



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

“Etanol e compostos correlacionados na água de chuva e na fase gasosa de diferentes regiões do Brasil”

Jacques Florêncio

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto

2022



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

“Etanol e compostos correlacionados na água de chuva e na fase gasosa de diferentes regiões do Brasil”

Versão corrigida

Jacques Florêncio

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

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto

2022

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

Florêncio, Jacques

Etanol e compostos correlacionados na água de chuva e na fase gasosa de diferentes regiões do Brasil. Ribeirão Preto, 2022.

88p : il. ; 30cm

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

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura.

1. Biocombustíveis. 2. Cana-de-açúcar. 3. Reações fotoquímicas. 4. Potencial de formação de ozônio

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as crianças de origem pobre, nascidas e criadas no Norte de Minas Gerais, como motivação para que busquem por meio da educação uma melhor qualidade de vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Otacílio e Marly, pelo amor, carinho e confiança durante toda a minha vida. À minha irmã Tatiane, por toda ajuda e pelo convívio tranquilo.

À Bianca, pelo amor e carinho compartilhado, e principalmente por ter sido o meu suporte e porto seguro durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Lúcia, pela sua orientação, paciência, disponibilidade e principalmente por ter acreditado na minha capacidade de produzir este trabalho.

À Caroline, por toda ajuda e paciência no início deste trabalho, e pelo companheirismo durante as atividades de laboratório.

Ao André, pelos cafés e pelas conversas diárias sobre a vida, e por estar sempre disponível para ajudar.

A todos os alunos (pós-graduação, estágio e iniciação científica) que passaram pelo laboratório de pesquisa durante a realização deste trabalho.

Ao professor Bruno, por compartilhar seus conhecimentos e disponibilizar o CG-FID para análises. Aos alunos do Laboratório de Toxicologia Forense pela paciência e disponibilidade de compartilhar o CG-FID.

À professora Adalgiza, do IAG-USP, pelas amostras de água de chuva coletadas na cidade de São Paulo e por toda a ajuda durante a realização da amostragem de fase gasosa em São Paulo.

À professora Érika, da UFTPR, pelas amostras de água de chuva coletadas na cidade de Curitiba.

À professora Raquel, do IQ da UNESP de Araraquara, pelas análises de COD na água de chuva.

Ao Claudio, técnico do laboratório, por estar sempre disponível para ajudar.

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

A todos os amigos que fiz durante a vida.

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

Muito Obrigado!!!

RESUMO

FLORENCIO, J. **Etanol e compostos correlacionados na água de chuva e na fase gasosa de diferentes áreas do Brasil**. 2022. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

Com a necessidade de diminuir as emissões de gases de efeito estufa, a produção e o consumo de biocombustíveis tendem a aumentar. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol combustível do mundo, sendo que a emissão desse gás para atmosfera pode levar à formação de aldeídos de elevada toxicidade, além de elevado potencial de formação de ozônio. O objetivo deste trabalho foi investigar as principais fontes e perdas de etanol atmosférico em algumas cidades do Brasil com diferentes características e avaliar o potencial de formação de ozônio. Foram coletadas amostras de água de chuva e/ou fase gasosa nas cidades de Ribeirão Preto, São Paulo, Curitiba, Cunha e Peruíbe. As amostras foram analisadas com CG-FID e cromatografia iônica. A concentração média ponderada pelo volume (MPV) de etanol nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto (RP) foi de $3,65 \pm 0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n= 140). Apesar da frota automotiva na cidade de São Paulo (SP) ser 13 vezes maior do que em RP, a MPV de etanol na água de chuva foi de $4,64 \pm 0,38 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=38), isto é, valor próximo do encontrado em RP, evidenciando a importância das emissões derivadas da indústria canavieira. Em Curitiba, a MPV de etanol na água de chuva foi de $2,98 \pm 0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=26), valor significativamente menor (teste-t, P = 0,05), que as concentrações médias de RP e SP. As amostras coletadas distantes de grandes centros urbanos (Cunha e Peruíbe) tiveram concentrações menores em comparação com as demais. A concentração média de etanol na fase gasosa de RP foi cerca de 30% maior do que o valor encontrado em SP, os valores observados para acetaldeído e metanol também foram maiores em RP do que em SP, sugerindo elevadas emissões diretas, assim como importante produção fotoquímica em RP. As amostras da fase gasosa coletadas em Cunha demonstraram a importância da emissão biogênica de metanol, cuja concentração média foi similar àquelas de regiões urbanas. A produção fotoquímica de acetaldeído ficou evidente quando foram acompanhadas as variações dessa espécie e de etanol na fase gasosa ao longo do dia. Nossos resultados demonstraram que a concentração de etanol na água de chuva está próxima do equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa. Entre as espécies estudadas, o acetaldeído foi a espécie que teve maior potencial de formação de ozônio, sendo este maior em RP do que em SP, demonstrando assim o impacto das emissões voltadas para a produção e uso do etanol combustível.

Palavras chave: biocombustíveis, cana-de-açúcar, reações fotoquímicas, potencial de formação de ozônio

ABSTRACT

FLORENCIO, J. **Ethanol and correlated compounds in rainwater and gas phase from different areas of Brazil.** 2022. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

With the need to reduce greenhouse gas emissions, the production and consumption of biofuels tend to increase. Brazil is the second largest producer of fuel ethanol in the world, and the emission of this gas into the atmosphere can lead to the formation of highly toxic aldehydes, in addition to a high potential for ozone formation. The objective of this work was to investigate the main sources and losses of atmospheric ethanol in some cities in Brazil with different characteristics and to evaluate the potential for ozone formation. Samples of rainwater and/or gaseous phase were collected in the cities of Ribeirão Preto, São Paulo, Curitiba, Cunha and Peruíbe. Samples were analyzed with GC-FID and ion chromatography. The volume-weighted mean concentration (VWM) of ethanol in the rainwater samples from Ribeirão Preto (RP) was $3.65 \pm 0.18 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n= 140). Despite the automotive fleet in the city of São Paulo (SP) being 13 times larger than in RP, the VWM of ethanol in rainwater was $4.64 \pm 0.38 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=38), that is, value close to that found in RP, evidencing the importance of emissions derived from the sugarcane industry. In Curitiba, the VWM of ethanol in rainwater was $2.98 \pm 0.25 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n=26), a significantly lower value (t-test, P = 0.05), than the average concentrations of RP and SP. The samples collected far from large urban centers (Cunha and Peruíbe) had lower concentrations compared to the others. The average concentration of ethanol in the gas phase of RP was about 30% higher than the value found in SP, the values observed for acetaldehyde and methanol were also higher in RP than in SP, suggesting high direct emissions, as well as important photochemical production in PR. The gas phase samples collected in Cunha demonstrated the importance of the biogenic emission of methanol, whose average concentration was similar to that of urban regions. The photochemical production of acetaldehyde was evident when the variations of this species and of ethanol in the gas phase throughout the day were followed. Our results showed that the concentration of ethanol in rainwater is close to the equilibrium between the gaseous and aqueous phases. Among the species studied, acetaldehyde was the species that had the greatest potential for ozone formation, which was greater in RP than in SP, thus demonstrating the impact of emissions aimed at the production and use of fuel ethanol.

Keywords: biofuels, sugarcane, photochemical reactions, ozone formation potential

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa com alguns estados do Brasil, indicando as cidades em que foram realizadas amostragem no estado de São Paulo e Paraná.....	30
Figura 2: Foto do coletor de chuva automático.....	33
Figura 3: :Coletor de condensado para amostragem na fase gasosa. (a) Vista lateral; (b) vista superior; e (c) vista do coletor aberto com os 6 tubos de vidro.....	36
Figura 4: Representação esquemática do modelo de dois filmes utilizado para interface ar-água.....	37
Figura 5: Cromatograma de uma solução padrão contendo 1,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído (AA), 0,98 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de acetona (AC), 9,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MetOH), 10,97 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol (EtOH) e 0,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de isobutanol (padrão interno).....	45
Figura 6: Curvas analíticas construídas a partir da razão das áreas dos analitos e do padrão interno (IS) versus a concentração de etanol, metanol e acetaldeído (n=3).....	46
Figura 7: Cromatograma da amostra de água de chuva do dia 21/02/20, os picos de acetaldeído (1,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$), acetona (0,90 $\mu\text{mol L}^{-1}$), metanol (11,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$), etanol (5,62 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e isobutanol (0,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$) estão identificados.....	46
Figura 8:Cromatograma de uma mistura de soluções padrões de ânions, os picos indicados são dos analitos F^{-} (0,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$), $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^{-}$ (1,22 $\mu\text{mol L}^{-1}$), $\text{H}_3\text{CCOO}^{-}$ (15,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$), HCOO^{-} (20,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$), Cl^{-} (2,69 $\mu\text{mol L}^{-1}$), NO_2^{-} (0,86 $\mu\text{mol L}^{-1}$), NO_3^{-} (1,0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$),	47
Figura 9: Cromatograma de uma mistura de soluções padrões contendo os cátions Na^{+} (0,44 $\mu\text{mol L}^{-1}$), NH_4^{+} (1,86 $\mu\text{mol L}^{-1}$), K^{+} (1,24 $\mu\text{mol L}^{-1}$), Ca^{2+} (2,63 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e Mg^{2+} (1,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$).....	48
Figura 10: Curvas analíticas da área versus a concentração dos íons: nitrato, sulfato, acetato, formiato, amônio e potássio.....	48
Figura 11: Diagrama de resultados da análise das amostras da WMO/GAW LIS N°61.....	51
Figura 12: Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de janeiro de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de etanol (3,65 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e a chuva do dia 19/09/20 que foi retirada da MPV, que está indicada no gráfico.....	53
Figura 13: Concentração MPV de etanol na água de chuva de Ribeirão Preto. As médias correspondem ao período anual, e aos períodos seco e chuvoso.....	54

Figura 14: Concentração de metanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de janeiro de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de metanol ($7,95 \mu\text{mol L}^{-1}$)	57
Figura 15: Concentração de acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de janeiro de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de acetaldeído ($0,65 \mu\text{mol L}^{-1}$)	58
Figura 16: Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de São Paulo no período de agosto de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de acetaldeído ($4,64 \mu\text{mol L}^{-1}$)	60
Figura 17: Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Curitiba no período de agosto de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de etanol ($2,98 \mu\text{mol L}^{-1}$)	61
Figura 18: Trajetória de massa de ar de retorno (72 horas) calculada para chegar em Peruíbe às 18h do dia 10 de outubro de 2021. www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajasrc.pl	61
Figura 19: Concentração atmosférica de etanol e acetaldeído em São Paulo no dia 31/out/2019. Cada ponto no eixo-x representa a média do intervalo de coleta das amostras, que foi tipicamente de 60 min. Os desvios padrões correspondem às análises em triplicata.	65
Figura 20: Concentração de etanol e acetaldeído em fase gasosa (em ppbv), e soma de radiação solar em Ribeirão Preto nos dias 23/07/20 (a), 27/07/20 (b), 21/09/20 (c) e 22/09/20 (d)	65
Figura 21: Foto da tempestade de areia na cidade de Franca no dia 21/09/2021	72
Figura 22: Gráfico box plot da concentração dos analitos nas chuvas da série história e a concentração dos analitos na chuva do 26/09/21 (x)	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação da densidade do vapor d'água em função da temperatura	40
Tabela 2: Concentração dos íons determinadas experimentalmente e as concentrações certificadas para cada amostra WMO/GAW LIS N°61	50
Tabela 3: Concentração de etanol nas chuvas coletadas no dia 05/02/2021	55
Tabela 4: Faixa de concentração e médias ponderadas pelo volume (MPV) em $\mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MetOH) e acetaldeído (AA) nas amostras água de chuva de Ribeirão Preto coletadas de janeiro de 2019 a outubro de 2021	56
Tabela 5: Média ponderada pelo volume em $\mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol, acetaldeído e metanol na água de chuva em diferentes cidades	59
Tabela 6: Concentrações atmosféricas de etanol, acetaldeído e metanol em fase gasosa (ppbv) determinadas em Ribeirão Preto, São Paulo e Cunha	63
Tabela 7: Concentração de etanol, acetaldeído e metanol determinado na fase gasosa (ppbv) em Ribeirão Preto	66
Tabela 8: Concentração de etanol, acetaldeído e metanol em $\mu\text{mol L}^{-1}$ determinados experimentalmente no evento de chuva (ou média dos eventos) e o valor teórico considerando o equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa, nas cidades de Ribeirão Preto.....	67
Tabela 9: Média e faixa de concentração (ppbv) das amostragens em fase gasosa realizadas nas cidades de Ribeirão Preto, São Paulo e Cunha, bem como a faixa e a média de potencial de formação de ozônio.	68
Tabela 10: Coeficiente de correlação entre as espécies analisadas na água de chuva de Ribeirão Preto (n = 98). Os valores em negrito representam às correlações significativas com 95% de confiança.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Acetaldeído

AFCD – Alternative Fuels Data Center

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CI – Carbono inorgânico

COD – Carbono orgânico dissolvido

CODV – Carbono orgânico volátil

COT – Carbono orgânico total

DETRAN – Departamento Nacional de Trânsito

DP_{MPV} – Desvio padrão da média ponderada pelo volume

EtOH – Etanol

EUA – Estados Unidos da América

CG-FID – *Gas chromatography with flame ionization detector* (Cromatografia a gás com detecção por ionização em chama)

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

IAG – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MetOH – Metanol

MPV – Média ponderada pelo volume

PAN – *Peroxyalkylnitrate* (Nitrato de peroxialquila)

PES – Polietersulfona

pI – Padrão interno

ppbv – partes por bilhão por volume

RMRP – Região Metropolitana de Ribeirão Preto

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

RP – Ribeirão Preto

SP – São Paulo

Tg – Teragrama (1×10^{12} g)

UFTPR – Universidade Federal Tecnologia do Paraná

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

ÚNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	MOTIVAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DO TRABALHO	17
1.2	PROCESSOS NA ATMOSFERA.....	18
1.3	ETANOL NA ATMOSFERA.....	19
1.4	METANOL NA ATMOSFERA.....	22
1.5	ACETALDEÍDO NA ATMOSFERA	23
1.6	TEMPESTADE DE AREIA EM RIBEIRÃO PRETO	25
2	OBJETIVO.....	27
3	METODOLOGIA.....	29
3.1	SÍTIOS AMOSTRAIS.....	30
3.1.1	Ribeirão Preto	30
3.1.2	São Paulo	31
3.1.3	Curitiba	31
3.1.4	Cunha.....	32
3.1.5	Peruíbe.....	32
3.2	COLETA DE ÁGUA DE CHUVA	33
3.3	MÉTODO DE ANÁLISE DO CONDENSADO.....	35
3.3.1	Cálculos envolvidos na fase gasosa.....	36
3.4	MÉTODO DE ANÁLISE.....	40
3.4.1	Etanol, acetaldeído e metanol por cromatografia gasosa	40
3.4.2	Íons majoritários	41
3.4.3	Carbono orgânico dissolvido	41
3.5	TRATAMENTO DE DADOS	42
3.5.1	Média ponderada pelo volume	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1	ASPECTOS ANALITOS DOS MÉTODOS UTILIZADOS	45
4.1.1	Determinação de etanol, acetaldeído e metanol por cromatografia gasosa.....	45
4.1.2	Determinação de íons majoritários por cromatografia iônica	47
4.1.3	Inter-calibração de amostras de água de chuva sintéticas	49

4.2	ETANOL, ACETALDEÍDO E METANOL EM ÁGUA DE CHUVA EM DIFERENTES CIDADES	51
4.2.1	Etanol na água de chuva de Ribeirão Preto	51
4.2.2	Metanol e acetaldeído na água de chuva de Ribeirão Preto	56
4.2.3	Etanol na água de chuva de diversas partes do Brasil	58
4.3	FASE GASOSA	62
4.3.1	Equilíbrio fase gasosa e fase aquosa.....	66
4.3.2	Potencial de formação de ozônio.....	67
4.4	CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE AS ESPÉCIES ANALISADAS NA ÁGUA DE CHUVA	69
4.4.1	Estudo de caso: tempestade de areia em Ribeirão Preto	72
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DO TRABALHO

É de amplo conhecimento a atual necessidade de diminuir as emissões de gases de efeito estufa a fim de minimizar o aumento da temperatura global e suas consequências. Em novembro de 2021, durante a Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP26), foi sugerido que os países assumam o compromisso de reduzir 45% das emissões de carbono até 2030, levando como referência o ano de 2010, e em 2050 a proposta é que as emissões de carbono fóssil sejam zeradas globalmente. O Brasil se propôs a reduzir 50% das emissões de carbono até 2030, tendo 2005 como referência. (www.g1.com.br - G1, 2021) Isso implica em incentivos para produção de biocombustíveis, como o biodiesel e etanol, incluindo o etanol celulósico, que poderá ser economicamente viável a partir de 2025 (Santos, 2019). Em março de 2018 foi sancionada a lei “RenovaBio” que teve como objetivo aumentar a produção de biocombustíveis no Brasil, a fim de que o país cumpra os compromissos assumidos no Acordo de Paris de redução das emissões de gases de efeito estufa.

Nos últimos anos, a produção e o consumo de etanol têm aumentado em várias regiões do mundo, e em 2010 os EUA aprovaram a gasolina E15 contendo 15% de etanol (AFDC, 2021). Em 2020 o etanol veicular correspondeu a 15% do combustível comercializado no Brasil, contabilizando cerca de 40% de todo combustível utilizado em veículos leves (ANP, 2021). Essa elevada produção e uso de etanol combustível é preocupante, pois apesar do seu caráter renovável, existem vários pontos preocupantes com relação ao seu uso, como o enriquecimento em compostos carbonílicos (Andrade et al., 2002; Nogueira et al., 2014)

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol combustível no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, em 2020 o Brasil produziu cerca de 30% de todo etanol consumido no mundo (AFDC, 2021). Na safra 2020/2021 a produção de etanol do Estado de São Paulo representou 45% do total produzido no Brasil, sendo o estado que mais produz no Brasil (UNICA, 2021).

De acordo com dados do IBGE (2021), a frota veicular no Brasil é de 58 milhões, e deste total cerca de 33% dos veículos estão no Estado de São Paulo. Levando em consideração a obrigatoriedade de adição de 27% de etanol anidro à gasolina e os veículos que circulam movidos a etanol pode se concluir, que o Estado de São Paulo possui uma elevada emissão de etanol e compostos correlacionados, produzindo uma atmosfera com elevada concentração de carbono volátil oxigenados (Andrade et al., 2002).

Durante o processo de produção de etanol nas indústrias e na queima no motor à combustão dos veículos, são emitidas espécies orgânicas para atmosfera como, aldeídos, ácido carboxílico e álcoois, sendo que estes compostos podem diminuir a capacidade oxidativa da atmosfera, favorecer a formação do processo de smog fotoquímico e afetar a saúde humana (Andrade et al., 2002). O formaldeído, por exemplo, tem ação mutagênica e carcinogênica em humanos, enquanto o acetaldeído tem elevado potencial de formação de ozônio (Nogueira et al., 2014).

Além da emissão durante a produção e uso de etanol combustível, existem outras fontes de etanol para atmosfera, como a queima de biomassa (Kirstine & Galbally, 2012). Giubbina et al. (2019), sugerem que em Ribeirão Preto a queima de biomassa pode ser também uma importante fonte de emissão de etanol para a atmosfera.

Neste contexto, é notório que as emissões de etanol e substâncias correlatas irão se elevar no Brasil e em outras partes do mundo num futuro próximo, e portanto se faz necessário melhor investigar o possível impacto da produção e uso de etanol na atmosfera brasileira.

1.2 PROCESSOS NA ATMOSFERA

A atmosfera é dividida em cinco camadas que apresentam características físicas e químicas diferentes. A camada mais próxima da superfície terrestre é a troposfera, com altura média de 11 km, sendo a região que contém cerca de 80% dos gases atmosféricos. É nesse compartimento que ocorrem os principais fenômenos que afetam a vida na Terra, e portanto, deve ser amplamente estudado (Frota & Vasconcelos, 2019).

A emissão de gases e material particulado na baixa troposfera tem sido um grande problema nos centros urbanos, gerando uma perda da qualidade de vida da população, pois provoca uma série de doenças, em especial as relacionadas com o sistema cardiorrespiratório (Braga et al., 2001). A cada ano, estima-se que a exposição à poluição do ar cause 7 milhões de mortes prematuras e resulte na perda de milhões de anos de vida saudáveis (WHO, 2021).

A remoção das substâncias presentes na atmosfera pode acontecer principalmente por três formas, sendo elas: deposição úmida, deposição seca e por meio de reações químicas na atmosfera. A deposição úmida acontece pela ação da chuva ou neve, que solubilizam e/ou

arrastam essas espécies. Na deposição seca, ventos e a gravidade arrastam as partículas em direção ao solo. E por fim, indiretamente esses compostos são removidos da atmosfera por meio de reações químicas (Andrade et al., 2002; Seinfeld & Pandis, 2006). Deste modo, entender como essas espécies se comportam na atmosfera é essencial para discutir os possíveis impactos gerados.

1.3 ETANOL NA ATMOSFERA

As principais fontes de etanol para atmosfera são: queima de biomassa, emissão biogênica, decomposição de plantas, excremento de animais, produção atmosférica, emissão pelos oceanos e fontes antrópicas como o uso de biocombustíveis e processos industriais (Kirstine & Galbally, 2012). De acordo com Naik et al. (2010), a taxa de emissão global de etanol é de 5,0 Tg ano⁻¹ de fontes industriais e biocombustíveis, 9,2 Tg ano⁻¹ com origem nas emissões de plantas terrestres, 0,5 Tg ano⁻¹ oriunda da queima de biomassa e 0,05 Tg ano⁻¹ de reações atmosféricas. Somando essas fontes, foi estimado que 14,75 Tg ano⁻¹ de etanol são lançados na atmosfera. Em 2012, Kirstine & Galbally (2012), estimaram que a emissão global anual de etanol seria de 42 Tg ano⁻¹, valor bem maior do que o registrado em estudos anteriores, demonstrando a necessidade de investigar e entender melhor esses processos.

Na busca pela continuidade desses estudos Felix et al. (2017), determinaram a concentração de etanol na água de chuva em 12 diferentes localidades do mundo, sendo que a faixa de concentração variou de 0,02 µmol L⁻¹ a 3,10 µmol L⁻¹. As maiores concentrações de etanol foram observadas em Atlanta (EUA), Sioux City (EUA) e Ribeirão Preto (Brasil), cidades com fontes antrópicas devido a produção de etanol combustível.

No Brasil, alguns estudos relataram a concentração de etanol na forma gasosa na atmosfera de algumas cidades Colon et al. (2001) relataram uma concentração máxima de 414 ppbv de etanol na atmosfera da cidade de São Paulo, em amostras coletadas em 1998. Em Porto Alegre, Grosjean et al. (1998) relataram uma concentração máxima de etanol de 68,2 ppbv no ano de 1997. De Paula Pereira et al. (1999) encontraram uma concentração máxima de 154 ppbv na atmosfera do Rio de Janeiro e 355 ppbv em Salvador no ano de 1996. Mais recentemente, Alvim (2013), Alvim, (2013), com amostras coletadas em 2011/2012 obteve

concentrações médias de etanol em São Paulo que variaram de 22,4 ppbv a 47,4 ppbv (n = 66) e Scaramboni (2018) em experimentos realizados em 2017, relatou concentração média de etanol de $22 \pm 9,4$ ppbv (n = 10) na mesma cidade. Essa ampla variabilidade na concentração de etanol na atmosfera das cidades brasileiras demonstra a necessidade de se entender melhor os possíveis artefatos analíticos, dificuldades na amostragem, ou ainda, se as variações de concentração relatadas seriam inerentes aos processos de emissão e perda de etanol na atmosfera.

Em Ribeirão Preto, foi determinado de maneira pioneira a concentração de etanol na água de chuva por Giubbina (2017), que encontrou uma concentração MPV de $5,28 \pm 0,49$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ (n = 186) em amostras coletadas de 2012 a 2016. Esse valor é cerca de 28 vezes mais elevado do que o observado em Wilmington nos Estados Unidos (Kieber et al., 2014) demonstrando assim que a atmosfera de Ribeirão Preto é mais rica em etanol em comparado com outras cidades, assim como Felix et al. (2017), apontaram em seu estudo.

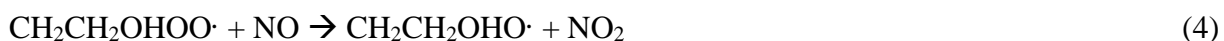
Segundo Naik et al. (2010), a remoção de etanol na atmosfera acontece principalmente pela oxidação com o radical hidroxila. O principal produto da reação é o acetaldeído, conforme a reação da Equação 1 (Millet et al., 2010).



A remoção de etanol pela oxidação com radical hidroxila pode ocorrer por outras duas vias minoritárias, que representam 10%. Uma delas é a propulsora da formação de formaldeído, a Equação 2 expõe o início desse processo.



O radical formado na Equação 2 pode reagir com O_2 e formar o $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OHOO}\cdot$ (Equação 3), este pode reagir com o NO e formar $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OHO}\cdot$ (Equação 4).



O radical formado na Equação 4 pode reagir com O₂ para formar o hidroxiacetaldeído e o radical hidroperoxila (Equação 5), e pode ocorrer também uma clivagem da ligação carbono – carbono o formaldeído e o radical hidroximetila (Equação 6).



O radical hidroximetila pode reagir com o O₂ e formar mais formaldeído e radical peroxila (Equação 7)



O tempo de residência do etanol na atmosfera pode variar entre 2,4 a 4 dias (Millet et al., 2012; Naik et al., 2010) sendo que este tempo está diretamente associado à presença de radicais hidroxila na atmosfera. A concentração de radical hidroxila na atmosfera está ligada a presença de luz solar, pois é formado fotoquimicamente, com isso, o tempo de residência do etanol pode ser bem menor, dependendo muito das características climáticas da região e da presença de outros poluentes (precursores de radicais) (Grosjean et al., 1998).

O etanol é muito solúvel em água, tendo constante de solubilidade (K_H) de 200 mol L⁻¹ atm⁻¹ a 25°C (Warneck, 2006), e portanto sua forma gasosa é facilmente dissolvida na água da chuva. Algumas publicações demonstraram que as concentrações de etanol encontradas na água de chuva estão próximas daquelas esperadas pelo equilíbrio com a fase gasosa, e portanto, pode haver um melhor entendimento das reações que ocorrem no meio gasoso por meio do estudo das espécies solubilizadas em água de chuva (Caroline Scaramboni, 2018; Willey et al., 2019).

Foi demonstrado que em Ribeirão Preto, de 2012 a 2017, a concentração média de etanol na chuva decresceu em média 0,54 μmol L⁻¹ ano⁻¹, sendo esta tendência justificada pela melhora tecnológica na combustão veicular e uso de catalisadores automotivos (Giubbina et al., 2019). Foram observadas maiores concentrações de etanol na chuva do período de safra da cana, quando há maior queima de biomassa e maior produção de etanol nas usinas (devido a emissão evaporativa pelas indústrias).

Com a continuidade da análise temporal da concentração de etanol da água de chuva de Ribeirão Preto será possível identificar se houve alterações nas concentrações atmosféricas a

longo prazo. Com a avaliação da concentração dessa espécie em água de chuva de regiões com diferentes características pode-se entender melhor o papel de cada fonte.

1.4 METANOL NA ATMOSFERA

Segundo Jacob et al. (2005), as principais fontes de metanol para a atmosfera são: atividades biológicas, queima de biomassa e produção secundária na atmosfera. O fluxo global anual de metanol para atmosfera é de 206 Tg ano⁻¹, sendo a emissão por plantas a maior responsável por este valor, representando 151 Tg ano⁻¹, a emissão por atividades antrópicas (queima de biomassa e processos industriais) foi estimada em 17 Tg ano⁻¹ e a produção secundária na atmosfera em 38 Tg ano⁻¹ (Jacob et al., 2005).

Felix et al. (2014) estimaram que o tempo de residência do metanol na atmosfera pode variar entre 5 a 10 dias. Sendo este tempo muito elevado, o que dificulta a identificação das possíveis fontes para atmosfera, entre fontes antrópicas e biogênicas.

Jacob et al. (2005), que a remoção de metanol na atmosfera acontece em maior parte pela oxidação com o radical hidroxila, que representa cerca de 63% de toda remoção. O restante é removido por deposição seca (27%), e remoção úmida com 6%.

O processo de remoção pela oxidação com o radical hidroxila ocorre de duas formas, sendo elas representadas nas Equações 8 e 9 (Jacob et al., 2005).



Os radicais formados acima, reagem com oxigênio e foram formaldeído, Equações 10 e 11 (Seinfeld & Pandis, 2006).



Em estudo realizado no Brasil Colon et al. (2001) avaliaram a concentração de metanol na cidade de São Paulo durante o ano de 1998, determinado uma média de 10,6 ppbv. Os autores relatam que esse valor foi obtido no verão, que apresenta maior emissão biogênica, além de atribuírem a emissão ao uso de etanol combustível nos veículos. Em outras localidades do país, Rio de Janeiro (14 ppbv) e Salvador (9,8 ppbv), as concentrações foram próximas das relatadas em São Paulo (De Paula Pereira et al., 1999).

O metanol apresenta elevada solubilidade em água, com constante de solubilidade (K_H) de $216 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 25°C (Warneck, 2006), deste modo, assim como o etanol, é possível estimar a sua concentração na água de chuva baseado no equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa (Jacob et al., 2005; Kirstine & Galbally, 2012).

Nos Estados Unidos, Snider & Dawson (1985) determinaram uma concentração média de $0,69 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ na água de chuva coletada no estado do Arizona e Felix et al. (2014) encontraram $1,0 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 49$) na cidade de Wilmington, na Carolina do Norte - EUA. De acordo com os autores, a maior concentração observada na Carolina do Norte com relação ao Arizona é por causa da emissão biogênica, visto que o estado do Arizona é caracterizado por ser uma região árida. No Brasil, Giubbina, (2017) determinou a MPV de metanol de $10,9 \pm 1,19 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=62$), na água de chuva de Ribeirão Preto, sendo o primeiro trabalho que a relata a concentração dessa espécie na água de chuva no Brasil.

1.5 ACETALDEÍDO NA ATMOSFERA

Segundo Millet et al., (2010) o fluxo global de acetaldeído para atmosfera é de 213 Tg ano^{-1} , sendo que a produção fotoquímica na atmosfera é a principal responsável por esse aporte, representando 60% do total. Os outros 40% são divididos em emissão direta pelos oceanos (27%), emissão por plantas (11%) e processos industriais, queima de combustível e queima biomassa que são responsáveis por apenas 2%. Entretanto, em regiões com o elevado consumo de etanol combustível, a contribuição devido a queima de combustível pode ser mais representativa (Andrade et al., 2002).

No Brasil, a concentração de acetaldeído na atmosfera é maior do que em outras partes do mundo (Anderson, 2009). Estudos realizados indicam que essas elevadas concentrações estão relacionadas ao uso de etanol combustível na frota veicular (Corrêa et al., 2003; Ochs et al., 2011; Pinho & Macedo, 2005).

Um ponto que fornece um maior entendimento sobre a concentração de acetaldeído na atmosfera é a razão entre formaldeído (FA) e acetaldeído (AA). Razão menor que 1 está relacionada a emissão direta de aldeídos, valores entre 1 e 2 caracterizam regiões urbanas com produção fotoquímica de formaldeídos e valores maiores que 3 representam áreas rurais, onde ocorre a predominância de da produção fotoquímica de formaldeído (Montero et al., 2001). Em experimentos realizados em 2011 na cidade de São Paulo, Nogueira et al. (2015) determinaram a razão FA/AA em na atmosfera de dois diferentes túneis e verificaram que a razão foi menor que 1 no túnel em que ocorre a circulação de apenas veículos leves, que são principalmente movidos a etanol ou gasolina-C. A razão dois de aproximadamente 1 no túnel em que ocorre a circulação e veículos leves e pesados (movidos a diesel), pois veículos a diesel emitem mais formaldeído do que os movidos a etanol e gasolina-C.

As reações fotoquímicas dos compostos carbonílicos são processos naturais que acontecem na atmosfera, independente da presença de espécies poluentes sendo estas importantes fontes de radicais para atmosfera (Millet et al., 2010). O acetaldeído ocupa um papel importante na atmosfera, pois é precursor de ozônio, nitrato de peroxialquilas e radicais, seu tempo de residência foi estimado entre 3 a 5 dias, dependendo da intensidade de radiação solar e da presença de radicais (Andrade et al., 2002). A remoção de acetaldeído ocorre principalmente pela oxidação com o radical hidroxila, que representa 88% do processo, as deposições seca e úmida representam um pequeno percentual, cerca de 2% (Millet et al., 2010).

As reações fotoquímicas do acetaldeído na atmosfera estão representadas nas Equações 12, 13 e 14 (Andrade et al., 2002).



Sem a presença de luz solar, a remoção do acetaldeído, formaldeído e de todos os compostos carbonílicos pode ocorrer por meio da reação com NO_3^- , formando os peroxiacetil (PAN), (Equações 15-18.)



A formação de radicais peroxila leva a formação de ozônio, espécie de elevada toxicidade (Equações 19-21).



Existe na literatura uma gama de trabalhos que estudaram a concentração de acetaldeído na atmosfera. Na fase gasosa a concentração relatada em outros países variou de 0,09 a 66,7 ppbv (Baez et al., 1995; Snider & Dawson, 1985; Grosjean et al., 1998; Lü et al., 2010). No Brasil, foram encontrados três trabalhos que quantificaram a concentração de acetaldeído na água de chuva, sendo um na cidade de São Paulo, cuja concentração média foi de 5,69 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e dois no interior de São Paulo, Araraquara e Ribeirão Preto, com concentrações médias de 0,47 e 0,84 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente (Giubbina et al., 2019; Gonçalves et al., 2010; Godoy-Silva, 2013).

Ribeirão Preto é uma cidade com indústria focada na produção de etanol combustível e possui uma frota veicular relevante, com uma frota veicular de 580.665 mil veículos na região metropolitana (RMRP) (IBGE, 2021). Desse modo a continuidade nos estudos sobre o comportamento da concentração de acetaldeído na atmosfera regional é importante.

1.6 TEMPESTADE DE AREIA EM RIBEIRÃO PRETO

Tempestade de areia, tempestade de poeira, siroco, haboobs e harmatan são termos utilizados para descrever um fenômeno em que ventos fortes causam a ressuspensão do solo,

formando uma grande nuvem de poeira (UNCCD, 2021). Esse fenômeno causa perda de solo seco, e pior, removem a matéria orgânica e as partículas mais leves, ricas em nutrientes, afetando o potencial agrícola da região.

No dia 25 de setembro de 2021 ocorreu um evento climático extremo, com ventos fortes seguidos de forte chuva, atingindo o nordeste de São Paulo e sudeste do estado de Minas Gerais. Devido ao período seco prolongado na região, as rajadas de ventos ressuspenderam o solo, formando uma grande nuvem de poeira, semelhante às tempestades de areia que ocorrem em ambientes desérticos (G1,2021a).

O evento de chuva que ocorreu logo após a tempestade de areia, foi coletado e analisado para todas as espécies químicas estudadas neste trabalho.

2 OBJETIVO

O objetivo global deste trabalho é investigar as fontes e perdas de etanol atmosférico em algumas cidades do Brasil, a fim de avaliar o possível impacto das emissões atmosféricas relacionadas a produção e uso de etanol combustível, tendo em vista a nova política nacional de biocombustíveis.

Os objetivos específicos são:

1. Avaliar a concentração de etanol, acetaldeído e metanol na água de chuva de Ribeirão Preto;
 2. Avaliar a concentração de etanol, acetaldeído e metanol na água de chuva de cidades com características de urbanização diferente, sendo elas: São Paulo, Curitiba, Cunha e Peruíbe;
 3. Determinar a concentração de etanol, acetaldeído e metanol na fase gasosa das cidades de Ribeirão Preto, São Paulo e Cunha;
 4. Investigar como ocorre a variação diurna de etanol e acetaldeído na fase gasosa de Ribeirão Preto e São Paulo;
 5. Avaliar a possível correlação de etanol com outros compostos orgânicos e íons majoritários na água de chuva;
 6. Analisar as chuvas que ocorreram logo após um evento de tempestade de areia ocorrido no dia 26 de setembro de 2021 em Ribeirão Preto.
-

3 METODOLOGIA

3.1 SÍTIOS AMOSTRAIS

Neste trabalho foram realizadas atividades nas cidades de Ribeirão Preto, São Paulo, Curitiba, Cunha e Peruíbe. A Figura 1 ilustra os pontos de amostragem em um mapa.

Figura 1: Mapa com alguns estados do Brasil, indicando as cidades em que foram realizadas amostragem no estado de São Paulo e Paraná.



3.1.1 Ribeirão Preto

A cidade de Ribeirão Preto está localizada a aproximadamente 300 km da capital, possui uma população estimada em 2021 de 720.116 mil habitantes, com uma frota veicular de 580.665 mil veículos na região metropolitana (RMRP) (CETESB, 2021; IBGE, 2021). O clima é caracterizado como tropical, com temperatura média anual de 21,9°C. O verão é mais chuvoso que o inverno e a pluviosidade média anual histórica é de 1508 mm (CLIMATE-DATA.ORG, 2021). Como principais atividades econômicas da cidade de Ribeirão Preto, se destacam o comércio e a prestação de serviços, que sofrem grande influência das atividades agrícolas desenvolvidas na região. A principal atividade agrícola é a cultura da cana-de-açúcar, sendo

considerada uma monocultura na região (www.prefeituraribeiraopreto.com.br - Prefeitura de Ribeirão Preto, 2021).

Ribeirão Preto é uma cidade impactada pela indústria canavieira e possui uma elevada queima de biomassa durante o período seco, devido a isso foi escolhida como ponto de amostragem

3.1.2 São Paulo

A cidade de São Paulo é sede da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), que conta com 39 cidades e população de 21.571.281 habitantes (IBGE, 2021). A RMSP possui uma frota veicular de 7.216.745 veículos (CETESB, 2021). O clima é caracterizado como quente e temperado, temperatura média é de 19,5°C e a pluviosidade média anual é de 1356 mm (CLIMATE-DATA.ORG, 2021). A cidade de São Paulo respondeu por 10,3% do PIB do Brasil em 2019, mostrando a força da sua economia local, que é caracterizada por uma indústria diversificada (www.g1.com.br -G1, 2021a).

A RMSP possui uma frota veicular muito elevada em comparação com as demais cidades do Brasil, se mostrando um ponto de amostragem interessante para averiguar a concentração de etanol na atmosfera.

3.1.3 Curitiba

A cidade de Curitiba, é a capital do Estado do Paraná, possui uma população estimada em 2021 de 1.715.907 habitantes e frota veicular de 1.009.979 veículos (IBGE, 2021). O clima da cidade é temperado e existe uma pluviosidade continua ao longo do ano, com média anual de 1630 mm, a temperatura média é de 17,5°C (CLIMATE-DATA.ORG, 2021). A capital paranaense faz parte do grupo dos cinco municípios brasileiros concentram 27% de toda a riqueza produzida no país, a economia da cidade está baseada na prestação de serviço e na indústria, a agropecuária representa menos de 1% do PIB da cidade (www.prefeitura.curitiba.com.br - Prefeitura de Curitiba, 2021).

A cidade de Curitiba possui uma frota veicular significativa e não apresenta queima de biomassa significativa e indústrias de produção de etanol combustível. Além disso, possui estações do ano bem definidas, se tornando um ponto interessante de pesquisa para averiguar a contribuição das emissões veiculares para concentração de etanol.

3.1.4 Cunha

Em Cunha as amostras foram coletadas no Parque Nacional da Serra do Mar que está localizado a 20 km da cidade e altitude de 1.500 m. A cidade está a aproximadamente 230 km da capital, possui uma população de 21.866 habitantes e frota veicular de 6.958 veículos (IBGE cidades, 2021). O clima é temperado, com pluviosidade significativa ao longo do ano, com média anual de 1520 mm e temperatura média de 18,8°C (CLIMATE-DATA.ORG, 2021). A economia da cidade é baseada na prestação de serviços e na pecuária, focada na produção de leite (www.prefeituracunha.gov.br - Prefeitura de Cunha, 2021).

Este ponto de amostragem foi definido para averiguar a contribuição de biogênica das espécies de interesse para atmosfera, por se tratar de um ponto distante de circulação de veículos e emissões industriais.

3.1.5 Peruíbe

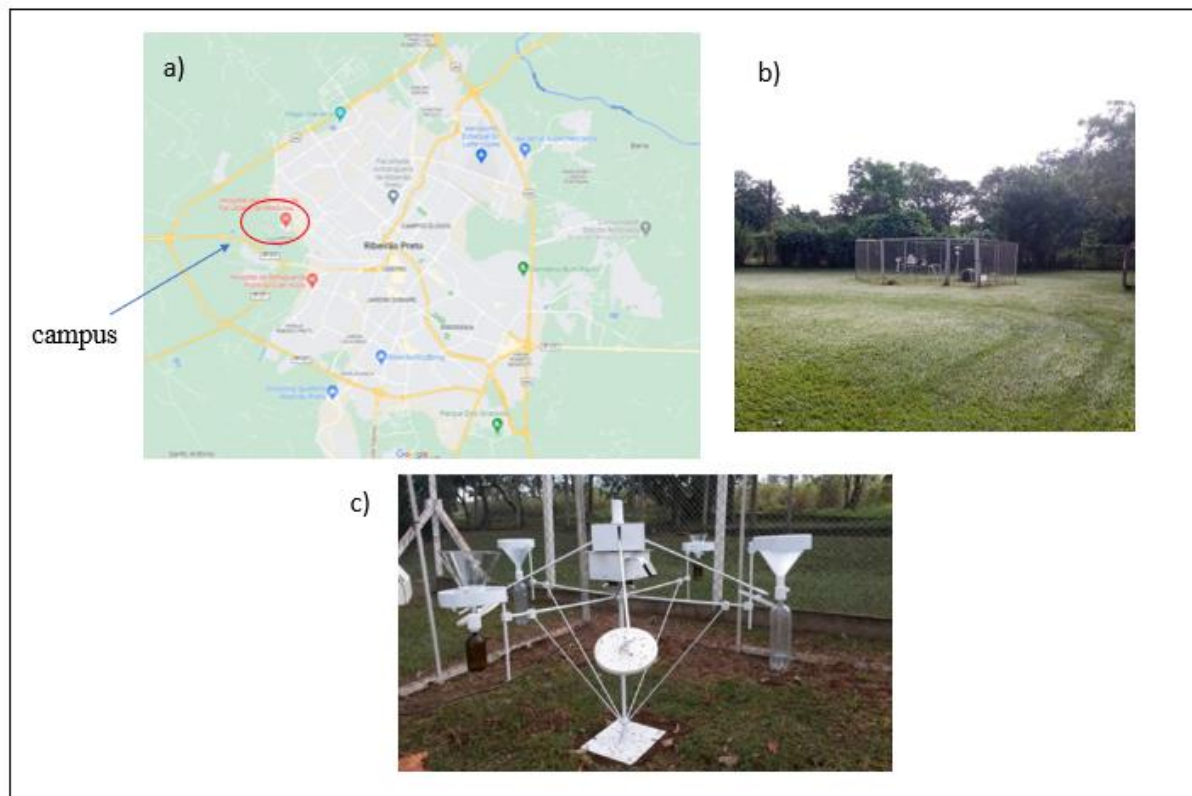
A cidade de Peruíbe está localizada a aproximadamente 140 km da capital, possui uma população de 59.779 habitantes e frota veicular de 22.023 veículos (IBGE, 2021). A cidade tem um clima tropical e possui pluviosidade significativa durante o ano todo, média anual de 2103 mm, a temperatura média é de 21,9°C (CLIMATE-DATA.ORG, 2021). Peruíbe é uma cidade litorânea e toda a sua economia está baseada na prestação de serviço para atender a demanda do turismo (www.peruibe.sp.gov.br - Prefeitura de Peruíbe, 2021).

A escolha de Peruíbe como ponto amostral foi para averiguar a contribuição dos oceanos na concentração dessas espécies.

3.2 COLETA DE ÁGUA DE CHUVA

O sítio amostral em Ribeirão Preto está localizado no *campus* da USP, nos subúrbios da cidade, e próximo da área rural (Figura 2a). As amostras de água de chuva foram coletadas numa área cercada, longe de árvores e prédios, utilizando um coletor automático (Figura 2b, 2c), construído na oficina do *campus* da USP de Ribeirão Preto baseado no modelo criado por Balbo, Rodrigues e Campos, (2005). Esse coletor se abre no início da chuva e se fecha ao final do evento devido à presença de um sistema de resistências elétricas que aciona a abertura do coletor quando molhado e aciona o seu fechamento quando seco.

Figura 2: a) Localização do campus da USP em Ribeirão Preto, b) ponto da coleta das amostras de chuva, e c) foto do coletor de chuva automático



Em São Paulo, as amostras foram coletadas em forma de campanha. Antes da pandemia, estas foram coletadas no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG-USP), utilizando um coletor automático, sistema parecido com o descrito para Ribeirão Preto. Durante a pandemia, o sistema de coleta passou para a casa da Profa. Adalgiza Fornaro, localizada no bairro Butantã, próximo ao campus da USP-SP.

Em Curitiba, as amostras também foram coletadas em forma de campanha. Sendo coletadas na Universidade Tecnologia Federal do Paraná (UTFPR), campus Campo Mourão, utilizando um coletor automático, sistema parecido com o descrito para Ribeirão Preto. Durante a pandemia as amostras foram coletadas no quintal de uma casa localizada na Avenida dos Cardeais, 590 em São José dos Pinhás – PR, região metropolitana de Curitiba.

Em Cunha o ponto de amostragem foi próximo da entrada do Parque Estadual Serra do Mar (região de floresta). As amostras foram coletadas com sistema manual.

Em Peruíbe, as amostras foram coletadas na região central da cidade, na Rua Travessa 2, 131 a cerca de 3 km em linha reta do litoral, utilizando um coletor manual.

Para a coleta das amostras de chuva destinada às análises de espécies orgânicas foram utilizados funis de vidro. Os funis e frascos de coleta foram previamente lavados com reagente de Fenton ($1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ e $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) e enxaguados pelo menos 5 vezes com água desionizada e 5 vezes com água ultra pura (sistema Milli-Q; Millipore). A solução de Fenton foi utilizada para remoção de resíduos orgânico, conforme indicado por Campos et al. (2007).

Para coleta de amostras destinadas à análise de íons majoritários solúveis foi utilizado funis e frascos de polietileno. Os sistemas de polietileno, utilizados para coleta de chuva, foram lavados com água corrente e escova e depois preenchidos com água desionizada e guardados em saco plástico até o momento da coleta.

As amostras de água de chuva foram retiradas do coletor logo após o evento, ou logo pela manhã, quando as chuvas ocorriam durante à noite. As amostras foram filtradas com um sistema de aço inoxidável utilizando membranas polietersulfona (PES - $0,2\mu\text{m}$) e congelada (-22°C) para posterior análise.

3.3 MÉTODO DE ANÁLISE DO CONDENSADO

O método de coleta e análise do condensado atmosférico foi descrito por Deforest et al. (1998) e Farmer & Dawson (1982), Este baseia-se na condensação dos gases e vapor d'água na superfície de tubos resfriados e na determinação da concentração das espécies gasosas de interesse na amostra aquosa no condensado.

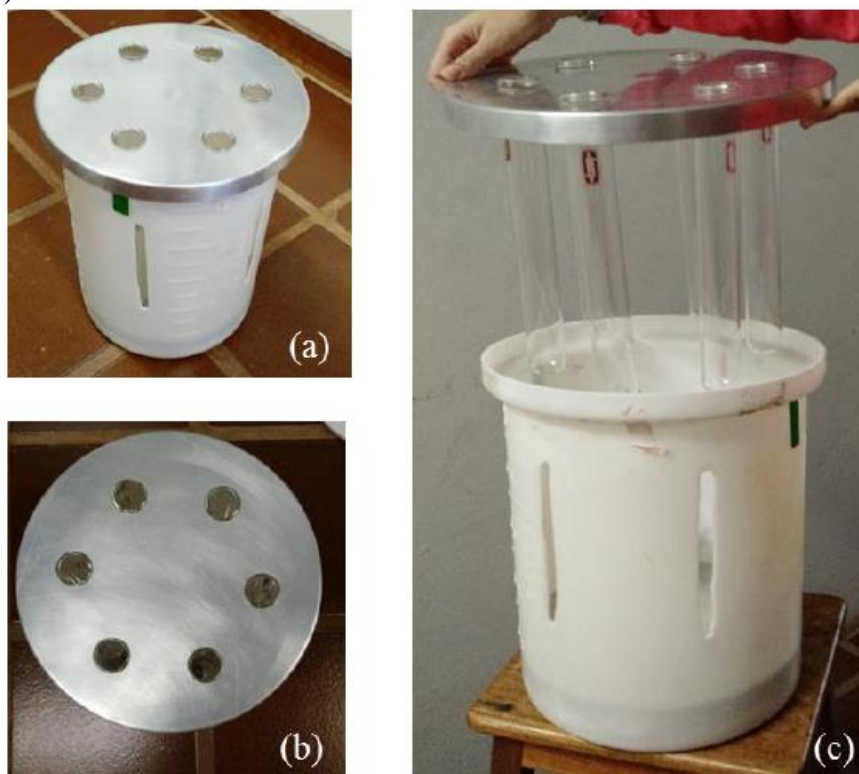
As amostras de fase gasosa foram coletadas nas cidades de Ribeirão Preto, São Paulo e Cunha, nos mesmos pontos de coleta de água de chuva.

Para a amostragem foi utilizado um coletor que é formado por um recipiente cilíndrico de 40 cm de altura e 28 cm de diâmetro, comportando seis posições de coletas individuais (Figura 3). Em cada posição foi colocado um tubo de vidro de 30 cm de altura e 3,5 cm de diâmetro, preenchidos com gelo. Para captação do condensado que se formou na superfície do tubo, foi utilizado um funil de vidro de 7,5 cm de diâmetro, colocado abaixo de cada tubo, encaixado em um recipiente coletor de Teflon (30 mL). As alíquotas aquosas de cada uma das posições foram mescladas para formar uma única amostra.

Após a coleta, os tubos e funis foram enxaguados exaustivamente com água ultra-pura, e em seguida foram imersos em reagente de Fenton ($1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ e $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$), contido em um vidro tampado, onde permaneceram por no mínimo 2 horas para remoção de substâncias orgânicas.

A coleta das amostras da fase gasosa depende da umidade relativa do ar e da temperatura para formar o condensado, sendo assim foi utilizado um termo-higrômetro Digi-Sense (modelo número 20250-30) para monitorar estes parâmetros no início e final da coleta. Só é possível coletar o condensado quando a umidade relativa do ar for $\geq 40\%$. Dependendo da umidade relativa, a exposição do coletor ao ar foi de 1 ou 2 horas. A radiação solar é outro fator importante e foi monitorada utilizando a estação meteorológica Vantage Pro 2.

Figura 3: :Coletor de condensado para amostragem na fase gasosa. (a) Vista lateral; (b) vista superior; e (c) vista do coletor aberto com os 6 tubos de vidro



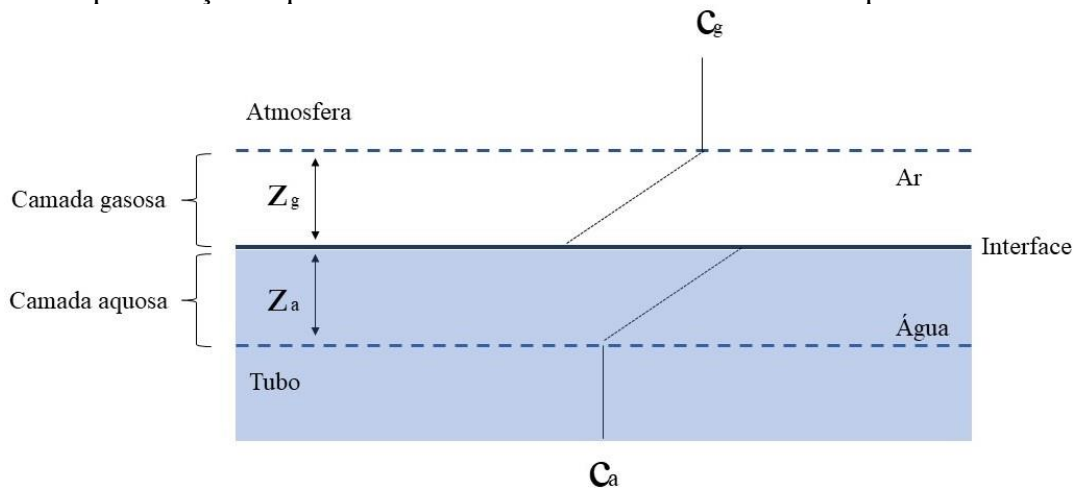
Fonte: Scaramboni, (2018)

3.3.1 Cálculos envolvidos na fase gasosa

O fluxo das espécies gasosas de interesse na superfície do tubo (quando passa para a fase aquosa), foi avaliado a partir do modelo de dois filmes finos (Liss & Slater, 1974). Neste modelo, a interface entre a fase gasosa e fase aquosa é considerada como um sistema de duas camadas finas de filme estacionário na superfície de cada uma delas, que é a única resistência à transferência de massa.

Na Figura 4 é mostrado um esquema do modelo, em que se assume que o gás de interesse está distribuído de forma homogênea na atmosfera e na superfície do tubo e haverá um gradiente de concentração, com espessura (z), sendo C_g a concentração da espécie gasosa na atmosfera e C_a a concentração dessa espécie na superfície do tubo.

Figura 4: Representação esquemática do modelo de dois filmes utilizado para interface ar-água



O processo responsável pelo transporte no modelo de duas camadas finas é o da difusão molecular. Sendo assim, pode-se utilizar a primeira lei de Fick para o cálculo do fluxo do gás através de cada camada.

$$F = k\Delta C \quad (22)$$

Sendo que ΔC é a diferença entre a concentração do gás na atmosfera e na interface, e k é a velocidade de transferência. A velocidade de transferência é igual a razão entre o coeficiente de difusão (D) do gás na água, no material constituinte da camada e a espessura da camada (z), e portanto a expressão da lei de Fick pode ser definida como:

$$F = \frac{D}{z} \Delta C \quad (23)$$

Como as espécies estudadas (etanol, acetaldeído e metanol) são solúveis em água, a resistência da difusão na camada aquosa não precisará ser calculada, pois esta pode ser considerada nula. Desta forma, será preciso calcular apenas os fluxos de transferência da espécie gasosa (A), e do vapor d'água (v) que ao se condensar, leva consigo as espécies solúveis. Assim, temos dois fluxos simultâneos, o fluxo do vapor d'água (F_v) da atmosfera para a fase condensada no tubo (Equação 24) e o fluxo do gás (A) de interesse (F_A) também da atmosfera para a fase condensada (Equação 25). Portanto, a partir deste momento neste texto,

será considerada apenas uma monocamada gasosa, de espessura z , sendo omitido o coeficiente 'g' referente à fase gasosa para simplificação.

$$F_v = \frac{D_v}{z_v} \Delta\rho_v \quad (24)$$

$$F_A = \frac{D_A}{z_A} \Delta\rho_A \quad (25)$$

Onde:

D_v : coeficiente de difusão do vapor d'água no ar em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

D_A : coeficiente de difusão do gás (A) no ar em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

z_v : espessura da camada de vapor d'água na fase gasosa em μm ;

z_A : espessura da camada do gás (A) na fase gasosa em μm ;

$\Delta\rho_v$: diferença entre a concentração (densidade) do vapor d'água na atmosfera ($\rho_{v\infty}$) e aquela na superfície do tubo (ρ_{vw}) em g cm^{-3} ;

$\Delta\rho_A$: diferença entre a concentração (densidade) do gás (A) na atmosfera ($\rho_{A\infty}$) e na superfície do tubo (ρ_{Aw}) em g cm^{-3} .

A concentração do gás A (C_A) no condensado pode ser calculada pela razão entre os fluxos do gás A (Equação 25) e do vapor d'água (Equação 24). Como a espessura da camada formada pela condensação do vapor d'água (z_v) será a mesma daquela formada pela solubilidade da espécie A (z_A), a razão entre ambas será igual a unidade (equação 26).

$$C_A = \frac{D_A \Delta\rho_A}{D_v \Delta\rho_v} \quad (26)$$

A diferença das densidades do vapor d'água ($\rho_{v\infty} - \rho_{vw}$) indica a velocidade de formação do condensado, enquanto a diferença das densidades do gás A ($\rho_{A\infty} - \rho_{Aw}$) está relacionada com a solubilidade em água (Equação 27).

$$C_A = \frac{D_A (\rho_{A\infty} - \rho_{Aw})}{D_v (\rho_{v\infty} - \rho_{vw})} \quad (27)$$

Onde

$\rho_{A\infty}$: concentração (ou densidade) do gás A no ar ambiente em g cm^{-3} ;

ρ_{AW} : concentração (ou densidade) do gás A na superfície do tubo em g cm^{-3} ;

$\rho_{V\infty}$: concentração (ou densidade) do vapor d'água no ar ambiente em g cm^{-3} ;

ρ_{VW} : concentração (ou densidade) do vapor d'água na superfície do tubo em g cm^{-3} ;

Rearranjando a equação 27, temos:

$$\rho_{A\infty} = C_A \frac{D_V}{D_A} (\rho_{V\infty} - \rho_{VW}) + \rho_{AW} \quad (28)$$

O termo ρ_{AW} está relacionado com a solubilidade do gás A em água, e pode ser obtido utilizando a lei de Henry e a concentração do gás A no condensado (equação 8).

$$C_A = H_A \rho_{AW} \quad (29)$$

Onde o termo H_A é constante de Henry em $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ na temperatura de 0°C , que é a temperatura aproximada da superfície do tubo.

Com as equações 28 e 29, obtém-se a Equação 30 que será utilizada para calcular a concentração desses compostos orgânicos na fase gasosa.

$$\rho_{A\infty} = C_A \left[\frac{D_V}{D_A} (\rho_{V\infty} - \rho_{VW}) + \frac{1}{H_A} \right] \quad (30)$$

O etanol, acetaldeído e o metanol são gases solúveis, com H_A no valor de $3,3 \times 10^4$, $1,7 \times 10^3$ e $2,4 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ a 273 K, respectivamente. Os valores de densidade do vapor d'água no ar ambiente e na superfície do tubo serão determinados utilizando uma tabela de propriedades termodinâmicas da água elaborada por Lemmon & Harvey, (2010).

Como discutido anteriormente, a temperatura e a umidade relativa do ar serão monitoradas durante a amostragem. Por meio da temperatura média será obtido o valor da densidade (Tabela 1), e com a umidade relativa média, será corrigido este valor.

Tabela 1: Variação da densidade do vapor d'água em função da temperatura

T (°C)	ρ (g cm ⁻³)
0,01	0,99984
10	0,99970
20	0,99821
25	0,99705
30	0,99565
40	0,99222
50	0,98803

Adaptado Lemmon & Harvey, (2010)

3.4 MÉTODO DE ANÁLISE

3.4.1 Etanol, acetaldeído e metanol por cromatografia gasosa

As determinações de etanol e acetaldeído nas amostras de água de chuva e na fase gasosa (condensado) foram realizadas simultaneamente por cromatografia gasosa, utilizando o método desenvolvido por Giubbina et al. (2017), O cromatógrafo a gás que foi utilizado é da marca Agilent GC 7890 (Agilent Technologies) equipado com detector de ionização em chama (GC-FID), coluna capilar de sílica fundida Carbowax (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m; Chorompack), e preparo da amostra por *headspace*, utilizando um amostrador automático (CombiPal, CTC Analytics). O desenvolvimento desta etapa do trabalho contou com a colaboração do Prof. Dr. Bruno De Martinis deste departamento.

Para a análise foi utilizado 2 mL da amostra (padrões, água de chuva ou fase condensada), 70 μ L do padrão interno de isobutanol (0,8 μ mol L⁻¹) e 1,0 g de NaCl para o favorecimento do efeito 'salting out'. Os frascos (10 mL) foram selados com septo de silicone e tampas de aço, e transferidos para a estante de amostragem. Cada frasco foi transportado de forma automática para o aquecedor a 80 °C, sendo mantido sob agitação (250 rpm) por 10 minutos antes da injeção na coluna. Em seguida, 400 μ L da fase de vapor foram injetados no

cromatógrafo. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 1 mL min^{-1} e pressão de 10,8 psi.

3.4.2 Íons majoritários

As concentrações dos íons majoritários foram determinadas utilizando um cromatógrafo iônico modelo 881 Compact IC Prp (Metrohm Brasil) com sistema de desgaseificação acoplado com detecção condutimétrica.

Para determinação de ânions foi utilizada uma coluna aniônica Metrohm A Supp5 (250 x 4 mm), eluente com uma mistura de carbonato de sódio ($3,2 \text{ mmol L}^{-1}$) e bicarbonato de sódio ($1,1 \text{ mmol L}^{-1}$), com volume de injeção de $100 \mu\text{L}$, sob uma vazão de $0,700 \text{ mL min}^{-1}$. Para a supressão química foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (100 mmol L^{-1}) como regenerante.

As determinações dos cátions foram realizadas utilizando coluna catiônica Metrosep C4 (150 x 4,0 mm). O eluente foi uma mistura de ácido nítrico ($1,7 \text{ mmol L}^{-1}$) e ácido dipicolínico ($0,70 \text{ mmol L}^{-1}$), com vazão de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ e um volume de injeção de amostra de $100 \mu\text{L}$.

Os padrões de cátions e ânions utilizados para o preparo das curvas analíticas de calibração foram certificados e próprios para cromatografia iônica (Sigma-Aldrich).

3.4.3 Carbono orgânico dissolvido

As determinações das espécies de carbono orgânico dissolvido (COD) nas amostras de água de chuva foram realizadas por oxidação catalítica em alta temperatura, pelo método proposto por Campos et al. (2007), usando um analisador de carbono total Shimadzu TOC 5000A.

A concentração de carbono total (CT) é definida como a soma do carbono inorgânico (CI) e orgânico total (COT), que inclui o carbono orgânico presente no material particulado, caso a amostra não tenha sido filtrada (Equação 31).

$$CT = CI + COT \quad (31)$$

Neste trabalho as amostras foram filtradas, portanto, o carbono orgânico total será equivalente ao carbono orgânico dissolvido (COD), Equação 32.

$$CT = CI + COD \quad (32)$$

Foram realizadas as análises de CI e de CT, obtendo-se a concentração de COD por diferença. Essas análises foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara da Unesp, com a colaboração da Prof^a Dr^a Raquel F. P. Nogueira.

3.5 TRATAMENTO DE DADOS

3.5.1 Média ponderada pelo volume

A média ponderada pelo volume (MPV) é utilizada em trabalhos envolvendo precipitação, pois dessa maneira o volume de cada evento é levado em consideração. A MPV foi calculada de acordo com a Equação 33, e o desvio padrão da média ponderada pelo volume (DP_{mpv}) foi calculado a partir da Equação 34, como descrito por Liljestrand & Morgan, (1979), conforme recomendado pela Environmental Protection Agency, (1994).

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n CiVi}{\sum_{i=1}^n Vi} \quad (33)$$

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n Vi.(Ci-MPV)^2}{n \sum_{i=1}^n Vi}} \quad (34)$$

Em que:

C_i é a concentração do analito no evento i ;

V_i é o volume de chuva no evento i , e

n é o número de amostras

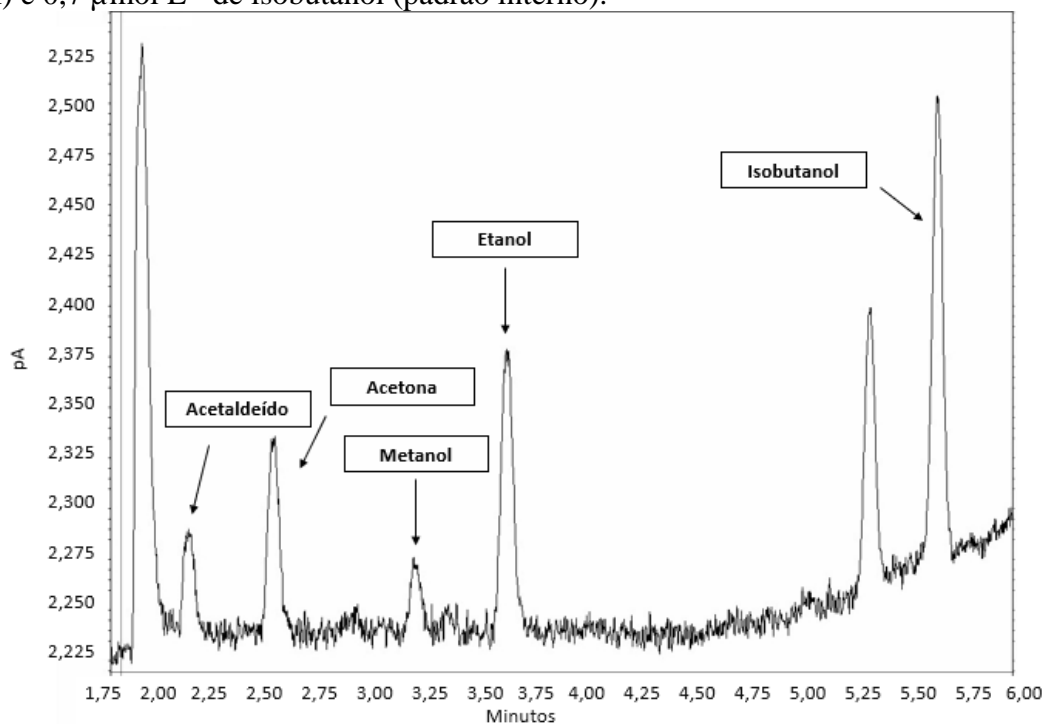
**4 RESULTADOS E
DISCUSSÕES**

4.1 ASPECTOS ANALITOS DOS MÉTODOS UTILIZADOS

4.1.1 Determinação de etanol, acetaldeído e metanol por cromatografia gasosa

A Figura 5 apresenta um exemplo de cromatograma obtido na análise de soluções padrões na presença do padrão interno, o isobutanol. As concentrações dos analitos no referido cromatograma estão próximas do centro das curvas analíticas. Os picos estão bem definidos e separados para as espécies de interesse. Os demais picos presentes são da acetona que aparece aproximadamente em 2,50 minutos, mas não é um analito de interesse para este trabalho, e um pico não identificado (5,25 minutos), provavelmente uma impureza oriunda do padrão interno.

Figura 5: Cromatograma de uma solução padrão contendo $1,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetaldeído (AA), $0,98 \mu\text{mol L}^{-1}$ de acetona (AC), $9,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MetOH), $10,97 \mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol (EtOH) e $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isobutanol (padrão interno).



As curvas analíticas foram construídas em triplicata (Figura 6), todas tiveram uma boa linearidade, com $r > 0,9960$. O desvio padrão para as análises oscilou de 2 a 10% para etanol, de 4 a 12% para metanol e de 6 a 17% para o acetaldeído. A Figura 7, ilustra um cromatograma

obtido na análise de uma amostra de água de chuva. Os limites de quantificação (LQ) foram determinados utilizando o primeiro ponto das curvas analíticas.

Figura 6: Curvas analíticas construídas a partir da razão das áreas dos analitos e do padrão interno (IS) versus a concentração de etanol, metanol e acetaldeído (n=3)

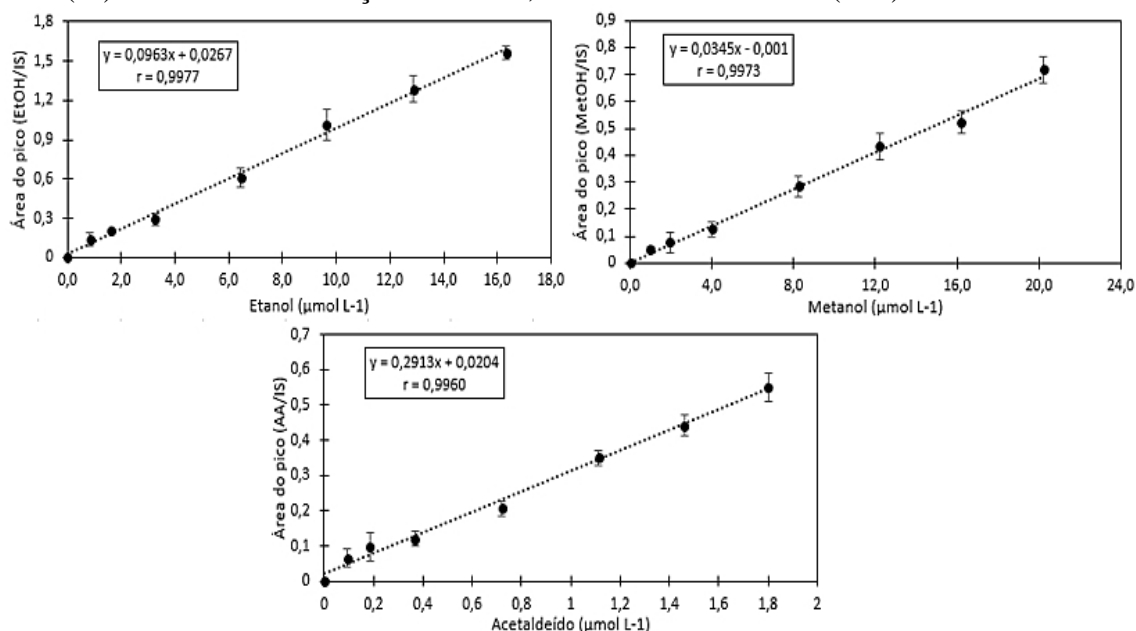
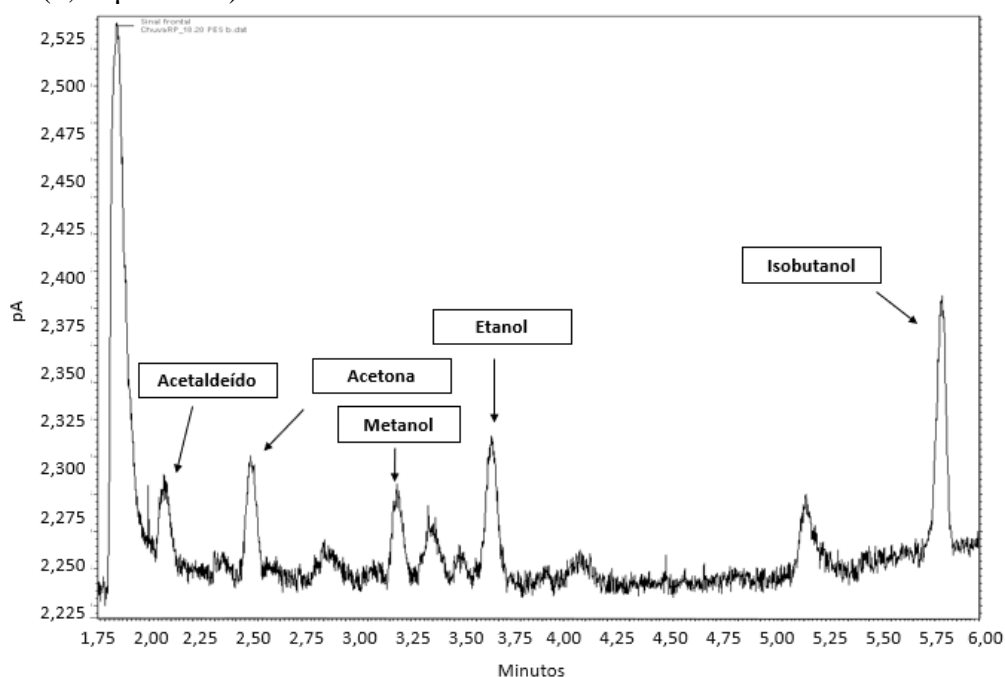


Figura 7: Cromatograma da amostra de água de chuva do dia 21/02/20, os picos de acetaldeído (1,02 μmol L⁻¹), acetona (0,90 μmol L⁻¹), metanol (11,10 μmol L⁻¹), etanol (5,62 μmol L⁻¹) e isobutanol (0,70 μmol L⁻¹) estão identificados



4.1.2 Determinação de íons majoritários por cromatografia iônica

A Figura 8 apresenta um cromatograma característico de uma análise de ânions, com o método de cromatografia iônica, utilizando uma mistura de padrões contendo os seguintes ânions: F^- , $C_2H_3O_3^-$, H_3CCOO^- , $HCOO^-$, Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e $C_2O_4^{2-}$. Para este trabalho os ânions de interesse são sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), acetato (H_3CCOO^-) e formiato ($HCOO^-$), todos os analitos estão indicados no cromatograma (Figura 8), de acordo com a ordem de eluição.

A Figura 9 apresenta um cromatograma característico de uma análise de cátions, com o método de cromatografia iônica, utilizando uma mistura de padrões contendo os seguintes cátions: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Para este trabalho os cátions de interesse são potássio (K^+) e amônio (NH_4^+), estes analitos estão indicados no cromatograma (Figura 9), de acordo com a ordem de eluição.

As curvas analíticas para os íons estão apresentadas na Figura 10, todas tiveram uma boa linearidade, com $r > 0,9995$. Assim como para os compostos orgânicos, os limites de quantificação foram definidos utilizando o primeiro ponto das curvas analíticas. Os valores limites de detecção e quantificação desta técnica foram definidos por Dos Reis, (2021)

Figura 8: Cromatograma obtido por cromatografia iônica de uma mistura de soluções padrões de ânions, os picos indicados são dos analitos F^- ($0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$), $C_2H_3O_3^-$ ($1,22 \mu\text{mol L}^{-1}$), H_3CCOO^- ($15,1 \mu\text{mol L}^{-1}$), $HCOO^-$ ($20,2 \mu\text{mol L}^{-1}$), Cl^- ($2,69 \mu\text{mol L}^{-1}$), NO_2^- ($0,86 \mu\text{mol L}^{-1}$), NO_3^- ($1,0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$),

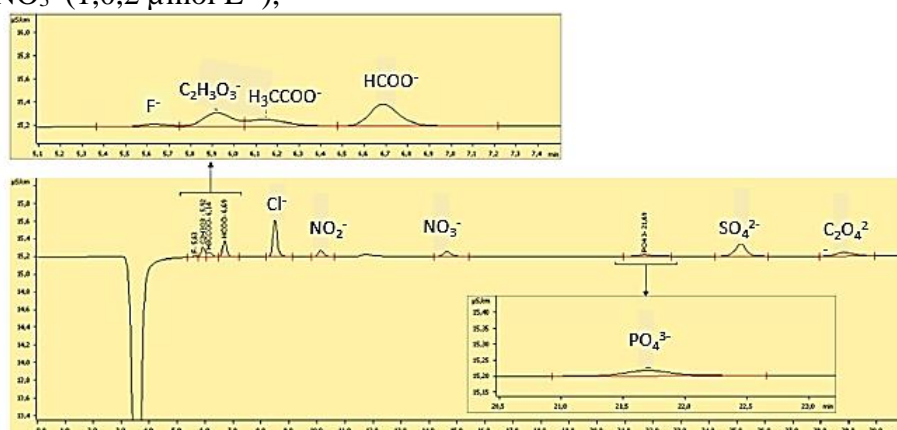


Figura 9: Cromatograma de uma mistura de soluções padrões contendo os cátions Na^+ ($0,44 \mu\text{mol L}^{-1}$), NH_4^+ ($1,86 \mu\text{mol L}^{-1}$), K^+ ($1,24 \mu\text{mol L}^{-1}$), Ca^{2+} ($2,63 \mu\text{mol L}^{-1}$) e Mg^{2+} ($1,40 \mu\text{mol L}^{-1}$)

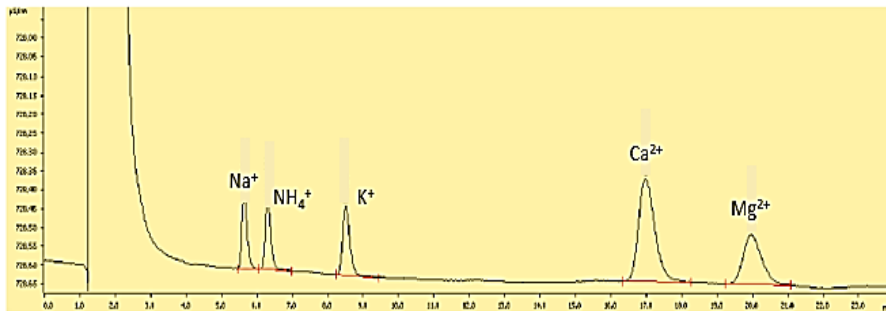
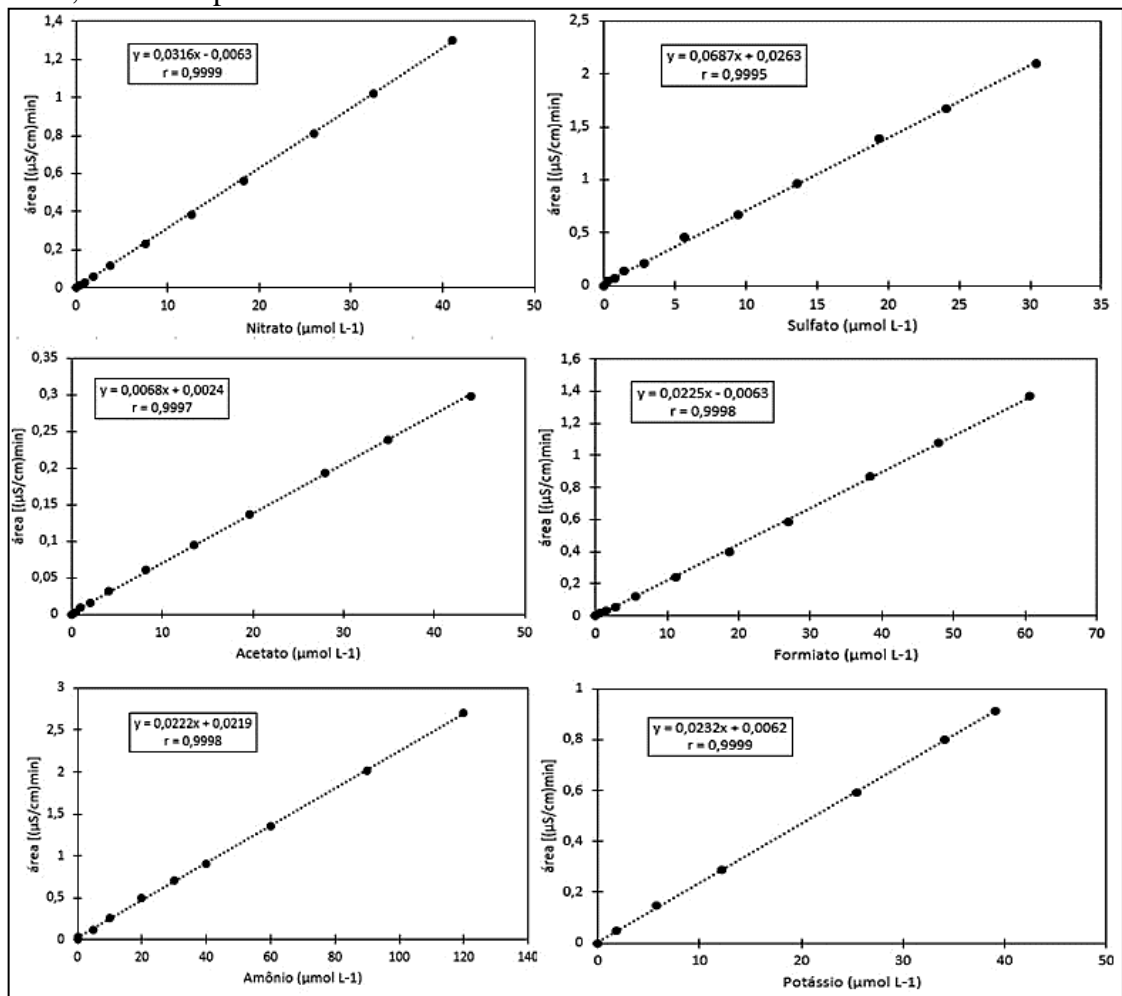


Figura 10: Curvas analíticas da área versus a concentração dos íons: nitrato, sulfato, acetato, formiato, amônio e potássio



4.1.3 Inter-calibração de amostras de água de chuva sintéticas

O laboratório onde está pesquisa foi desenvolvida participa do programa *Global Atmosphere Watch* de inter-calibração de amostras sintéticas de água de chuva (WMO/GAWLIS) organizado pela *World Meteorological Organization*.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, o laboratório recebeu a amostra WMO/GAW LIS N°61, com três alíquotas n1, n2 e n3, para determinação dos íons majoritários “in blind”, isto é, com todas concentrações desconhecidas. As análises foram realizadas em quintuplicata, com desvio padrão relativo variando entre 0,1 e 5%. Os resultados estão organizados na Tabela 2.

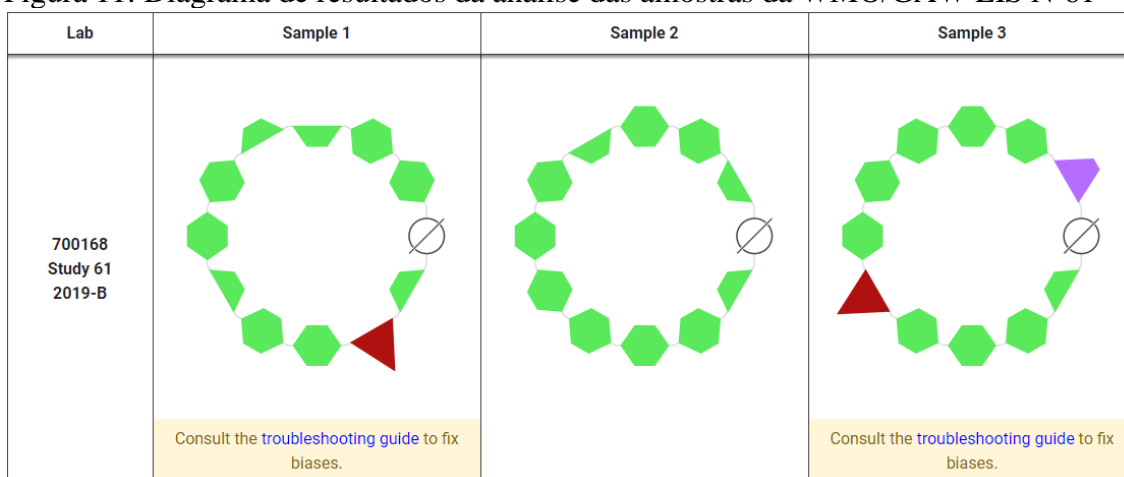
Tabela 2: Concentração dos íons determinadas experimentalmente e as concentrações certificadas para cada amostra WMO/GAW LIS N°61

Espécie	Amostra	Faixa de concentração certificada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração experimental \pm desvio padrão (desvio padrão relativo) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Na ⁺	61-1	94,56 – 98,43	95,24 \pm 0,33 (0,2%)
	61-2	7,57 – 8,35	7,98 \pm 0,18 (2,1%)
	61-3	1,74 – 2,08	2,00 \pm 0,09 (5,0%)
NH ₄ ⁺	61-1	41,66 – 44,33	43,93 \pm 0,19 (0,3%)
	61-2	24,22 – 25,77	24,53 \pm 0,11 (0,2%)
	61-3	11,38 – 12,22	11,76 \pm 0,19 (1,9%)
K ⁺	61-1	9,56 – 10,12	9,57 \pm 0,12 (1,1%)
	61-2	1,02 – 1,33	1,05 \pm 0,06 (5,0%)
	61-3	0,41 – 0,64	0,47 \pm 0,02 (5,0%)
Ca ²⁺	61-1	14,32 – 15,40	15,88 \pm 0,52 (3,0%)
	61-2	5,97 – 6,62	5,88 \pm 0,60 (1,1%)
	61-3	2,22 – 2,77	2,23 \pm 0,13 (5,0%)
Mg ²⁺	61-1	9,87 – 10,37	9,83 \pm 0,12 (1,1%)
	61-2	2,09 – 2,30	2,17 \pm 0,06 (3,0%)
	61-3	0,78 – 0,90	0,79 \pm 0,04 (5,0%)
F ⁻	61-1	2,42 – 2,68	6,59 \pm 0,13 (4,8%)
	61-2	5,16 – 5,42	5,35 \pm 0,16 (2,9%)
	61-3	1,68 – 2,01	1,79 \pm 0,04 (1,9%)
Cl ⁻	61-1	100,34 – 103,42	95,35 \pm 0,20 (2,9%)
	61-2	7,88 – 8,51	8,02 \pm 0,06 (0,9%)
	61-3	2,34 – 2,77	3,16 \pm 0,07 (1,8)
NO ₃ ⁻	61-1	33,91 – 35,03	36,66 \pm 0,50 (0,8%)
	61-2	31,67 – 32,87	32,79 \pm 0,03 (0,2%)
	61-3	10,24 – 11,04	10,75 \pm 0,08 (0,9%)
SO ₄ ²⁻	61-1	43,46 – 44,88	43,21 \pm 0,20 (0,2%)
	61-2	20,45 – 21,22	21,18 \pm 0,35 (1,9%)
	61-3	5,95 – 6,31	5,99 \pm 0,02 (0,1%)

Das amostras analisadas, apenas o nitrato da amostra 61-1 e o cloreto da amostra 61-2 tiveram concentrações mais elevadas que as concentrações certificadas. Mostrando a boa exatidão do método empregado para a análise dos íons majoritários em água de chuva.

Na Figura 11 é apresentado o diagrama dos resultados dessas análises, os pontos em verde indicam as amostras que estão dentro da faixa de concentração certificada, os pontos em roxo e vermelho indicam amostras que estão fora do intervalo. Além dos íons já citados aqui, uma amostra de condutividade também ficou fora da faixa ideal, como pode ser observado em roxo na Figura 11.

Figura 11: Diagrama de resultados da análise das amostras da WMO/GAW LIS N°61



4.2 ETANOL, ACETALDEÍDO E METANOL EM ÁGUA DE CHUVA EM DIFERENTES CIDADES

4.2.1 Etanol na água de chuva de Ribeirão Preto

Foram coletadas e analisadas 141 amostras de chuva entre janeiro de 2019 a outubro de 2021, número que representa 60,5% do total de eventos de chuva que ocorreram na cidade de Ribeirão Preto no período.

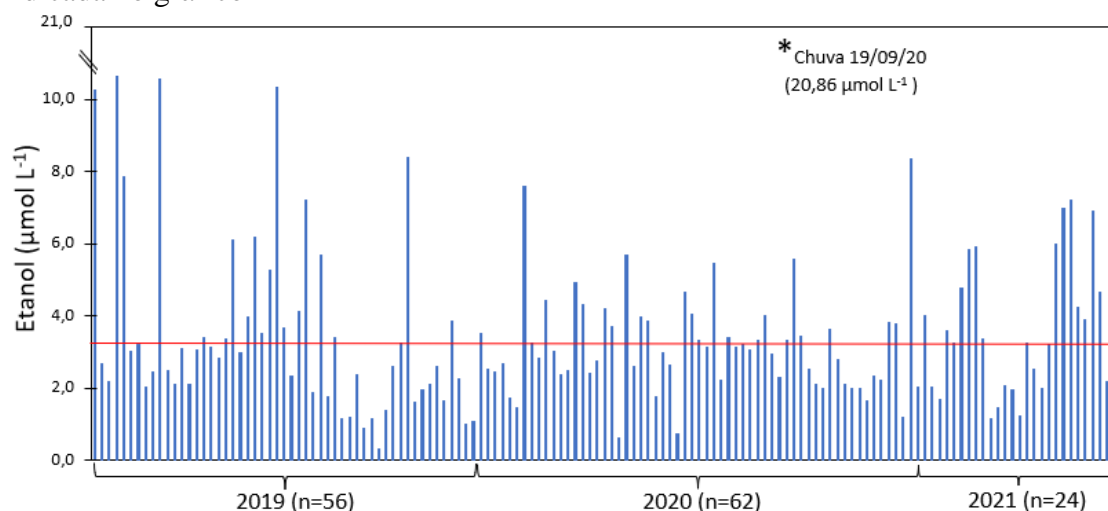
A concentração de etanol na chuva de Ribeirão Preto variou de 0,34 a 20,86 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para o cálculo da concentração média ponderada pelo volume (MPV) o valor de 20,86 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi excluído porque tratou-se de um evento único (que será discutido adiante), e que se incluído iria tendenciar o resultado. Desta forma, a MPV calculada para todo o período de amostragem foi de $3,65 \pm 0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n= 140$) (Figura 12). Essa concentração média de etanol em Ribeirão Preto foi de pelo menos uma ordem de magnitude maior do que em outras regiões do mundo, como por exemplo em: Wilmington (EUA) $0,35 \pm 0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Kieber et al., 2014), Corpus Christi (EUA) $0,14 \pm 0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$, Prospect (Canadá) $0,38 \pm 0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e Atenas (Grécia) $0,004 \pm 0,002 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Felix et al., 2017).

Somente em localidades próximas de indústria de produção de etanol, como em: Atlanta (EUA) $2,67 \pm 0,92 \mu\text{mol L}^{-1}$ e Sioux City (EUA) $3,56 \pm 1,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Felix et al., 2017), a concentração de etanol na chuva se aproximou daquela obtida em Ribeirão Preto. O uso em larga escala de etanol combustível no Brasil e o elevado número de usinas de cana-de-açúcar (171) no Estado de São Paulo são as possíveis causas para a elevada concentração de etanol na água de chuva de Ribeirão Preto.

As amostras de água de chuva analisadas neste trabalho foram agrupadas à série temporal produzida pelo grupo de pesquisa, que teve início no ano de 2012. Em todo período amostral, a MPV de etanol (2012 – 2021) foi de $4,30 \pm 0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=551$).

As amostras de água de chuva (2012-2021) foram divididas considerando dois períodos, sendo eles, o período de safra da colheita da cana-de-açúcar, que coincide com o período seco da região, que tipicamente ocorre entre os meses de abril e novembro, e o período de entressafra, que coincide com o período chuvoso da região, que ocorre tipicamente entre os meses de dezembro e março. As amostras foram divididas dessa forma para averiguar uma possível sazonalidade nas concentrações de etanol, de acordo com a atividade agrícola e industrial predominante na região, e variações do clima.

Figura 12: Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de janeiro de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de etanol ($3,65 \mu\text{mol L}^{-1}$) e a chuva do dia 19/09/20 que foi retirada da MPV, que está indicada no gráfico



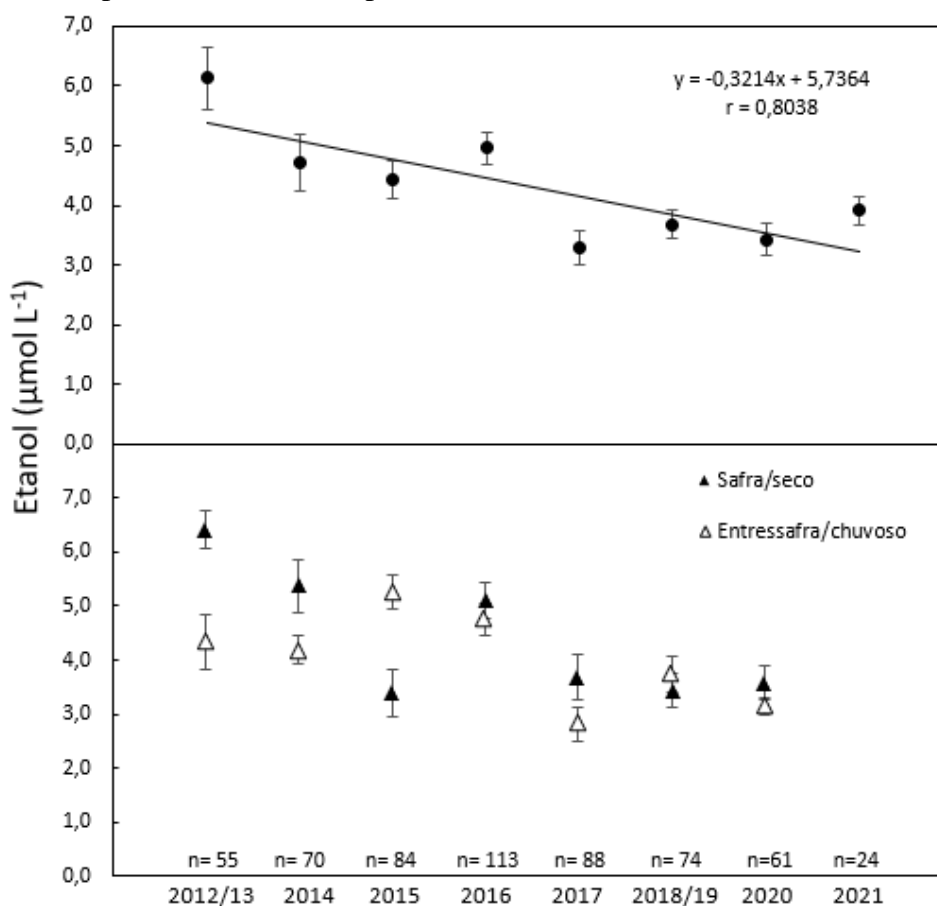
A tendência decrescente observada por Giubbina et al. (2019) para as médias anuais (2012 - 2017), se manteve em (2018 -2021) apesar do aumento da produção de etanol no Estado de São Paulo, que saltou de $13,6 \times 10^6 \text{ m}^3$ em 2017 para $14,6 \times 10^6 \text{ m}^3$ em 2020 (ANP, 2021), e do aumento da frota veicular de Ribeirão Preto, que teve um acréscimo de 14.232 veículos entre os anos de 2017 e 2020 (IBGE, 2021).

A linha de tendência apresentada na Figura 13 é significativa (teste-t, $P = 0,05$), e indica que houve uma diminuição média de aproximadamente $0,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ por ano de etanol na água de chuva de Ribeirão Preto. Algumas justificativas para isso podem ser as melhorias na combustão do motor, a renovação da frota com veículos que possuem catalisadores mais eficientes, e a redução da queima da palha da cana-de-açúcar.

No caso da sazonalidade da concentração de etanol na água de chuva de Ribeirão Preto, tem-se que cinco dos sete anos de dados mostraram concentrações MPV maiores nos períodos secos (teste-t, $P = 0,05$). No período seco já foram observadas maiores concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e de diversos íons majoritários dissolvidos na água de chuva da região de Ribeirão Preto, destacando o K^+ que é indicador da queima de biomassa (C. H. Coelho et al., 2008; Godoy-Silva et al., 2017). Como já mencionado, Os meses secos da região coincide com o período de safra da cana-de-açúcar, onde ocorre a maior produção de etanol nas usinas (ANP, 2020), deste modo as emissões evaporativas podem ser uma significativa fonte de etanol. Além disso, os meses secos na região são caracterizados pela grande frequência de queima de biomassa, podendo resultar em fontes importantes de etanol

para atmosfera (Naik et al., 2010). Considerando que as emissões veiculares são constantes ao longo do ano, essa concentração mais elevada de etanol durante o período seco possivelmente é reflexo das queimas de biomassa e de emissões evaporativas das usinas.

Figura 13: Concentração MPV de etanol na água de chuva de Ribeirão Preto. As médias correspondem ao período anual, e aos períodos seco e chuvoso



Em 2015, houve uma inversão dessa tendência, sendo que o período chuvoso teve concentração MPV maior do que no período seco (teste-t, $P = 0,05$). Uma causa para isso, pode ser o menor número de focos de incêndio no Estado de São Paulo durante estação seca deste ano (1.604), sendo este número cerca de 60% menor do que os registrados nos anos de nos anos anteriores, por exemplo (INPE, 2021).

Nas amostras de 2018/19 e 2020 não foram observados diferença significativa (teste-t, $P = 0,05$) entre as concentrações dos dois períodos. Para o ano de 2021 o número de amostras analisadas não foi suficiente para uma divisão por estação.

A concentração de etanol observada na chuva é resultante de processos de emissões e perdas na atmosfera. O etanol sofre reações fotoquímicas, podendo ser oxidado em espécies,

como acetaldeído e formaldeído. Sendo assim, o que é quantificado na amostra é um balanço entre as fontes, como uso combustíveis, queima de biomassa, e emissão evaporativa das indústrias de produção de etanol (Naik et al., 2010); e as perdas pelas reações fotoquímicas.

Um processo conhecido com *washout*, é aquele em que se nota que a chuva arrasta consigo as substâncias presentes na baixa atmosfera, ‘lavando’ toda coluna de ar, e, portanto, a concentração da espécie de interesse tende a diminuir com o tempo do evento. Para entender este processo é necessário a coleta de várias alíquotas (com volumes pequenos) do mesmo evento de chuva. No dia 05/02/21 ocorreram dois eventos de chuva separados por intervalo de uma hora. No primeiro evento de chuva foram coletadas duas alíquotas, uma com apenas o primeiro milímetro da chuva e a outra com todo o volume, no segundo evento foi coletado todo o volume. As concentrações de etanol obtidas para essas amostras estão organizadas na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração de etanol nas chuvas coletadas no dia 05/02/2021

Amostra – volume de chuva	Etanol $\mu\text{mol L}^{-1}$
ChuvaRP_07.21a – 1,0 mm	$3,50 \pm 0,50$ (n=3)
ChuvaRP_07.21b – 7,2 mm	$3,38 \pm 0,25$ (n=3)
ChuvaRP_08.21 – 5,2 mm	$2,20 \pm 0,31$ (n=3)

Os resultados indicam que em Ribeirão Preto não existe uma relação clara entre a concentração de etanol e o volume de chuva. Portanto, não existe um indicativo de processo de diluição, sendo que causas para isso pode ser a emissão contínua de etanol veicular e a evaporação nas destilarias, que pode gerar uma reposição rápida na atmosfera, deste modo, o fenômeno de ‘lavagem’ não ocorre de forma clara.

Felix et al. (2017) estimaram que o fluxo global de etanol depositado por via úmida é de $2,4 \pm 1,6$ Tg ano⁻¹. Para chegar a este valor houve a coleta de água de chuva em 12 cidades de diferentes partes do mundo, incluindo regiões com e sem fontes pontuais importantes de emissão. A quantidade média de chuva anual estimada de todas as cidades estudadas foi de 746 mm e a área territorial total das cidades foi de $1,49 \times 10^{14}$ m². Ribeirão Preto possui pluviosidade média de anual de 1508 mm (CLIMATE-DATA.ORG, 2021), utilizando o valor da MPV de todo o período ($4,30 \pm 0,12$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ n=551), o fluxo médio de etanol por deposição úmida é de $0,25$ g m⁻² ano⁻¹. Considerando a área da região metropolitana de Ribeirão Preto ($14.787,9$ km²), a deposição úmida de etanol estimada é de $4,5$ Gg.ano⁻¹, deste modo, a região de Ribeirão

Preto é responsável por cerca de 0,20% da deposição úmida global de etanol. Se extrapolarmos a concentração de etanol de Ribeirão Preto, para a área do Estado de São Paulo (248.209 km²) temos 29% da deposição global.

4.2.2 Metanol e acetaldeído na água de chuva de Ribeirão Preto

Assim como no caso de etanol, as concentrações de metanol e acetaldeído foram determinadas em amostras coletadas de janeiro de 2019 a outubro de 2021 (n = 141). Na Tabela 4 estão organizadas as MPV das concentrações do período de safra/seco, entressafra/chuvoso e de todo período, bem como as faixas de concentração.

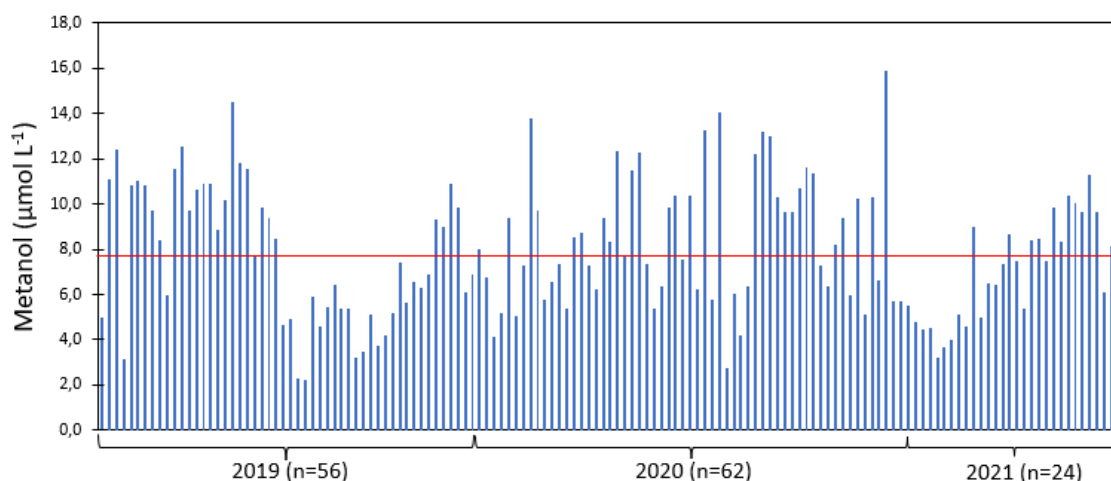
Tabela 4: Faixa de concentração e médias ponderadas pelo volume (MPV) em $\mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol (MetOH) e acetaldeído (AA) nas amostras água de chuva de Ribeirão Preto coletadas de janeiro de 2019 a outubro de 2021

	MetOH	AA
Faixa	2,21 – 14,53	0,23 – 2,68
MPV geral	7,95 \pm 0,18 (n = 141)	0,65 \pm 0,03 (n = 141)
MPV seco	7,83 \pm 0,51 (n = 32)	0,70 \pm 0,09 (n = 38)
MPV chuvoso	7,40 \pm 0,30 (n = 109)	0,62 \pm 0,04 (n = 109)

Foram encontrados na literatura, apenas três trabalhos que investigaram a concentração de MetOH na água de chuva, um deles realizados em 1982 na cidade de Santa Rita, Arizona (EUA), com concentração de 0,69 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Snider e Dawson, 1985), e um outro mais recente realizado em 2014 na cidade de Wilmington, Carolina do Norte (EUA), com concentração MPV de 1,0 \pm 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Felix et al., 2017). A baixa concentração relatada no Arizona (EUA) foi justificada pela característica da região, que é predominantemente árida, com pouca emissão biogênica. O trabalho que foi desenvolvido na Carolina do Norte (EUA), demonstra que apesar da baixa concentração da MPV de metanol, a amplitude da variação de concentração foi de

0,006 a $9,30 \mu\text{mol L}^{-1}$, justificada pelas grandes variações nas emissões biogênicas. O terceiro trabalho foi na chuva de Ribeirão Preto. Giubbina (2017) determinou a MPV de metanol de $10,9 \pm 1,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=62$), valor significativamente maior (teste-t, $P = 0,05$) do que aquele encontrado neste trabalho. A elevada concentração de metanol observada em Ribeirão Preto com relação à outros países pode ser derivada da emissão veicular, assim como elevada emissão biogênica; entretanto, outras fontes como processos industriais e formação fotoquímica também podem influenciar na produção e perda de metanol na atmosfera (Jacob et al., 2005). A Figura 14 apresenta a distribuição de metanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$), nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto.

Figura 14: Concentração de metanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de janeiro de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de metanol ($7,95 \mu\text{mol L}^{-1}$)



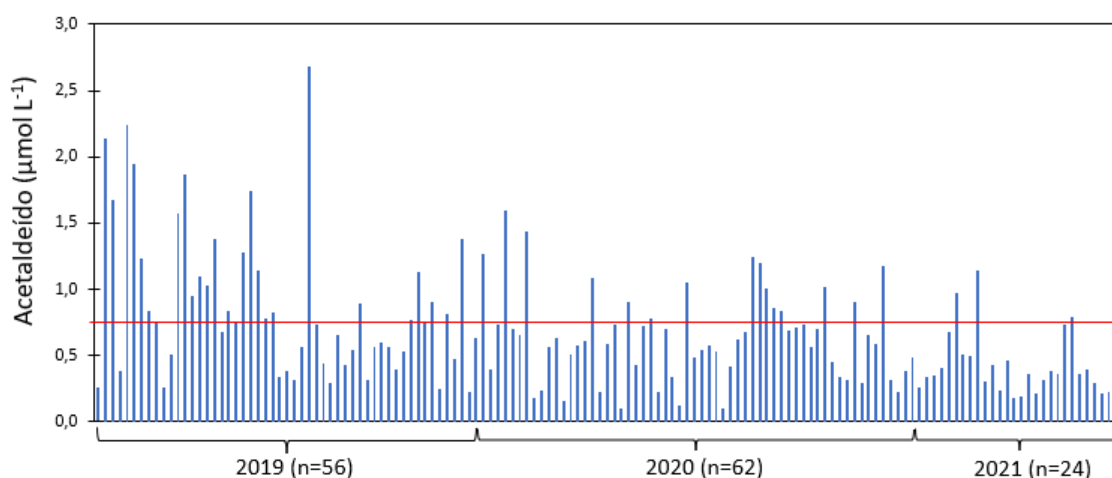
Sobre a sazonalidade do metanol na água de chuva (Tabela 4), não houve uma diferença significativa (teste-t, $P = 0,05$) entre as médias do período chuvoso e do período seco, isso pode ser justificado, por causa da emissão biogênica de metanol que pode aumentar com a umidade, devido ao crescimento das plantas (Felix et al., 2014), fazendo com que os valores do período chuvoso se mantenham elevados, apesar da diminuição das atividades das indústrias de cana-de-açúcar.

Em relação ao acetaldeído em água de chuva, existe uma gama maior de trabalhos publicados. Elevadas concentrações foram relatadas na cidade de São Paulo durante o ano 2006, com MPV de $5,7 \pm 3,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Gonçalves et al., 2010) e na cidade de Los Angeles (EUA) durante 1981 e 1984, com concentração máxima no período de $4,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Kawamura et al., 2001). Gonçalves et al. (2010) sugerem que as elevadas concentrações de acetaldeído na água

de chuva da cidade de São Paulo é oriunda da emissão direta pelo uso de etanol combustível pela grande frota veicular da cidade.

Em Ribeirão Preto, Giubbina (2017) verificou uma MPV de $0,84 \pm 0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$ próximo do encontrado neste trabalho ($0,65 \pm 0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 141$) indicando que a atmosfera regional não sofreu alterações significativas, em relação ao acetaldeído nos últimos anos. A concentração média de acetaldeído na chuva de Ribeirão Preto foi próxima da concentração de São Paulo ($0,79 \pm 0,07 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 34$), apesar da maior frota veicular em São Paulo, com maior emissão direta dessa espécie. Na metrópole, a concentração de ozônio, com frequência, é mais elevada do que em Ribeirão Preto, o que poderia levar a uma oxidação mais rápida do aldeído. A elevada média de concentração de acetaldeído na água de chuva observada por Gonçalves e colaboradores (2010; $5,7 \mu\text{mol L}^{-1}$) pode ser resultado de uma combustão veicular menos eficiente no período de amostragem (2006). A Figura 15 apresenta a distribuição de acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$), nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto.

Figura 15: Concentração de acetaldeído ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Ribeirão Preto no período de janeiro de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de acetaldeído ($0,65 \mu\text{mol L}^{-1}$)



4.2.3 Etanol na água de chuva de diversas partes do Brasil

Amostras de água de chuva também foram coletadas em outras localidades do Brasil, com intuito de fazer um levantamento da presença de etanol e compostos correlacionados em diferentes regiões. Os resultados estão inseridos na Tabela 5.

Tabela 5: Média ponderada pelo volume em $\mu\text{mol L}^{-1}$ de etanol, acetaldeído e metanol na água de chuva em diferentes cidades

Local	Etanol	Acetaldeído	Metanol
Ribeirão Preto	$3,65 \pm 0,18$ (n = 140)	$0,65 \pm 0,03$ (n = 141)	$7,25 \pm 0,18$ (n = 141)
São Paulo	$4,64 \pm 0,38$ (n= 36)	$0,74 \pm 0,07$ (n= 36)	$6,57 \pm 0,39$ (n= 36)
Curitiba	$2,98 \pm 0,23$ (n= 26)	$0,44 \pm 0,12$ (n= 26)	$5,16 \pm 0,23$ (n= 26)
Cunha	$1,35 \pm 0,24$ (n= 5)	$0,14 \pm 0,10$ (n= 5)	$6,50 \pm 0,27$ (n= 5)
Peruíbe	1,86 (n= 1)	0,21 (n= 1)	5,57 (n= 1)

Na cidade de São Paulo foi obtida a MPV de etanol de $4,64 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Tabela 5, Figura 16), valor próximo da observada em Ribeirão Preto, embora a frota veicular da Região Metropolitana de São Paulo seja cerca de 13 vezes maior do que aquela da Região Metropolitana de Ribeirão Preto (CETESB, 2020). Isso pode ser um indicativo de que além das emissões veiculares, as emissões evaporativas das usinas de cana-de-açúcar da região de Ribeirão Preto sejam uma importante fonte de álcoois para a atmosfera.

Em Curitiba, a MPV de etanol foi de 2,98 (Tabela 5, Figura 17), valor significativamente menor (teste-t, $P = 0,05$) que as concentrações de Ribeirão Preto e São Paulo. A cidade de Curitiba possui uma frota veicular 2 vezes maior que a Ribeirão Preto, (1.009.979 veículos, IBGE, 2021), sendo possivelmente, a principal fonte de etanol para a atmosfera regional devido à ausência de usinas de etanol, assim como comparativamente reduzida queima de biomassa.

Em Cunha o ponto de amostragem foi próximo da entrada do Parque Estadual Serra do Mar (região de floresta- Mata Atlântica), com altitude de 1.019 m, sem a presença de emissão veicular próxima, e a 20 km em linha reta do litoral. A concentração MPV de etanol nesse sítio amostral foi de $1,35 \pm 0,24 \mu\text{mol L}^{-1}$ (n = 05). Assim como no caso de etanol, as concentrações de acetaldeído e metanol podem estar fortemente definidas pela emissão biogênica, pois a influência antrópica é reduzida. Além disso, as coletas foram realizadas numa época que choveu

durante praticamente 2-3 semanas seguidas, desfavorecendo as reações fotoquímicas, além das baixas emissões veiculares, visto a queda no turismo da região.

Em Peruíbe, foi coletada uma amostra de chuva no dia 10/10/2021, a coleta de chuva no litoral teve o intuito de averiguar como o oceano influência na concentração dessas espécies. A concentração de etanol nessa chuva foi de $1,86 \mu\text{mol L}^{-1}$. A Figura 18 ilustra as trajetórias de massa de ar de retorno de 72 horas antes do evento de chuva, mostrando que essa chuva teve formação no ambiente marinho. No entanto, as emissões locais de etanol veicular podem ter sido importantes, visto que a amostra foi coletada no quintal de uma casa localizada numa área urbanizada.

Felix et al. (2017) determinaram a concentração MPV de etanol marinho no valor de $0,025 \pm 0,006 \mu\text{mol L}^{-1}$, $n = 07$, na costa leste dos Estados Unidos, mostrando que o aporte marinho é baixo em comparação com outras fontes, no Brasil são necessários mais estudos para avaliar o aporte exclusivamente marinho de etanol para a atmosfera.

Figura 16: Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de São Paulo no período de agosto de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de acetaldeído ($4,64 \mu\text{mol L}^{-1}$)

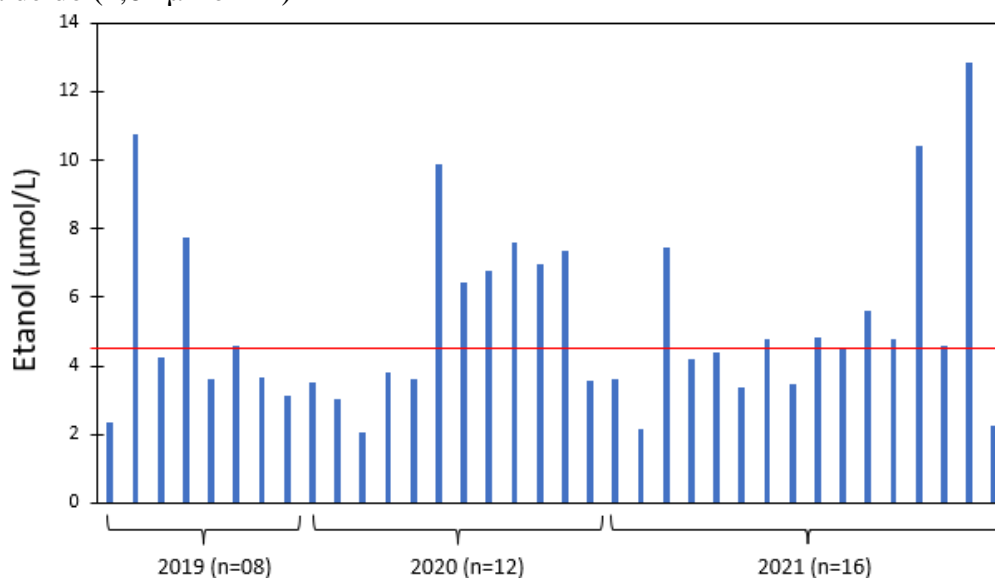


Figura 17: Concentração de etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$) nas amostras de água de chuva de Curitiba no período de agosto de 2019 a outubro de 2021. A linha horizontal vermelha representa a MPV de etanol ($2,98 \mu\text{mol L}^{-1}$)

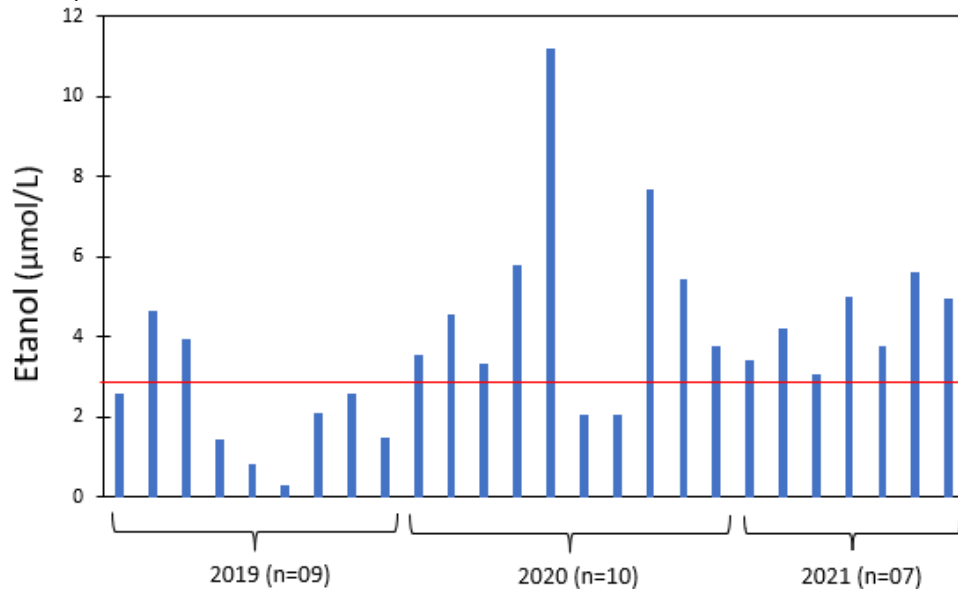
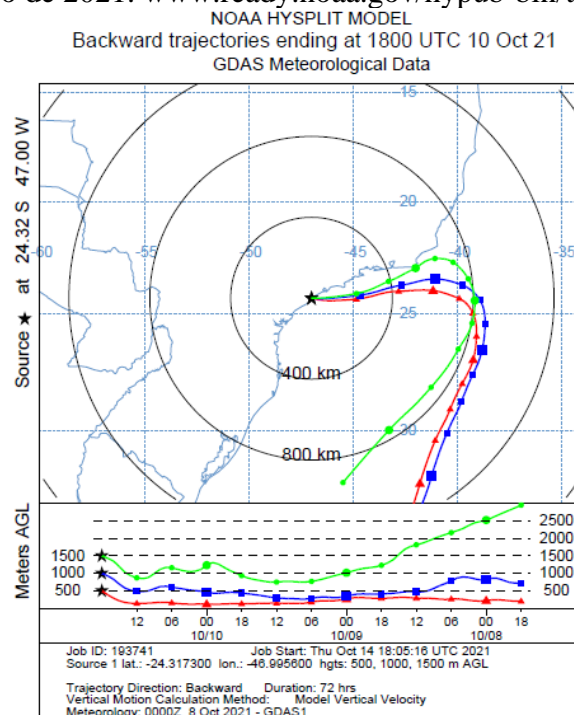


Figura 18: Trajetória de massa de ar de retorno (72 horas) calculada para chegar em Peruíbe às 18h do dia 10 de outubro de 2021. www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajsrc.pl



Com relação ao metanol, a variação das concentrações na água de chuva entre as cidades, foi menor. Felix et al. (2014), atribui como fontes de metanol para a atmosfera, o aporte biogênico, emissões antrópicas e a produção fotoquímica, sendo que no verão as

concentrações foram maiores, indicando que a produção biogênica e a produção fotoquímica têm uma grande importância na formação dessa espécie. É esperado que em Cunha o aporte seja majoritariamente biogênico, sendo que a concentração de metanol não diferiu grandemente com relação às demais localidades.

4.3 FASE GASOSA

Foram coletadas 15 amostras pontuais de fase gasosa, isto é, a amostragem não tinha a intenção de acompanhar as variações ao longo de todo o dia. foram oito coletas em Ribeirão Preto, quatro em São Paulo e três em Cunha. As concentrações de etanol, acetaldeído e metanol determinadas nessas amostras estão organizadas na Tabela 6.

As amostras coletadas em 2019 em Ribeirão Preto apresentaram concentrações semelhantes às relatadas por Scaramboni (2018), coletadas no mesmo sítio amostral, que relatou médias de $13,7 \pm 7,5$ ppbv de etanol e $16,6 \pm 7,8$ ppbv de acetaldeído ($n = 10$). Os resultados obtidos em 2020, se tratam de coletas realizadas após 103 dias de estiagem, com umidade relativa do ar durante vários dias atingindo cerca de 13-15%, o que inviabilizou as análises em replicatas, devido ao baixo volume de condensado produzido. As concentrações de etanol e de acetaldeído na primeira análise da manhã foram cerca de três vezes maiores do que aquelas observadas em 2019 e da média apresentada por Scaramboni (2018). No período da coleta em 17 e 18 setembro de 2020, o número de focos de incêndio diário no estado de São Paulo foi de 62 e 126, respectivamente (INPE, 2021), e a concentração de etanol na chuva, no dia 19 de setembro, foi cerca de seis vezes maior que a MPV obtida para Ribeirão Preto que pode ser justificada pela emissão de etanol durante a queima de biomassa (Naik et al., 2010). A queda na concentração de etanol nas horas subsequentes pode ser oriunda oxidação dessa espécie e expansão da camada de mistura, como será discutido adiante.

Comparando os resultados obtidos para Ribeirão Preto e São Paulo, assim como discutido para etanol na água de chuva, houve proximidade nas concentrações na fase gasosa. As cidades possuem características bem distintas em relação ao número de veículos e ao tipo de indústria, como já citado anteriormente, entretanto os níveis de etanol na atmosfera são semelhantes, indicando que a emissão evaporativa pelas indústrias canavieiras incrementa essa substância na atmosfera regional de Ribeirão Preto. Felix et al., (2017), demonstraram que as

maiores concentrações de etanol na água de chuva entre diversas localidades nos EUA foram encontradas em regiões onde havia usinas de produção de etanol.

Tabela 6: Concentrações atmosféricas de etanol, acetaldeído e metanol em fase gasosa (ppbv) determinadas em Ribeirão Preto, São Paulo e Cunha

Local	Data	Período	Etanol	Acetaldeído	Metanol
Ribeirão Preto	06/09/19	08:50 – 10:30	13,6 ± 0,6	14,9 ± 2,9	9,0 ± 2,3
	10/09/19	08:35 – 10:35	12,5 ± 0,9	14,6 ± 4,0	8,0 ± 0,3
	17/09/20	07:20 – 08:35	46,9 ± 3,7	58,9 ± 3,3	18,5 ± 0,9
		08:45 – 09:50	23,9	55,4	13,9
		10:00 – 10:50	10,0	57,1	10,5
	18/09/20	07:20 – 08:20	53,2 ± 2,1	60,3 ± 4,2	17,5 ± 1,2
		08:35 – 09:40	34,3 ± 1,0	67,9 ± 2,0	15,0 ± 1,2
		10:00 – 10:55	12,3 ± 1,2	33,1 ± 1,3	12,9 ± 0,8
	São Paulo	30/10/19	11:30 – 12:05	5,8 ± 0,8	3,3 ± 0,9
17:15 – 18:17			10,0 ± 1,6	4,8 ± 1,0	4,4 ± 1,5
18:36 – 19:15			14,7 ± 1,2	6,1 ± 0,5	7,4 ± 3,3
19:36 – 20:36			12,3 ± 0,3	4,6 ± 0,5	6,4 ± 1,2
Cunha	16/01/20	09:44 – 10:45	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1	10,7 ± 0,4
		11:06 – 12:00	2,7 ± 0,1	2,0 ± 0,2	10,4 ± 0,1
		12:30 – 13:01	3,6 ± 0,6	2,0 ± 0,3	14,4 ± 0,7

Em relação ao acetaldeído, as concentrações obtidas para Ribeirão Preto foram maiores que as de São Paulo, e menores que a média obtida em 2017 também com amostras coletadas em São Paulo por Scaramboni (14,4 ppbv, 2018). Na ocasião as coletas em São Paulo foram realizadas a 1 m do solo, enquanto neste trabalho, as coletas de condensado foram realizadas na laje do IAG-USP, a cerca de 15 m de altura, e portanto, pode estar havendo um rápido processo de perda por oxidação do acetaldeído, tanto daqueles emitido diretamente como daquele formado na atmosfera. Para avaliar a possível oxidação vertical, nova amostragem está programada para coleta do condensado a 1 m do solo e a 15 m, simultaneamente.

Enquanto as concentrações de etanol e acetaldeído se diferenciam de forma significativa de acordo com o local de amostragem, ou horário de coleta, a concentração de metanol variou relativamente pouco, como pode ser visualizado na Tabela 6. Felix et al., (2017) e Jacob et al., (2005) comentam que as fontes biogênicas possuem uma grande importância no aporte de

metanol para atmosfera, entretanto em centros urbanos a emissão veicular e industriais também pode ser importante..

Em Cunha a coleta do condensado foi realizada num período muito chuvoso, no momento que houve algumas horas apenas de estiagem. Neste caso, as concentrações de etanol, acetaldeído e metanol (Tabela 6) devem ter origem predominante na emissão biogênica, pois a amostragem foi realizada em uma área de floresta, em um período de muita chuva, sem a presença de emissão veicular próxima, e com o tempo nublado, sem a incidência de grande quantidade de luz, desfavorecendo assim as reações fotoquímicas.

Para avaliar possíveis variações diurnas, foram realizados quatro experimentos em Ribeirão Preto e um em São Paulo. As Figuras 19 e 20 apresentam os gráficos gerados após a realização dos experimentos.

Em São Paulo, a concentração de etanol e acetaldeído logo no início da manhã foram próximas, possivelmente oriunda da emissão veicular direta, que é maior logo no início do dia (horário de pico no trânsito). No decorrer da manhã, a concentração de acetaldeído superou a de etanol, até o final da tarde, quando a luz solar diminuiu e ocorreu um novo aumento na movimentação de veículos. Este fato da concentração de acetaldeído superar a de etanol durante o dia, pode evidenciar que o etanol estar sendo oxidado a acetaldeído, elevando assim o potencial de formação de ozônio (este ponto será retomado adiante).

Em Ribeirão Preto (Figura 20), foi observado comportamento similar ao de São Paulo, logo no início da manhã as concentrações de etanol e acetaldeído foram próximas, oriundas de emissões primárias. Conforme a radiação solar foi aumentando durante o dia, o etanol foi oxidado a acetaldeído e outras espécies não monitoradas, justificando assim o aumento de acetaldeído que acontece a partir das 10 horas da manhã. A concentração de acetaldeído se manteve elevada durante todo o dia, e atingiu o seu ápice nos momentos de maior incidência da radiação solar. No final do dia, com a diminuição da radiação solar (diminuindo as reações fotoquímicas) e com o aumento no fluxo de veículos, acontece a diminuição da concentração de acetaldeído e aumento na concentração de etanol.

No experimento realizado no 21/09/2020 (Figura 20c) fica evidente a importância das reações fotoquímicas para conversão de etanol em acetaldeído, pois nesse dia houve a formação de muitas nuvens e a radiação solar foi menor que nos outros dias de amostragem, mantendo a concentração de etanol num patamar maior que nos outros casos, e conseqüentemente, levando a uma menor produção de acetaldeído.

Figura 19: Concentração atmosférica de etanol e acetaldeído em São Paulo no dia 31/out/2019. Cada ponto no eixo-x representa a média do intervalo de coleta das amostras, que foi tipicamente de 60 min. Os desvios padrões correspondem às análises em triplicata.

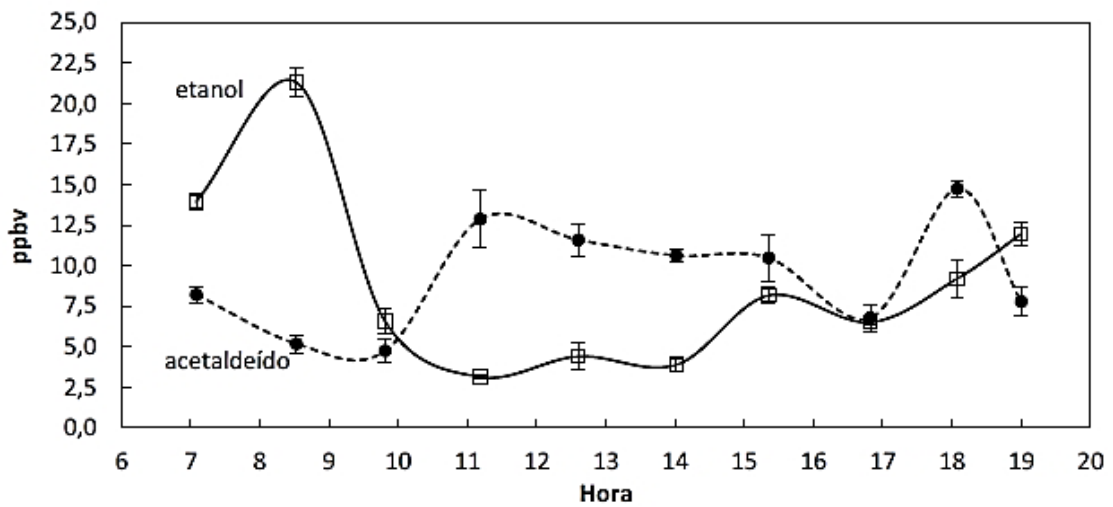
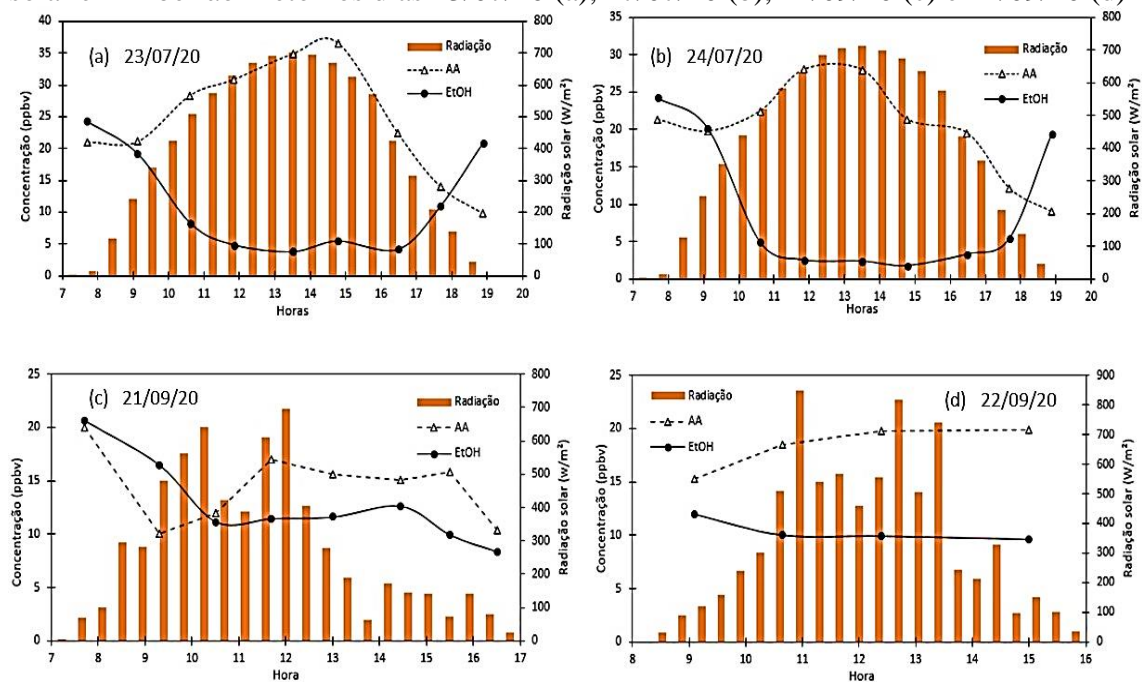


Figura 20: Concentração de etanol e acetaldeído em fase gasosa (em ppbv), e soma de radiação solar em Ribeirão Preto nos dias 23/07/20 (a), 27/07/20 (b), 21/09/20 (c) e 22/09/20 (d)



Outro ponto interessante é o experimento do dia 22/09/20 (Figura 20d), realizado logo após um evento de chuva, sendo que as concentrações das espécies analisadas variaram pouco ao longo do dia, caracterizando baixa atividade fotoquímica devido à baixa intensidade de radiação solar com relação aos experimentos realizados em julho.

4.3.1 Equilíbrio fase gasosa e fase aquosa

No dia 05/02/2021 foram coletadas em Ribeirão Preto amostras de água de chuva e de fase gasosa simultaneamente, com o intuito de avaliar se a dissolução dos gases de interesse atingia o equilíbrio com a fase aquosa.

Na Tabela 7 estão organizados os resultados das concentrações das espécies de interesse medidas na fase gasosa da cidade de Ribeirão Preto no dia 05/12/21 e a respectiva média. Foi calculada a média de todas as amostras de fase gasosa coletadas durante o desenvolvimento trabalho (n= 44) para comparação.

Tabela 7: Concentração de etanol, acetaldeído e metanol determinado na fase gasosa (ppbv) em Ribeirão Preto

		Hora/Média	EtOH (ppbv)	AA (ppbv)	MetOH (ppbv)
Ribeirão Preto 05/02/2021		14:50 – 15:42	22,35	20,26	7,78
		16: 55 – 18:30	13,26	12,45	6,98
		Média	17,85	16,25	7,38
Todas as amostras (n=44)		Média geral	14,03 ± 10,84	23,99 ± 14,64	11,41 ± 5,30

Para calcular o valor teórico da solubilidade dos gases em fase aquosa considerando o equilíbrio, utilizou-se as concentrações na fase gasosa medidas experimentalmente, e as constantes de Henry Henry (K_H) para o etanol, acetaldeído e metanol, de 200, 13 e 216 mol L⁻¹ atm⁻¹ respectivamente (Warneck, 2006). Na Tabela 8 estão organizadas as concentrações médias encontradas experimentalmente na água de chuva na cidade de Ribeirão Preto, e também os valores determinados utilizando o equilíbrio.

Os valores teóricos no equilíbrio e na água de chuva estiveram mais próximos para o caso do etanol, seguido do acetaldeído e metanol. Willey et al.(2019) determinaram relação próxima deste trabalho, em que houve uma diferença de cerca de 25% entre os valores teóricos no equilíbrio e os experimentais.

Tabela 8: Concentração de etanol, acetaldeído e metanol em $\mu\text{mol L}^{-1}$ determinados experimentalmente no evento de chuva (ou média dos eventos) e o valor teórico considerando o equilíbrio entre a fase gasosa e aquosa, nas cidades de Ribeirão Preto

		EtOH	AA	MetOH
		($\mu\text{mol L}^{-1}$)	($\mu\text{mol L}^{-1}$)	($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Ribeirão Preto 05/02/2021	Experimental	2,28	0,46	3,92
	teórico	3,57	0,21	1,59
Ribeirão Preto todo período	Experimental (n=141)	3,65	0,65	7,65
	Teórico (n=44)	2,80	0,31	2,46

Para o acetaldeído os valores teóricos e experimentais tiveram uma diferença em cerca de 50%. Nesse caso, sua solubilidade é relativamente baixa, o que poderia justificar menores valores desta espécie na água de chuva do que aqueles esperados pelo equilíbrio. Para o metanol o valor teórico foi inferior ao experimental, ainda que na mesma ordem de grandeza, no entanto, como a sua solubilidade é elevada, poderia se esperar valores teóricos mais próximos dos encontrados na água de chuva.

4.3.2 Potencial de formação de ozônio

Os compostos orgânicos estudados neste trabalho possuem capacidade de formar ozônio. Para estimar o potencial de formação ozônio para de cada espécie foi utilizado o método de escala de reatividade máxima por incremento Os coeficientes MIR (Maximum Incremental Reactivity) do etanol, acetaldeído e metanol são: 1,53, 6,54 e 0,67 respectivamente (Carter, 2010). Isso significa que para uma unidade em grama de etanol são produzidos 1,53 gramas de ozônio, e assim por diante.

O potencial de formação de ozônio (PFO) em $\mu\text{g m}^{-3}$ foi calculado utilizando a Equação (35), e as médias calculadas para todas as amostras de fase gasosa analisadas neste trabalho.

$$\text{PFO} = c \times \text{MIR} \quad (35)$$

Em que c é a concentração da espécie orgânica em $\mu\text{g m}^{-3}$ e MIR é o coeficiente do composto analisado.

As concentrações obtidas em ppbv foram transformadas em $\mu\text{g m}^{-3}$ utilizando a equação dos gases ideais, considerando a pressão de 1 atm, a constante dos gases ideais de 0,082 atm L mol⁻¹ K⁻¹, e a temperatura de 25°C (Tabela 9).

Tabela 9: Média e faixa de concentração (ppbv) das amostragens em fase gasosa realizadas nas cidades de Ribeirão Preto, São Paulo e Cunha, bem como a faixa e a média de potencial de formação de ozônio.

	Fase gasosa (ppbv)		
	Etanol	Acetaldeído	Metanol
Ribeirão Preto	1,79 – 53,20	8,99 – 67,90	3,01 – 21,72
(n=44)	14,03 ± 10,84	23,99 ± 14,64	11,41 ± 5,30
São Paulo	3,88 – 14,71	4,61 – 12,85	3,18 – 7,41
(n=13)	9,41 ± 5,04	8,09 ± 3,33	5,30 ± 1,58
Cunha	2,20 – 3,60	1,50 – 2,01	10,70 – 14,40
(n=03)	2,83 ± 0,70	1,83 ± 0,28	11,83 ± 2,22
	PFO ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
	Etanol	Acetaldeído	Metanol
Ribeirão Preto	5,6 – 153	106 – 800	2,6 – 19,1
(n=44)	40,4 ± 31,2	288 ± 172	10,2 ± 4,6
São Paulo	11,1 – 42,3	54,2 – 151	2,7 – 6,5
(n=13)	27,1 ± 14,5	95,3 ± 39,2	4,6 ± 1,4
Cunha	6,3 – 10,3	17,6 – 23,5	9,1 – 12,6
(n=03)	8,1 ± 2,1	21,6 ± 3,4	10,3 ± 1,9

De todas as espécies analisadas, observa-se que a maior contribuição para formação de ozônio é oriunda do acetaldeído. Ribeirão Preto teve valores de PFO maiores do que a cidade de São Paulo, sugerindo que as fontes de gases com origem na queima de biomassa e emissão industrial podem contribuir para o aumento dessas espécies na atmosfera regional.

A faixa de PFO encontrado para acetaldeído na cidade de São Paulo foi menor do que aquela calculada por Scaramboni, (2018) em amostras coletadas em 2017 (95,0 – 268,0 $\mu\text{g m}^{-3}$

3) demonstrando que há um grande número de variáveis que interfere nas fontes e perdas, que ocorrem de forma simultânea.

Em Cunha, o potencial de formação de ozônio foi bem menor do que as demais localidades, devido baixa contribuição de fontes automotivas e industriais.

4.4 CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE AS ESPÉCIES ANALISADAS NA ÁGUA DE CHUVA

Foi elaborado uma matriz de correlação linear utilizando as concentrações de todas as espécies analisadas na água de chuva de Ribeirão Preto neste trabalho (compostos orgânicos e íons inorgânicos), com o intuito de identificar possíveis fontes em comum. A matriz está organizada na Tabela 10 os números destacados em negrito indicam a presença de correlação entre as espécies ($P = 0,05$, teste -t).

O íon K^+ está presente em grande quantidade no citoplasma das plantas, dessa forma, a queima de biomassa libera grande quantidade dessa espécie, permitindo que este íon, em algumas condições específicas, possa ser utilizado como marcador de queima de biomassa (Andreae, 1983). Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} são marcadores de ressuspensão do solo, pois estão presentes no processo natural de formação do solo, além disso podem ser adicionados no solo na forma de carbonato para elevar o pH (Berner & Berner, 1996). O íon NH_4^+ está relacionado a uma diversidade de fontes, como a ressuspensão do solo e a volatilização de amônia, devido a utilização de fertilizantes a base de sais de amônio e ureia. A queima de combustível fóssil também é uma fonte relevante de emissão de amônia, tanto de forma direta, como pela redução de óxidos de nitrogênio que ocorre nos catalisadores de 3 vias. O aditivo ARLA 32 (Agente Redutor Líquido Automotivo) é composto por 32,5% de ureia, e foi tornado obrigatório no Brasil a partir de 2012 em veículos pesados novos a fim de promover a redução dos óxidos de nitrogênio a amônia (CETESB, 2018). A queima de biomassa também é uma fonte de amônia para a atmosfera (Rocha et al., 2003)

Os íons SO_4^{2-} e NO_3^- podem ser considerados marcadores de emissão por processos antrópicos como atividade industrial, queima de combustíveis fóssil e queima de biomassa, devido a emissão de SO_2 e NO_x (Fontenele et al., 2009).

O etanol teve correlação significativa com o AA, H_3CCOO^- e NH_4^+ (Tabela 10). Essas três espécies possuem fontes similares, sendo elas a queima de biomassa e queima de combustível automotivo, além da produção de etanol combustível. Os demais compostos analisados não tiveram correlação com etanol, entretanto é de conhecimento que o COD, MetOH e HCOO^- tem como fontes importantes a queima de biomassa e o uso e produção de combustíveis automotivos (Campos et al., 2007; Felix et al., 2014; Giubbina et al., 2019).

Quanto aos demais compostos, destaca-se a correlação linear elevada ($r= 0,926$) de SO_4^{2-} com NO_3 indicando a emissão concomitante dos óxidos correspondentes por queima de combustível e biomassa, além da correlação significativa com os marcadores de ressuspensão de solo.

Houve também elevada correlação ($r= 0,966$) de Ca^{2+} com Mg^{2+} , demonstrando importante fonte na ressuspensão do solo, além da correlação com outros íons que indicam fonte na queima de biomassa.

No caso do íon NH_4^+ além da correlação com as espécies orgânicas houve forte correlação com K^+ ($r=0,760$) e Ca^{2+} ($r= 0,750\dots$), indicando fontes de emissão pelo solo e queima de biomassa.

O íon K^+ correlacionou significativamente com os compostos orgânicos (COD, H_3CCOO^- HCOO^-) e Na^+ demonstrando o papel da queima de biomassa na emissão dessas espécies.

Nota-se que a composição química da atmosfera de Ribeirão Preto é resultante da contribuição de diversas fontes, sendo necessário fazer um tratamento estatístico mais completo dos dados, como por exemplo, a análise de componentes principais, a fim de avaliar a importância de cada uma das fontes citadas.

Tabela 10: Coeficiente de correlação entre as espécies analisadas na água de chuva de Ribeirão Preto (n = 98). Os valores em negrito representam às correlações significativas com 95% de confiança.

	EtOH	AA	MetOH	COD	H ₃ CCOO ⁻	HCOO ⁻	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
EtOH	1,00												
AA	0,262	1,00											
MetOH	0,102	0,510	1,00										
COD	0,147	0,050	0,031	1,00									
H₃CCOO⁻	0,257	0,238	-0,040	0,563	1,00								
HCOO⁻	0,035	0,150	0,174	0,635	0,505	1,00							
Na⁺	0,033	0,066	-0,047	0,195	0,302	0,188	1,00						
K⁺	0,118	0,123	0,126	0,725	0,621	0,745	0,521	1,00					
NH₄⁺	0,321	0,261	0,106	0,781	0,777	0,536	0,348	0,760	1,00				
Ca²⁺	0,159	0,179	0,139	0,690	0,633	0,663	0,469	0,949	0,750	1,00			
Mg²⁺	0,234	0,171	0,101	0,739	0,702	0,683	0,421	0,945	0,819	0,966	1,00		
SO₄²⁻	0,097	0,134	0,108	0,729	0,757	0,694	0,342	0,771	0,787	0,703	0,746	1,00	
NO₃⁻	0,127	0,212	0,068	0,767	0,802	0,725	0,384	0,770	0,844	0,706	0,756	0,926	1,00

4.4.1 Estudo de caso: tempestade de areia em Ribeirão Preto

No dia 26 de setembro de 2021, ocorreu um evento de tempestade de área que atingiu o interior do Estado de São Paulo e o sudeste de Minas Gerais. A Figura 21 ilustra a ocorrência desse fenômeno

Figura 21: Foto da tempestade de areia na cidade de Franca no dia 21/09/2021



(www.g1.com.br - G1, 2021a)

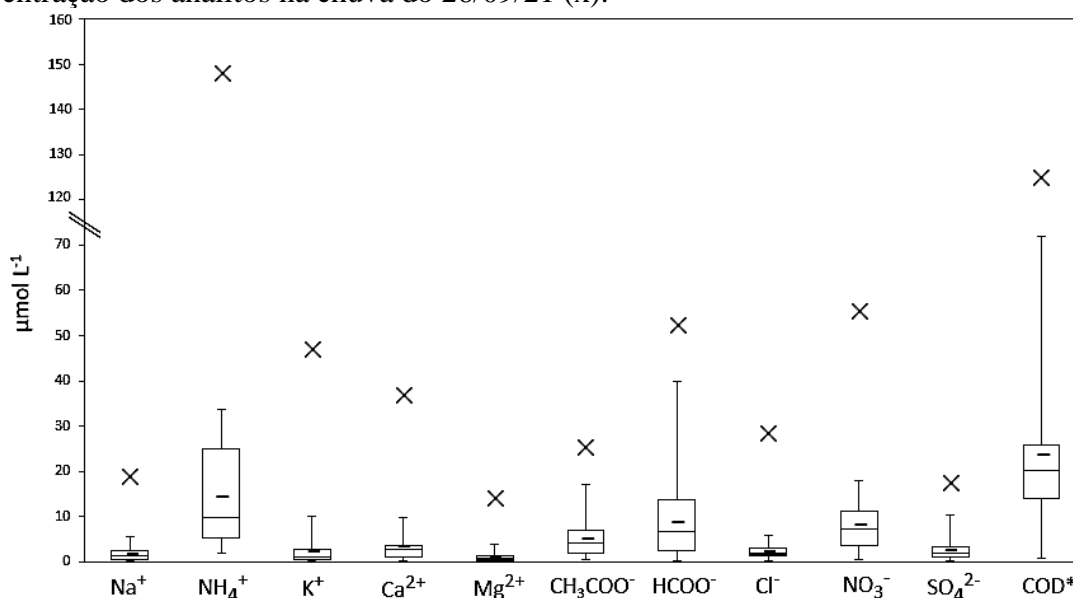
Em Ribeirão Preto, esse fenômeno foi acompanhado por um evento de chuva cerca de 30 min após o início do vendaval. O acumulado da precipitação nesse dia foi de 47,25 mm, essa chuva foi coletada e analisada

A concentração de etanol, acetaldeído e metanol encontrados nessa chuva foram 7,22, 0,79 e 10,35 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram maiores do que as MPV determinadas para essas espécies neste trabalho para etanol (3,65 $\mu\text{mol L}^{-1}$), acetaldeído (0,65 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e metanol (7,95 $\mu\text{mol L}^{-1}$), apesar do elevado volume de chuva.

Para entender melhor os efeitos da tempestade de areia na concentração das espécies na água de chuva, agrupou-se todas as chuvas da série histórica do grupo de pesquisa (2003 – 2021) que tiveram volume próximo da chuva do dia 26/09/2021 (n= 31), para efeito de comparação.

A Figura 22 apresenta um gráfico do tipo box plot com a concentração dos analitos das chuvas da série histórica juntamente as concentrações dos analitos analisados na chuva do dia 26/09/21. A chuva após a tempestade de areia teve concentrações maiores, para todos os analitos, em comparação com os dados da série histórica. Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que são marcadores de ressuspensão do solo (Berner and Berner, 1996), tiveram valores cerca de 12 vezes maiores que a média. O NH_4^+ que também está presente no solo, devido a utilização de fertilizantes e deposição de cinzas com origem na queima de biomassa (Rocha et al., 2003), teve concentração cerca de 10 vezes maiores. Indicando que a tempestade de areia ressuspendeu o solo da região.

Figura 22: Gráfico box plot da concentração dos analitos nas chuvas da série história e a concentração dos analitos na chuva do 26/09/21 (x).



*As concentrações de COD inseridas no gráfico foram divididas por 10 para melhor visualização.

Outro ponto está correlacionado aos marcadores de queima de biomassa (COD, H_3CCOO^- , HCOO^- e K^+) que também tiveram valores mais elevados do que a média, sendo cerca de 5 vezes maiores. Isso demonstra que possivelmente a tempestade de areia ressuspendeu resíduos de incêndios que estavam depositados no solo da região. O fato do estado de São Paulo ter tido 1663 focos de incêndios no mês de setembro de 2021 (INPE, 2021) e a ausência de chuvas significativas (> 1 mm) por 59 dias antes do referido evento, demonstraram que o solo seco estava enriquecido com resíduos de queima de biomassa.

De acordo com as concentrações das espécies encontradas na chuva, pode-se afirmar que essa chuva específica teve uma grande influência de duas fontes simultâneas, queima de

biomassa e ressuspensão do solo. O que é algo incomum nessa área de estudo, segundo os trabalhos do grupo de pesquisa, (Campos et al., 2007; Coelho et al., 2011; Giubbina et al., 2019; Scaramboni et al., 2018).

**5 CONCLUSÕES E
CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Neste trabalho, foi avaliada a concentração MPV de etanol na água de chuva de Ribeirão Preto que foi de $3,65 \pm 0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n= 140$), valor este superior à concentração relatada na literatura para chuvas de cidades dos EUA, com exceção de regiões que possuem indústrias de produção de etanol naquele país. A concentração anual média de etanol na chuva de Ribeirão Preto caiu em média $0,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ entre os anos de 2012 a 2021, apesar do aumento da produção de etanol no Estado de São Paulo (ANP, 2021) e do aumento da frota veicular na região (IBGE, 2021). Essa diminuição pode ser atribuída à renovação da frota automotiva com a implementação de melhor tecnologia, incluindo sistema de combustão por injeção eletrônica e uso de catalisador de 3 vias. A queima da palha da cana de forma controlada para corte está praticamente suspensa no estado de São Paulo, no entanto, a queima de biomassa continua intensa na região, o que pode caracterizar uma fonte relevante de etanol para a atmosfera.

As concentrações MPV de metanol e acetaldeído na água de chuva de Ribeirão Preto foram $7,95 \pm 0,18 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,65 \pm 0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n= 141$), respectivamente. Valores próximos dos observados por Giubbina, (2017) no mesmo sítio amostral, indicando que não houve uma alteração significativa na atmosfera regional nos últimos anos para essas espécies.

As concentrações de etanol, acetaldeído e metanol na água de chuva de São Paulo foram próximas das encontradas em Ribeirão Preto, mostrando que a presença de indústrias de produção de etanol na região de Ribeirão Preto pode impactar significativamente a atmosfera da região, pois o número de veículo em circulação na cidade é cerca de 13 vezes menor do que em São Paulo.

Em Curitiba, a concentração de etanol, metanol e acetaldeído, na água de chuva foi menor do que em Ribeirão Preto, apesar da maior frota veicular em circulação na cidade.

A importância de amostrar em Cunha foi possibilitar inferir os valores da produção biogênica, somados aos valores residuais das espécies de interesse que possam ter sido transportados por longas distâncias. A maior emissão biogênica foi para o metanol, sendo essa espécie a que menor variabilidade teve entre todos os locais amostrados.

A amostragem em Peruíbe foi realizada em um ponto com interferência urbana, sendo necessárias novas amostragens em pontos mais próximo do mar, para assim avaliar a influência da emissão marinha

A concentração média de etanol na fase gasosa de Ribeirão Preto encontrada neste trabalho ($14,03 \pm 10,84 \text{ ppbv}$, $n = 44$) foi mais elevada que aquela obtida para São Paulo ($9,41 \pm 5,04 \text{ ppbv}$, $n = 13$), além de apresentar uma faixa de concentração mais ampla. Esse resultado demonstra o impacto das queimadas regionais e das emissões pelas indústrias de produção de

etanol. As concentrações de acetaldeído tem forte correlação com os processos fotoquímicos, além da emissão direta, e assim como ocorreu com o etanol, foi identificada uma maior concentração em Ribeirão Preto ($23,99 \pm 14,64$ ppbv) do que em São Paulo ($8,09 \pm 3,33$ ppbv). No caso do metanol, a concentração média de Ribeirão Preto ($14,41 \pm 5,30$ ppbv) também foi maior do que a de São Paulo ($5,30 \pm 1,58$ ppbv), indicando importante emissão direta (biogênica e antrópica) e possível produção fotoquímica.

Os resultados obtidos para a fase gasosa em Cunha demonstraram a importância da emissão biogênica de metanol ($11,83 \pm 2,22$ ppbv), cujos valores de concentração foram similares aos de regiões urbanas. As concentrações médias de etanol ($2,83 \pm 0,70$ ppbv) e acetaldeído ($1,83 \pm 0,28$ ppbv), foram menores do que aquelas observadas em centros urbanos. Isso já era esperado uma vez que o aporte biogênico é a principal fonte local, tendo em vista a baixa emissão veicular e o tempo nublado no momento das coletas, o que diminui a relevância das reações fotoquímicas.

Este trabalho mostrou que a concentração de etanol na fase gasosa foi cerca de três vezes maior do que a média em um dia que havia intensa queima de biomassa na região, além de longo período de estiagem. Na primeira chuva após esse período seco, a MPV de etanol foi seis vezes maior do que a MPV para todo o período de amostragem.

A produção fotoquímica de acetaldeído na fase gasosa ficou evidente com o acompanhamento do aumento dessa espécie ao longo de dias ensolarados, em contraponto com dias nublados.

Os valores teóricos de etanol atmosférico no equilíbrio com a fase aquosa ficaram próximos do valor experimental encontrado na água de chuva, indicando que as análises de etanol em água de chuva podem ser utilizadas para estimar a concentração dessa espécie na atmosfera, sendo isso uma vantagem devido a maior facilidade do método. Para o acetaldeído e metanol, os valores no equilíbrio em fase aquosa e o valor experimental mostraram maiores variações.

Das espécies estudadas, o acetaldeído teve a maior contribuição no potencial de formação de ozônio. Os valores de potencial de formação de ozônio de todas as espécies foram maiores em Ribeirão Preto do que em São Paulo, sugerindo assim, que as fontes regionais, como queima de biomassa e emissão pelas indústrias canavieiras impactam consideravelmente a atmosfera regional, com consequente formação de ozônio.

O etanol teve correlação significativa com o acetaldeído, H_3CCOO^- e NH_4^+ , confirmando a importância das fontes na queima de biomassa, queima de combustível automotivo e produção de etanol combustível.

A análise de íons majoritários num evento de chuva forte após uma tempestade de vento (26/09/21) mostrou que o vento ressuspendeu as partículas depositadas no solo ressecado pela falta de chuva, trazendo consigo os resíduos de queima de biomassa que estavam acumulados na superfície.

Este trabalho demonstrou a importância de se acompanhar as emissões derivadas da produção e uso de etanol combustível a fim de melhor compreender seus impactos na química da atmosfera e na saúde humana, tendo em vista a perspectiva de aumento do uso desse combustível no Brasil e em outros países do mundo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- AFDC. ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER. **Global Ethanol Production**. <https://afdc.energy.gov/fuels/ethanol_e15.html> Acessado em: 06 dez. 2021.
- 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, 2013.
- Anderson, L. G. Ethanol fuel use in Brazil: Air quality impacts. **Energy and Environmental Science**, 2(10), 1015–1037, 2009. <https://doi.org/10.1039/b906057j>
- Andrade, M. V. A. S. de, Pinheiro, H. L. C., Pereira, P. A. de P., & Andrade, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, 25(6b), 1117–1131, 2002. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000700013>
- Andreae, M. O. Soot Carbon and Excess Fine Potassium: Long-Range Transport of Combustion-Derived Aerosols. **Science** 220, 10–13, 1983. <http://www.sciencemag.org/content/220/4602/1148.short>
- ANP. Comercialização de combustíveis em 2020 teve queda de 5,97% na comparação com 2019 devido à pandemia. **Agência Nacional de Petróleo**. <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/comercializacao-de-combustiveis-em-2020-teve-queda-de-5-97-na-comparacao-com-2019-devido-a-pandemia> Acesso em: 10 nov. 2021.
- Baez, A. P., Belmont, R., Padilla, H. Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Mexico City. **Environmental Pollution**, 89(2), 163–167, 1995. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)00059-M](https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)00059-M)
- Balbo, V. R., Rodrigues, F. S., Campos, M. L. A. M. **Construção de equipamentos de baixo custo para coleta de chuva e tratamento de amostras**. 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Anais. Poços de Caldas: Anais 28a RASBQ, 2005.
- Berner, E. K., Berner, R. A. **Global environment : water, air, and geochemical cycles** (N. J. : P. H. Upper Saddle River (ed.); (1º edtion), 1996.
- Braga, A., Pereira, L. A. A., Böhm, G. M., Saldiva, P. Poluição atmosférica e saúde humana. **Revista USP**, 0(51), 58, 2001. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i51p58-71>
- Campos, M. L. A. M., Nogueira, R. F. P., Dametto, P. R., Francisco, J. G., Coelho, C. H. Dissolved organic carbon in rainwater: Glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, 41(39), 8924–8931, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.017>
-

-
- Carter, W. P. L. **Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and Updated Ozone Reactivity Scales**. Report to the California Air Resources Board, Contracts No. 03-318, 06-408, and 07-730, 03, 1–38,. 2010. <http://www.cert.ucr.edu/~carter>
- CETESB. - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Emissões Veiculares no Estado de São Paulo - 2018**. <<https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2020/02/Relat%C3%B3rio-Emiss%C3%B5es-Veiculares-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-2018.pdf>> Acessado em: 08 nov. 2021.
- CLIMATE-DATA.ORG. **Dados Climáticos**. Disponível em <<https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/ribeirao-preto-3193/>> Acessado em 06 nov. 2021.
- Coelho, C. H., Francisco, J. G., Nogueira, R. F. P., Campos, M. L. A. M. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning. **Atmospheric Environment**, 42(30), 7115–7121, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.072>
- Coelho, Cidelmara H., Allen, A. G., Fornaro, A., Orlando, E. A., Grigoletto, T. L. B., Campos, M. L. A. M. Wet deposition of major ions in a rural area impacted by biomass burning emissions. **Atmospheric Environment**, 45(30), 5260–5265, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.063>
- Colon, M., Pleil, J. D., Hartlage, T. A., Guardani, M. L., & Martins, M. H. Survey of volatile organic compounds associated with São Paulo , Brazil. **Atmospheric Environment**, 35, 4017–4031, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00178-9)
- Corrêa, S. M., Martins, E. M., Arbilla, G. . Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, 37(1), 23–29, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00805-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00805-1)
- Cunha - **Descrição das características econômica da cidade**. Disponível em: <<http://www.cunha.sp.gov.br/a-cidade/>> Acessado em: 10 out. 2021.
- Curitiba. - **Dados econômicos da cidade de Curitiba**. Disponível em <<http://investcuritiba.com.br/por-que-curitiba/economia/>> Acessado em 10 out. 2021.
- 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: Atmospheres**, 108(7), 1–11, 2003. <https://doi.org/10.1029/2002jd002567>
- Dawson, G. A., Snider J. R. Tropospheric Light Alcohols, Carbonyls, And Acetonitrile: Concentrations in The Southwestern United States And Henry’s Law Data. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres** 90, 3797–3805, 1985.
-

<https://doi.org/10.1029/JD090iD02p03797>

- De Paula Pereira, P. A., Sousa Santos, E. T., De Freitas Ferreira, T., 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**, 49(2), 245–252, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00376-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00376-2)
- 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**, 31(11), 3068–3073, 1998. <https://doi.org/10.1021/es961061t>
- Environmental Protection Agency. **Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems** (P. M. Systems (ed.); Volume V).1994.
- Farmer, J. C., Dawson, G. A. Condensation Sampling of Soluble Atmospheric Trace Gases. **Journal of Geophysical Research**. 87(C11), 8931–8942, 1982. <https://doi.org/10.1029/JC087iC11p08931>
- 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**, 14(19), 10509–10516, 2014. <https://doi.org/10.5194/acp-14-10509-2014>
- Felix, J. David, Willey, J. D., Thomas, R. K., Mullaugh, K. M., Avery, G. B., Kieber, R. J., Mead, R. N., Helms, J., Giubbina, F. F., Campos, M. L. A. M., Cala, J. Removal of atmospheric ethanol by wet deposition. **Global Biogeochemical Cycles**, 31(2), 348–356, 2017. <https://doi.org/10.1002/2016GB005516>
- Fontenele, A. P. G., Pedrotti, J. J., & Fornaro, A. Evaluation of trace metals and major ions concentrations in rainwater in downtown são paulo city. **Química Nova**, 32(4), 839–844, 2009. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000400003>
- Frota, E. B., Vasconcelos, N. M. S. **Química Ambiental** (2º edição). Fortaleza, CE, Editora Universidade Federal do Ceará, 2019.
- G1. (2021a). **Água da chuva após “tempestade de terra” em Ribeirão Preto tinha partículas químicas e queimadas, diz USP**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/sp/ribeirao-preto-franca/noticia/2021/10/07/agua-da-chuva-apos-tempestade-de-terra-em-ribeirao-preto-tinha-particulas-quimicas-e-queimadas-diz-usp.ghtml>> Acessado em 25 nov. 2021.
- G1. (2021b). **Cidade de São Paulo respondeu por 10,3% do PIB do país em 2019, diz IBGE. 2020**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/noticia/2021/12/17/sao-paulo->
-

- responde-por-103percent-do-pib-do-pais-em-2019.ghtml> Acessado em; 12 dez. 2021.
- G1. (2021c). **Meta de redução de carbono do Brasil na COP26 “empata” com meta de 2015 e reforça “pedalada climática”, apontam especialistas.** Disponível em : <<https://g1.globo.com/natureza/cop-26/2021/noticia/2021/11/01/meta-de-reducao-de-carbono-apresentada-pelo-brasil-na-cop26-empata-com-meta-ja-proposta-em-2015-alertam-especialistas.ghtml>>. Acessado em: 15 dez. 2021.
- Giubbina, F. F., Scaramboni, C., De Martinis, B. S., Godoy-Silva, D., Mello, I. N. P. D., Nogueira, R. F. P., & Campos, M. L. A. M. Temporal variation of ethanol in rainwater from the sugar cane belt of São Paulo State (Brazil). **Atmospheric Environment**, 216(June), 116926, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116926>
- 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. **Analytical Methods**, 9(19), 2915–2922, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7ay00306d>
- Giubbina, F. F. **Compostos orgânicos oxigenados de baixa massa molar dissolvidos na água de chuva de Ribeirão Preto.** 2017. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2017.
- 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**, 609, 476–483, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.145>
- Gonçalves, C., Dos Santos, M. A., Fornaroc, A., Pedrotti, J. J. Hydrogen peroxide in the rainwater of Sao Paulo megacity: Measurements and controlling factors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 21(2), 331–339, 2010 <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000200020>
- 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 and Technology**, 32(6), 736–742, 1998. <https://doi.org/10.1021/es970788u>
- IBGE cidades. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/ribeirao-preto/pesquisa/22/28120?ano=2018>> Acessado em: 20 dez. 2021.

-
- INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Dados de Queimadas**. Disponível em: <<http://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal>> Acessado em 15 dez. 2021.
- Jacob, D. J., Field, B. D., Li, Q., Blake, D. R., de Gouw, J., Warneke, C., Hansel, A., Wisthaler, A., Singh, H. B., Guenther, A. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, 110(8), 1–17, 2005. <https://doi.org/10.1029/2004JD005172>
- Kawamura, K., Steinberg, S., Ng, L., Kaplan, I. R. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. **Atmospheric Environment**, 35(23), 3917–3926, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00207-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00207-2)
- Kieber, R. J., Tatum, S., Willey, J. D., Avery, G. B., Mead, R. N. Variability of ethanol and acetaldehyde concentrations in rainwater. **Atmospheric Environment**, 84, 172–177, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.038>
- 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. **Environmental Science and Technology**, 42(16), 1735–1779, 2012. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.569874>
- Lemmon, E. W. A. H. H. Thermophysical Properties of Water and Steam. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 918–921, 2010.
- Liljestrand, H. M., Morgan, J. J. Error analysis applied to indirect methods for precipitation acidity. **Tellus**, 31(5), 421–431, 1979. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v31i5.10457>
- Liss, P. S., Slater, P. G. Flux of gases across the Air-Sea Interface. **Nature**, 247, 181–184, 1974. <https://doi.org/10.1038/247181a0>.
- Lü, H., Cai, Q. Y., Wen, S., Chi, Y., Guo, S., Sheng, G., Fu, J. Seasonal and diurnal variations of carbonyl compounds in the urban atmosphere of Guangzhou, China. **Science of the Total Environment**, 408(17), 3523–3529, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.013>
- 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**, 46(15), 8484–8492, 2012. <https://doi.org/10.1021/es300162u>
- Millet, Guenther, A., Siegel, D., Nelson, N., Singh, H., De Gouw, J., Warneke, C., Williams, J., Eerdekens, G., Sinha, V., Karl, T., Flocke, F., Apel, E., Riemer, D. D., Palmer, P. I.,
-

-
- Barkley, M. Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 10(7), 3405–3425, 2010. <https://doi.org/10.5194/acp-10-3405-2010>
- Montero, L., Vasconcellos, P. C., Souza, S. R., Pires, M. A. F., Sanchez-Ccoyllo, O. R., Andrade, M. F., Carvalho, L. R. F. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. **Environmental Science and Technology**, 35(15), 3071–3081. 2001. <https://doi.org/10.1021/es001875g>
- Naik, V., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Singh, H. B., Wiedinmyer, C., Guenther, A., De Gouw, J. A., Millet, D. B., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Goldstein, A. Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 10(12), 5361–5370, 2010. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5361-2010>
- Nogueira, T., de Souza, K. F., Fornaro, A., Andrade, M. de F., de Carvalho, L. R. F. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, 108, 88–97, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.064>
- 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**, 134, 505–513, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.091>
- Ochs, S. de M., Albuquerque, F. C., Massa, M. C. G. P., Pereira Netto, A. D. Evaluation of C1-C13 carbonyl compounds by RRLC-UV in the atmosphere of Niterói City, Brazil. **Atmospheric Environment**, 45(29), 5183–5190, 2011 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.022>
- Peruíbe - **Dados sobre a economia da cidade**. Disponível em <<http://www.peruibe.sp.gov.br/turismo/>> Acessado em 02 dez. 2021.
- Pinho, S. P., Macedo, E. A. Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 50(1), 29–32. 2005. <https://doi.org/10.1021/je049922y>
- Ribeirão Preto - **Informações sobre a cidade de Ribeirão Preto**. Disponível em: <www.ribeiraopreto.sp.gov.br/ribeirao.php> Acessado em 02 dez. 2021.
- Reis, D. C. O. **Íons majoritários em fase gasosa, no material particulado e na água de chuva da atmosfera de Ribeirão Preto, uma cidade canavieira do estado de São Paulo**. 2021. 129 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
-

-
- Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2021.
- Rocha, J. C., Rosa, A. H., Cardoso, A. **Introdução à Química da Atmosfera** (Bookman (ed.); 1º edição), 2004.
- Santos, D. D. S. Dos. **Produção de etanol de segunda geração por *Zygomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica**. 2012. 243 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- Scaramboni, C., Crispim, C. P., Toledo, J. C., Campos, M. L. A. M. Investigating hydrogen peroxide in rainwater of a typical midsized city in tropical Brazil using a novel application of a fluorometric method. **Atmospheric Environment**, 176, 201–208, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.12.030>
- Scaramboni, C. **Aspectos do papel do peróxido de hidrogênio como oxidante na atmosfera no contexto das atuais políticas públicas de emissões veiculares**. 2018. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change** (I. : John Wiley & Sons (ed.); 2º ed). 2006.
- Silva, D. **Determinação de acetaldeído e formaldeído em água de chuva e suas correlações com carbono orgânico dissolvido em uma região canavieira**. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- ÚNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR - **Histórico de Produção e Moagem de Cana-de-açúcar**. Disponível em: https://observatoriocana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2&acao=visualizar&idTabela=2492&produto=etanol_total&safraIni=2020%2F2021&safraFim=2020%2F2021&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE
Acessado em 15 dez. 2021.
- Warneck, P. A note on the temperature dependence of Henry's Law coefficients for methanol and ethanol. **Atmospheric Environment**, 40(37), 7146–7151, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.024>
- Willey, J. D., Avery, G. B., Felix, J. D., Kieber, R. J., Mead, R. N., Shimizu, M. S. Rapidly increasing ethanol concentrations in rainwater and air. **Climate and Atmospheric Science**, 2(1), 1–5, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0059-z>
-

