

ESPÉCIES E COMPOSTOS QUÍMICOS IMPORTANTES PARA ESTUDOS DA POLUIÇÃO DO AR

(Atmospheric Chemistry and Global Change – G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S., Tyndall, Oxford University Press, 1999 e Calvert, J.C, Glossary of atmospheric chemistry terms, Pure & App. Chem., 62(11), 2167-2219,1990

Compostos de hidrogênio e oxigênio

- **H:** átomos de hidrogênio têm tempo de vida extremamente curta na baixa atmosfera porque rapidamente combinam-se com oxigênio molecular para produzir HO₂.
 - **OH[•]:** o radical hidroxilo reage com compostos contendo átomos de H, além de outros gases traços sendo um dos principais oxidantes presentes na atmosfera. Conhecido como detergente ou agente de limpeza da atmosfera.
 - **HO₂[•]:** o radical hidroperoxilo é formado a partir da reação de OH[•] com CO e outras moléculas e é um importante oxidante de NO. A principal fonte de H₂O₂ atmosférica é a reação entre duas moléculas de HO₂[•].
 - **H₂:** hidrogênio molecular é um composto relativamente não reativo formado através de processos químicos e biológicos na superfície.
 - **H₂O₂:** peróxido de hidrogênio é um importante oxidante em fase aquosa para SO₂ e outras espécies. É formado a partir da reação de radicais HO₂.
 - **H₂O:** vapor de água é um composto crítico para o balanço radiativo da Terra, está envolvido na química de gases traço através de sua reação com átomos de oxigênio excitados formando radicais OH e, também é responsável pelos processos em fase condensada.
 - **O:** os átomos de oxigênio ocorrem na atmosfera em dois estados eletrônicos diferentes:
 - a) **O(³P),** átomos de oxigênio do estado fundamental que são formados em grande parte a partir da fotólise do NO₂ ($\lambda < 420$ nm), fotólise do O₃ ($\lambda > 310$ nm) e supressão de átomos de O(¹D) por colisão com O₂ e N₂. Seu destino principal na atmosfera é sua reação com O₂, para formar O₃: $O + O_2 + M (N_2 / O_2) \rightarrow O_3 + M$.
 - b) **O(¹D),** átomos de oxigênio no primeiro estado eletronicamente excitado, formados a partir da fotólise de O₃ ($\lambda < 310$ nm). Esta espécie é a principal fonte de radicais OH[•] na atmosfera através de sua reação com H₂O: $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet}$. Na atmosfera superior átomos altamente excitados de O(¹S) também são gerados.
- **O₂ ??????**
 - **O₃ ??????**

Compostos de nitrogênio

- **N:** átomos de N são a fonte principal de NO na termosfera a partir da fotólise do N₂ molecular. Átomos de N são insignificantes na baixa estratosfera e troposfera.
- **N₂: ? ????**
- **N₂O:** óxido nitroso é um importante gás estufa com tempo de vida de ~120 anos. Sua principal fonte são os processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação em solos e sistemas aquáticos.
- **NO + NO₂:** Óxido nítrico (ou monóxido de nitrogênio) e dióxido de nitrogênio são totalmente interligados através de processos fotoquímicos e equilíbrio químico na atmosfera. A emissão primária na superfície é de NO, mas devida rápida interconversão, as duas espécies são muitas vezes agrupadas como NO_x (NO + NO₂). Refere-se ao NO_x como “nitrogênio ativo”.

- **NO₃**: o radical nitrato, formado a partir de reações de NO₂ e O₃, é prontamente fotolisado, mas tem papel importante nas reações de oxidação de compostos orgânicos a noite.
- **N₂O₅**: pentóxido de dinitrogênio está relacionado com o radical NO₃ através de equilíbrio com NO₂. O composto N₂O₅ hidrolisa-se na superfície do aerossol formando ácido nítrico.
- **HNO₃ (H⁺ + NO₃⁻)**: ácido nítrico é um dos principais produtos da oxidação de NO_x através de reações com o radical OH, ou conversão heterogênea de N₂O₅. A deposição seca e úmida (abaixo da nuvem – *washout*) do ácido nítrico para a superfície são os principais processos de remoção de NO_x da atmosfera.
- **HONO**: ácido nitroso é facilmente fotolisado e é fonte potencialmente importante de radicais OH na atmosfera poluída com altos níveis de NO_x. Nitritos orgânicos (RONO, onde R representa um composto orgânico) são também formados, mas rapidamente sofrem fotólise.
- **HO₂NO₂**: ácido peroxinítrico é formado da reação entre HO₂ e NO₂, sendo termicamente estável somente na alta troposfera e baixa estratosfera. Peroxinitratos alquílicos, RO₂NO₂, são formados a partir de reações RO₂ + NO₂ e apresenta propriedade térmica similar ao ácido peroxinítrico.
- **RC(O)O₂NO₂**: Peroxiacil nitratos são formados por reações de radicais orgânicos acíclicos (RCO) com oxigênio e NO₂. O peroxiacil nitrato mais abundante é o PAN [peroxiacetil nitrato: CH₃C(O)O₂NO₂], porém existem outros peroxiacil nitratos potencialmente importantes formados a partir da oxidação de hidrocarbonetos biogênicos. Esta classe de compostos orgânicos nitrogenados é importante no transporte e na reciclagem de NO_x.
- **RONO₂**: nitratos orgânicos são formados durante a oxidação de muitos hidrocarbonetos por radicais OH e NO₃. O fragmento orgânico R pode ser uma cadeia alquílica simples ou um grupo orgânico multifuncional dependendo da origem do hidrocarboneto.
- **XONO₂**: nitratos halogenados, onde X = Cl ou Br, são reservatórios significativos de espécies de nitrogênio reativo na estratosfera.
- **NO_y**: todas as espécies listadas acima podem ser consideradas como “nitrogênio reativo total”, “nitrogênio excedente total = *total odd nitrogen*” ou simplesmente NO_y. Porém N₂O e NH₃ não são considerados componentes do NO_y. O conceito de nitrogênio reativo total é útil nas estimativas de reservatórios e fluxos, assim como na avaliação da partição entre as diferentes espécies. NO_y é a soma das concentrações (ou razões de mistura) dos compostos de nitrogênio "reativos" na atmosfera → [NO_y] = [NO] + [NO₂] + [NO₃] + 2[N₂O₅] + [HNO₃] + [HNO₂] + [CH₃COO₂NO₂] + [HO₂NO₂] + [outros nitratos orgânicos].
- **NH₃ / NH₄⁺**: amônia (NH₃) é o terceiro gás de nitrogênio em abundância atmosférica (depois de N₂ e N₂O), apesar de ter tempo de residência relativamente curto de aproximadamente 10 dias. Amônia é emitida diretamente por atividades biológicas (agricultura, decomposição de lixo, metabolismo animal – inclusive humano).

Compostos de enxofre

- **H₂S**: sulfeto de hidrogênio (ou ácido sulfídrico), principal gás de enxofre reduzido a partir de ecossistemas terrestres.
- **CH₃SCH₃**: dimetil sulfeto, DMS. Gás de enxofre reduzido liberado por algas marinhas, importante fonte de enxofre reduzido.
- **CH₃SH**: metano tiol, metil mercaptana; gás de enxofre reduzido.
- **CH₃SSCH₃**: dimetil disulfeto, gás de enxofre reduzido.
- **CS₂**: disulfeto de carbono, gás de enxofre reduzido; emitido tanto por processos naturais como industriais.

- **OCS:** carbonil sulfeto, o gás de enxofre atmosférico mais abundante. É tanto emitido como reincorporado pela vegetação; também produzido na oxidação do CS₂.
- **SO₂:** dióxido de enxofre, formado em grandes quantidades pela combustão de óleos fósseis. Também formado pela oxidação de muitos dos gases de enxofre reduzido.
- **SO₃:** trióxido de enxofre, intermediário na oxidação do SO₂; precursor do H₂SO₄.
- **H₂SO₄ (2H⁺ + SO₄²⁻):** ácido sulfúrico, gás ácido, produto final estável da oxidação de enxofre; condensa para formar partículas que podem afetar o clima.
- **CH₃SO₃H:** ácido metano sulfônico, MAS; produto menor na oxidação do DMS, incorporado por partículas.
- **HSO₃⁻:** ânion bisulfito é a forma dissolvida do SO₂.
- **SO₃²⁻:** ânion sulfito é a forma dissolvida do SO₂ duplamente ionizada.
- **HSO₄⁻:** ânion bisulfato é a forma ionizada do H₂SO₄.
- **SO₄²⁻:** ânion sulfato é a forma duplamente ionizada do H₂SO₄.
- **nss-SO₄²⁻:** sulfato não marinho (nss = no sea salt), a concentração do sulfato em aerossol marinho em excesso em relação ao encontrado na água do mar, nss-SO₄²⁻ é normalmente atribuído a oxidação do DMS em regiões oceânicas distantes ou nos continentes devido erupções vulcânicas e atividade antrópica por queima de combustíveis fósseis. Como traçador o íon sódio (Na⁺) deve ser considerado como proveniente apenas de massas de ar oceânicas

Compostos contendo carbono

• CH₄?????

• CO ??????

• CO₂ ??????

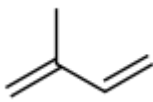
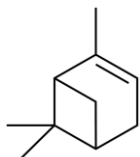
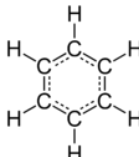
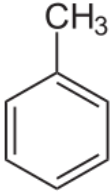
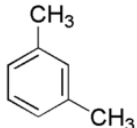
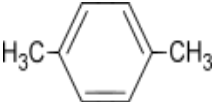
Compostos contendo carbono na atmosfera incluem o **carbono inorgânico: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂)** – que em solução forma os ânions carbonato (CO₃²⁻) e bicarbonato (HCO₃⁻). Porém, nenhum elemento na atmosfera é tão versátil quanto o carbono. Os 4 elétrons no orbital externo dos átomos de carbono podem formar ligações simples, duplas ou triplas entre carbonos e com outros elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo e halogêneos. Ligações carbono-carbono também são muito comuns, levando a formação de cadeias ramificadas e moléculas fechadas em forma de anel. Milhares de compostos orgânicos são conhecidos, muitos são voláteis e alguns podem ter papel importante na química da atmosfera, como hidrocarbonetos de fórmula molecular geral C_nH_m e, hidrocarbonetos substituídos contendo oxigênio, nitrogênio, halogênios (Cl, F, Br) ou enxofre – funções orgânicas (tabela a seguir).

Devido grande número de espécies orgânicas presentes na atmosfera, é conveniente agrupá-las em classes de compostos, chamada função orgânica, baseadas em sua estrutura molecular, com cada classe comportando-se de forma similar na atmosfera.

Obs.: Compostos orgânicos alifáticos ou acíclicos (cadeias abertas), compostos orgânicos saturados → ligação simples (alcanos), compostos orgânicos insaturados (duplas ou triplas ligações = alenos e alcinos), alifáticos saturados, alifáticos insaturados, aromáticos (cadeias cíclicas contendo insaturações alternadas)

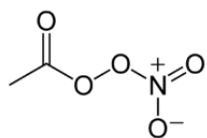
Compostos orgânicos voláteis, COVs (VOCs em inglês)

- baixa massa molecular e pressão de vapor,
- metano, CH₄ – COV mais abundante na atmosfera,
- NMHC – nonmethane hydrocarbons (hidrocarbonetos menos o metano),
- NMVOC – nonmethane volatile organic compounds (compostos orgânicos voláteis menos o metano).
- SOA – secondary organic aerosol (aerossol orgânico secundário)

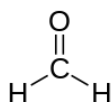
					
isopreno	pineno	benzeno	tolueno	Meta-xileno	Para-xileno

Tipos de espécies orgânicas presentes na Atmosfera.

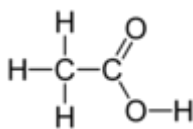
Função orgânica	Fórmula química geral	Exemplos
Alcanos	R-H	CH ₄ , metano CH ₃ CH ₃ , etano
Alcenos	RC=CR	CH ₂ =CH ₂ , eteno ou etileno CH ₃ -CH=CH ₂ , propeno
Alcinos	RC≡RC	HC≡CH, etino ou acetileno
Aromáticos	C ₆ R ₆ (cíclicos)	C ₆ H ₆ , benzeno C ₆ H ₅ (CH ₃), tolueno
álcoois	R-OH	CH ₃ OH, metanol CH ₃ CH ₂ OH, etanol
aldeídos	R-CHO	CH ₂ O, formaldeído CH ₃ CHO, acetaldeído
cetonas	RCOR	CH ₃ C(O)CH ₃ , acetona
peróxidos	R-OOH	CH ₃ OOH, metilhidroperóxido
Ácidos carboxílicos	R-COOH	HC(O)OH, ácido fórmico CH ₃ C(O)OH, ácido acético
Nitratos orgânicos	R-ONO ₂	CH ₃ ONO ₂ , metil nitrato CH ₃ CH ₂ ONO ₂ , etil nitrato
Alquil peroxinitratos	ROONO ₂	CH ₃ O ₂ NO ₂ , metil peroxinitrato
Acilperoxi nitratos	R-C(O)OONO ₂	CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂ , peroxiacetil nitrato (PAN)
Radicais alquilas	R•	CH ₃ •, radical metila CH ₃ CH ₂ •, radical etila
Radicais acilas	RC•O	CH ₃ C•=O, radical acetila
Radicais alcoxi	RO•	CH ₃ O•, radical metoxi
Radicais peróxi	ROO•	CH ₃ O ₂ •, radical metilperóxi
Compostos biogênicos	C ₅ H ₈ C ₁₀ H ₁₆	CH ₂ =C(CH ₃)-CH=CH ₂ , isopreno α-pineno, β-pineno
Espécies multifuncionais		CH ₃ C(O)CHO, metilglioxal CH ₂ (OH)CHO, glicolaldeído



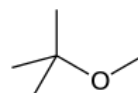
peroxiacilnitrato (PAN)



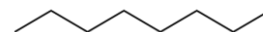
formaldeído



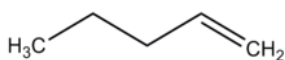
ácido acético



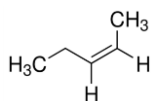
éter metil terciário butílico- MTBE



octano



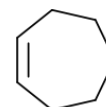
1-penteno



2-penteno



noneno



ciclo-hepteno

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como os seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais. Presentes, principalmente, no MP e reconhecidos como carcinogênicos.

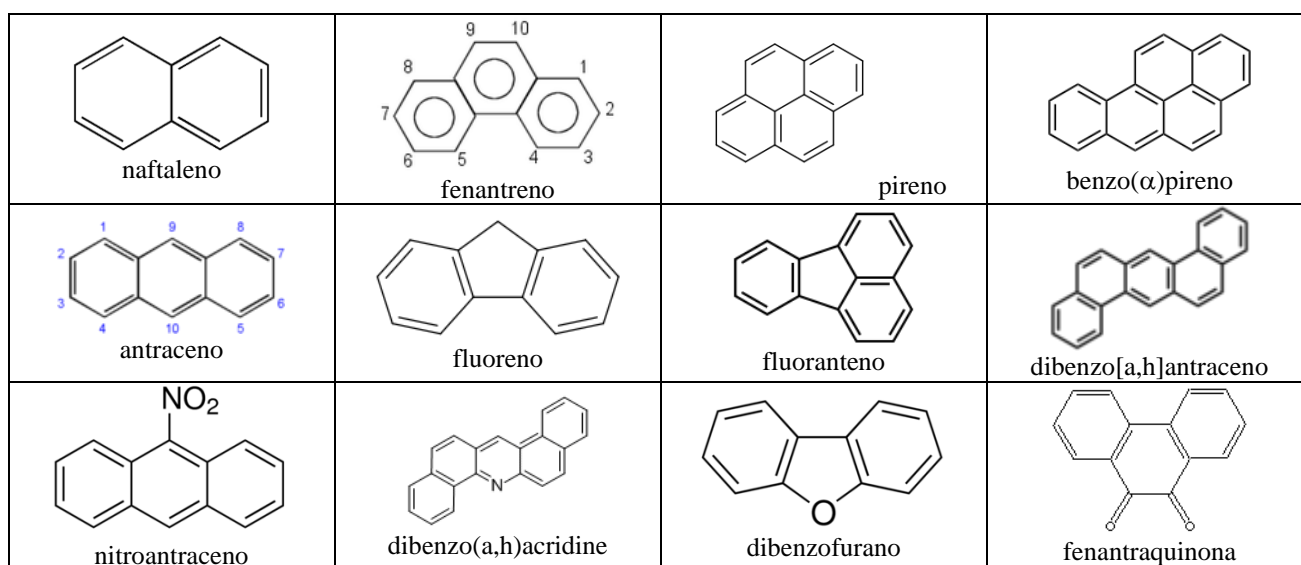
Tabela 1. Níveis de HPAs encontrados em amostras ambientais e biológicas⁴⁶.

Tipo de amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500 ng/m ³
Solo	0,8 ng/kg – 100 mg/kg
Água	2,5 a 500 ng/L
Plantas	< 150 ug/kg
Alimentos	0,1 A 20 ug/kg

Tabela 2. Propriedades físico-químicas de alguns HPAs e NHPAs^{16,5}.

Substância	Peso molecular (g/mol)	Pressão de vapor (Pa, 25° C)	Log K _(o/a)	Constante de Henry	Solubilidade em água (mg/L)	tempo de meia vida no solo *
Naftaleno	128	36,8	3,37	1,74x10 ⁻²	31	<125 d
Acenaftileno	152	4,14	4,00	3,39x10 ⁻³	16,1	43 – 60 d
Fluoreno	166	0,71	4,18	3,18x10 ⁻³	1,9	32 d
Fenantreno	178	0,113	4,57	1,31x10 ⁻³	1,1	2 d
Antraceno	178	0,0778	4,54	1,60x10 ⁻³	0,045	50 d – 1,3 a
Pireno	202	0,0119	5,18	3,72x10 ⁻⁴	0,132	210 d – 5,2 a
Benzo[a]pireno	252	2,13x10 ⁻⁵	6,04	1,86x10 ⁻⁵	0,0038	269 d – 8,2 a
Benzo[ghi]perileno	276	2,25x10 ⁻⁵	6,5	3,03x10 ⁻⁵	0,00026	<9,5 a
Coroneno	300	1,98x10 ⁻¹⁰	6,75	1,72x10 ⁻⁷	0,00014	-
1-Nitronaftaleno	173	6,38x10 ⁻⁶	3,32	-	18	-
1-Nitropireno	247		4,69			

(*) d = dias e a = ano



Alguns exemplos de compostos presentes nas diferentes fases atmosféricas

1) Fase gasosa

NO óxido de nitrogênio

NO₂ dióxido de nitrogênio

NH₃ amônia

N₂O₅ pentóxido de dinitrogênio

HNO₃ ácido nítrico (vapor)

SO₂ dióxido de enxofre

MOP (POM) matéria orgânica policíclica

HPA (PAH) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Hg²⁺ íon mercúrio

Hg⁰ mercúrio elementar

PCBs bifenilas policlorinadas (pesticidas em geral)

D/F dioxinas/furanos

Compostos orgânicos voláteis (COVs), metano, hidrocarbonetos, isopreno, etc

2) Fase particulada

(poeiras, aerossóis)

NH₄⁺ íon amônio

NO₃⁻ íon nitrato

Cl⁻ íon cloreto

Na⁺ íon sódio

SO₄²⁻ íon sulfato

H₂SO₄ ácido sulfúrico

Hg²⁺ íon mercúrio

HgCl₂ cloreto de mercúrio

HgO óxido de mercúrio

Hg⁰ mercúrio elementar

Elementos: Si, Fe, Al, Ti, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Cr, V, S, P, Ni, Pb, Cd

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Compostos nitrogenados orgânicos

PCBs bifenilas policlorinadas

D/F dioxinas/furanos

MOP (POM) matéria orgânica policíclica

3) Fase aquosa

NO₃⁻ nitrato

NH₄⁺ amônio

Cl⁻ cloreto

Na⁺, sódio

Ca²⁺ cálcio

H⁺ íon hidrogênio

OH⁻ íon hidroxila

Compostos nitrogenados orgânicos

SO₄²⁻ sulfato

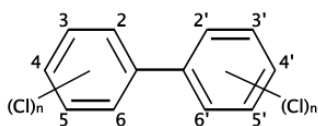
HSO₃⁻ bisulfeto

SO₃²⁻ sulfeto

Atrazina, alaclor,

cianazina (herbicidas) e seus produtos de degradação

PCBs bifenilas policlorinadas (organoclorados)



polychlorinated biphenyl (PCB)

Estado ou número de oxidação (J.H. Seinfeld e S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change", John Wiley & Sons, New York, 1998)

Estado ou número de oxidação é uma designação dos elétrons formalmente associados com um elemento particular. O número de oxidação indica quantos elétrons um átomo neutro perdeu ou ganhou quando ele forma um composto. Para uma ligação covalente entre dois átomos iguais, os elétrons estão igualmente distribuídos entre eles. Quando a ligação é entre dois átomos diferentes, os elétrons estão totalmente distribuídos para o átomo que tem maior força de atração para elétrons. Devido estado de oxidação não ter significado físico real, algumas vezes são arbitrários, e nem todos os químicos devem designar o mesmo número de oxidação para um dado elemento em um composto não usual. Entretanto, existem algumas regras básicas que podem fornecer um início útil:

- 1- o estado de oxidação do átomo do elemento é 0, p.e., Zn(s) ou Cl₂ (g);
- 2- o oxigênio tem estado de oxidação -2 em seus compostos covalentes como CO, CO₂, SO₂ e SO₃. A exceção a essa regra ocorre nos peróxidos, onde cada átomo de oxigênio tem estado de oxidação -1, p.e., peróxido de hidrogênio (H-O-O-H) e seu ânion (H-O-O⁻). O número de oxidação do gás oxigênio (O₂) é zero;
- 3- o número de oxidação do hidrogênio é sempre +1. Exemplos incluem HCl, H₂O, NH₃ e CH₄. Exceto nos hidretos metálicos, p.e., NaH, MgH₂ em que H é -1;
- 4- os metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) sempre tem número de oxidação +1. Os metais alcalinos terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) tem sempre estado de oxidação +2.
- 5- Os halogênios (F, Cl, Br, I) tem número de oxidação, usualmente, -1. Exceto quando dois diferentes halogênios são ligados um com outro, a designação do número de oxidação -1 vai para o halogênio mais eletronegativo.
- 6- A soma dos estados de oxidação deve ser zero para compostos eletricamente neutros. Para íons, a soma deve ser igual a carga do íon. Por exemplo, a soma dos estados de oxidação para nitrogênio e hidrogênio no NH₄⁺ é +1, e o número de oxidação do nitrogênio é -3. Para NO₃⁻, a soma dos estados de oxidação é -1. Desde que o oxigênio é -2, o nitrogênio deve ter número de oxidação +5. Algumas vezes o estado de oxidação é indicado com números romanos, p.ex., o átomo de S no SO₄²⁻ é +VI, muitas vezes designado S(VI).

Na molécula de água, p.ex., oxigênio tem maior atração pelo elétron do que hidrogênio. Resultando em excesso de 2 elétrons para o oxigênio, sendo seu estado de oxidação -2. Assim, os átomos de hidrogênio não têm elétron, sendo o estado de oxidação de cada hidrogênio +1.

Compostos contendo enxofre, nitrogênio ou carbono com diferentes estados (ou números) de oxidação.

Estado de oxidação	Espécies de enxofre	Espécies de nitrogênio	Espécies de carbono
+6	H ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	-	-
+5	-	HNO ₃ , NO ₃ ⁻ , N ₂ O ₅	-
+4	SO ₂ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻	NO ₂	CO ₂
+3	-	NO ₂ ⁻	COOHCOOH (ácido oxálico)
+2	-	NO	HCOOH (ácido fórmico)
+1	-	N ₂ O	HCOHCO (aldeído glicólico)
0	S, CH ₃ SOCH ₃	N ₂	HCHO (formaldeído)
-1	CH ₃ SSCH ₃	-	H ₃ CCHO (acetaldeído), C ₆ H ₆ (benzeno)
-2	H ₂ S, COS, CS ₂ , CH ₃ SCH ₃	-	H ₃ COH (metanol), C ₆ H ₁₂ (ciclo hexano)
-3	-	NH ₃ , NH ₄ ⁺ , RNH ₂	H ₃ CCH ₃ (etano)
-4	-	-	CH ₄ (metano)

Ciclos biogeoquímicos globais de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio – **reservatórios em massa** (Atmospheric Chemistry and Global Change – G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S., Tyndall, Oxford University Press, 1999).

Reservatório	Elemento (10^{15} g do elemento)				
	C	N	P	S	O
Atmosfera	760	3.950.000	0,00003	0,003	1.216.000
Oceano	38.400 ^a	570 ^b	80 ^c	1.248.000 ^d	4100 ^e
Biota terrestre	600	10	3	2,5	800
Biota marinha	3	0,5	0,07	0,1	4.2
Solo – matéria orgânica	1600	190	5	95	850
Rochas sedimentares	78.000.000	999.600	4.030.000	12.160.000	1.250.000.000

a- carbono inorgânico dissolvido. b- NO_3^- c- PO_4^{3-} d- SO_4^{2-} e- O_2 dissolvido

Ciclos biogeoquímicos globais de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio – **fluxos** (Atmospheric Chemistry and Global Change – G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S., Tyndall, Oxford University Press, 1999).

Fluxo	Elemento (10^{12} g ano ⁻¹ do elemento)				
	C	N	P	S	O
Rios (dissolvido) ^a	400	40	3	115	
<u>Produção primária</u>					
Terra	63.000	580	320	265	168.000
Oceano	45.000	7925	1097	1925	120.000
<u>Respiração e decaimento</u>					
Terra	61.400	560	310	260	163.700
Oceano	45.200	7960	1100	1930	120.500
<u>Fixação de nitrogênio</u>					
Terra		270			
Natural		130			
Antropogênico		140			
Oceano		40			
<u>Denitrificação</u>					
Terra		115			
Oceano		70			
<u>Combustão de óleos fósseis</u>	6000	30		80	
<u>Atividades de uso da terra</u> ^b	1600	15-46		1-4	
<u>Burial e uplift</u> ^c	400	15	3	40	
<u>Metamorfismo e vulcanismo</u>	120			10	
<u>Intemperismo</u>	220				380

a- fluxo inorgânico para oceano b- desflorestamento e queima de biomassa c- *steady-state*