

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

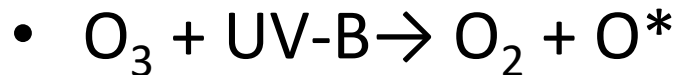
# *Smog fotoquímico*



# 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<sub>x</sub> 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  $\text{O}_3$  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  $\text{NO}_2$  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
- NO+ HC + rad solar ( $\lambda < 420 \text{ nm}$ )  $\rightarrow$  O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, 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 NO<sub>2</sub> 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 NOx terem sido removidos do sistema. De outro modo, os radicais reagiriam com o NO nas reações de propagação.

# *Inversão térmica*

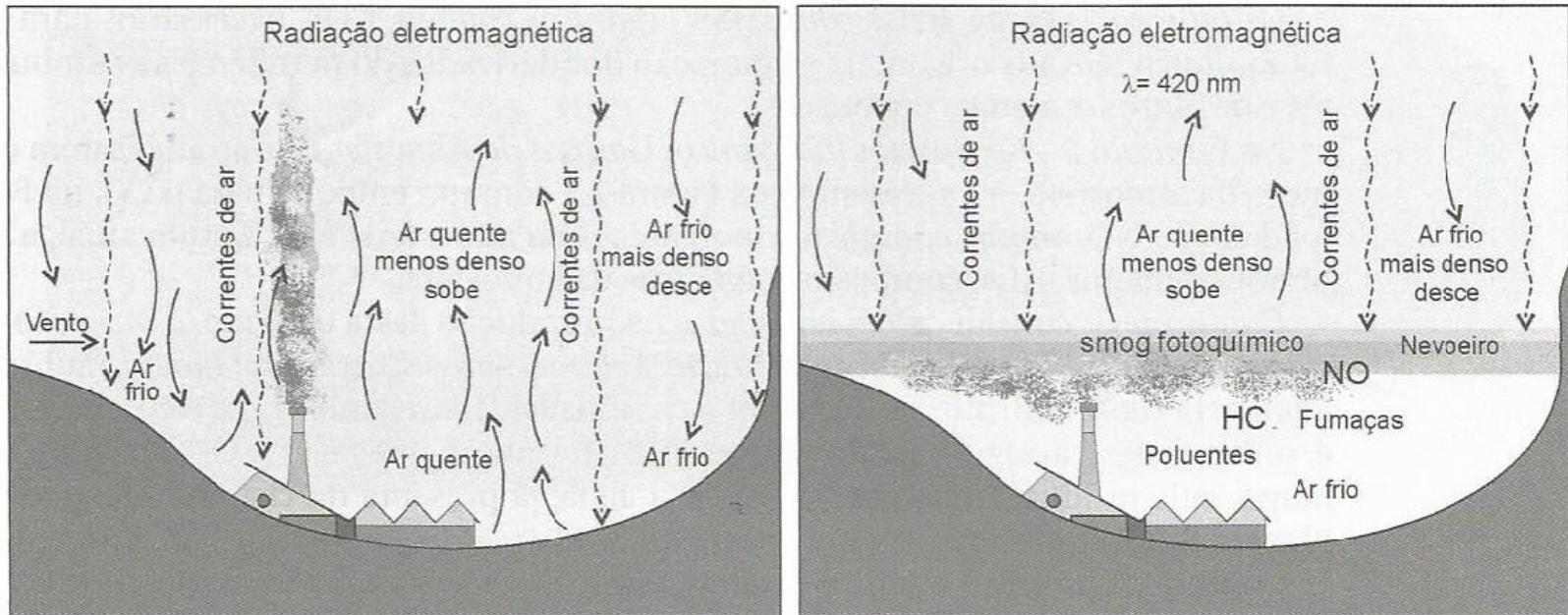
No fenômeno natural:

- 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).