determinação de algumas espécies relacionadas aos processos de acidificação da atmosfera**. 2003. 220 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.
- ROMIEU, I.; LACASANA, M.; MCCONNELL, R.; Lead Research Group of The Pan-American Health Organization, Lead exposure in Latin America and the Caribbean. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, n. 4, p. 398–405, 1997.
- ROZANTE, J. R.; ROZANTE, V.; ALVIM, D. S.; MANZI, A. O.; CHIQUETTO, J. B.; D'AMELIO, M. T. S.; MOREIRA, D. S. Variations of carbon monoxide concentrations in the Megacity of São Paulo from 2000 to 2015 in different time Scales. **Atmosphere**, v. 8, n. 5, 2017.
- SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I. R.; TSAI, W.; COHEN, Y. Atmospheric hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 10, p. 1452–1462, 1990.
- SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, 2015.
- SCARAMBONI, C.; CRISPIM, C. P.; TOLEDO, J. C.; CAMPOS, M. L. A. M. Investigating hydrogen peroxide in rainwater of a typical midsize city in tropical Brazil using a novel application of a fluorometric method. **Atmospheric Environment**, v. 176, p. 201–208, 2018.
- SCULLY, N. M.; MCQUEEN, D. J.; LEAN, D. R. S.; COOPER, W. J. Hydrogen peroxide formation: The interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43–75 N gradient. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 3, p. 540–548, 1996.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 1225 p.
- SINGH, H. B.; KANAKIDOU, M.; CRUTZEN, P. J.; JACOB, D. J. High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere. **Nature**, v. 378, n. 6552, p. 50–54, 1995.
- SINGH, H.; CHEN, Y.; STAUDT, A.; JACOB, D.; BLAKE, D.; HEIKES, B.; SNOW, J. Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. **Nature**, v. 410, n. 6832, p. 1078–1081, 2001.
- 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.
- SOLOMON, B. D.; BARNES, J. R.; HALVORSEN, K. E. Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 6, p. 416–425, 2007.
- STULL, R. B. **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1988.
- SWITALA, J.; LOEWEN, P. C. Diversity of properties among catalases. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 401, p. 145–154, 2002.
- TAHIROVIĆ, A.; COPRA, A.; OMANOVIĆ-MIKLICANIN, E.; KALCHER, K. A chemiluminescence sensor for the determination of hydrogen peroxide. **Talanta**,

- v. 72, n. 4, p. 1378–1385, 2007.
- TANG, M. J.; COX, R. A.; KALBERER, M. Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: Volume 1. Inorganic compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 17, p. 9233–9247, 2014.
- TOLEDO, J. C.; AUDI, R.; OGUSUCU, R.; MONTEIRO, G.; NETTO, L. E. S.; AUGUSTO, O. Horseradish peroxidase compound i as a tool to investigate reactive protein-cysteine residues: From quantification to kinetics. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 50, n. 9, p. 1032–1038, 2011.
- UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Consumo de combustíveis**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-consumo-de-combustiveis.php?idMn=11&tipoHistorico=10>>. Acesso em: 23 jan. 2018.
- URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; QUEIROZ, M. E. C.; CAMPOS, M. L. A. M. Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 90, p. 106–112, 2014.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems - Volume V: Precipitation Measurement Systems**. Washington DC, 2006. 821 p.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants**. Washington, DC. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/610>>. Acesso em: 03 mai. 2018.
- 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.
- VIONE, D.; MAURINO, V.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: a review. **Annali di chimica**, v. 93, n. 4, p. 477–488, 2003.
- WATKINS, B. A.; PARRISH, D. D.; BUHR, S.; NORTON, R. B.; TRAINER, M.; YEE, J. E.; FEHSENFELD, F. C. Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Kinterbish, Alabama. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. D11, p. 22841, 1995.
- WENNERBERG, P. O. et al. Hydrogen Radicals, Nitrogen Radicals, and the Production of O₃ in the Upper Troposphere. **Science**, v. 279, n. 5347, p. 49–53, 1998.
- WHITMAN, W. G. The Two-Film Theory of Gas Absorption. **Chemical and Metallurgical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 146–148, 1923.
- WILLEY, J. D.; KIEBER, R. J.; LANCASTER, R. D. Coastal rainwater hydrogen peroxide: Concentration and deposition. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 149–165, 1996.
- WILLIAMS, S. E.; DAVIS, S. C.; BOUNDY, R. G. **Transportation Energy Data Book: Edition 36**. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Lab., 2017.
- YOCIS, B. H.; KIEBER, D. J.; MOPPER, K. Photochemical production of hydrogen peroxide in Antarctic waters. **Deep Sea Research Part I**, v. 47, p. 1077–1099, 2000.
- ZERAIK, A.E.; SOUZA, F.S.; FATIBELLO-FILHO, O.; LEITE, O.D. Desenvolvimento de um spot test para o monitoramento da atividade da peroxidase em um procedimento de purificação. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 731–734, 2008.

APÊNDICE – ARTIGO PUBLICADO

Investigating hydrogen peroxide in rainwater of a typical midsize city in tropical Brazil using a novel application of a fluorometric method

C. Scaramboni, C.P. Crispim, J.C. Toledo Jr., M.L.A.M. Campos*

Department of Chemistry, University of São Paulo, Ribeirão Preto, SP, 14040-901, Brazil

GRAPHICAL ABSTRACT

ARTICLE INFO

Keywords:

Vehicle policy
Nitrate
Sulfate
Rainwater
Natural waters
2',7'-Dichlorofluorescein

ABSTRACT

This work investigates the effect of public policies related to vehicle emissions on the lower tropospheric concentrations of H₂O₂ in a typical midsize city in tropical Brazil. The concentrations of H₂O₂, SO₄²⁻, and NO₃⁻ in rainwater samples were determined from 2014 to 2017 in the municipality of Ribeirão Preto in São Paulo State. A fluorometric method, based on the formation of a highly fluorescent product (2',7'-dichlorofluorescein, DCF), was adapted and optimized for the measurement of H₂O₂ in natural water samples including seawater. The method was highly specific, accurate and sensitive (LOD = 2 nmol L⁻¹). Its main advantage compared to others, was that the fluorophore remained stable for at least 48 h, offering a longer time interval in which to perform the analysis and therefore facilitating fieldwork. Concentrations of H₂O₂ in rainwater ranged from 5.8 to 96 μmol L⁻¹, with VWM of 28.6 ± 1.4 μmol L⁻¹ (n = 77). Solar radiation appeared to have a greater impact on production than on consumption of H₂O₂. The annual VWM concentrations of H₂O₂ in rainwater were negatively correlated with sulfate (at pH < 5) and nitrate, suggesting that national policies designed to reduce vehicle emissions of SO₂ and NO_x resulted in increased atmospheric H₂O₂ concentrations, impacting the oxidative capacity of the lower troposphere. Biomass burning emissions and photochemical reactions were also found to be important factors affecting the concentration of H₂O₂ in the atmosphere. This work expands the current records available for the Southern Hemisphere, where there is a considerable paucity of information regarding temporal production and loss of atmospheric H₂O₂.

1. Introduction

Hydrogen peroxide (H₂O₂) is one of the most important oxidants in the troposphere, where it participates in redox reactions with a variety of organic and inorganic compounds (Vione et al., 2003). H₂O₂ is

formed mainly in atmospheric photochemical reactions, with minor direct natural or anthropic emissions (Reeves and Penkett, 2003). Analysis of ice cores has shown a 50% increase in H₂O₂ concentrations over the past 200 years, attributed to human activities (Sigg and Neftel, 1991).

* Corresponding author.

E-mail address: lcampos@ffclrp.usp.br (M.L.A.M. Campos).

The most likely route for formation of H_2O_2 in the troposphere is the recombination of two hydroperoxyl radicals ($\text{HO}_2^\cdot$), which can be particularly abundant in polluted air (Ortiz et al., 2000). Species such as nitrogen oxides (NO_x), sulfur dioxide (SO_2), volatile organic compounds (VOCs), and carbon monoxide (CO) also play important roles in H_2O_2 formation and loss, together with meteorological parameters such as solar radiation, temperature, and humidity (Sakugawa et al., 1990).

The photolysis of H_2O_2 generates hydroxyl radicals ($\text{HO}^\cdot$) that are even more reactive than the precursor molecule. Species such as hydrocarbons and their gas phase oxidation products can undergo acid-catalyzed reactions with H_2O_2 to form secondary organic aerosols and cloud condensation nuclei (Claeys et al., 2004; Kroll and Seinfeld, 2008). The gas phase processes involved in the formation and removal of H_2O_2 lead to alterations in the oxidative capacity of the atmosphere, affecting both human health and climate, and therefore need to be further investigated worldwide (Lee et al., 2000; Sakugawa et al., 1990).

Due to the high solubility of H_2O_2 , wet deposition is also an important mechanism for its removal from the atmosphere. In the aqueous phase, H_2O_2 reacts with dissolved SO_2 under acidic conditions ($\text{pH} < 5$) to produce sulfuric acid, which contributes to rainwater acidification (Calvert et al., 1985). Other pathways for SO_2 oxidation are reaction with O_3 or catalytic oxidation by O_2 in the presence of Fe and Mn (Brandt and Eldik, 1995; Penkett et al., 1979). Mullaugh et al. (2011) found a negative correlation between H_2O_2 and sulfate in rainwater at $\text{pH} < 5$ in North Carolina (USA), indicating that the dominant oxidation of SO_2 was by reaction with H_2O_2 . Conversely, a positive correlation between these two species was found in rainwater of São Paulo city, suggesting that consumption of H_2O_2 by reaction with SO_2 was not the main factor controlling H_2O_2 concentrations in rainwater at that location (Gonçalves et al., 2010).

In water bodies, relevant concentrations of H_2O_2 have only been found in surface waters (Miller and Kester, 1994; Yocis et al., 2000). This compound may be produced *in situ* during photochemical reactions, but can also be introduced into surface water by means of diffusion and wet deposition from the atmosphere (Cooper and Zika, 1983; Richard et al., 2007). The presence of H_2O_2 in surface waters implies the likely formation of reactive species such as $\text{HO}^\cdot$, which could affect the redox potential of the aquatic system (Kieber et al., 2001).

Given the importance of H_2O_2 , reliable and sensitive analytical methods for its measurement in atmospheric waters and surface waters are essential. Most of the methods currently used to quantify H_2O_2 in natural waters require samples to be freshly collected and analyzed immediately, due to the rapid decay of the compound, which can restrict the number of samples evaluated (Gonçalves et al., 2010; Mullaugh et al., 2011).

The present work reports a new approach using a method that permits the determination of H_2O_2 in natural waters within a wider timeframe. This fluorometric method was originally applied to *in vitro* biological studies (Cathcart et al., 1983; Keston and Brandt, 1965) and was adapted and optimized for the determination of H_2O_2 in natural waters including seawater, where H_2O_2 concentrations are at nanomolar levels (Miller and Kester, 1994). The method is based on formation of the fluorophore 2',7'-dichlorofluorescein (DCF) by the reaction of 2',7'-dichlorodihydrofluorescein (DCFH) with H_2O_2 , catalyzed by the horseradish peroxidase enzyme (HRP; Keston and Brandt, 1965).

The main aim of this work was to optimize the above fluorometric method and use it to investigate the ways in which national policies for the reduction of vehicular emissions of SO_2 and NO_x could have affected the concentrations of H_2O_2 in the lower troposphere. Rainwater samples were collected in the municipality of Ribeirão Preto, a city in an agro-industrial region of São Paulo State (Brazil), with a population of ~700,000 inhabitants and a fleet of ~500,000 vehicles. The location is known to be highly impacted by biomass burning, due to agricultural practices, and experiences high solar irradiation throughout the year, which could affect atmospheric H_2O_2 concentrations (Coelho

et al., 2008; Godoy-Silva et al., 2017).

2. Experimental

2.1. Determination of the specific activity of HRP

The enzymatic activity was determined by following the kinetics of the oxidation of guaiacol by HRP- H_2O_2 to form tetraguaiacol. The absorbance was measured at 470 nm using a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer ($\epsilon = 26,600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Bergmeyer, 1983).

The enzyme solution was prepared by adding ~1.0 mg of peroxidase from horseradish type VI-A (Sigma) to 100 mL of 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer. This solution was stored in a refrigerator at 4°C . The commercial enzyme was stored at -22°C .

A 2.88 mL volume of 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer ($\text{pH} 7.2$), 50 μL of 18.0 mmol L^{-1} guaiacol (Sigma) solution, and 50 μL of 8.3 mmol L^{-1} H_2O_2 solution were added to a cuvette (1 cm path length). The guaiacol reaction was initiated by adding 20 μL of the HRP solution and the absorbance (at 470 nm) was recorded as a function of time. The slope of the graph (absorbance vs. time) was used to calculate the activity in U mL^{-1} , where U is the quantity of enzyme that catalyzes the decomposition of 1 μmol of hydrogen peroxide per minute at 25°C .

A stock 2.3 U mL^{-1} solution of HRP showed 44% decay after 70 days of storage at 4°C . However, a decrease of up to 50% was considered acceptable, because it mainly affected the reaction time, which increased from ~5 min to ~7–8 min. Enzyme activity of 0.3 U mL^{-1} was found to be sufficient to ensure completion of the H_2O_2 reaction within around 5 min, without wasting the expensive solution.

2.2. Hydrogen peroxide determination by fluorescence

Fig. 1 shows the HRP-catalyzed reaction of DCFH with H_2O_2 to form the DCF fluorophore.

A solution of 2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate (DCFH/DA, Sigma) was prepared at a concentration of 1.0 mmol L^{-1} in analytical grade ethanol (Merck) and was stored in a freezer at -22°C for up to 6 months. DCFH/DA was activated to DCFH by adding 0.5 mL of the DCFH/DA solution and 2.0 mL of 10.0 mmol L^{-1} sodium hydroxide to a 15 mL flask. After 30 min of reaction, a 10.0 mL volume of 2.5 mmol L^{-1} phosphate buffer containing 0.14 mmol L^{-1} zinc sulfate heptahydrate was added to the flask in order to adjust the pH to 7.2. The addition of Zn^{2+} was necessary because it has an inhibitory effect on the autoxidation of DCFH in the presence of peroxidase (Keston and Brandt, 1965).

The reagent solution consisted of 2.5 mmol L^{-1} phosphate buffer containing DCFH and HRP at final concentrations of $2.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ and 0.3 U mL^{-1} , respectively. The DCFH concentration of $2.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ in the reagent solution provided a good compromise between a satisfactory blank signal and a wide linear range.

The hydrogen peroxide standard solution ($\sim 10.0 \mu\text{mol L}^{-1}$) was prepared in acidic medium from a 30% v/v solution (Merck) standardized with potassium permanganate. The analytical curve was constructed by adding small volumes (10–120 μL) of the hydrogen peroxide

Fig. 1. Oxidation of 2',7'-dichlorodihydrofluorescein (DCFH) to 2',7'-dichlorofluorescein (DCF) by hydrogen peroxide (H_2O_2) and horseradish peroxidase (HRP). Source: Black and Brandt, 1974.

standard solution to 3.0 mL of the reagent solution.

For rainwater analysis, fluorescence measurements were made after direct addition of a small volume of unfiltered sample (20–50 μL) to 3.0 mL of the reagent solution. In the case of surface waters, the samples were first filtered (using a 0.2 μm pore size polyethersulfone membrane), followed by addition of the reagents to a 3.0 mL aliquot to give final concentrations of 2.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DCFH and 0.3 U mL^{-1} peroxidase. Standard additions of H_2O_2 were used in order to eliminate possible matrix effects.

A Shimadzu RF-5301PC spectrofluorometer was operated using an excitation wavelength of 502 nm, emission range from 510 to 600 nm (maximum at 523 nm), and slit widths of 1.5 nm.

The method's specificity and possible contamination of samples were performed using a catalase solution prepared with 1.8 mg of lyophilized bovine liver catalase (Sigma) in 3.0 mL of 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer (pH 7.2).

2.3. Hydrogen peroxide determination by spectrophotometry

The spectrophotometric method for the determination of H_2O_2 in rainwater was based on the HRP-catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) (Bader et al., 1988).

A 2.0 mL volume of rainwater was added to a 1 cm path length cuvette, followed by addition of 400 μL of 0.5 mol L^{-1} phosphate buffer (pH 6.0), 30 μL of DPD reagent solution (1% in 0.1 mol L^{-1} H_2SO_4), and 25 μL of HRP solution.

After 10 min of reaction, the absorbance was measured at 551 nm using a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer. An analytical curve was constructed in the range from 0 to 52.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ using five H_2O_2 standard solutions at different concentrations, obtaining a linear correlation coefficient better than 0.99.

2.4. Sulfate, nitrate, and pH determinations

Sulfate and nitrate ions in the rainwater samples were determined by suppressed ion chromatography, using a Metrohm 881 Compact IC pro instrument equipped with a conductivity detector and a Metrosep A Supp 5 column. The eluent was composed of sodium carbonate (3.2 mmol L^{-1}) and sodium bicarbonate (1.1 mmol L^{-1}). Sulfuric acid (100 mmol L^{-1}) was used as the regenerating solution for chemical suppression. Ion chromatography standard solutions (Sigma) were used to construct the analytical curves.

Rainwater pH was determined using a potentiometer (Model B474, Micronal) fitted with a glass combination electrode that was first conditioned with a low ionic strength 10^{-4} mol L^{-1} HCl solution (Durst et al., 1994).

2.5. Sampling and sample treatment

Rainwater samples were collected on an event basis using an automatic wet-only collector deployed at the University of São Paulo campus in Ribeirão Preto (coordinates: 21.161° S, 47.858° W). The collector was maintained closed in the field and would only open when the first drops of rain reached the sensor. When the event finished, the sensor's heating system provided rapid evaporation of the remaining drops on its surface, automatically closing the funnel.

A map with the site location and further information about the region can be found in Coelho et al. (2008). Sample collections were made from September 2014 to May 2017 ($n = 77$) for H_2O_2 determinations, and from January 2014 to May 2017 ($n = 223$) for analysis of major ions.

The flasks and funnels used for rainwater collection were decontaminated according to the protocol used for major ions analysis, as described by Coelho et al. (2011). Rainwater samples were retrieved from the field for analysis immediately after cessation of precipitation, or within a few hours when the rain event ended late at night (~10% of

Fig. 2. Linear range of the method and analytical curve constructed up to 400 nmol L^{-1} , using 6 replicates for each data point. The dotted line is an extrapolation of the best linear fit (continuous line).

the samples collected). Aliquots used for sulfate and nitrate determinations were filtered (0.2 μm) and stored in clean polyethylene flasks at -22°C until analysis.

Surface freshwater samples were collected from Monte Alegre Lake, located within the University campus, and were filtered (0.2 μm) and analyzed immediately. Coastal surface seawater samples could not be immediately analyzed and were therefore filtered (0.2 μm) and stored at -22°C . For this type of matrix, the method was tested by analyzing samples spiked with fresh H_2O_2 standards. The method of standard addition was used to account for fluorescence quenching of natural chromophore compounds (Kieber et al., 1990).

3. Results and discussion

3.1. Analytical aspects of H_2O_2 determination using the DCFH/DCF system

The linear range of the method extended up to 600 nmol L^{-1} (Fig. 2). Analytical curves were constructed in the range from 0 to 400 nmol L^{-1} using freshly prepared standards analyzed on six different days, resulting in a linear correlation coefficient higher than 0.99. The precision ranged from 4 to 11%, with the highest value corresponding to the lowest concentration measured (35 nmol L^{-1}).

The limits of detection and quantification were 2 and 7 nmol L^{-1} , respectively, which were close to those of the fluorometric method using scopoletin for determination of H_2O_2 in natural waters (Zika et al., 1982). In this work, the limits of detection and quantification were calculated based on the ISO 11843-2:2000 method, using six independent values (standards and blank) and six replicates for each standard (Hibbert and Gooding, 2006).

The fluorescence of the reagent blank was checked by using deionized water before and after addition of catalase (12 nmol L^{-1}). This enzyme is specific for H_2O_2 decomposition (Switala and Loewen, 2002), and its addition to deionized water produced a decrease in the fluorescence output corresponding to 18 nmol L^{-1} H_2O_2 . As the equipment base line was always adjusted with the reagent blank, this residual H_2O_2 concentration did not interfere in the fluorescence intensity of samples and standards. Moreover, no significant contamination was observed when deionized water - with and without catalase - were exposed to the laboratory atmosphere for 3 h. Catalase was also added to a rainwater sample containing 32.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ H_2O_2 . The fluorescence signal produced was the same as for a blank solution, showing that the method was specific for H_2O_2 and that other possible oxidants in rainwater were not detected or were present at negligible concentrations.

Two independent analytical techniques (fluorescence and

Fig. 3. Hydrogen peroxide concentrations measured (in triplicate) using the fluorimetric and spectrophotometric methods applied to samples of freshly collected rainwater (◆, $n = 17$) and spiked rainwater (●, $n = 10$). The dotted line represents a slope equal to unity that passes through the origin (corresponding to perfect agreement). The equation and linear correlation coefficient shown are for the best linear fit of the data points.

spectrophotometry) were used to evaluate the accuracy of the optimized method (Fig. 3). The slope and intercept obtained for the analysis of 27 rainwater samples (freshly collected or spiked with H_2O_2) were not significantly different from 1 and 0, respectively, confirming the accuracy of the proposed method (t -test, $p = .05$; Miller and Miller, 2010).

No significant differences (t -test, $p = .05$) were observed for H_2O_2 concentrations in filtered ($0.2\mu\text{m}$) or unfiltered rainwater samples (Table 1). This indicated that samples could be retrieved from the field, immediately transferred to flasks containing the reagents, and conditioned in a cool box until reaching the laboratory for analysis. This procedure avoided possible losses during filtration of the sample and also minimized H_2O_2 decay in the medium.

One of the drawbacks of the commonly used spectrophotometric and fluorimetric methods is the need to immediately analyze H_2O_2 in freshly collected samples. In order to evaluate the stability of the DCFH system, several aliquots of rainwater samples and standard solutions were stored with and without DCFH/HRP, in the dark. Once in the laboratory, samples were stored in refrigerator at 4°C and in freezer at -22°C . Aliquots of the blank reagent were also stored in order to consider the fluorescence increase due to the autooxidation of DCFH in the presence of the enzyme. Untreated samples that were frozen at -22°C presented significant losses of H_2O_2 after a few hours of storage (Fig. 4a). Alternatively, when samples were preserved at 4°C after the addition of DCFH and HRP, the H_2O_2 concentrations were stable for up to 6 h (Fig. 4b). After this period, significant increases in fluorescence were observed (t -test, $p = .05$), probably due to the autooxidation of DCFH. Samples that were previously treated with the reagents, followed by freezing at -22°C , showed no changes from the initial concentrations for at least ~ 48 h (Fig. 4c; t -test, $p = .05$). In the last two cases, the longer timeframes within which the analyses could be performed were advantageous since rainwater samples could be collected at sites relatively distant from the analytical laboratory (providing there is a cooling system), without compromising the analysis.

Table 1

Hydrogen peroxide concentrations in filtered and unfiltered rainwater samples ($n = 3$).

Date	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ unfiltered ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ filtered ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
05/Feb/2015	52.7 ± 1.2	55.4 ± 1.9
06/Feb/2015	27.7 ± 0.4	29.1 ± 1.1
08/Feb/2015	9.81 ± 0.60	9.93 ± 0.09

Fig. 4. Hydrogen peroxide concentrations according to storage time. (a) Untreated rainwater samples stored at -22°C ; (b) samples and standard solutions previously reacted with DCFH/HRP and stored at 4°C ; (c) samples and standard solutions previously reacted with DCFH/HRP and stored at -22°C .

3.2. Determination of hydrogen peroxide in surface water samples

A few samples of surface freshwater and seawater were analyzed to evaluate if the DCFH/DCF method would be suitable to quantify H_2O_2

Table 2
Hydrogen peroxide concentrations in surface water samples determined in triplicate.

Sampling site	Date of collection	[H ₂ O ₂] (nmol L ⁻¹)
<i>Freshwater</i>		
Monte Alegre Lake (Ribeirão Preto, São Paulo State)	20/12/2016	107 ± 3
	10/03/2017	97 ± 3
	14/03/2017	124 ± 10
<i>Spiked seawater</i>		
Ubatuba (São Paulo State)	26/04/2015	49 ± 1
	26/04/2015	115 ± 7

in more complex matrices than rainwater. In this case, the samples required prior filtration (0.2 µm) to remove particulate matter that could absorb or scatter light. The standard additions method was used because fluorescence quenching was observed due to the presence of natural chromophore compounds (Kieber et al., 1990). The linear correlation coefficient obtained for all samples analyzed were better than 0.998, showing that possible interferences were similar during the complete analytical procedure.

Hydrogen peroxide concentrations in the lake freshwater samples (Table 2) were within the range expected based on values reported in the literature (Johannsson et al., 2016; Richard et al., 2007). Since the coastal seawater samples could not be analyzed immediately, aliquots were spiked with H₂O₂ standards to concentrations typically found naturally (Miller and Kester, 1994), resulting in 100% recoveries. In the case of having relatively high concentrations of reducing species in natural water samples, it is unlikely this would affect the fluorescence output because the reaction between H₂O₂ with HRP is fast, with a velocity constant in the order of 10⁷ M⁻¹ s⁻¹ (Dolman et al., 1975).

Our results demonstrated the broad applicability of the DCFH/DCF system for the analysis of natural waters.

3.3. Determination of hydrogen peroxide in rainwater samples

Hydrogen peroxide concentrations were determined (in triplicate) in 77 rainwater samples. The concentrations ranged from 5.8 to 96 µmol L⁻¹, with a volume-weighted mean (VWM) of 28.6 ± 1.4 µmol L⁻¹ (Fig. 5). These concentrations were close to those reported in rainwater from Juiz de Fora (Minas Gerais State, Brazil), which ranged from 4.8 to 68 µmol L⁻¹ (Cerqueira et al., 2014). Juiz de Fora has a population of ~600,000, similar to that of Ribeirão Preto, and a lower annual average solar irradiance of 4.2 kWh m⁻² day⁻¹,

compared to 4.9 kWh m⁻² day⁻¹ in Ribeirão Preto (CRESESB, 2017). The VWM concentration of H₂O₂ reported in rainwater of São Paulo city collected during 2001–2006 was 12.4 µmol L⁻¹ (Gonçalves et al., 2010), which was less than half the value obtained here for Ribeirão Preto. São Paulo city also has lower annual average solar irradiance (4.0 kWh m⁻² day⁻¹; CRESESB, 2017), but has a much larger population (~21 million inhabitants in the metropolitan region) and consequently greater emissions of atmospheric pollutants capable of efficiently scavenging atmospheric H₂O₂ (CETESB, 2016).

The H₂O₂ concentrations obtained here were close to those reported for rainwater from Wilmington (USA) and Orizaba City (Mexico), with values of 0.17–82 µmol L⁻¹ (Mullaugh et al., 2011) and 21.6 µmol L⁻¹ (VWM) (Padilla et al., 2007), respectively. However, in Austria a narrower concentration range of 2.9–18 µmol L⁻¹ was reported (Tahirović et al., 2007), possibly due to the lower solar irradiance.

Diurnal and seasonal variability of H₂O₂ in rainwater has been observed in several studies, indicating that sunlight intensity can have a significant influence on H₂O₂ formation, since it favors photochemical processes and accelerates the generation of H₂O₂ precursors (Gonçalves et al., 2010; Matos et al., 2006; Padilla et al., 2007). In this work, the VWM H₂O₂ concentrations were significantly different for daytime (35.6 ± 3.0 µmol L⁻¹; n = 18) and nighttime events (26.4 ± 2.0 µmol L⁻¹; n = 38) (*t*-test, *p* = .05), indicating that solar radiation had a greater impact on the production than on the consumption of H₂O₂.

In the study region, the amplitudes of fluctuations in solar radiation and temperature during the course of the year are relatively small (Climate-data.org, 2017; CRESESB, 2017), which was reflected in only a small (albeit significant) difference between the VWM concentrations of H₂O₂ in spring/summer (29.8 ± 1.7 µmol L⁻¹; n = 58) and in autumn/winter (26.4 ± 2.0 µmol L⁻¹; n = 38) (*t*-test, *p* = .05).

In addition to solar radiation, the amount of rain has also an impact on H₂O₂ concentrations, given the high solubility of this species. Higher concentrations of H₂O₂ tended to be associated with smaller amounts of rain (Fig. 6), suggesting that wet removal of H₂O₂ from the atmosphere could have been mainly due to below-cloud processes. In order to confirm this hypothesis, samples of the initial and total precipitation were collected during four rain events.

Hydrogen peroxide concentrations at the beginning of the rainfall (< 1 mm) were up to three times higher than for the whole event, showing that below-cloud scavenging may be relevant (Table 3). The lowest initial:total H₂O₂ concentration ratio (1.1) was observed in the event that was preceded by other two in the same day (not collected), indicating the atmosphere below cloud could have already been washed

Fig. 5. Hydrogen peroxide concentrations in rainwater from Ribeirão Preto (n = 77).

Fig. 6. Hydrogen peroxide concentration according to the amount of rain ($n = 77$).

Table 3

Rain amounts (mm) for samples obtained at the beginning of the event (initial) and after the event ended (total), rainfall start and end time, number of former days without rain and solar radiation (W m^{-2}) during the rain event. H_2O_2 concentrations are in $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Parameter	Date of rain event			
	11/Oct/ 2016	13/Oct/ 2016	09/Mar/ 2017	07/Apr/ 2017
start time	2:00 PM	3:00 PM	4:30 PM	2:00 PM
end time	7:00 PM	6:00 AM	5:30 PM	5:00 PM
days without rain	6	1	2	0
solar radiation	535	117	1055	1181
initial rain amount	0.97	0.29	0.65	0.57
total rain amount	3.87	17.2	19.6	4.44
total/initial rainfall	4.0	59	30	7.8
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initial}}$	59.4	74.2	78.2	56.4
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}$	20.8	36.8	57.1	49.2
initial/total $[\text{H}_2\text{O}_2]$	2.9	2.0	1.4	1.1

out. Despite those evidences, the ratio between the total and initial rain amounts varied up to 59:1, indicating that there was no simple dilution of atmospheric H_2O_2 during the rain event and that there was an important contribution by photochemical formation. The events of 09 March and 07/April/2017 happened when solar radiation was relatively high (data from São Paulo Agronomic Institute - <http://www.ciiagro.sp.gov.br/>), and therefore, the small decrease in H_2O_2 concentration observed during rainfall, can be a result of the continuous photochemical production and incorporation of this species during the rain event. When solar irradiation was lower (11/Oct and 13/Oct 2016), the washing out process appeared to be more relevant. This type of behavior has previously been reported for rainwater collected in North Carolina (USA), where higher concentrations of H_2O_2 at the initial rain amount were observed only during the cold season, when insolation was not sufficient for photochemical replacement during the event (Willey et al., 1996).

Jacob et al. (1990) demonstrated that the dissolution of gaseous H_2O_2 into rainwater was more efficient at a low rainfall rate ($< 1 \text{ mm h}^{-1}$) than during heavy rain events. In this work, for rainfall rates up to 4 mm h^{-1} , the samples showed similar distributions of H_2O_2 concentrations, with values above and below the VWM of $29 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 7). In most cases, more intense rain events ($> 8 \text{ mm h}^{-1}$) did not result in significantly different H_2O_2 concentrations. These findings provide further evidence of the importance of photochemical processes in determining the concentration of H_2O_2 in rainwater.

3.4. Temporal variation of hydrogen peroxide in rainwater

An important sink for H_2O_2 in the aqueous phase is reaction with dissolved SO_2 at $\text{pH} < 5$. This fast reaction has a higher rate constant

Fig. 7. Hydrogen peroxide concentration in rainwater according to rainfall rate ($n = 44$).

($k = 7.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) than reactions involving other oxidants such as O_3 , Fe(III) , Mn(II) , or NO_2 (Seinfeld and Pandis, 2006). Evidence for a long-term increase of atmospheric H_2O_2 , together with a decrease in SO_2 emissions, has been reported in Germany and the USA (Möller, 2009; Mullaugh et al., 2011).

In the present case, there was a significant negative linear correlation between the annual VWM concentrations of H_2O_2 and sulfate for precipitation events with rainwater $\text{pH} < 5$ (around half of the events sampled) (Fig. 8a). Although the number of samples collected for H_2O_2 analysis in each year may not have been as large as desirable, the VWM standard deviation was relatively small, which increases confidence in the representativeness of the data.

Measurements made in the São Paulo Metropolitan Region showed that despite the increase in the number of vehicles between 2000 and 2015, the annual mean concentration of SO_2 in the atmosphere decreased from 16 to $3 \mu\text{g m}^{-3}$, due to the national implementation of low-sulfur fuel (CETESB, 2016; Andrade et al., 2017). Similar behavior was observed in the Ribeirão Preto Metropolitan Region (RPMR - 1.6 million inhabitants, 600,000 vehicles), where SO_2 emissions decreased from 906 metric tons in 2006 to 265 tons in 2015 (CETESB, 2015). Between the years 2014 and 2015, SO_2 emissions decreased by 25%, a value close to the corresponding 33% decrease of sulfate in rainwater. These findings evidence the importance of SO_2 as a sink for rainwater H_2O_2 .

In this work, a negative correlation was observed between the annual VWM concentrations of nitrate and H_2O_2 in rainwater (Fig. 8b). As sulfate and nitrate were highly positively correlated with each other ($r = 0.964$), it was expected that nitrate would also be negatively correlated with H_2O_2 . However, it is known that nitrogen oxides participate in both the formation and decomposition of H_2O_2 , consequently affecting its concentration in the atmosphere (Sakugawa et al., 1990). A high concentration of NO_x tends to inhibit the formation of H_2O_2 due to the rapid reaction of $\text{HO}_2^\cdot$ radicals with nitric oxide in the gas phase. This reaction has a rate constant (k) of $8.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is about 5 times higher than the rate of reaction of two $\text{HO}_2^\cdot$ radicals to form H_2O_2 ($k = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Atkinson et al., 1992). The influence of NO_x on H_2O_2 concentrations was evidenced by work conducted in Beijing (China), where gas phase peroxide levels increased during the Olympic Games in 2008 (He et al., 2010). This effect was attributed mainly to the decline in NO_x emissions caused by traffic control policies adopted in order to improve air quality for the event. A negative correlation between gas phase NO_x and H_2O_2 was also observed in Colorado, USA (Watkins et al., 1995). Therefore, it appears that NO_x together with SO_2 have a significant role in controlling H_2O_2 atmospheric levels.

Brazil's national emissions of NO_x have decreased following introduction of the mandatory use of catalysts in vehicles produced from 2009 onwards. In the RPMR, NO_x emissions decreased by $\sim 37\%$

Fig. 8. Plots of the volume-weighted mean concentrations of hydrogen peroxide ($n = 77$) and (a) sulfate and (b) nitrate for the years 2014 (■), 2015 (●), 2016 (▲), and 2017 (◆).

between 2010 and 2015, from 16,167 to 10,249 metric tons (CETESB, 2015). Between 2014 and 2015, vehicular NO_x emissions reduced by 10%, accompanied by a corresponding 17% decrease of nitrate in rainwater.

Another important source of NO_x and SO_2 emissions in the Ribeirão Preto region is biomass burning (Da Rocha et al., 2003). Fire is widely used for agricultural land management, and sugar cane residue (bagasse) is burned as fuel in regional industries (Urban et al., 2014). From 2014 to 2015, the accumulated number of fire spots detected within a circumference with radius of 600 km around Ribeirão Preto decreased from 20,281 to 13,840 (<https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas>), which could also have contributed to the clear decrease in rainwater sulfate and nitrate concentrations. In 2016, the number of fire spots rose to 16,217, which together with the reduction of vehicular emissions could explain the similar average concentrations of sulfate and nitrate in rainwater in the years 2015 and 2016.

It has been suggested that H_2O_2 can be directly emitted from biomass fires (Lee et al., 1997), although reactions between H_2O_2 and nitrogen and sulfur oxides (which are also produced during fires) may overwhelm the direct emission of the peroxide. Concentrations of dissolved organic carbon in rainwater have been measured in the study region since 2004, and this species appears to be mainly influenced by biomass burning (Godoy-Silva et al., 2017). In this work, no significant linear correlation was found between dissolved organic carbon and H_2O_2 in rainwater, indicating the complexity of sources and reactions that may occur in the atmospheric gas and aqueous phases.

4. Conclusions

This work reports H_2O_2 concentrations in rainwater collected in a typical midsized Brazilian city characterized by strong solar irradiation and emissions of sulfur and nitrogen oxides that are decreasing due to the implementation of national road transport policies. The data obtained expand the current records available for the Southern Hemisphere, where there is a considerable paucity of information regarding temporal production and loss of atmospheric H_2O_2 .

The proposed fluorometric method was shown to be suitable for the determination of H_2O_2 at nanomolar levels in natural waters, with the additional advantage of allowing samples to be stored for up to two days. The stability of the compound formed over a fairly long period helps to minimize the constraints imposed by analytical instrumentation and analyst availability, enabling samples to be collected at greater distances from the main laboratory.

The fact that higher VWM H_2O_2 concentrations were observed for rain events that occurred during the day indicated that solar radiation had a greater impact on the production than on the consumption of this atmospheric oxidant.

The negative correlations between H_2O_2 and the concentrations of both sulfate and nitrate in rainwater evidenced that national policies

introduced to reduce vehicular emissions of SO_2 and NO_x had an impact on H_2O_2 concentrations in the atmosphere, potentially altering the atmospheric oxidizing capacity. Furthermore, these negative correlations showed that for each unit of H_2O_2 concentration increase, there was a corresponding average loss of $0.73 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ year}^{-1}$ of sulfate plus nitrate in rainwater. This relationship demonstrates the impact of road transport policy on atmospheric redox chemistry, and also highlights the importance of other sources of NO_x and SO_2 , such as biomass burning, as well as photochemical reactions in the gas phase.

Acknowledgments

MLAM Campos and JC Toledo Jr. are grateful for financial support provided by the São Paulo State Research Foundation (FAPESP processes number 2013/12789-8 and 2013/07937-8). C Scaramboni (FAPESP 2016/07534-9) and CP Crispim (CAPES) are thankful for the student grants provided.

References

- Andrade, M.F., Kumar, P., De Freitas, E.D., Ynoue, R.Y., Martins, J., Martins, L.D., Nogueira, T., Perez-Martinez, P., De Miranda, R.M., Albuquerque, T., Gonçalves, F.L.T., Oyama, B., Zhang, Y., 2017. Air quality in the megacity of São Paulo: evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmos. Environ.* 159, 66–82.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox Jr., R.A., R.F.H., Kerr, J.A., Rossi, M.J., Troe, J., 1992. Evaluated Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry Supplement IV: IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Atmos. Environ.* 26A, 1187–1230. <http://dx.doi.org/10.1063/1.556011>.
- Bader, H., Sturzenegger, V., Hoigné, J., 1988. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). *Water Res.* 22, 1109–1115. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90005-X](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(88)90005-X).
- Bergmeyer, H.U., 1983. third ed. *Methods of Enzymatic Analysis*, vol. I Verlag Chemie GmbH, New York.
- Black, M.J., Brandt, R.B., 1974. Spectrofluorometric analysis of hydrogen peroxide. *Anal. Biochem.* 58, 246–254. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(74\)90464-3](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(74)90464-3).
- Brandt, C., Eldik, R., 1995. Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chem. Rev.* 95, 119–190. <http://dx.doi.org/10.1021/cr00033a006>.
- Calvert, J.G., Lazrus, A., Kok, G.L., Heikes, B.G., Walega, J.G., Lind, J., Cantrell, C.A., 1985. Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere. *Nature* 317, 27–35. <http://dx.doi.org/10.1038/317027a0>.
- Cathcart, R., Schwieters, E., Ames, B.N., 1983. Detection of picomole levels of hydroperoxides using a fluorescent dichlorofluorescein assay. *Anal. Biochem.* 134, 111–116. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(83\)90270-1](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(83)90270-1).
- Cerqueira, M.R.F., Pinto, M.F., Derossi, I.N., Esteves, W.T., Rachid Santos, M.D., Costa Matos, M.A., Lowinsohn, D., Matos, R.C., 2014. Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil. *Atmospheric Pollution Research* 5, 253–261. <http://dx.doi.org/10.5094/APR.2014.031>.
- CETESB, C.A. do E. de S.P., 2015. Emissões veiculares no estado de São Paulo. <http://ar.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/37/2013/12/relatorio-ar-2016.pdf>.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2016. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo. <http://veicular.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/35/2013/12/Relatorio-Emissoes-Veiculares-2015-v4.pdf>.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourchev, I., Gelencsér, A., Maenhaut, W., 2004. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmos. Environ.* 38 (25),

- 4093–4098.
- Coelho, C.H., Allen, A.G., Fornaro, A., Orlando, E.A., Grigoletto, T.L.B., Campos, M.L.A.M., 2011. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. *Atmos. Environ.* 45, 5260–5265. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.063>.
- Coelho, C.H., Francisco, J.G., Nogueira, R.F.P., Campos, M.L.A.M., 2008. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. *Atmos. Environ.* 42, 7115–7121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.072>.
- Cooper, W.J., Zika, R.G., 1983. Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science* 220, 711–712. <http://dx.doi.org/10.1126/science.220.4598.711>.
- CRESESB - Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio Brito, 2017. Base de dados de radiação solar incidente. <http://www.cresesb.cepel.br/index.php#data>.
- Da Rocha, G.O., Franco, A., Allen, A.G., Cardoso, A.A., 2003. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. *J. Geophys. Res.* 108, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD002567>.
- Dolman, D., Newell, G. a., Thurlow, M.D., Dunford, H.B., 1975. A kinetic study of the reaction of horseradish peroxidase with hydrogen peroxide. *Can. J. Biochem.* 53, 495–501. <http://dx.doi.org/10.1139/o75-069>.
- Durst, R.A., Davison, W., Koch, W.F., 1994. Recommendations for the electrometric determination of the pH of atmospheric wet deposition (acid rain). *Pure Appl. Chem.* 66, 649–658. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466030649>.
- Godoy-Silva, D., Nogueira, R.F.P., Campos, M.L.A.M., 2017. A 13-year study of dissolved organic carbon in rainwater of an agro-industrial region of São Paulo State (Brazil) heavily impacted by biomass burning. *Sci. Total Environ.* 609, 476–483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.145>.
- Gonçalves, C., Dos Santos, M.A., Fornaroc, A., Pedrotti, J.J., 2010. Hydrogen peroxide in the rainwater of Sao Paulo megacity: measurements and controlling factors. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 331–339. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532010000200020>.
- He, S.Z., Chen, Z.M., Zhang, X., Zhao, Y., Huang, D.M., Zhao, J.N., Zhu, T., Hu, M., Zeng, L.M., 2010. Measurement of atmospheric hydrogen peroxide and organic peroxides in Beijing before and during the 2008 Olympic Games: chemical and physical factors influencing their concentrations. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 115. <http://dx.doi.org/10.1029/2009JD013544>.
- Hibbert, D.B., Gooding, J.J., 2006. *Data Analysis for Chemistry - an Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists*. Oxford University Press, New York.
- Jacob, P., Tavares, T.M., Rocha, V.C., Klockow, D., 1990. Atmospheric H₂O₂ field measurements in a tropical environment: Bahia, Brazil. *Atmos. Environ. Part A, Gen. Top.* 24 (2), 377–382.
- Johannsson, O.E., Smith, D.S., Sadauskas-Henrique, H., Cimprich, G., Wood, C.M., Val, A.L., 2016. Photo-oxidation processes, properties of DOC, reactive oxygen species (ROS), and their potential impacts on native biota and carbon cycling in the Rio Negro (Amazonia, Brazil). *Hydrobiologia* 789, 7–29. <http://dx.doi.org/10.1007/s10750-016-2687-9>.
- Keston, A.S., Brandt, R., 1965. The fluorometric analysis of ultramicro quantities of hydrogen peroxide. *Anal. Biochem.* 11, 1–5. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697\(65\)90034-5](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(65)90034-5).
- Kieber, R.J., Cooper, W.J., Wiley, J.D., Avery Jr., G.B., 2001. Hydrogen peroxide at the Bermuda Atlantic Timeseries Station. Part 1: temporal variability of atmospheric hydrogen peroxide and its influence on seawater concentrations. *J. Atmos. Chem.* 39, 1–13. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1010738910358>.
- Kieber, R.J., Zhou, X., Mopper, K., 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.* 35, 1503–1515. <http://dx.doi.org/10.4319/lo.1990.35.7.1503>.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 42, 3593–3624. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>.
- Lee, M., Heikes, B.G., Jacob, D.J., Sachse, G., Anderson, B., 1997. Hydrogen peroxide, organic hydroperoxide, and formaldehyde as primary pollutants from biomass burning. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102, 1301–1309. <http://dx.doi.org/10.1029/96JD01709>.
- Lee, M., Heikes, B.G., O'Sullivan, D.W., 2000. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmos. Environ.* 34, 3475–3494. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00432-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00432-X).
- Matos, R.C., Coelho, E.O., Souza, C.F. de, Guedes, F.A., Matos, M.A.C., 2006. Peroxidase immobilized on Amberlite IRA-743 resin for on-line spectrophotometric detection of hydrogen peroxide in rainwater. *Talanta* 69, 1208–1214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.044>.
- Miller, J.M., Miller, J.C., 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Technometrics*. <http://dx.doi.org/10.1198/tech.2004.s248>.
- Miller, W.L., Kester, D.R., 1994. Peroxide variations in the sargasso sea. *Mar. Chem.* 48, 17–29. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90059-0](http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(94)90059-0).
- Möller, D., 2009. Atmospheric hydrogen peroxide: evidence for aqueous-phase formation from a historic perspective and a one-year measurement campaign. *Atmos. Environ.* 43, 5923–5936. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.013>.
- Mullaugh, K.M., Kieber, R.J., Willey, J.D., Avery, G.B., 2011. Long-term temporal variability in hydrogen peroxide concentrations in Wilmington, North Carolina USA rainwater. *Environ. Sci. Technol.* 45, 9538–9542. <http://dx.doi.org/10.1021/es202634s>.
- Ortiz, V., Angélica Rubio, M., Lissi, E.A., 2000. Hydrogen peroxide deposition and decomposition in rain and dew waters. *Atmos. Environ.* 34, 1139–1146. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00345-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00345-3).
- Padilla, H., Torres, M.C., Belmont, R., García, R., Mendoza, E., Báez, a., 2007. Total peroxides in rainwater at two mountainous sites and in Mexico City, Mexico. *Chem. Ecol.* 23, 325–333. <http://dx.doi.org/10.1080/02757540701497147>.
- Penkett, S.A., Jones, B.M.R., Brice, K.A., Eggleton, A.E.J., 1979. The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmos. Environ.* 13, 123–137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.065>.
- Reeves, C.E., Penkett, S.A., 2003. Measurements of peroxides and what they tell us. *Chem. Rev.* 103, 5199–5218. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0205053>.
- Richard, L.E., Peake, B.M., Rusak, S.A., Cooper, W.J., Burritt, D.J., 2007. Production and decomposition dynamics of hydrogen peroxide in freshwater. *Environ. Chem.* 4, 49–54. <http://dx.doi.org/10.1071/EN06068>.
- Sakugawa, H., Kaplan, I.R., Tsai, W., Cohen, Y., 1990. Atmospheric hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1452–1462. <http://dx.doi.org/10.1021/es00080a002>.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics*, second ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Sigg, A., Neftel, A., 1991. Evidence for a 50% increase in H₂O₂ over the past 200 years from a Greenland ice core. *Nature* 351, 557–559. <http://dx.doi.org/10.1038/351557a0>.
- Switala, J., Loewen, P.C., 2002. Diversity of properties among catalases. *Arch. Biochem. Biophys.* 401, 145–154.
- Tahirović, A., Copra, A., Omanović-Mikličanin, E., Kalcher, K., 2007. A chemiluminescence sensor for the determination of hydrogen peroxide. *Talanta* 72, 1378–1385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.01.072>.
- Urban, R.C., Alves, C.A., Allen, A.G., Cardoso, A.A., Queiroz, M.E.C., Campos, M.L.A.M., 2014. Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil. *Atmos. Environ.* 90, 106–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.034>.
- Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., 2003. *The atmospheric chemistry of hydrogen peroxide: a review*. *Ann. Chim.* 93, 477–488.
- Watkins, B.A., Parrish, D.D., Buhr, S., Norton, R.B., Trainer, M., Yee, J.E., Fehsenfeld, F.C., 1995. Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Kinterbish, Alabama. *J. Geophys. Res.* 100, 22841. <http://dx.doi.org/10.1029/95JD01533>.
- Willey, J.D., Kieber, R.J., Lancaster, R.D., 1996. Coastal rainwater hydrogen peroxide: concentration and deposition. *J. Atmos. Chem.* 25, 149–165. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00053789>.
- Yocis, B.H., Kieber, D.J., Mopper, K., 2000. Photochemical production of hydrogen peroxide in Antarctic waters. *Deep Sea Research Part I* 47, 1077–1099. [http://dx.doi.org/10.1016/S0967-0637\(99\)00095-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0967-0637(99)00095-3).
- Zika, R., Saltzman, E., Chameides, W.L., Davis, D.D., 1982. H₂O₂ levels in rainwater collected in south Florida and the Bahama Islands. *J. Geophys. Res.* 87, 5015–5017. <http://dx.doi.org/10.1029/JC087iC07p05015>.