

- Ler :
- Química Ambiental – Baird and Cann – 4^a. Ed.
- pg.168-185
- Capítulo 4: As consequências da Poluição do ar

Smog fotoquímico



Smog



- *Atmosfera limpa:*



- $\bullet OH$ – inicia oxidação dos gases: NH_3 , H_2S , SO_2 , NO , CO , CH_4 , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I

- Oxidantes \rightarrow espécies ávidas por elétrons

- Principais oxidantes: O_3 , H_2O_2 , $\bullet OH$, $HO_2\bullet$, radical nitrato e PAN.

- *OH – queima sem “chamas” dos gases reduzidos*

- OH não reage com O_2 , N_2
- HF, HCl, HBr e gases totalmente oxidados → inertes na troposfera → nenhuma outra oxidação é possível.
- $NO + HC + \text{Rad solar} \rightarrow O_3 + HNO_3$, comp. parc/e oxidados, alguns nitrados

Transformações na atmosfera

- Reações com $\bullet\text{OH}$
- Subst. absorvem a luz solar e se decompõem
- COV mais reativos: 1) C=C
2) aldeídos



Nitrogênio

- Produção de NO_x na queima de combustível:
- *NO combustível* → oxidação de N do combustível
- *NO térmico* → sob ↑Temp. gases contendo N e O passam através da chama se combinam para formar NO.



- Em minutos ou horas
- $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$
cor marrom (absorve a luz visível – 400 nm)
- Principal fonte de O reativo:
- $\text{NO}_2 + \text{UV-A} \rightarrow \dot{\text{O}} + \text{NO} \quad (\lambda < 394 \text{ nm})$
- $\dot{\text{O}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$

De manhã

- A conc. de O_3 não aumenta de forma significativa até o fim da manhã, mas o NO sim, reage com O_3 :
- $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
- Refletir: quando ocorre o acúmulo de O_3 ?

Ciclo nulo

- $\text{NO}_2 + \text{UV-A} \rightarrow \text{O}\cdot + \text{NO}$
 - $\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
 - $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
-
- No smog \rightarrow mais radicais livres são formados do que consumidos (reações envolvendo os COV).
 - Parte do O_3 reage com os COV \rightarrow produzindo mais radicais \rightarrow acelerando a formação do smog.

- Condições limitantes de $\text{NO}_x \rightarrow \uparrow [\text{COV}]$
- $\text{HOO}\cdot + \text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2$
- $\text{NO}_2 + \lambda \rightarrow \text{O}\cdot + \text{NO}$
- $\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
- Condições limitantes de $\text{COV} \rightarrow \uparrow [\text{NO}_x]$
- $\cdot\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ reação principal
- Quantidade menor de NO_2 estará disponível para reagir com os COV

Em florestas

- $O_3 + C=C \rightarrow$ aldeídos \rightarrow ác. Carboxílicos (aerossol)
- ác. Carboxílicos + $\bullet OH \rightarrow$ decomposição
- As reações que consomem óxidos nitrosos ocorrem mais rapidamente do que as que consomem COV.

Smog fotoquímico

- Centenas de reações simultâneas
- Reagentes principais: NO, HC e radiação
- COV – P.E. entre 50-260°C

- $\text{NO} + \text{HC} + \text{rad solar } (\lambda < 420 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_3, \text{HNO}_3, \text{comp.org. parcial/e oxidados, alguns nitrados}$

São Paulo



OXIDANTES NA ATMOSFERA

- → espécies ávidas por elétrons
- Principais oxidantes: O_3 , H_2O_2 , $\bullet OH$, $HO_2\bullet$, radical nitrato e PAN.
- O_3 → responsável pelo início de todas as cadeias de oxidação primária que ocorrem na atmosfera natural.
- $\bullet OH$ → papel fundamental na limpeza da atmosfera. O processo de oxidação produz sempre moléculas mais solúveis em água e, portanto facilita sua remoção pela água de chuva.

Reações de iniciação de radicais:

- a. $O_3 + h\nu (\lambda < 315 \text{ nm}) \rightarrow \cdot O + O_2$
-
- $\cdot O + H_2O \rightarrow \cdot OH$
- b. $HONO + h\nu \rightarrow \cdot OH + \cdot NO$
- c. $NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2 + \cdot O$
- Outras reações produzem diretamente radicais $HO_2\cdot$
- $HCHO + O_2 + h\nu \rightarrow HO_2\cdot + CO$
- $CH_3CHO + O_2 + h\nu \rightarrow CH_3O_2\cdot + HO_2\cdot + CO$
- $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 HO_2\cdot$

Na presença de NO:

- $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \bullet\text{NO}_2$
- $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{HCHO}$
- $\text{HO}_2^\bullet + \text{NO} \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{OH}$ **formação de $\bullet\text{OH}$**

Reações de propagação:

- Quando os COV são oxidados e as conversões de NO para NO₂ ocorrem. Para uma reação ser de “propagação”, devem existir muitos radicais recriados:
- $\cdot\text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2\cdot$
- $\text{HO}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \cdot\text{NO}_2 + \cdot\text{OH}$ *radicais recriados*

Reações terminais:

- Essas reações param a propagação porque os radicais reagentes são incorporados nos produtos estáveis:



As reações **b** e **c** só ocorrem depois do NO_x terem sido removidos do sistema. De outro modo, os radicais reagiriam com o NO nas reações de propagação.

Inversão térmica

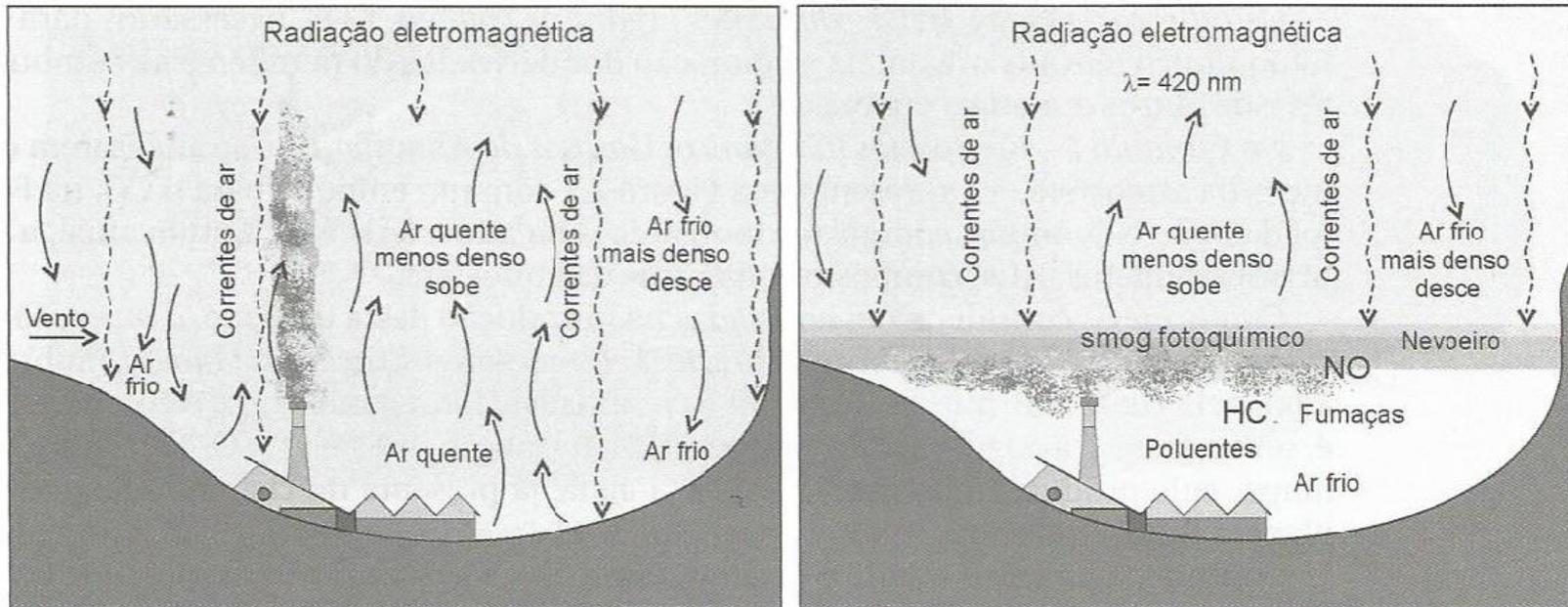
No fenômeno natural:

- Cessam as correntes de ar
- Radiação chega na superfície e a camada + próxima se aquece → o ar sobe
- O ar + afastado permanece frio, mais denso e desce → gerando correntes
- Os poluentes emitidos são dispersados

Certas condições

- Meteorológicas (nuvens, nevoeiro)
- Intercepção da radiação eletromagnética
- A radiação não passa
- A superfície abaixo dessa camada permanece fria → o ar não é aquecido e não forma correntes (só acima da camada)
- Os poluentes podem se acumular e criarem condições de smog fotoquímico

Inversão térmica



(1) Comportamento normal do aquecimento da superfície da Terra pela radiação e formação das correntes de ar

(2) Inversão térmica com formação do *smog* fotoquímico devido à presença dos poluentes HC e NO

Figura 9.2 Representação do comportamento normal da atmosfera (1) e formação da inversão térmica com as condições de formação do *smog* fotoquímico (2).