

Fotólise do etanol em água de chuva do Brasil e dos Estados Unidos

Fernanda Furlan Giubbina (PG)^{1*}, Robert J. Kieber (PQ)², Gene Brooks Avery Jr. (PQ)², Ralph N. Mead (PQ)², Joan Willey (PQ)², Maria Lúcia A. M. Campos (PQ)¹

¹Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP

*fernandafg@usp.br

²Department of Chemistry and Biochemistry, UNCW – University of North Carolina Wilmington

Palavras Chave: fotólise, água de chuva, etanol, acetaldeído, formaldeído

Abstract

Ethanol photolysis in rainwater from Brazil and USA. The aim of this study is to quantify ethanol production/loss during controlled photolysis of rainwater from two different countries.

Introdução

O crescimento do uso do etanol como combustível leva a um enriquecimento desta espécie na atmosfera. A remoção global de etanol da atmosfera se dá principalmente pela sua oxidação fotoquímica na fase gasosa, e por meio da chuva¹. O objetivo deste trabalho é quantificar a produção/perda de etanol durante a fotólise controlada de amostras de água da chuva de uma cidade brasileira (Ribeirão Preto) e dos EUA (Wilmington). Esta última com concentração média de etanol na água de chuva cerca de 10 vezes menor.

Resultados e Discussão

As amostras de chuva foram coletadas entre agosto e setembro de 2015 (n = 6), e posteriormente submetidas à fotólise controlada com luz solar artificial durante 6 horas. Para análise, etanol foi oxidado por via enzimática a acetaldeído sendo este determinado por HPLC após derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina². Carbono orgânico dissolvido (COD) foi analisado por oxidação catalítica em alta temperatura. A radiação das amostras foi feita utilizando um simulador de luz solar com lâmpada de 1000W Xe (Spectral Energy solar simulator). Para as amostras dos EUA, não foi observada mudança significativa (P=0,05) na concentração de etanol, antes e após 6h de radiação, porém houve produção de acetaldeído, que poderia ser derivado de outros compostos orgânicos presentes na amostra, que não o etanol (Figura 1). No caso das amostras coletadas no Brasil, foi observada uma diminuição expressiva na concentração de etanol, concomitante com a produção de acetaldeído, sugerindo um processo oxidativo direto. É importante notar que as concentrações de partida de etanol nas amostras de chuva do Brasil foram cerca de 7 vezes maiores do que nos EUA. Além disso, a concentração média de carbono orgânico dissolvido (COD) foi de $416 \pm 197 \mu\text{molL}^{-1}$ comparada com $122 \pm 11 \mu\text{molL}^{-1}$ nos EUA. Essa elevada concentração de COD na chuva do Brasil pode levar a uma absorção de luz mais eficiente

devido a presença de grupos cromóforos e, portanto favorecer a foto-oxidação de compostos orgânicos. A investigação da atividade biológica foi realizada com amostras armazenadas no escuro. Assim como na presença de luz, a concentração de etanol nas amostras dos EUA não sofreu alteração significativa (P = 0,05), havendo a produção de acetaldeído e formaldeído. Já as amostras do Brasil houve consumo de etanol e produção apenas de formaldeído. Quando é retirada a porção de UV da luz por meio de filtros, não houve variação das concentrações iniciais para todas as espécies estudadas. Isso corrobora com outros trabalhos que demonstram a importância dos raios UV para a formação e perda de espécies químicas presentes na atmosfera.

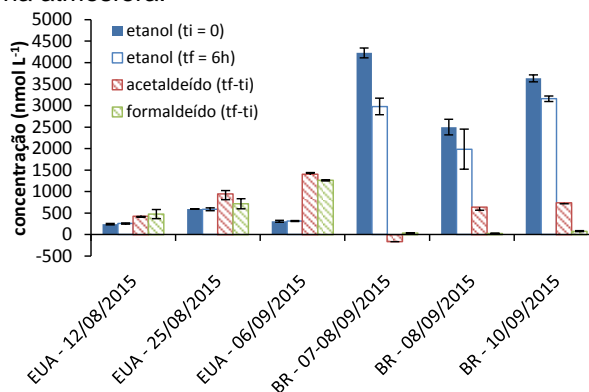


Figura 1. Concentração de etanol inicial ($t_i=0$), após 6 horas ($t_f = 6h$) de fotólise controlada e variação da concentração de acetaldeído e formaldeído ($\Delta = t_f - t_i$).

Conclusões

Este trabalho sugere que as maiores concentrações de COD nas amostras de água de chuva do Brasil podem favorecer a oxidação fotoquímica de etanol para acetaldeído. Isso tem importante implicação no ambiente e na saúde humana.

Agradecimentos

FAPESP (nº2013/13482-3 e 2015/07950-0); UNCW; NSF.

¹Naik, V.; Fiore, A. M.; Horowitz, L.W.; Singh, H.B.; Wiedmeyer, C.; Guenther, A.; Gouw, J. A.; Millet, D.B.; Goldan, P. D.; Kuster, W.C.; Goldstein, N. A. *Atmos. Chem. Phys.*, **2010**, 10, 5361-5379.

²Kieber, R.J.; Rhines, M. F.; Willey, J. D.; Avery, G. B. *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 3659-3667.

³Atkinson, R.; Arey, J. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4605-4638.