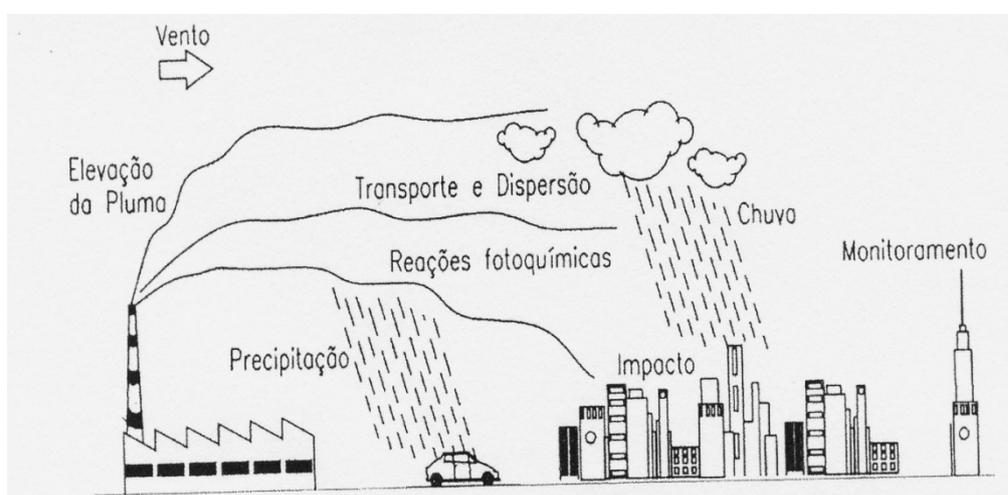


CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

CAPÍTULO V

QUÍMICA DA ATMOSFERA



5.1	INTRODUÇÃO.....	2
5.2	PROCESSOS FOTOQUÍMICOS	4
5.3	REAÇÕES ÁCIDO-BASE NA ATMOSFERA.....	9
5.4	REAÇÕES DO OXIGÊNIO ATMOSFÉRICO E DO OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO ...	10
5.5	OZÔNIO TROPOSFÉRICO (O “SMOG” FOTOQUÍMICO).....	23
5.6	REAÇÕES DO ENXOFRE ATMOSFÉRICO	28
5.7	O MONÓXIDO E O DIÓXIDO DE CARBONO ATMOSFÉRICOS	29
5.8	A PRESENÇA DE ÁGUA NA ATMOSFERA.....	30
5.9	CHUVA ÁCIDA	31
5.10	REAÇÕES DO GÁS HIDROXILA (OH) NA ATMOSFERA	32
5.11	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

Autores

Henrique de Melo Lisboa

Waldir Nagel Schirmer

1ª. Edição - abril 2008 - Florianópolis

5.1 INTRODUÇÃO

O estudo das reações químicas da atmosfera é relativamente difícil. Uma das maiores dificuldades são as baixas concentrações que muitos compostos apresentam, baixas o suficiente para sua medição e monitoramento, mas altas o bastante para reagirem entre si de modo a alterar (mesmo que em pequena proporção) a composição química natural do ar. A química da atmosfera compreende tanto o ar não contaminado (apenas com seus constituintes químicos naturais) quanto o ar altamente poluído - Figura 5. 1. De modo geral, os princípios (fenômenos) que regem a “atmosfera natural” (sem contaminação) são os mesmos que governam as reações numa atmosfera poluída.



Figura 5. 1 - A química da atmosfera compreende tanto o ar não contaminado quanto o ar altamente poluído

É sabido que a atmosfera da Terra tem uma composição diferente daquela observada há 3,5 bilhões de anos atrás. Nessa época, quando as primeiras moléculas vivas se formaram, a atmosfera era provavelmente livre de oxigênio e consistia de uma variedade de gases como dióxido de carbono, vapor d'água, e talvez pequena quantidade de metano, amônia e hidrogênio. A atmosfera foi então bombardeada por intensa radiação ultravioleta, promovendo energia necessária a reações químicas que deram origem a moléculas mais complexas, como aminoácidos e açúcares, produzidos e utilizados por organismos vivos. Inicialmente, essas

formas primitivas de vida derivaram sua energia da fermentação da matéria orgânica formada por processos químicos e fotoquímicos; eventualmente, eles foram capazes de produzir a matéria orgânica por fotossíntese, processo este apresentado na equação 1.



Essa fotossíntese liberava oxigênio gasoso; consecutivamente, essas transformações bioquímicas em massa deram origem a quase todo o O₂ atmosférico (MANAHAN, 2001).

Além dos principais constituintes do ar (N₂, O₂, gases nobres, etc.), as principais espécies químicas presentes no ar não-poluído são as seguintes: óxidos inorgânicos (CO, CO₂, NO₂, SO₂), oxidantes (O₃, H₂O₂, OH⁻, O₂H⁻, NO₃), redutores (CO, SO₂, H₂S), orgânicos (alcanos, sendo o metano o mais abundante entre as espécies orgânicas); alcenos, arilas, carbonilas, nitratos orgânicos, etc.), espécies fotoquimicamente ativas (NO₂, formaldeído), ácidos (H₂SO₄), bases (NH₃), sais (NH₄HSO₄) e espécies reativas (como os radicais livres). Materiais particulados (sólidos e líquidos) também estão presentes e funcionam geralmente como suporte (meio) para reação entre as espécies químicas. Além disso, dois constituintes de máxima importância em se tratando de química atmosférica são a radiação solar (predominantemente na região do ultravioleta do espectro) e o radical hidroxila (aqui representado por OH^{*}) (MANAHAN, 2001).

A Tabela 5. 1 apresenta um resumo dos principais gases constituintes da atmosfera.

Tabela 5. 1 – Alguns gases constituintes da atmosfera.

Composto	Percentual (em volume)
Nitrogênio	78,08
Oxigênio	20,95
Argônio	0,934
Dióxido de carbono	0,036
Neônio	1,818.10 ⁻³
Hélio	5,24.10 ⁻⁴
Metano	1,6.10 ⁻⁴
Criptônio	1,14.10 ⁻⁴
Óxido nitroso	3,0.10 ⁻⁵
Monóxido de carbono	1,2.10 ⁻⁵
Xenônio	8,7.10 ⁻⁶
Amônia	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁷

Outras espécies importantes também estão presentes, em concentrações inferiores a 10⁻⁷ % em volume.
Fonte: Manahan (2000c)

O Quadro 5. 1 lista as fontes naturais (não antropogênicas) mais importantes, em termos de contribuição de gases para a atmosfera.

Quadro 5. 1 – Gases tipicamente emitidos a partir de fontes naturais.

Composto	Fonte
Metano	Decomposição biológica anaeróbia
Amônia	Decomposição biológica anaeróbia
Gás sulfídrico	Decomposição biológica anaeróbia
Ácido clorídrico	Decomposição biológica anaeróbia, vulcões
Cloreto de metila	Oceanos
Brometo de metila	Oceanos
Iodeto de metila	Oceanos
Monóxido de carbono	Metano atmosférico, incêndios
Dióxido de enxofre	Vulcões
Óxido nítrico	Relâmpagos

Fonte: Baird (2002)

Uma vez emitidos na atmosfera, os poluentes não permanecem inertes. Nesse caso, podem ocorrer tanto transformações físicas quanto químicas. As físicas envolvem fenômenos dinâmicos, como movimento e dispersão atmosféricos, difusão turbulenta e redução das concentrações dos poluentes por diluição. Já as transformações químicas podem compreender as mais diversas reações, como oxidações catalíticas, processos fotoquímicos, reações ácido-base, etc, todos envolvendo os mais diversos compostos químicos presentes no meio (ALTWICKER *et al*, 1999).

O presente capítulo traz algumas das principais considerações sobre a química da atmosfera bem como dos principais gases aí presentes e suas interações, com o meio e entre si.

5.2 PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

Dá-se o nome de reação fotoquímica àquela provocada pela absorção da luz do sol pelas espécies químicas envolvidas (e que não ocorreriam na ausência de luz). Os processos fotoquímicos, de modo geral, desempenham um importante papel nas reações químicas da atmosfera. O dióxido de nitrogênio (NO₂), por exemplo, é uma das espécies mais ativadas fotoquimicamente na atmosfera poluída, sendo ainda um dos precursores do “smog”

fotoquímico. Nesse caso, o NO₂ absorve energia do sol (hv), produzindo uma molécula eletronicamente excitada, aqui representada por um asterisco (*):



As **moléculas eletronicamente excitadas** são uma das três formas mais reativas de espécies químicas encontradas na atmosfera e estão altamente relacionadas com os processos químicos do ar. As outras duas espécies são fragmentos de átomos e moléculas com elétrons desemparelhados, chamados **radicais livres**, e **íons** consistindo de átomos carregados eletronicamente ou mesmo fragmentos de moléculas. As moléculas eletronicamente excitadas são produzidas quando moléculas estáveis absorvem radiação eletromagnética na região do visível ou ultravioleta do espectro (MANAHAN, 2001a).

Para uma reação fotoquímica ocorrer, a luz do sol deve ser absorvida pela espécie química. Normalmente, o primeiro passo no processo fotoquímico é ativação da molécula pela absorção de energia fotoquímica característica da frequência de radiação eletromagnética (geralmente radiação ultravioleta ou luz visível) chamada *quantum* de radiação eletromagnética. A energia de um quantum é igual ao produto hv, onde h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-27}$ erg.s) e v é a frequência da radiação absorvida (dada em s⁻¹). Segundo Manahan (2001a), as reações que decorrem da absorção de um fóton de radiação para produzir uma espécie eletronicamente excitada são amplamente determinadas pelo modo no qual essas espécies químicas perdem seu excesso de energia. Isso pode ocorrer por uma das seguintes formas:

- perda de energia para outra molécula ou átomo (M) seguida de dissipação dessa energia como calor: $\text{O}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$ (3)

- dissociação da molécula excitada (processo responsável pela predominância do oxigênio molecular em atmosferas elevadas): $\text{O}_2^* \rightarrow \text{O} + \text{O}$ (4)

- reação direta com outras espécies: $\text{O}_2^* + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{O}$ (5)

- luminescência (que consiste da perda de energia pela emissão de radiação eletromagnética):



Se a re-emissão de luz for quase instantânea, o processo é chamado de fluorescência. Se demorar, chama-se fosforescência. A quimioluminescência ocorre quando as espécies excitadas (tal como NO₂^{*}) são formadas por processos químicos:



- fotoionização, através da perda de um elétron:



Além desses, outros processos são a transferência de energia inter e intramolecular e a isomerização espontânea.

A radiação eletromagnética na região do infravermelho não tem energia suficiente para quebrar ligações químicas, sendo dissipada na forma de calor. Entretanto, colabora com o aumento de temperatura da atmosfera e auxilia a retenção de calor na superfície da terra.

Em atmosferas elevadas (aproximadamente 50 Km de altura) ocorre a predominância de **íons** (na camada chamada ionosfera); nessa região, os íons são principalmente produzidos pela ação da radiação eletromagnética. Essa mesma radiação é responsável pela produção de átomos ou grupos de átomos com pares de elétrons desemparelhados chamados **radicais livres**. Exemplo desta reação é apresentado na equação 9.



Os radicais livres estão envolvidos com os mais importantes processos, em se tratando de química da atmosfera. Devido aos seus elétrons desemparelhados e, portanto, forte tendência à formação de pares, os radicais são espécies altamente reativas. A maioria dos gases presentes na troposfera é gradualmente oxidada em reações envolvendo radicais livres (ALTWICKER *et al*, 1999; BAIRD, 2002). A maioria dos radicais livres da troposfera acaba reagindo com o oxigênio molecular (O₂). Na reação com o radical metila, por exemplo, o resultado é o radical peróxido:



Eventualmente, em reação com outro radical, os radicais reagentes dão origem a uma molécula estável, como é o caso da reação de dois radicais metil formando etano:



Este processo é chamado de reação-de-fim-de-cadeia. É bastante comum encontrar reações envolvendo radicais livres participando da formação do “smog” fotoquímico.

O radical hidroxila, OH^{*}, é uma das espécies reagentes mais importantes encontradas na atmosfera. Ele é formado por vários mecanismos; na alta atmosfera, por exemplo, é produzido pela fotólise da água:



Na troposfera livre de poluição, o radical HO^{*} é originado a partir da reação entre átomos de oxigênio excitados (provenientes da decomposição do ozônio) e o vapor d’água aí presente:



Na presença de matéria orgânica, o HO* é formado em quantidades abundantes como intermediário na formação do smog fotoquímico, como na reação a seguir, onde a hidroxila é formada pela fotólise do ácido nitroso:



Em atmosferas “livres de poluição”, o radical hidroxila é produzido a partir da fotólise do ozônio, seguida pela reação do oxigênio excitado com a água:



Radicais hidroxila são espécies-chave em muitas transformações químicas da atmosfera, muitas dessas reações envolvem espécies presentes em nível de traço (como CO, SO₂, H₂S, CH₄) com o HO*. Entretanto, nenhum desses gases reage diretamente com o O₂ do ar, mas com o HO* (BAIRD, 2002; MANAHAN, 2000a; MANAHAN, 2001a).

O HO* é mais freqüentemente removido da atmosfera pela reação com metano e monóxido de carbono:



Onde o radical metil, por sua vez, reage com o oxigênio molecular O₂ originando o radical metilperoxil:



O átomo de hidrogênio formado na reação (18) reage com o O₂ para produzir o radical hidroperoxil:



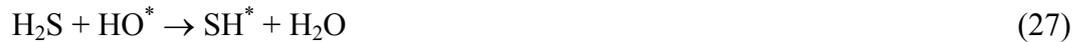
O radical HOO* por sua vez, pode sofrer reação-de-fim-de-cadeia, tal como apresentado nas equações (21) e (22):



ou mesmo reações que regenerem o radical hidroxila:



As espécies HOO* e HO* são fundamentais na remoção (oxidação) de poluentes do ar, como é o caso dos hidrocarbonetos originados pela combustão incompleta. No caso de poluentes como metano, amônia, gás sulfídrico e cloreto de metila, as reações são, respectivamente, as seguintes:

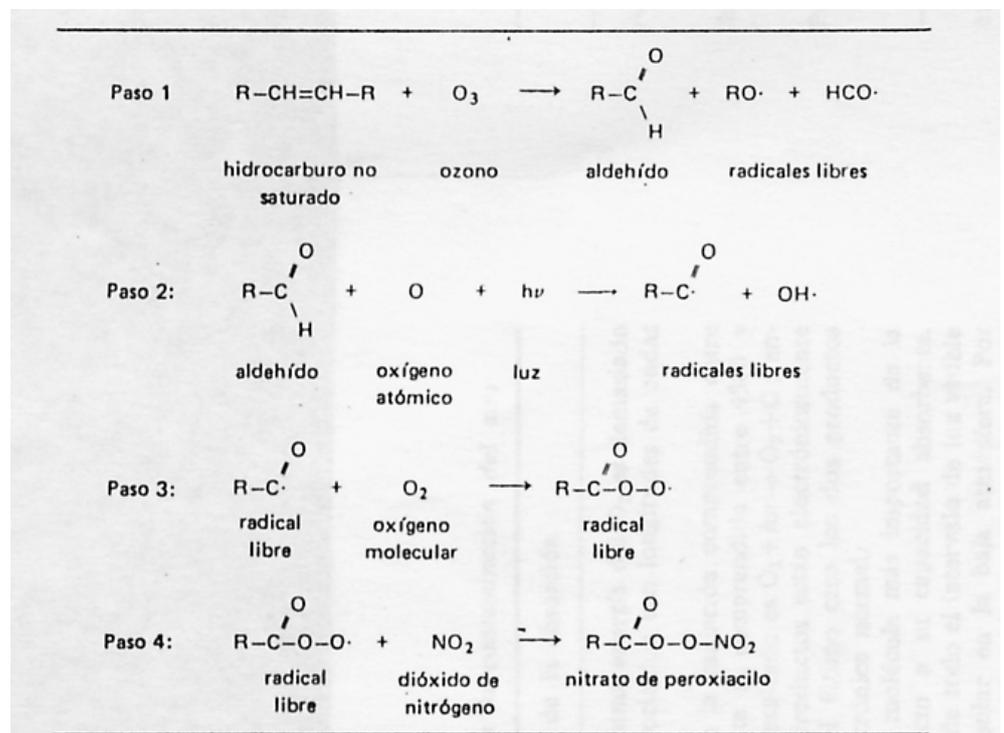
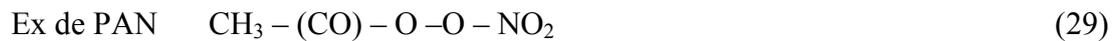


A concentração média de HO^* na atmosfera é de $2 \cdot 10^5$ a 10^6 radicais por cm^3 de troposfera. Devido à elevada umidade e incidência solar, que resulta em níveis mais altos de O^* , a concentração de HO^* é mais elevada nas regiões tropicais (BAIRD, 2002; MANAHAN, 2000a; MANAHAN, 2001a).

Formação do PAN:

O Ozônio e o Peroxiacetonitrato (PAN) são os produtos principais das reações fotoquímicas que envolvem poluentes primários e são compostos principais do smog urbano (LORA, 2000).

O PAN é o mais conhecido de uma série homóloga, obtida substituindo o radical R por CH_3 ou C_2H_5 ou C_6H_5 etc - Quadro 5. 2. Estes nitratos de peroxilas são lacrimogêneos, irritantes e perigosos para a saúde humana.



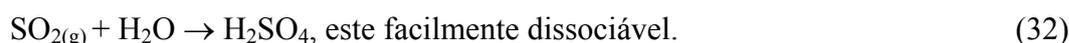
Quadro 5. 2 - PAN

5.3 REAÇÕES ÁCIDO-BASE NA ATMOSFERA

De acordo com Manahan (2001a), “as reações ácido-base podem ocorrer entre espécies ácidas e básicas presentes na atmosfera”. A atmosfera tem caráter levemente ácido, pela presença do ácido carbônico (um ácido fraco) resultante da dissolução do dióxido de carbono em água:

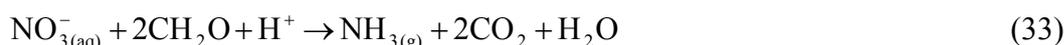


Já a presença do dióxido de enxofre forma um ácido forte, o ácido sulfúrico:

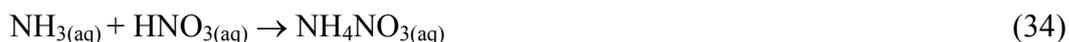


Em termos de poluição, contudo, ácidos fortes como HNO_3 e H_2SO_4 , formados pela oxidação atmosférica dos óxidos de nitrogênio, SO_2 e H_2S são muito mais importantes, dada as suas relações com a chuva ácida

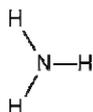
As espécies básicas são menos comuns na atmosfera (em relação aos ácidos). Nesse caso, a espécie química mais importante é a amônia, cuja maior fonte é a biodegradação da matéria biológica contendo nitrogênio e da redução bacteriana do nitrato:



Segundo Manahan (2001a), “a amônia¹ é um composto gasoso importante na atmosfera por ser a única base solúvel em água presente em concentrações significativas no ar ambiente”. Quando dissolvida no vapor d’água do ar, a amônia desempenha um importante papel na neutralização dos ácidos atmosféricos, como mostram as reações:



¹ O **amoníaco**, **gás amoníaco** ou **amônia** é um composto químico cuja molécula é constituída por um átomo de Nitrogênio (N) e três átomos de hidrogénio (H) de formula molecular NH_3 , cuja formula estrutural é:



A molécula não é plana, apresenta geometria piramidal. Esta geometria ocorre devido à formação de orbitais híbridos sp^3 . Em solução aquosa se comporta como uma base transformando-se num íon amônio, NH_4^+ , com um átomo de hidrogênio em cada vértice do tetraedro. Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Amon%C3%ADaco>

5.4 REAÇÕES DO OXIGÊNIO ATMOSFÉRICO E DO OZÔNIO ESTRATOSFÉRICO

O oxigênio da troposfera desempenha um papel bastante importante nos processos que se desenrolam na superfície da Terra, como é o caso da queima de combustíveis fósseis:



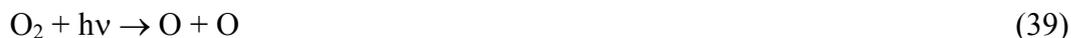
O oxigênio do ar ainda é usado por organismos aeróbios na degradação da matéria orgânica ou em processos oxidativos que consomem oxigênio, que retorna à atmosfera por processos de síntese:



De acordo com Manahan (2001a), todo o oxigênio atualmente presente na atmosfera é supostamente originado de reações de fotossíntese, o que mostra a importância desse processo no balanço de O_2 no ar. Sabe-se ainda que a maior parte do carbono fixado por estes processos de fotossíntese é depositado em formações minerais na forma de material húmico²; apenas uma pequena fração encontra-se sob a forma de combustíveis fósseis. Por esse motivo, embora a queima de combustíveis fósseis consuma grande quantidade de O_2 , ainda assim não há o menor risco de o oxigênio do ar se esgotar.

Na estratosfera onde a irradiação do sol é muito energética, visto que o ultra violeta não foi ainda absorvido, uma série de reações ocorre com o oxigênio molecular O_2 e o ozônio O_3 pode ser produzido.

A maioria do oxigênio estratosférico encontra-se sob a forma de O_2 . Em atmosferas mais elevadas, a maior parte do oxigênio está sob a forma atômica (O), excitada (O_2^* e O^*) e ozônio (O_3). O oxigênio atômico é formado por uma reação fotoquímica, resultado da dissociação das moléculas de oxigênio (O_2) por fótons UV-C da luz solar:



Estes dois átomos de oxigênio, por sua vez, podem colidir, levando novamente à formação do O_2 . (BAIRD 2002; MANAHAN, 2001a).

Apesar de forte ($120 \text{ kcal.mol}^{-1}$), a ligação do oxigênio molecular ($\text{O}=\text{O}$) pode ser facilmente dissociada na presença de radiação ultravioleta com comprimentos de onda nas regiões de 135-176 nm a 240-260 nm.

² Húmico: Designativo das matérias constituídas por produtos carbonados, de cor variável, segundo a qualidade das plantas que lhes deram origem. Fonte: www.workpedia.com.br/95709/h%FAmico.html

Absorção da luz solar na ionosfera:

A 400 Km de altura, menos de 10% do oxigênio está presente sob a forma de O₂; em altitudes próximas a 80 Km, o peso molecular médio do ar é inferior aos 28,97 g.mol⁻¹ observados ao nível do mar, dada a alta concentração de oxigênio monoatômico (O).

Todos os comprimentos de onda inferiores a 190 nm³ são absorvidos nas primeiras camadas da atmosfera terrestre (em torno de 80 – 100 km). Esta absorção de energia é responsável pela formação de íons, resultando na camada atmosférica chamada de ionosfera. O incremento de energia resultante desta absorção responde pelo aumento de temperatura na ionosfera, observado na Figura 5. 2.

O íon O⁺ pode ser produzido pela radiação ultravioleta sobre o O atômico sendo o íon positivo predominante na alta atmosfera:



→ Formação do ozônio

Nas reações de foto-oxidação a luz solar possui um papel fundamental: o início deste mecanismo se dá por meio de reações fotoquímicas. O ozônio é produzido por absorbância da radiação ultravioleta pelo O₂ que é então fotodissociado para formar o O₃, de acordo com o mostrado na equação 41:



A equação (40) é a única reação de formação do ozônio, seja na estratosfera ou na troposfera. O O₃ formado absorve intensamente radiação entre os comprimentos de onda de 240 e 320 nm, voltando a decompor-se em O₂ e O. A velocidade desta reação é proporcional a $\rho^2 - \rho \ll 1$ – A molécula de oxigênio pode existir por longo tempo (25-50 km). Na estratosfera o oxigênio livre combina-se com O₂ para formar o O₃. [M]: corpo catalizador

O ozônio é produzido, portanto por uma reação fotoquímica seguida de uma reação que se desenvolve na presença de um terceiro elemento, o que resulta na produção do ozônio:



A Equação 42 apresenta a reação de dissociação do oxigênio molecular em oxigênio atômico.

A Equação 43 é responsável pela produção de todo o ozônio estratosférico. Geralmente, a concentração máxima de ozônio ($\cong 10$ ppm) situa-se numa faixa de 25 a 30 Km acima da

³ Nanômetros ou 10⁻⁹ metros.

superfície terrestre, faixa esta conhecida por *camada de ozônio*. – Figura 5. 2. A camada estratosférica de ozônio absorve de 97 a 99% toda a radiação solar concentrada entre as bandas de 150 a 315 nm, transformando em calor a energia contida nesta radiação (MANAHAN, 2001a; WORREST *et al.*, 1990).

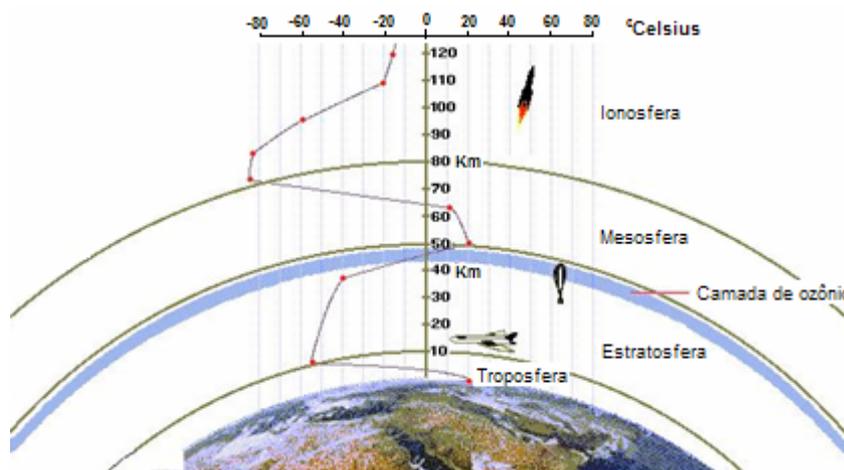
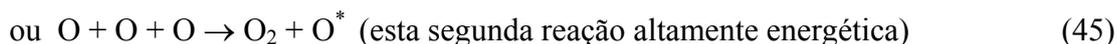


Figura 5. 2- Camada de Ozônio: esboço da distribuição do ozônio e da temperatura na atmosfera. FONTE: Adaptado de Colbeck e Farman (1990)

➔ Ação da camada de O₃ estratosférico

A forma excitada (O^{*}) é produzida pela fotólise do ozônio, que tem uma energia de ligação relativamente fraca (26 kcal.mol⁻¹):



Não há mudança da estrutura química. Apenas absorção de energia (aumento da temperatura). A 50 km de altitude ocorre a maior parte da absorção - máximo de temperatura (estratopausa).

O ozônio (estratosférico) é uma espécie oxigenada de extrema importância na atmosfera, sendo sua principal função absorver a radiação ultravioleta emitida pelo sol (na região de 220 a 330 nm), funcionando como um verdadeiro escudo dessa radiação. A absorção de luz pelo ozônio explica o aumento de temperatura na estratosfera a medida que se sobe nela - Figura 5. 2 (BAIRD, 2002; COLBECK e FARMAN, 1990; MANAHAN, 2001a). As moléculas de O₂ e O₃ ao serem excitadas se dissociam. O oxigênio atômico formado se combina com o O₂ para formar novamente o O₃. A concentração de ozônio é semi-estacionária - Figura 5. 3

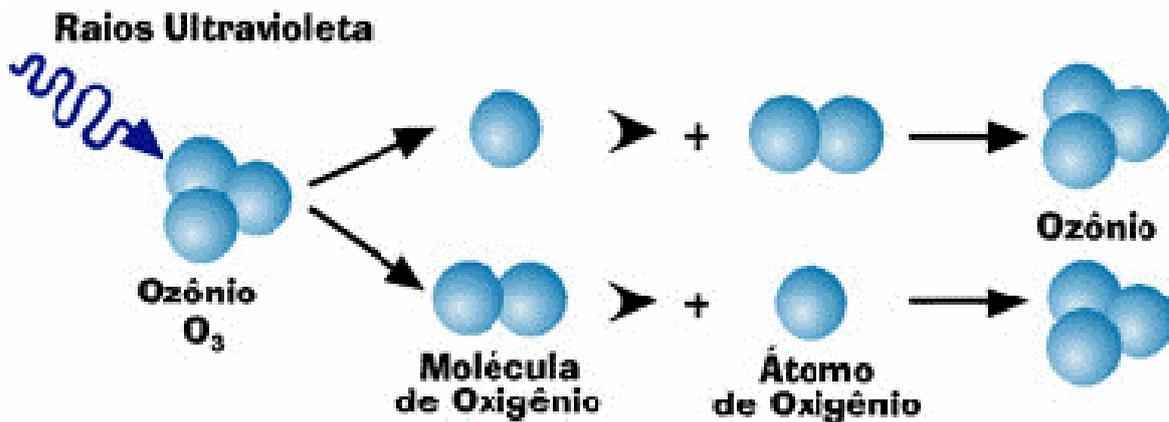
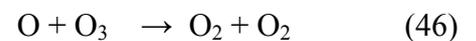


Figura 5. 3 – Reações fotoquímicas da camada de ozônio.

Adicionalmente, o ozônio reage com o oxigênio atômico regenerando duas moléculas de O₂. A equação 46 apresenta a reação (Kirchhoff, 1990):



A reação representada na equação (41) torna-se lenta com o aumento da altitude, enquanto que a reação da equação (44) torna-se rápida, o oxigênio atômico predomina a altas altitudes, e o O₃ é favorecido por baixas altitudes. Uma vez que um oxigênio atômico é gerado a partir da reação (42), as reações (41) e (44) se processam rapidamente. No topo da estratosfera, onde a pressão e a concentração de [M] são menores, o tempo de reação é de aproximadamente 100 segundos. Em níveis inferiores a concentração de [M] tende a crescer e, conseqüentemente, esse tempo tende a diminuir. Na reação (44) o tempo característico é igualmente pequeno como na reação (41). Como resultado dessa rapidez, estas duas reações interconvertem O e O₃ de maneira ágil (Kirchhoff, 1987; Colbeck e Farman, 1990).

A camada estratosférica de ozônio absorve de 97 a 99% toda a radiação solar concentrada entre as bandas de 150 a 315 nm, transformando em calor a energia contida nesta radiação (Worrest *et al.*, 1990).

Radiação eletromagnética do sol:

De acordo com Tanimoto e Soares (2000), toda energia emitida pelo Sol é, no conjunto, definida como radiação eletromagnética, ou luz. Os vários tipos de radiação diferem no seu comprimento de onda, frequência e conteúdo de energia. A radiação mais conhecida emitida pelo Sol é a visível, mas duas outras faixas também importantes são a do infravermelho e a do ultravioleta. Particularmente importante é a radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda entre 100 nm e 400 nm. Esta faixa de radiação ainda inclui três sub-faixas:

- UV-A de 320 nm a 400 nm;
- UV-B de 280 nm a 320 nm, e

- UV-C de 100 nm a 280 nm.

Pequenas alterações na camada de ozônio estratosférico podem conduzir a alterações significativas na radiação UV-B que atinge a superfície terrestre. Deste modo, uma redução na quantidade de ozônio estratosférico determina um aumento na quantidade de radiação UV-B que atinge a superfície e, conseqüentemente, seres humanos.

A grosso modo, uma diminuição de 1% na quantidade de ozônio estratosférico implica em um aumento de 2% na quantidade de radiação UV-B disponível à superfície. Existe, contudo, um outro tipo de radiação ainda mais perigosa: a UV-C, que é completamente absorvida pelo ozônio estratosférico. Sabe-se que a UV-C é capaz de destruir o DNA (ácido desoxirribonucléico), a molécula básica da vida, que contém toda a informação genética dos seres vivos. Este tipo de radiação é nociva aos organismos unicelulares e às células da superfície da maioria das plantas e animais. Outro fator importante determinado pela alta concentração de ozônio é o aumento de temperatura na estratosfera (WORREST *et al.*, 1990; TANIMOTO e SOARES, 2000).

Na troposfera a concentração de ozônio decresce a décimos de parte por bilhão (ppb) em razão de mistura (moléculas de O₃.moléculas de ar⁻¹) contra uma concentração de 10 ppm (10000 ppb) na estratosfera. Desta forma, pode-se constatar que cerca de 10 a 15% do ozônio atmosférico é encontrado na troposfera. Mesmo assim, a quantidade total de ozônio em toda atmosfera é muito pequena (Harrison, 1991).

➔ **Processos de perda de ozônio**

Em 1930 Chapman propôs um modelo que poderia explicar a formação da camada de ozônio. De acordo com o ciclo proposto por Chapman, a formação do ozônio na estratosfera ocorre em níveis superiores a 30 km de altitude onde a radiação solar ultravioleta de comprimento de onda menor que 243 nanômetros (nm) vagarosamente dissocia o oxigênio (Colbeck e Farman, 1990).

A reação global de decomposição do ozônio é dada por:



Essas reações de formação e decomposição do ozônio ocorrem constantemente durante o dia (presença de luz solar). Os processos de síntese e destruição do ozônio estratosférico, também conhecidos como Ciclo de Chapman, podem ser resumidos na Figura 5. 4.

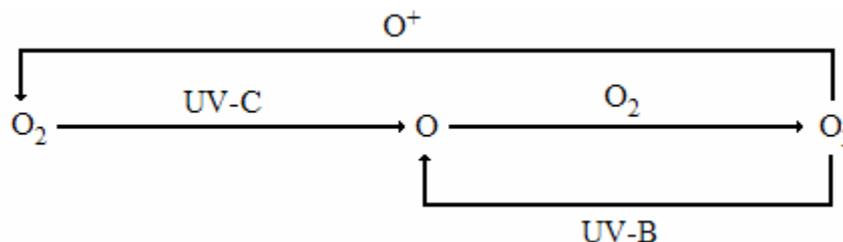


Figura 5.4 – Ciclo de Chapman: síntese e destruição do ozônio.
Fonte: BAIRD (2002)

Além dos processos descritos anteriormente, existem ainda outros responsáveis pela destruição do ozônio. Nesse caso, espécies atômicas e moleculares, aqui designadas por X, reagem de maneira eficiente com o ozônio de modo a quebrar a molécula de O₃:



Em atmosferas mais elevadas, a elevada concentração do oxigênio monoatômico faz com essa espécie reaja com as moléculas XO, resultando novamente em átomos de X e moléculas de O₂:



A soma destas duas etapas resulta na seguinte reação global:



Essas espécies X aceleram a reação entre a molécula de ozônio e o oxigênio atômico, sendo, portanto, denominadas catalisadores da reação de destruição do ozônio estratosférico.

Do ponto de vista químico, as espécies X são tipicamente radicais livres, todos dotados de elevada reatividade, conforme descrito anteriormente.

Perdas do ozônio pelos compostos clorados:

Os radicais livres mais comumente associados à destruição do ozônio são os Cl^{*}, por sua eficiência como catalisadores. Nesse caso, de acordo com as Equações (48) e (49):



cujo resultado, evidentemente, é a equação (50).

O radical Cl^{*} presente na estratosfera é em parte devido às emissões naturais de cloreto de metila. Entretanto, a maior contribuição é, sem dúvida, devida às emissões antropogênicas, a partir de substâncias sintéticas cloradas, emitidas na atmosfera durante sua produção e uso. A maior parte dessas substâncias são os clorofluorcarbonetos, halons (CF₂BrCl e CF₃Br) e o brometo de metila, conhecidas como substâncias depletoras do ozônio (SDO). As SDO mais comuns no Brasil são os CFC-11 e CFC-12 (respectivamente, CFCl₃ e CF₂Cl₂), seguidas de

metilclorofórmio e tetracloreto de carbono (CCl₄). Atualmente, gases como butano têm substituído os CFC na fabricação de embalagens “spray”.

A maior preocupação relacionada a estes gases reside no fato de eles não possuírem sumidouro troposférico: praticamente não reagem com outros poluentes da atmosfera, não são oxidados pelo radical HO* (ou outro oxidante) e não são eliminados pela chuva (por sua insolubilidade). Nesse caso, grande parte acaba atingindo camadas superiores da atmosfera (no caso, a estratosfera), onde tem sua decomposição fotoquímica causada pela radiação UV-C. Esta teoria apontando os motivos do buraco na camada de ozônio é a mais plausível segundo estudiosos. Molina e Rowland em 1974 sugeriram que o cloro livre na atmosfera como um resultado da dissociação dos gases clorofluorcarbonos (CFC) originam a destruição catalítica do ozônio, conforme apresentado nas equações de (53) a (57) (Kirchoff, 1990):



Radiações de pequeno comprimento de onda atingindo a estratosfera causam a quebra das moléculas de CFC liberando radicais de cloro. O cloro reage rapidamente com o ozônio, produzindo óxido de cloro e oxigênio molecular, e representa, portanto, um mecanismo de perda do ozônio. Como o cloro formado na última reação volta à reação anterior, forma-se um processo cíclico onde um único átomo de cloro é capaz de destruir cerca de 100 000 moléculas de ozônio, causado pela ação direta do homem moderno (Kirchhoff, 1990; Harrison, 1991).

Os CFC são classificados como gases refrigerantes e fazem parte da família dos compostos orgânicos voláteis (COV). Os COV são hidrocarbonetos do tipo aldeídos, cetonas, solventes clorados e substâncias refrigerantes (Lora, 2000).

Nos frigoríficos, freezers, geladeiras, e frigobares, o CFC é o "gás de geladeira" (FREON ou FRIGEN) e sua função é absorver o calor na placa do congelador (onde se forma gelo) e liberá-lo pelo radiador atrás, do lado de fora do aparelho. Nos ar-condicionados de parede, centrais e de automóveis, o princípio de funcionamento é o mesmo, e é o CFC, também o agente que promove a troca de calor. Quando bem fabricados e corretamente utilizados, estes aparelhos mantêm o gás em circuito fechado, não havendo vazamento para a atmosfera. Quando vão para conserto ou são sucateados, a tubulação é aberta, o gás escapa, e sobe até atingir a camada de ozônio. A destruição que lá ocorre é muito grande. Supõem-se que cada molécula de CFC destrói centenas de milhares de moléculas de ozônio, até ser neutralizada, entre 75 e 110 anos mais

tarde. Nos ar-condicionados de carros, sujeitos a condições adversas, as ocasiões em que ocorre a liberação de CFC são ainda mais frequentes pois, além dos casos de colisões, há vazamento contínuo de gás pelas mangueiras e conexões.

O Quadro 5. 3 apresenta um sumário dos principais gases CFC e outros gases que contribuem para a degradação da camada de ozônio, incluindo seu uso primário e tempo de vida na atmosfera (Worrest *et al.*, 1990).

Quadro 5. 3 - Esboço dos gases que afetam a concentração do ozônio e mudanças climáticas.

Tipos de Gases	Fórmula	Origem primária	Vida média na atmosfera	ODP*	GP**
CFC-11 triclorofluormetano	CFCl ₃	Refrigerantes, espumas plásticas, aerossóis	75 anos	1,0	0,40
CFC-12 diclorodifluormetano	CF ₂ Cl ₂	Refrigerantes, espumas plásticas,	110 anos	1,0	1,00
CFC-13 clorofluormetano	C ₂ F ₃ Cl ₂	Solventes	90 anos	0,8	0,3-0,8
HALON 1211 bromoclorodifluormetano	CF ₂ ClBr	Extintores	25 anos	3,0	7
HALON 1301 bromotrifluormetano	CF ₃ Br	Extintores	110 anos	10,0	0,8
Tetracloro de carbono	CCl ₄	Processos industriais	67 anos	1,1	0,05
Metil clorofórmio	CH ₃ CCl ₃	Processos industriais e naturais	8 anos	0,1	0,01
Oxido nitroso	N ₂ O	Combustíveis fósseis	150 anos	-	0,016
Metano	CH ₄	Atividade biogênica, combustíveis fósseis	11 anos	-	0,001
Dióxido de carbono	CO ₂	Combustíveis fósseis	7 anos	-	0,00005
Monóxido de carbono	CO	Motor de veículos	0,4 anos	-	-

* potencial de degradação do ozônio (CFC-11 = 1,0)

** potencial efeito estufa (CFC-12 = 1,0)

FONTE: Adaptado de Worrest *et al.* (1990)

Perdas de ozônio na estratosfera resultará em uma grande transmissão de radiação ultravioleta para superfície da terra, causando efeitos prejudiciais.

Em geral, os tempos de vida atmosféricos do CFC-11 e CFC-12 são de, respectivamente, 60 e 105 anos.

Origens naturais de halogênios como o cloro (Cl_x), têm pouca influência no ozônio atmosférico. O composto cloreto de metila (CH₃Cl), é o principal representante das origens naturais. Origens industriais de CH₃Cl são excedidos por liberação dos oceanos e da queima de vegetais. Erupções vulcânicas podem também resultar em CH₃Cl e ácido clorídrico (HCl) sendo realizados dentro da atmosfera global (Colbeck e Farman,1990; Worrest *et al.*, 1990).

A troposfera é poluída, principalmente, por processos industriais de combustão que produzem os gases CO_2 , CO , N_2O e NO , entre outros. Além disso, processos de refrigeração e fabricação de plásticos utilizam os clorofluorcarbonos (CFC), entre os quais o CFCl_3 e o CF_2Cl_2 . A categoria dos CFC é especialmente perigosa, pois não reagem e podem continuar no estado original, insolúvel na água e de vida longa o que dá a esta categoria um tempo de resistência na atmosfera muito grande. Uma parte destas substâncias pode ser levada a médio e longo prazo para a estratosfera. Nesta região, ao contrário da troposfera, a incidência de UV é muito maior. Há desse modo, mais energia disponível para dissociar os átomos de cloro, e reações como as apresentadas nas equações (53) e (54) anteriormente acabam por acontecer (Kirchhoff e Pereira, 1989).

Os CFC foram sintetizados em 1928 e desde então são usados pela sociedade moderna de consumo para uma série de aplicações, principalmente em aparelhos de refrigeração e ar condicionado, onde a substância química usada é o CF_2Cl_2 . A primeira vista, esses compostos são maravilhosos, pois não são inflamáveis, nem tóxicos, nem corrosivos, nem explosivos e se prestam muito bem como gases de refrigeração em substituição ao hidróxido de amônio (NH_3), que é muito tóxico. Com o passar do tempo descobriu-se que os CFC eram também muito úteis como propelentes de aerossóis, em *sprays* de perfumes, desodorantes, tintas, na fabricação de espumas de plástico, e na limpeza dos microcircuitos de computador entre outros. Com isso, o consumo de CFC foi aumentando. Por exemplo, só nos Estados Unidos da América, em 1976, foram fabricados cerca de 500 000 toneladas de CCl_2F_2 e CCl_3F (Kirchhoff, 1990; Lippman, 1991). O CFC escapava junto com o produto cada vez que o spray é usado.

Mudanças de cálculos na coluna de ozônio, quando o cloro é elevado de 1 ppb para 8 ppb, variam de 3 para 9%, dependendo do modelo usado. Em todos os modelos, o maior decréscimo ocorre acima da estratosfera, perto de 40 km. Para o acréscimo de cloro para 15 ppb, os modelos então predisseram mudanças na coluna de ozônio de 9 – 22% (Colbeck e Farman, 1990).

Outra fonte de liberação de CFC na atmosfera são as espumas sintéticas flexíveis utilizadas em estofamentos de carros, poltronas, colchões, tapetes e isolamento térmico de paredes de refrigeradores, e as espumas sintéticas rígidas (geralmente brancas, como isopor) largamente empregadas em isolamento térmico na construção civil, em embalagens de equipamentos eletrônicos, bandejas, pratos e copos descartáveis, caixa de ovos e embalagens de comida pronta para levar. O CFC escapa durante a confecção destes produtos, quando é adicionado para conferi-lhes a consistência e porosidade características, e depois, quando vão para o lixo e começam a fragmentar-se.

Desde novembro de 1989 está proibida no Brasil a venda de sprays que contenham CFC e, desde então, é comum encontrar nas embalagens em selo padrão em que os fabricantes afirmam que seus produtos não agridem a camada de ozônio. Ao contrário dos CFC, outras substâncias propelentes tendem a reagir com o produto dentro da lata, alterando-o. Algumas são tóxicas e inflamáveis. Portanto, é difícil substituir o CFC em todas as aplicações.

Outras substâncias semelhantes aos CFC também contribuem para a destruição da camada de ozônio. Entre as principais estão o tetracloreto de carbono e o metilcloroformio, usados como solventes em lavagens a seco e no ramo farmacêutico, e os "halons", usados em alguns extintores de incêndio, que contêm bromo e são dez vezes mais destruidores de ozônio do que os CFC.

Wofsy *et al.* (1975) *apud* Worrest *et al.* (1990) sugeriram que amostras traços de bromo também são eficientes na destruição catalítica do ozônio. A origem antropogênica predominante é o brometo de metila (CH_3Br) e bromofluormetila (CF_3Br). Estes gases são usados como retardantes de extintores de incêndio e aditivos de combustíveis. Um aumento de CH_3Br de 20 para 100 ppt resultaria no decréscimo do total de ozônio de 30%. A maior mudança relativa na camada de ozônio ocorre cerca de 15 km com um pico secundário de 40 km.

O aumento da incidência de radiação U.V. aumentaria a taxa de mutações nos seres vivos, atingindo especialmente o fitoplâncton a fina camada vegetal sobre o oceano, responsável pela vida no mar. Para o homem, haveria aumento do índice de câncer (especialmente de pele) e de cataratas.

Perdas do ozônio pelos compostos nitrogenados:

Ao processo de produção do ozônio seguem-se vários processos de perda. Sem a influência de fatores externos, a formação e a decomposição do ozônio atingem um equilíbrio que mantém a camada de ozônio praticamente constante, embora sofrendo variações normais conforme a hora do dia, a estação do ano e até mesmo de ano a ano (Kirchhoff, 1990; Lippman, 1991).

As equações (58) e (59) mostram os processos de perda mais importantes na estratosfera - ação dos compostos nitrogenados (Kirchhoff e Pereira, 1989):



Sendo o resultado final apresentado na equação (60):



Do equilíbrio entre produção e perda resulta a concentração do ozônio em estado estacionário, isto é, aquela que deve ser observada através de medidas.

De acordo com Harrison (1991) uma grande diferença entre a química na estratosfera e na troposfera é que a radiação UV que chega a troposfera é insuficiente para gerar átomos de Oxigênio livres. A produção de O₃ na troposfera é, portanto, dependente totalmente de outros processos capazes de gerar oxigênio atômico. O caminho mais eficiente neste sentido parece ser a interação dos óxidos de nitrogênio (NO) com os radicais hidrogenados de OH e HO₂, conforme mostrado nas equações (61) e (62):



Outras teorias que procuram explicar a degradação da camada de ozônio:

Existem algumas teorias que procuram explicar a degradação da camada de ozônio. Além da Teoria da Ação dos Gases CFC, de acordo com Kirchoff (1990), existem ainda a Teoria Dinâmica e a Teoria do Óxido de Nitrogênio.

A Teoria Dinâmica propõe que a circulação atmosférica sobre a Antártida mudou de tal modo que o ar da troposfera, onde há baixa concentração de ozônio, é levado para a baixa estratosfera e, conseqüentemente, reduções dos níveis de ozônio são observadas. Mesmo tendo origem natural, é inegável que emissões antropogênicas contribuem em muito para a concentração de muitos gases que têm um profundo efeito na camada de ozônio (COLBECK e FARMAN, 1990). A prova maior da importância de movimentos dinâmicos sobre a distribuição e variação do ozônio é a sua variação latitudinal. A maior produção fotoquímica do ozônio deve ocorrer no Equador, onde a incidência de radiação UV é mais intensa. Por causa da circulação da atmosfera, no entanto, começando com a célula de *Hadley* na região equatorial, massas de ar são continuamente elevadas na vertical no Equador e transportadas para as regiões polares. Em conseqüência, a concentração de ozônio não é máxima no equador, mas nas regiões de latitudes mais elevadas (KIRCHOFF, 1990). A circulação na estratosfera não é idêntica nos pólos norte e sul. O transporte de massas de ar do Equador praticamente atinge o pólo norte, mas não o pólo sul; a circulação equatorial só atinge o paralelo 60. Acima desta latitude predomina uma circulação polar própria do hemisfério sul, em torno de um ponto comum que é o Vórtex Polar e que domina o inverno Antártico (KIRCHOFF e PEREIRA, 1989).

A Teoria do Óxido de Nitrogênio refere-se ao aumento de NO_x produzidos pelos efeitos fotoquímicos; a presença excessiva de NO_x seria a responsável pela destruição excessiva de ozônio.

Óxido de nitrogênio é um precursor dominante do NO_x estratosférico. A maior origem natural do óxido de nitrogênio (N_2O) é a nitrificação aeróbica em solos e águas. Solos em florestas tropicais emitem N_2O , em excesso para o meio ambiente. Esta origem de N_2O é provavelmente devido a mudanças nas florestas tropicais que são continuamente e rapidamente modificadas. Durante a noite polar, raios cósmicos contribuem para produzir óxido nítrico (NO) em altitudes de 10-30 km. Esta origem não é importante na escala global (Colbeck e Farman (1990; Harrison, 1991).

Há duas origens significativas de N_2O que resultam da atividade humana: a combustão e o uso de fertilizantes nitrogenados, que contribuem para o aumento das emissões biogênicas de N_2O . Em média, aumento de 20% na concentração de N_2O leva a um decréscimo de 2,6% na concentração do ozônio estratosférico (COLBECK e FARMAN, 1990).

A capacidade humana de produção de compostos de nitrogênio e cloro compõem-se de níveis iguais ou maiores que as origens naturais conduzindo inúmeras investigações concentradas na avaliação no impacto das atividades humanas na camada de ozônio (Harrison, 1991; Lora, 2000).

Teoria da influência do ciclo solar e dos vulcões:

Não muito divulgada, mas não menos importante está a teoria defendida pelo cientista brasileiro Luiz Carlos Molion ⁴. Segundo Molion (1992) o buraco da camada de ozônio não é causado pela atividade humana, mas devido as manchas solares de 11 anos e pela atividade vulcânica. De acordo com o autor o sol apresenta um ciclo de 11 anos, no qual há um máximo de produção, o máximo solar, e um mínimo solar, que acontece 5 a 6 anos após o máximo. O mínimo solar aconteceu em 1996, coincidindo com baixos níveis de ozônio na estratosfera. Em 2002 ocorreu ano do ciclo solar máximo e estranhamente o buraco da camada de ozônio na Antártica se fechou.

Assim, na Figura 5. 5 observa-se que as concentrações mínimas do ozônio estratosférico ocorrem coincidentemente com o mínimo solar no ano de 1996. Também se observa que em 2002 o ciclo solar foi máximo, ano em que igualmente a Nasa divulgou diminuição do buraco na camada de ozônio na Antártica.

Molion aponta outros fatores a serem levados em conta nesta questão, a exemplo da atividade vulcânica como outro fator que pode contribuir para a degradação da camada de

⁴ O CFC E A CAMADA DE OZÔNIO - A FARSA? Luiz Carlos Baldicero Molion -Prof. Phd do Departamento de Meteorologia da Universidade Federal de Alagoas.
<http://br.geocities.com/zuritageo/cfc.htm> - acesso em 30/08/2007

ozônio. A Antártica possui 12 vulcões ativos, dentre os quais o Erebus com cerca de 4 mil metros de altitude, portanto quase na base da estratosfera Antártica. Esses vulcões lançam continuamente gases na atmosfera Antártica, que fica isolada do resto do planeta durante seu inverno e a intensidade do isolamento varia de ano para ano, dependendo das condições do clima global.

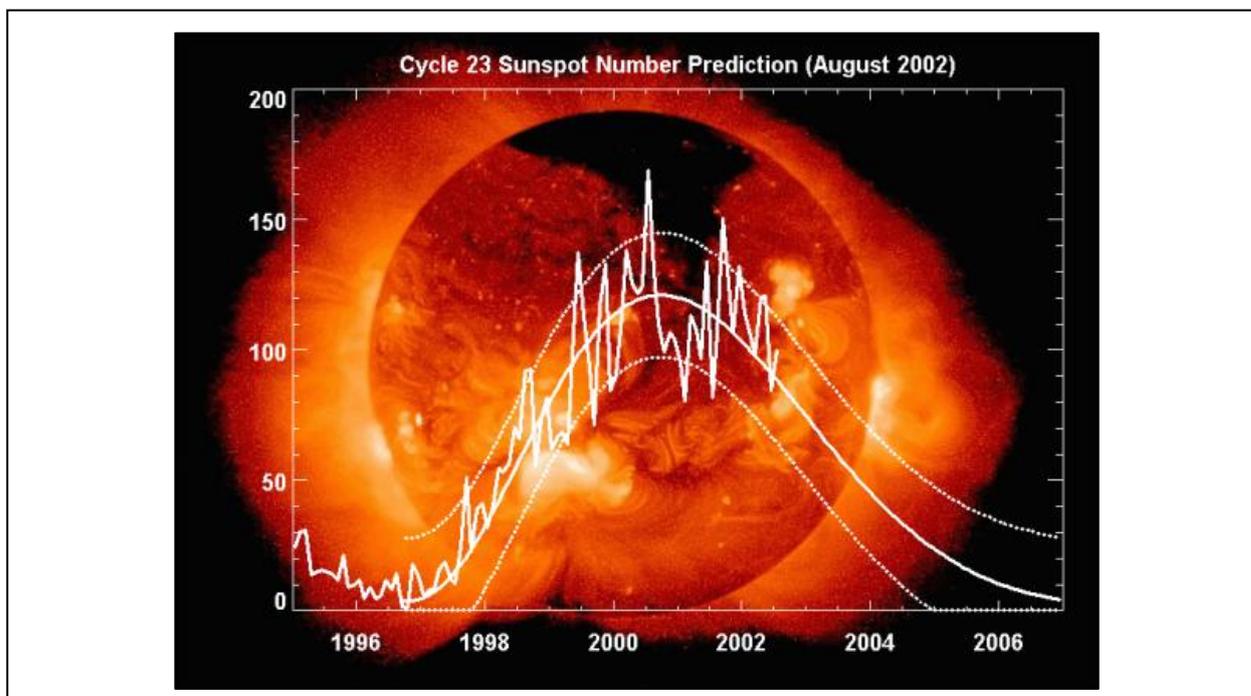


Figura 5.5 - Esboço do ciclo solar de 1996 a setembro de 2003.

FONTE: Trigger (2003).

Outras considerações sobre a perda do ozônio:

As equações de (63) a (68) apresentam os processos de perda que são sempre do tipo catalítico com reação direta com os óxidos de hidrogênio (H), nitrogênio (N) e cloro (Cl) (Colbeck e Farman, 1990; Harrison, 1991):



A ação é, portanto, catalítica para os óxidos, havendo sempre a destruição de um oxigenado ímpar, O_3 e O , e a formação de oxigênio molecular, que é a forma mais estável do oxigênio (Kirchhoff e Silva, 1989).

Na ausência da camada de ozônio não haveria a estratosfera. Isto poderia provocar grandes mudanças na distribuição térmica e na circulação da atmosfera. Na troposfera, também, a ausência ou diminuição do ozônio provocaria impactos consideráveis sobre toda a química da atmosfera. É necessário considerar que o ozônio é uma das moléculas mais reativas, que também participa na produção do radical mais ativo da baixa atmosfera, o oxidante mais poderoso da troposfera, o radical OH. A consequência disto seria um possível aumento nas concentrações de metano (CH_4), e monóxido de carbono (CO), o que seria indesejável (Harrison, 1991; Lippman, 1991; Lora, 2000).

De acordo com Worrest *et al.* (1990) o metano é outro gás de origem natural que é envolvido em diversas reações importantes na atmosfera. Por meio do seu efeito o metano atinge o vapor de água na estratosfera, onde o metano pode levar a destruição do ozônio estratosférico. Gotas de água contendo metano agem na superfície com uma reação que destrói o ozônio. O aumento ou decréscimo da degradação do ozônio dependerá de onde o vapor de água é produzido. A degradação do ozônio aumentará se o vapor de água aumentar na estratosfera.

5.5 OZÔNIO TROPOSFÉRICO (O “SMOG” FOTOQUÍMICO)

“Smog” fotoquímico é o termo utilizado para designar a concentração de ozônio em baixas atmosferas (troposfera) decorrente da reação entre diferentes poluentes emitidos antropogenicamente. A palavra “smog” na verdade é a junção das palavras inglesas “smoke” (fumaça) mais “fog” (neblina), cujo processo de formação compreende inúmeros compostos e reações induzidas pela presença de luz solar.

Os principais ingredientes na formação do “smog” são os compostos orgânicos voláteis (COV), os óxidos de nitrogênio (ambos originados principalmente a partir da combustão incompleta de combustíveis fósseis) e a luz solar.

Os compostos orgânicos voláteis (COV) incluem a maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, sendo comumente emitidos por indústrias químicas e petroquímicas (fontes fixas) e por veículos automotores (fontes móveis). De modo geral, são compostos orgânicos com elevada pressão de vapor (sendo facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes), apresentando valores da constante da Lei de Henry superiores

a 10^{-5} atm.m³.mol⁻¹ (ou $K_H > 4,1.10^{-4}$ a 25 °C) e com pesos moleculares inferiores a 200 g.mol⁻¹. Estes compostos compõem uma lista considerável de compostos químicos (mais de 600), onde quase um terço destes constitui-se substâncias tóxicas. A maior parte dos COV participa de reações fotoquímicas da atmosfera, embora alguns destes compostos voláteis tenham reatividade química negligenciável. Os COV mais reativos são os dotados de duplas ligações (C=C), dada a sua capacidade de reagirem com os radicais livres (BAIRD, 2002; SCHIRMER, 2004).

Os gases NO₂ e NO também são bastante importantes nas reações atmosféricas. Genericamente designados como NO_x, alcançam a atmosfera a partir de processos naturais (tal como processos biológicos) e, principalmente, emissões antropogênicas. Nesse caso, praticamente todas as emissões antropogênicas de NO₂ são provenientes da queima de combustíveis fósseis, tanto de fontes fixas (indústrias) quanto móveis (veicular). O NO é originado na câmara de combustão de veículos, favorecido pelas elevadas temperaturas que aí se encontram:



Os COV e NO_x reagem na atmosfera, principalmente quando ativados pela radiação solar, formando um conjunto de gases agressivos, os “oxidantes fotoquímicos”:



Dos oxidantes fotoquímicos presentes na atmosfera, o ozônio é o que está em maior quantidade (70 a 80%). Também são foto-oxidantes o peroxiacetilnitrato (PAN), peroxibenzolnitrato (PBN), acroleína, acetilperóxido, peróxido de hidrogênio, benzopireno, aldeídos, cetonas, etc.

A velocidade de formação do oxidante fotoquímico depende de fatores como concentrações dos COV e NO_x, temperatura ambiente (elevada), intensa radiação solar, etc. A Figura 5. 6 esquematiza a cadeia de formação dos oxidantes fotoquímicos a partir dos seus precursores (ALVARES Jr., LACAVA e FERNANDES, 2002; BAIRD, 2002; MANAHAN, 2000a; MARTINS e ANDRADE, 2002).

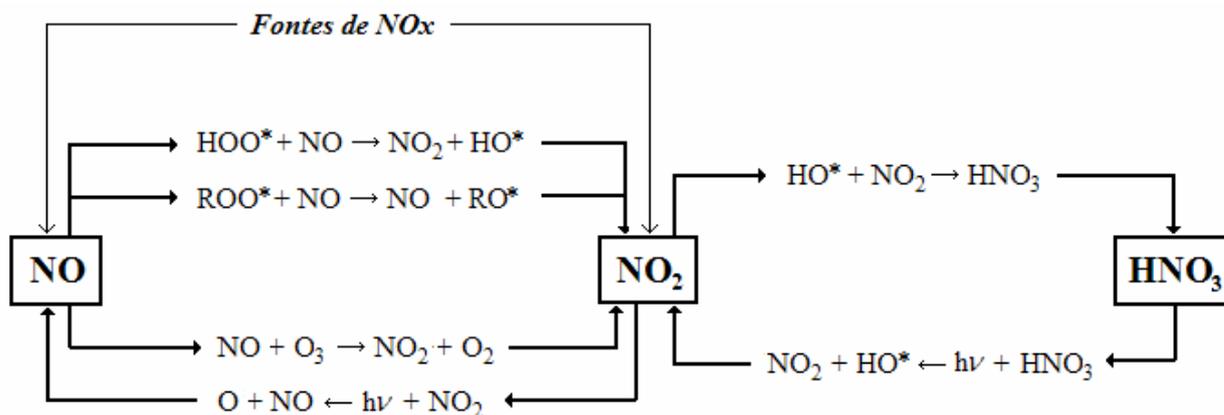


Figura 5. 6 – Reações do nitrogênio na atmosfera.

Fonte: Manahan (2001b)

Conforme já mencionado anteriormente, os NO_x são componentes importantes na formação do “smog” fotoquímico. A conversão de NO a NO₂ é relativamente rápida na baixa atmosfera. O NO₂, por sua vez, na absorção de luz com comprimento de onda abaixo de 398 nm, sofre fotodissociação a NO:



Acima de 430 nm, apenas moléculas excitadas são formadas:



Entre 398 e 430 nm, quaisquer um dos dois processos (71 ou 72) pode ocorrer.

O dióxido de nitrogênio absorve eficientemente a radiação no ultravioleta e é visível como “névoa marrom” característica dos episódios de smog fotoquímico.

Na estratosfera, o dióxido de nitrogênio reage com radicais hidroxila formando ácido nítrico:



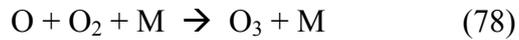
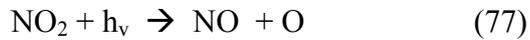
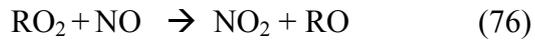
Essas mesmas moléculas de HNO₃ podem ser oxidadas por radicais HO* ou mesmo sofrerem reações fotoquímicas:



Esse ácido nítrico é removido por precipitação ou mesmo reage com gases de natureza básica da atmosfera (como a amônia).

O ozônio é um oxidante poderoso, podendo atacar moléculas orgânicas. Entretanto, ele não está só nem é o mais reativo. Como comentado, a presença de hidrocarbonetos permite converter o NO em NO₂ sem o consumo de ozônio, permitindo a sua acumulação. As reações

químicas deste processo, considerando que o hidrocarboneto é um radical peroxílico RO₂ (onde R é um grupo alquila) são:



O ciclo fotolítico do NO₂ é apresentado na Figura 5. 7.

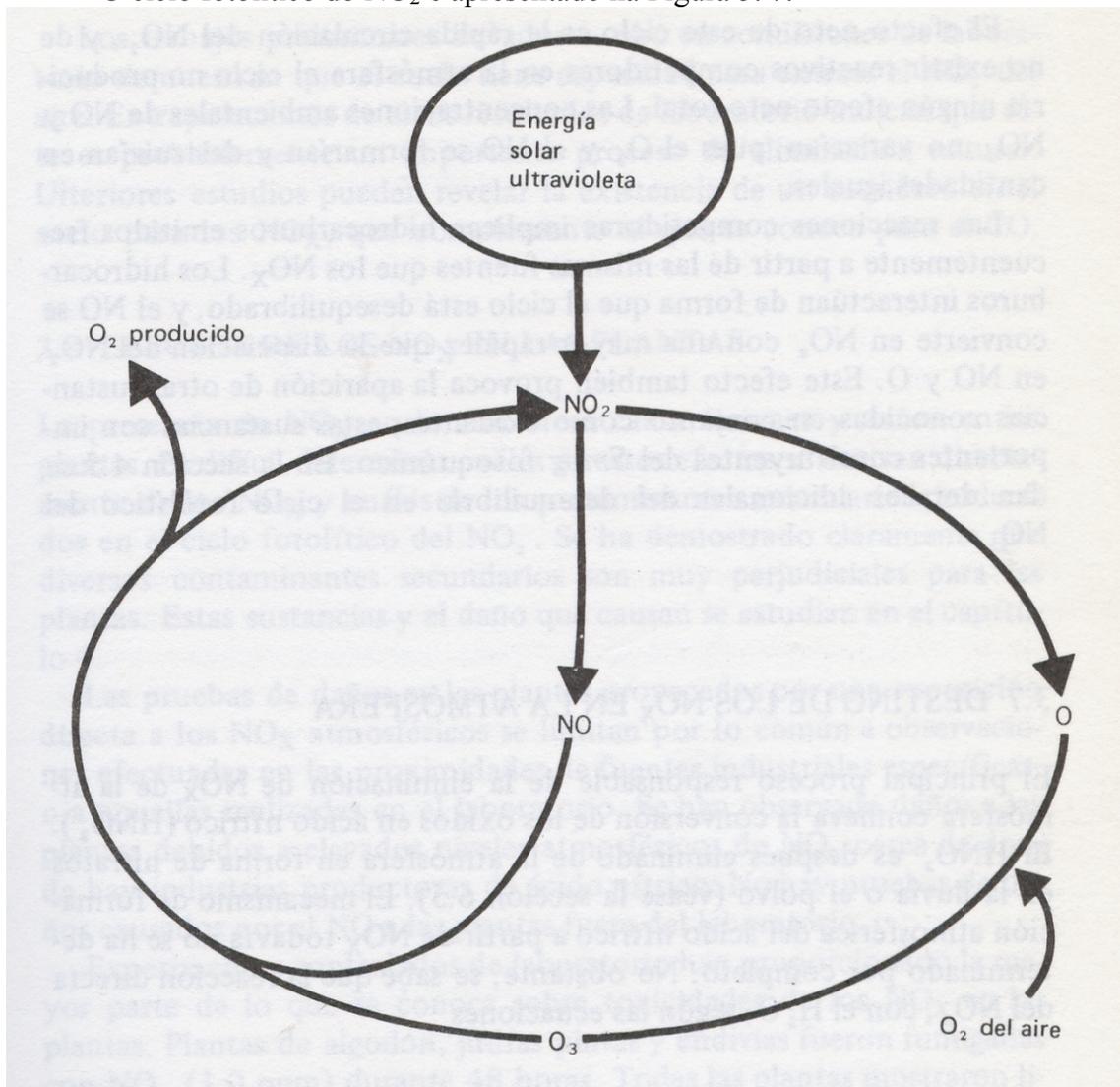
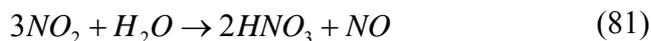
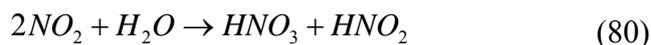


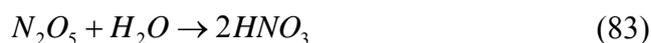
Figura 5. 7 - Ciclo Fotolítico do NO₂

Destino dos NO_x na atmosfera:

O principal processo responsável pela eliminação de NO_x da atmosfera leva à conversão de óxidos em ácido nítrico (HNO₃) que depois é eliminado na forma de nitratos, na chuva ou em partículas (STOKER e SEAGER, 1981).



As equações 79 e 80 são muito lentas para explicar a taxa de eliminação observada. As equações 82 e 83 apresentam este mecanismo de eliminação mais rápido.



Variação típica das concentrações de NO e NO₂, HC, aldeídos e oxidantes, durante o dia de uma cidade afetada pelo smog - Figura 5. 8. Os valores máximos das concent. de HC, NO e NO₂ ocorrem no começo da manhã. As maiores concentrações de oxidantes e aldeídos ocorrem após o meio dia, uma vez que as concentrações de NO, NO₂ e HC caem a um nível mínimo → São precursores na formação de O₃.

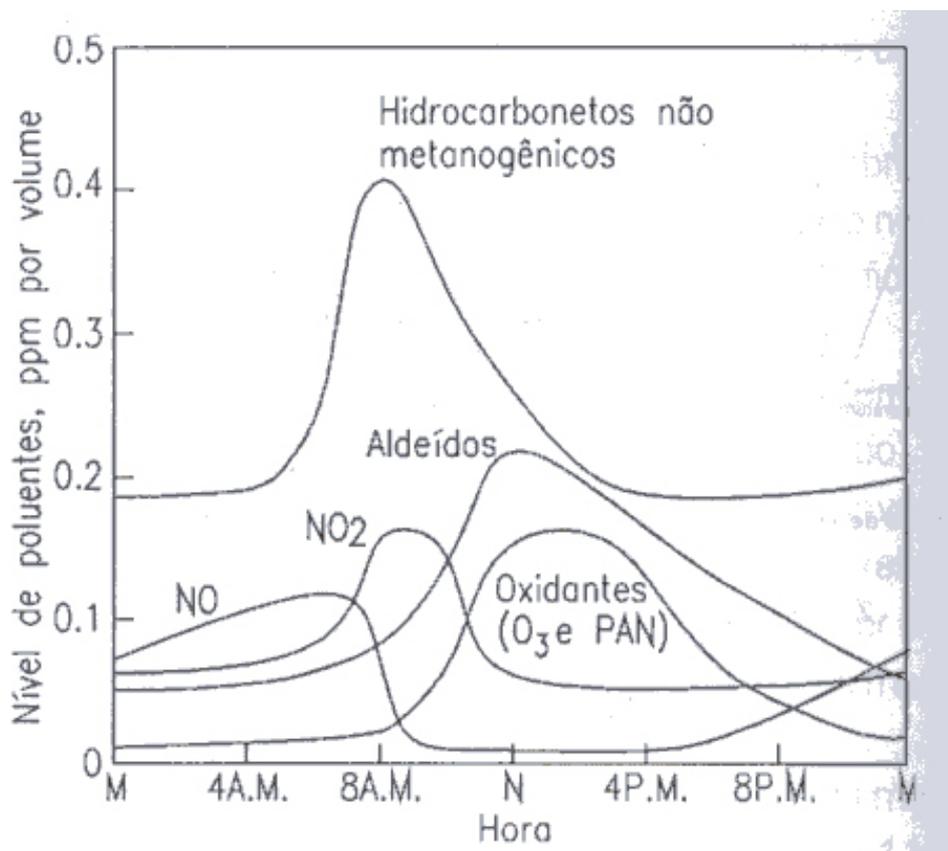


Figura 5. 8 – Composição química de uma atmosfera urbana

5.6 REAÇÕES DO ENXOFRE ATMOSFÉRICO

De modo geral, a espécies sulfuradas mais importantes presentes na atmosfera são o COS, CS₂, SO₂, SO₄⁻², (CH₃)₂S, H₂S (estes dois últimos altamente odorantes). A maioria destes compostos entra na atmosfera como resultado da atividade humana, sendo o SO₂ o mais abundante, decorrente da queima de combustíveis fósseis (carvão) e demais atividades industriais (MANAHAN, 2000a; MARTINS e ANDRADE, 2002). Praticamente todo (CH₃)₂S provém dos oceanos e da degradação biológica da matéria orgânica; o H₂S provém da degradação da matéria orgânica e da atividade vulcânica sendo facilmente convertido a dióxido de enxofre através da seguinte reação global:



ou mesmo oxidado pelo radical hidroxila:



seguido das seguintes reações que retornam ao SO₂:



Independentemente do processo envolvido, grande parte do SO₂ do ar é oxidado a ácido sulfúrico e sais de sulfato (como o sulfato de amônia). O SO₂ é convertido a sulfato através de dois tipos de oxidação: a catalítica e a fotoquímica.

O SO₂ se dissolve rapidamente em gotas de água e pode ser oxidado por O₂ na presença de substâncias que atuam como catalisadores do processo (sais metálicos, como sulfatos e cloretos de ferro e manganês). A reação global pode ser expressa por:



No caso das reações fotoquímicas, uma pequena fração de SO₂ é rapidamente oxidada a SO₃ na presença de radiação solar:



A molécula de trióxido de enxofre combina-se com uma molécula de água (no estado gasoso) formando o ácido sulfúrico. A água presente no ar, na forma de névoa ou vapor, combina-se com esse ácido formado a partir do SO₃, formando pequenas gotas de aerossol de natureza tipicamente ácida:



Grande parte da oxidação do SO_2 para ácido sulfúrico ocorre em meio aquoso e não em fase gasosa, devido à rapidez daquele processo. Em atmosferas poluídas, os processos de oxidação predominantes envolvem o ozônio e o peróxido de hidrogênio, resultantes das reações induzidas pela radiação solar (“smog” fotoquímico). Nesses casos, a velocidade de oxidação do SO_2 é ainda maior (ALTWICKER *et al*, 1999; BAIRD, 2002; MANAHAN, 2001b).

5.7 O MONÓXIDO E O DIÓXIDO DE CARBONO ATMOSFÉRICOS

As concentrações normais do monóxido de carbono (CO) na atmosfera são de, aproximadamente 0,1 ppm. Muito do CO está aí presente como intermediário da oxidação do metano. As emissões antropogênicas contribuem com cerca de 6% do total de CO presente no ar, principalmente como resultado da queima de combustíveis fósseis a partir de fontes fixas e móveis. Em horários de congestionamento ou de pico, por exemplo, as concentrações de CO no meio urbano podem atingir até 100 ppm (MANAHAN, 2000b).

O dióxido de carbono (CO_2) é o gás mais associado ao aquecimento global, pela grande absorção da radiação infravermelha. As moléculas de CO_2 presentes no ar (nas concentrações atuais) absorvem praticamente metade da radiação infravermelha térmica na região com comprimento de onda entre 14 e 16 μm , acrescido de parcelas em regiões compreendidas entre 12 e 14 e 16 a 18 μm . Sozinho, o CO_2 chega ser responsável por quase 50 % do calor retido na atmosfera da Terra, daí o motivo de tanta preocupação na contenção da concentração desse gás. Ele é proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis, desmatamento de florestas (que atuam como estoques naturais de carbono), acompanhado da queima e degradação da biomassa (BAIRD, 2002).

Análises do gelo coletado nos pólos da Terra indicam que as concentrações de CO_2 e CH_4 há 300 anos eram de 260 e 0,70 ppm, respectivamente. Os níveis atuais chegam a 370 e 1,8 ppm, a maior parte contribuição dos últimos 100 anos de atividades antropogênicas, decorrentes principalmente de atividades como manejo e uso do solo e florestas. Estudos demonstram ainda que as taxas de aumento na concentração desses dois gases são de 1 e 0,02 ppm por ano, para CO_2 e CH_4 , nesta ordem. O gás metano está associado à degradação microbológica da matéria e também é um dos gases do efeito estufa (MANAHAN, 2001b). A Figura 5. 9 apresenta a evolução da concentração do CO_2 na atmosfera (em ppm volumétricos) dos anos 1955 a 2000.

Em termos de reações químicas, o dióxido de carbono possui baixa reatividade, tanto por sua baixa concentração na atmosfera, quanto pela baixa reatividade fotoquímica. A

única reação fotoquímica que o CO₂ sofre é a fotodissociação do CO₂ pela radiação ultravioleta na estratosfera:

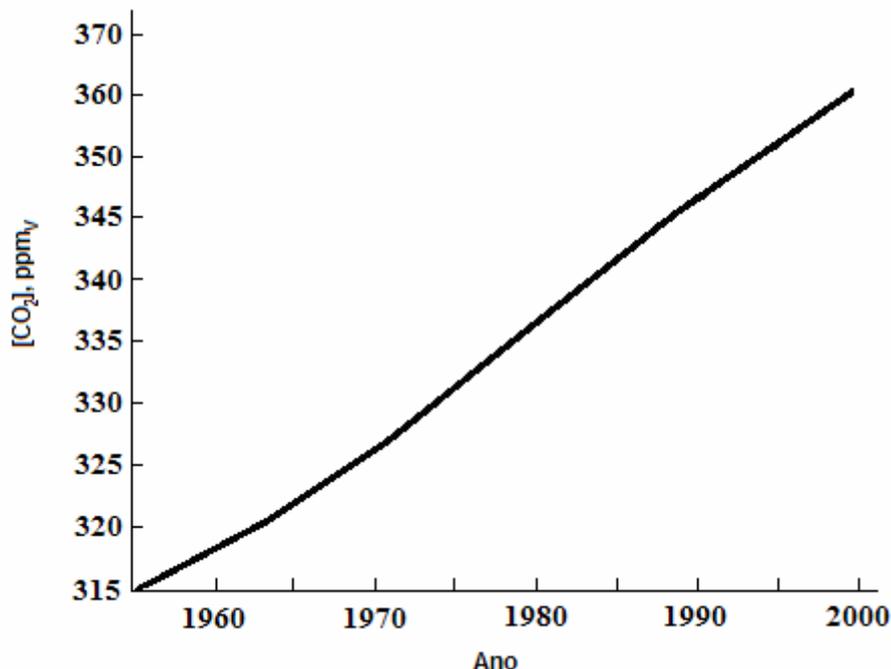


Figura 5.9 – Níveis de concentração do CO₂ nas últimas décadas.
Fonte: Adaptado de Manahan (2001b)

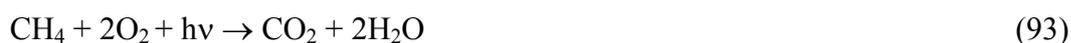
Por esse motivo, o tempo de permanência de uma molécula de CO₂ no ar é algo bastante indeterminado; uma vez emitido no ar, o destino de uma molécula de CO₂ pode ser sua absorção resultante da colisão com superfícies líquidas (oceanos, rios, etc.) ou fixação em plantas, decorrente de processos de fotossíntese. Entretanto, o CO₂ estocado nas plantas é novamente liberado no ar como resultado de queimadas, manejo do solo e desmatamento, reiniciando o ciclo (BAIRD, 2002; MANAHAN, 2001b).

5.8 A PRESENÇA DE ÁGUA NA ATMOSFERA

O conteúdo de água na atmosfera pode variar de 1 a 4%, dependendo da região, mantendo uma média global de 1%. O percentual de água na atmosfera decresce rapidamente com o aumento da altitude. Assim como os gases do efeito estufa, também o vapor d'água absorve a radiação infravermelha, influenciando dessa forma o balanço de calor no planeta. Além disso, o vapor d'água exerce papel importante na química da atmosfera. O efeito de alguns

poluentes, por exemplo, requer a presença da água: corrosão de metais, formação de chuva ácida, etc. O vapor d'água pode ainda interagir com o material particulado do ar reduzindo a visibilidade pela formação de pequenas partículas de aerossol.

Pelo fato de a tropopausa (camada intermediária entre a troposfera e a estratosfera) agir como barreira na migração da água da troposfera para a estratosfera, apenas uma pequena parcela de vapor consegue atingir níveis mais elevados na atmosfera. Nesse sentido, a principal fonte de água na estratosfera é resultado da oxidação fotoquímica do metano, representada pela seguinte reação global (MANAHAN, 2001a):



A água aí produzida é decomposta fotoquimicamente em HO^* :



5.9 CHUVA ÁCIDA

A chuva ácida é um dos problemas mais comuns (e graves) em regiões industrializadas, referindo-se não apenas à chuva propriamente dita, mas outras formas de precipitação (como a neve e a neblina) com características ácidas (baixo potencial hidrogeniônico, pH). Mesmo em atmosferas não-poluídas, a chuva apresenta caráter levemente ácido, em decorrência da dissolução do dióxido de carbono no vapor d'água presente no ar, formando ácido carbônico (um ácido fraco):



O pH do sistema é reduzido pela liberação do íon H^+ na seguinte reação:



Esse processo faz com que o pH da chuva seja naturalmente da ordem de 5,6. Assim, a chuva é considerada ácida apenas se o seu pH ficar abaixo desse valor, devido à presença de ácidos fortes em meio gasoso. Grande parte dos gases precursores de chuva ácida advém de atividades antropogênicas, embora a chuva ácida possa ser “naturalmente” produzida como resultado, por exemplo, de compostos sulfurosos e ácido clorídrico oriundos de atividades vulcânicas (BAIRD, 2002).

Os ácidos mais comumente associados à chuva ácida são o nítrico (HNO_3) e o sulfúrico (H_2SO_4) provenientes dos gases NO_x e SO_2 , respectivamente (reações globais):





Apesar de o CO_2 estar presente no ar numa concentração muito maior que o SO_2 , por exemplo, é o SO_2 quem mais contribui para a acidificação da precipitação. Isso pode ser explicado com base em suas propriedades físicas e químicas: o SO_2 , por exemplo, é muito mais solúvel na água do que o CO_2 ; além disso, o valor da constante de dissociação ($K_a=1,7 \cdot 10^{-2}$) do SO_2 é aproximadamente 4 vezes superior à do CO_2 ($K_a=4,5 \cdot 10^{-7}$) (MANAHAN, 2001b):



$$K_a = \frac{[\text{H}^+].[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad (100)$$

5.10 REAÇÕES DO GÁS HIDROXILA (OH) NA ATMOSFERA

O gás hidroxila (OH) na atmosfera é o principal detergente natural do planeta. É ele o principal responsável pela decomposição de gases-estufa, como o metano e o dióxido de enxofre, e de poluentes, como o monóxido de carbono e o ozônio.

Sem o OH por perto, esses gases acabam ficando no ar em quantidades maiores, agravando o efeito estufa (retenção de radiação solar por uma capa de gás, que esquenta a Terra).

Para Harrison (1991) a mais importante origem natural dos radicais OH é a reação do oxigênio atômico “O” com vapor d’água e metano, segundo as equações (101) e (102):



A concentração atmosférica de CH_4 tem aumentado uma média anual de cerca de 1%. A maior origem natural são “*wetlands*”, plantações de arroz, cupins, e esterco de animais ruminantes. Origens humanas de metano incluem a produção por meio de combustíveis fósseis e gás natural. O processo natural contribui com cerca da metade do metano produzido no planeta (Worrest *et al.*, 1990).

Estudo feito por um grupo de pesquisadores dos EUA, da Austrália e do Reino Unido e publicado na edição na revista científica americana "Science" (www.sciencemag.org) mostra que os níveis do gás hidroxila (OH) na atmosfera tem despencado ⁵.

Segundo o estudo, coordenado pelo climatologista Ronald Prinn, do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, EUA, a concentração média de OH no ar do planeta caiu de cerca de 150 ppt (partes por trilhão) em 1992 para pouco mais de 40 ppt em 2000.

Presume-se origens antrópicas nesta queda. O homem, além de afetar o efeito estufa e influir nas mudanças climáticas globais também estaria minando a capacidade da atmosfera de se limpar sozinha - e de uma forma mais avassaladora do que seria imaginável, ou recomendável.

Segundo o físico Paulo Artaxo, da USP, vice-presidente do IGAC (Programa Internacional de Química Atmosférica Global). O recado é basicamente o seguinte: a humanidade alterou o equilíbrio sem entender como funcionava a máquina original.

Segundo Artaxo, o estudo é importante porque analisa, pela primeira vez, o efeito das mudanças globais sobre os chamados gases de meia-vida curta. Apesar de ficarem muito pouco tempo no ar, esses compostos são fundamentais para o funcionamento da "sopa" atmosférica.

O OH, por exemplo, só dura um segundo - mas é responsável pela quebra do metano, que tem meia-vida de 11 anos.

Acontece que, justamente pelo fato de o OH ser tão fugidivo, até então ninguém havia conseguido medir sua concentração. Prinn, então, apelou para um truque: ele calculou indiretamente o nível do gás, olhando para uma molécula chamada metil-cloroformio.

Esse composto é uma espécie de "espelho" químico do OH. Para cada molécula dele que é degradada existe uma molécula do radical fujão na atmosfera. Assim, estimando a sua concentração entre 1978 e 2000, Prinn e seu grupo puderam chegar 'a trilha do OH. E não gostaram do que viram: os níveis de metil-cloroformio subiram 15% entre 78 e 92 e caíram em 2000 para 10% abaixo do mínimo medido em 78. Segundo Artaxo "esses gases estão reagindo muito depressa às mudanças na atmosfera".

⁵ Estudo da "Science": Atmosfera perde capacidade autolimpante. Jornal da Ciência. 4/maio/2001 - No. 1781 - Notícias de C&T - Serviço da SBPC

5.11 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTWICKER, E. R.; CANTER, L. W.; CHA, S. S.; CHUANG, K. T.; RAMACHANDRAN, G.; RAUFER, R. K.; REIST, P. C.; SANGER, A. R.; TURK, A.; WAGNER, C. P. *Environmental Engineer's Handbook*. Boca Raton: CRC Press LLC.1999 Cap.05 (Air Pollution).

ÁLVARES Jr., O. M.; LACAVA, C. I. V.; FERNANDES, P. S. **Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas**. Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), 2002. 373p.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2ª ed. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002. 622p.

BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. *Fundamentals of Air Pollution*. 3ª ed. Orlando: Academic Press, 1994. 574p.

COLBECK, I., FARMAN, J. C., *Chemistry and Pollution of the Stratosphere*. In. HARRISON, R. M., *Pollution – causes, effects, and control*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1990. p. 181- 198.

GHOSHAL, A. K.; MANJARE, S. D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 15, p. 413–421, 2002.

KIRCHOFF, V. W. J. H. Geoquímica de média e baixa atmosfera: impactos ambientais por deterioração da camada de ozônio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1, *Anais...*, Porto Alegre, v. 11., p.99 – 118, 1987.

KIRCHOFF, V. W. J. H. O buraco de ozônio na Antártica: resultados recentes. In. SEMINÁRIO SOBRE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS E ESPACIAIS DO PROGRAMA ANTÁRTICO BRASILEIRO, 3, *Anais...*, São José dos Campos, 1990.

KIRCHOFF, V. W. J. H.; PEREIRA, E. B., Medidas de ozônio na península Antártica. In: SEMINÁRIO SOBRE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS E ESPACIAIS DO PROGRAMA ANTÁRTICO BRASILEIRO, 1, *Anais...*, São José dos Campos, p.68 – 80, 1989.

KOEHNTOPP, P.I. - As incertezas sobre as mudanças climáticas globais. *Revista Saúde e Ambiente*, v. 3 n° 1-2, 48-56, 2001

HARRISON, R. M. *Pollution – causes, effects, and control*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991. 393p.

LE COIREC, P. *Les composés organiques volatils dans l'environnement*. Nantes: Ecole de Mines de Nantes, 1998. 734p.

LIPPMAN, M. Process engineering and design for air pollution control. *Environmental Science and Technology*, v. 25, n. 12. p. 1954 – 1962. 1991.

LORA, E. S. *Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e do transporte*. Brasília: ANELL, 2000. 862p.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry: Photochemical smog*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2000a. **Capítulo 13 do Environmental Chemistry**

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry: Gaseous inorganic air pollutants*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2000b. **Capítulo 11 do Environmental Chemistry**

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2000c. **Capítulo 9 do Environmental Chemistry**

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental chemistry: The atmosphere and atmospheric chemistry*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2001a. **Capítulo 14 do Fundamentals of environmental chemistry.**

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry: Inorganic air pollutants*. Boca Raton: CRC Press LLC. 2001b. **Capítulo 15 do Fundamentals of environmental chemistry.**

MOLION, L. C. B. O buraco de ozônio: o outro lado da história. *Boletim da Sociedade Brasileira de Meteorologia*. V.16. n.1. jan-mar. 1992.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Química Nova*, v. 25, n. 02, pp. 259-272, 2002.

SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

STOKER H. S. e SEAGER S. - *Química ambiental: contaminación del aire y del agua*. Ed. Blumes, Barcelona, 1981.

TANIMOTO, A. H.; SOARES, P. S. *Substâncias destruidoras da camada de ozônio e sua Legislação*. Bahia: Universidade Federal da Bahia, 2000.

WORREST, R. C.; SMYTHE, K. D.; TAIT, A. M. Linkages between climate change and stratospheric e ozone depletion. In: *Global climate change linkages acid rain, air quality and stratospheric ozone*. New York. p. 67 – 78. 1990.