

NOTAS SOBRE POLUIÇÃO DO AR-III

Para o Curso de Física da Poluição do Ar FAP346, 2º Semestre/2013

Prof. Américo Sansigolo Kerr

Contribuições na pesquisa bibliográfica para atualização de informações e revisão:

Alexandre Correia, Lilian Cristiane Almeida dos Santos, Marcos Aurélio Leite.

1. Reações fotoquímicas na atmosfera

As reações fotoquímicas estão relacionadas a questões importantes na atmosfera, tais como a formação e destruição da camada de ozônio, o buraco de ozônio na Antártica, a formação do smog fotoquímico e de ozônio na troposfera, as chuvas ácidas. Evidente, portanto, a importância deste tipo de estudo, complexo pela própria natureza do sistema atmosférico onde se processa.

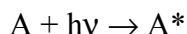
O que comanda inicialmente este tipo de reação é a ativação quântica de uma molécula por um fóton com energia:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

E. 1

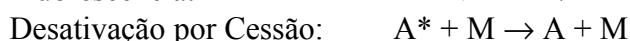
onde $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck e c é a velocidade da luz com frequência ν e comprimento de onda λ . É comum referir-se à energia de um fóton pelo seu comprimento de onda. A luz visível cobre a faixa entre 390 a 760 nm.

Para que ocorra a ativação da molécula, é necessário que ela receba um fóton com energia suficiente para provocar uma transição de estado. Frisamos, contudo, que independentemente da intensidade da luz, não ocorrerá ativação da molécula se for constituída apenas por fótons com energia abaixo deste limiar. Atendida esta condição, teremos:



Onde o asterisco indica que a molécula A está ativada.

A reação química que se processará em seguida pode ser do seguinte tipo:



Onde B e C representam outras moléculas e M um componente que não participa da reação química mas é capaz de absorver a energia da molécula ativada, restituindo-a ao seu estado fundamental.

Estas reações são determinadas pelo fluxo de fótons que penetra a superfície de um particular volume da atmosfera. Esse será o fluxo actínico de radiação, compreendendo a radiação solar direta, mais aquela que de algum modo é espalhada pela atmosfera e a que é refletida ou emitida pela superfície terrestre. O espectro solar indica a intensidade de fótons que chega em cada comprimento de onda, na região do espaço onde a terra se encontra. A partir daí, as variáveis ambientais que controlam o fluxo de radiação solar incidente sobre cada região da terra são: hora do dia (especialmente dia ou noite), latitude, período do ano (estação) e estado da atmosfera (nuvens, aerossóis em suspensão etc).

As reações fotoquímicas podem explicar fenômenos atmosféricos importantes como a Camada de Ozônio, o Buraco do Ozônio, a formação de Ozônio próximo à superfície terrestre, especialmente nos grandes centros urbanos, e o assim chamado smog fotoquímico. A Camada de Ozônio é

responsável pela filtragem da radiação ultravioleta presente na radiação eletromagnética vinda do sol. Sem isso a biosfera terrestre sofreria o impacto dos fótons de alta energia desta radiação. Nas últimas décadas observou-se uma pequena mas progressiva redução na espessura desta camada, além de uma grande redução sobre o continente Antártico, no período da primavera, conhecida como “Buraco do Ozônio”. Ao mesmo tempo a “sopa” de poluentes emitidos especialmente pelos veículos nos grandes centros urbanos possibilitou a produção de O₃ próximo à superfície terrestre, bem como do smog fotoquímico, ambos portadores de danos à saúde humana.

Discutiremos a seguir como esses processos são analisados.

2. A camada de ozônio

A figura-1(a) mostra um perfil típico da concentração de O₃ na atmosfera. Cerca de 90% do O₃ encontra-se na estratosfera (entre ~10 e ~45 km de altitude). A espessura desta camada é medida em termos de Unidades Dobson (DU), o que significa a espessura, em centésimos de milímetros, que teria todo o O₃ da atmosfera se colocado a 1 atm e a temperatura de 273 K. Atualmente isso daria aproximadamente 300 DU ou 3 mm.

Esta camada é responsável pela retenção de 95 a 99% da radiação ultravioleta que chega até a terra.

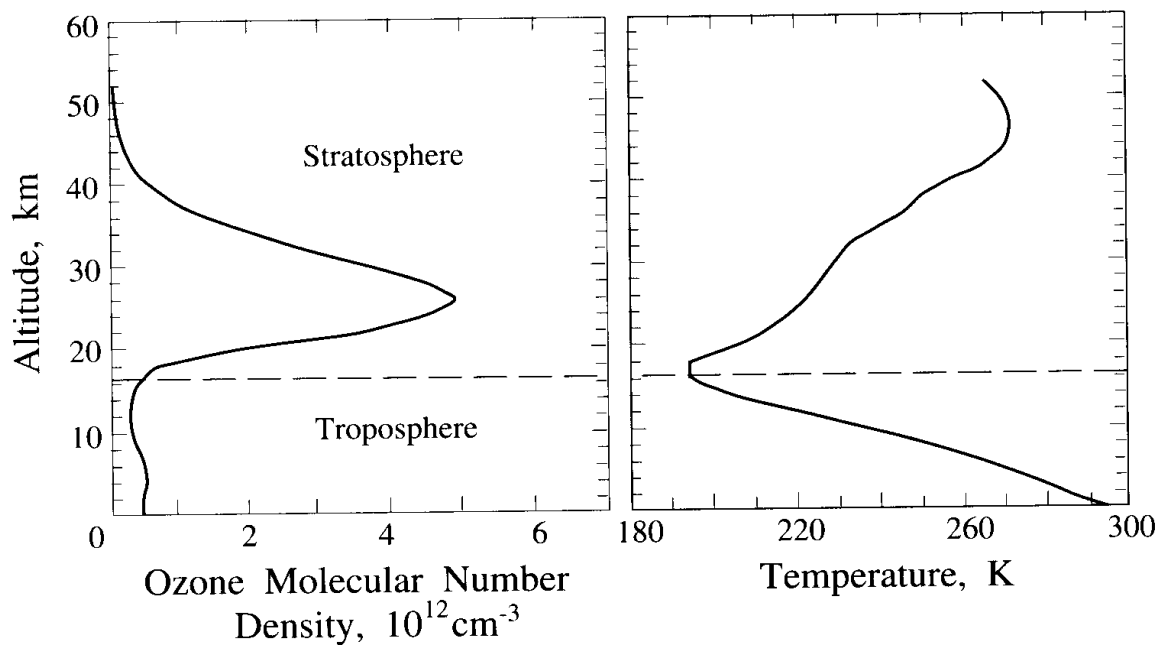
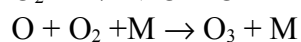
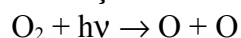


Figura-1 (a)

(b)

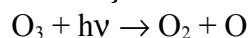
O pesquisador inglês Chapman, em 1930, propôs as reações apresentadas abaixo para a formação e destruição do O₃ na estratosfera:

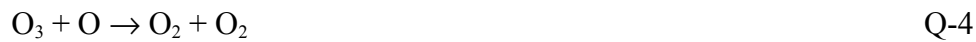
formação



sendo que esta reação consome radiação com $\lambda < 242 \text{ nm}$.

destruição





sendo que esta reação consome radiação com $\lambda < 320 \text{ nm}$.

São essas duas reações que absorvem a radiação solar ultravioleta com comprimento de onda menor que 320 nm. Isso provoca o aquecimento da estratosfera, de cima para baixo, determinando o perfil de temperatura característico desta camada atmosférica e ilustrado na figura-1(b).

A quantidade de O_3 é duas vezes menor do que o que seria esperado pelas reações de Chapman. Paul Crutzen (1970) e Johnson (1971) propuseram um outro processo de destruição da camada de O_3 , a partir do NO:

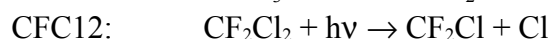
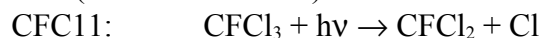


Esta reação forma um ciclo catalítico, pois o NO apenas a viabiliza, sem ser consumido. O formato geral deste ciclo catalítico seria:



Qualquer componente que atinja a estratosfera e possibilite a execução de tal ciclo, pode consumir a camada de O_3 . Os componentes que têm sido observados para X, são: H, OH, NO, Cl e Br.

O Cl é reconhecido como o principal problema associado à redução na espessura da camada de O_3 , observada nas últimas décadas. O processo envolvendo o Cl foi proposto por Stolarski e Cicerone (1974), Molina e Rowland (1974) e Rowland e Molina (1975). Os CFCs (compostos de cloro-fluor-carbono), como o CFC-11 e 12, são extremamente estáveis e têm tempo de residência na atmosfera de 50 e 200 anos. Assim eles podem ficar na atmosfera tempo suficiente para serem difundidos até a estratosfera (cerca de 15 anos para chegar até lá), onde encontram fótons com energia suficiente para dissociá-los ($\lambda < 185$ a 210 nm):



O Cl liberado neste processo assumiria a posição de X em Q-7 e Q-8. Avalia-se que cada átomo de Cl seja capaz de destruir 10^5 moléculas de O_3 antes de ser eliminado, pois sua remoção da estratosfera é muito lenta.

Importante frisar que os principais estudos sobre a camada de O_3 têm indicado o Cl originado dos CFCs como responsável pela intensificação deste processo catalítico de destruição do O_3 na estratosfera. Ele concorre com as reações naturais descritas por Q-3 e Q-4, reduzindo suas ocorrências e, conseqüentemente, a retenção do UV-B¹ promovida por Q-3.

Avalia-se que o Cl emitido por fontes naturais, como os oceanos, não teriam a mesma ação que os CFCs porque são removidos dentro da própria troposfera e, portanto, não atingem a estratosfera. Os vulcões têm a possibilidade de injetar HCl na estratosfera, mas avalia-se que este se solubiliza na água em estado líquido, emitida pelo próprio vulcão, promovendo sua remoção juntamente com ela. Considera-se, contudo, que as partículas injetadas pelos vulcões, podem propiciar uma mudança expressiva na destruição de O_3 por processos químicos envolvendo o ClO_x . Por esse processo um vulcão de grande porte, mesmo sem acrescentar Cl na estratosfera, poderia duplicar a ação daquele Cl antropogênico residente na estratosfera (Seinfeld e Pandis, 1998).

¹ Classifica-se o Ultra-violeta segundo três faixas de energia: UV-A ($315 < \lambda < 400 \text{ nm}$), UV-B ($280 < \lambda < 315 \text{ nm}$), UV-C ($100 < \lambda < 280 \text{ nm}$).

Na figura-2 podemos perceber a redução da camada de O₃ examinando os perfis observados em três anos distintos. Em termos globais, estima-se que entre 1969 e 1986 (7 anos), ocorreu uma redução de 2,5% na espessura da camada e entre 1986 e 1993 (7 anos) o decréscimo foi de 3%.

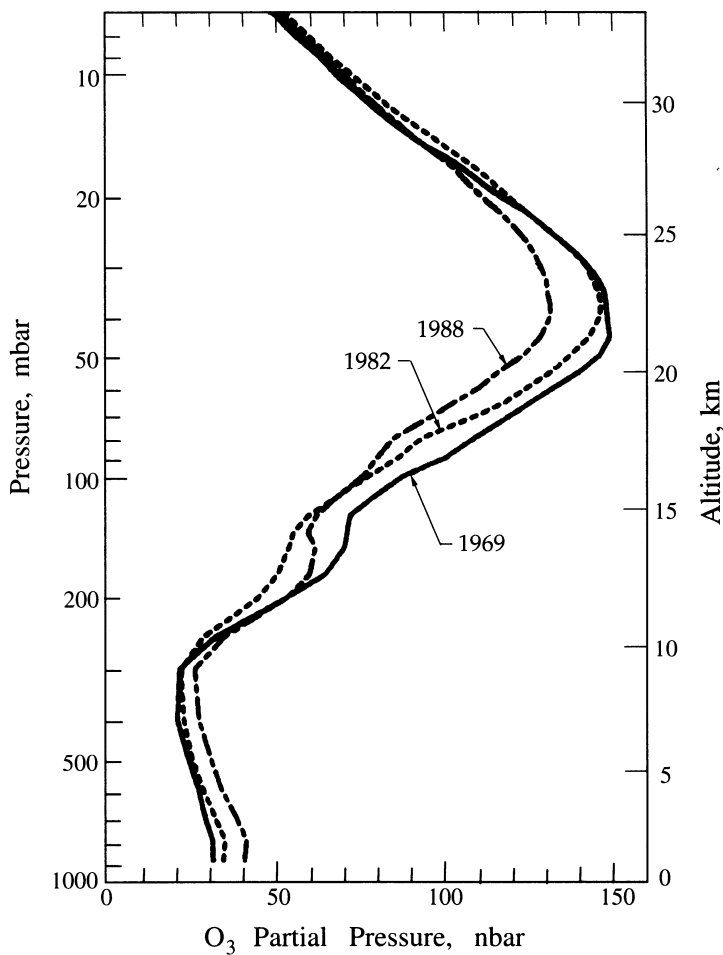


Figura-2

3. Danos à Saúde

Estudos indicam que cerca de 90% dos casos de câncer de pele sejam consequência da ação do UV-B sobre o tecido cutâneo, acumulada ao longo do tempo. Estima-se que cada 1% de redução na espessura da camada de O₃, que atua justamente sobre o UV-B (veja Q-3) represente um acréscimo de 2% na radiação UV que atinge a terra, o que por sua vez significaria aumentar a incidência de câncer de pele em cerca de 4 a 6%.

A pele exposta ao UV solar fica avermelhada (dilatação dos vasos superficiais) ou, em caso de exposição mais longa, pode sofrer queimaduras mais sérias com formação de bolhas. Os raios UV ativam a migração de melanina das células mais profundas da pele para o tecido superficiais formando o tom bronzeado procurado por quem toma banho de sol. Esse é um mecanismo de proteção da pele, pois a melanina é um filtro de raios UV. Com o tempo este tecido superficial morre e é removido, carregando consigo o tom moreno da pele.

O efeito da radiação UV é cumulativo e pode provocar o envelhecimento precoce da pele que se afina enrugando e, no caso extremo, provoca um câncer de pele como o melanoma, o mais agressivo dentre eles. Isso não quer dizer que seja saudável viver escondido do sol. A radiação UV que atravessa a camada de O₃, bem dosada sobre a pele, tem efeitos benéficos. Ela é responsável pela produção de

vitamina D que fortalece nossa constituição óssea. Também propicia assepsia da pele e é indicada para tratamento de doenças de pele como a psoríase. Banhos de sol podem ajudar no tratamento de icterícia em bebês.

4. Buraco de Ozônio

Esta é uma denominação popularizada de uma redução significativa na espessura da camada de O_3 , observada anualmente sobre a Antártida logo após o início da primavera. A figura-3 mostra a evolução deste efeito, segundo medida que se iniciara em 1956. Pode-se perceber que esse processo se aprofundou em torno de 1975. Essa descoberta foi apresentada por Farman et al. (1985), a partir de medidas realizadas com espectrofotômetro na base inglesa da Antártida. A descoberta foi surpreendente porque as medidas efetuadas pelo Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) instalado no satélite Nimbus-7 não apontavam a existência deste fenômeno. Após a publicação do trabalho de Farman et al., foi feita uma inspeção dos dados de satélite e verificou-se que o que havia mascarado a informação é que as medidas muito baixas eram automaticamente rejeitadas como improváveis. A correção das imagens de satélite revelou amplamente o problema detectado por medidas de solo (figura-4).

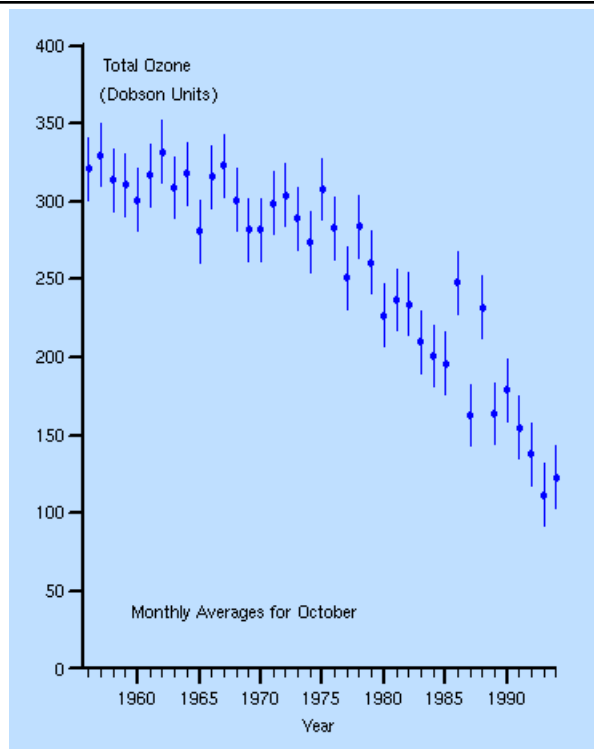


Figura-3

A explicação proposta para este efeito relaciona-se aos pontos seguintes.

1. Durante o inverno forma-se sobre a Antártica um vortex (circulação circular intensa-grande remoinho) muito forte que reduz significativamente a comunicação com áreas externas. Desta forma a camada de O_3 fica bastante estável durante este período de noite polar, quando não ocorrem reações fotoquímicas.

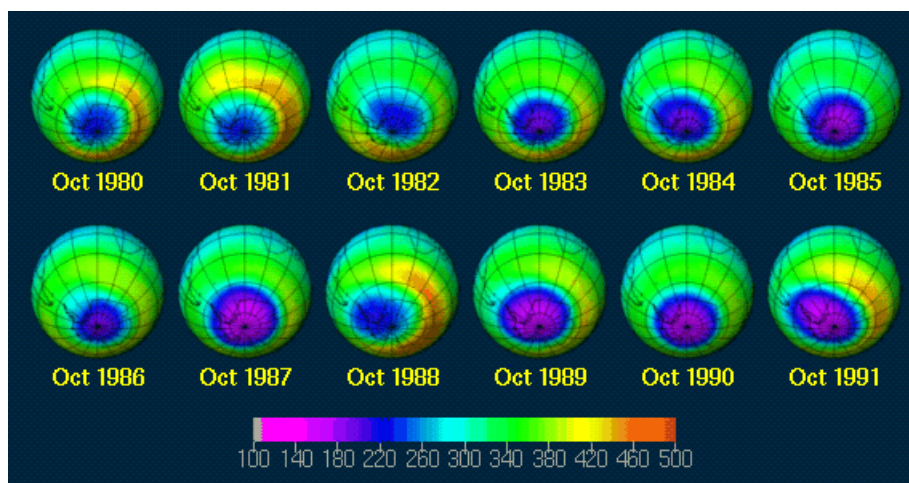


Figura-4

2. No inverno também formam-se as nuvens polares estratosféricas a cerca de 15 a 20 km de altitude, com temperaturas em torno de $-90^{\circ}C$.
3. Algumas substâncias reservatório armazenam o Cl durante este período. É o caso do HCl e do $ClONO_2$. Este último, na presença de luz se dissocia ($ClONO_2 \rightarrow ClO + NO_2$).

4. No início da primavera o sistema descrito em 1, 2 e 3 está todo presente e começa a haver penetração de luz. As reações fotoquímicas com estas substâncias reservatório começam a ocorrer, liberando o Cl. Este processo que normalmente é lento, é acelerado por reações heterogêneas que ocorrem na superfície das nuvens polares estratosféricas. As reações Q-7 e Q-8 neste caso não conseguem explicar a grande redução de O₃ observada neste período. Molina e Molina (1987) propuseram que o processo se daria de forma mais intensa com o ClO, acumulado a partir da reação do Cl com o O₃, da seguinte forma:



Na medida em que a primavera avança, o aquecimento da região Antártica desfaz as condições que eram propícias à destruição acelerada do O₃, ao mesmo tempo em que o intenso vortex se desfaz, rompendo o isolamento daquela zona da estratosfera, o que propicia a recomposição do O₃ por migração do equador para os pólos.

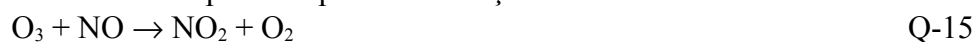
5. O Ozônio na Troposfera

Como a camada de O₃ retém entre 95 a 99% do UV solar, as reações Q-1 a Q-4 não encontram fótons com energia suficiente para promovê-las próximo à superfície terrestre. Com isso as concentração média de O₃ na troposfera são relativamente baixa. Mas nas últimas décadas elas passaram a representar um dos principais problemas de contaminação atmosférica nos grandes centros urbanos. Os poluentes decorrentes da expansão do sistema de transporte urbano, baseado em motores movidos a combustíveis fósseis, especialmente os de ciclo Otto dos veículos de uso individual, bem como os de ciclo diesel empregados no transporte de cargas por caminhões, criou as condições para esta produção de O₃ próximo à superfície terrestre.

O NO₂ é a base para sua formação na troposfera, segunda as reações:



E um caminho possível para a destruição:



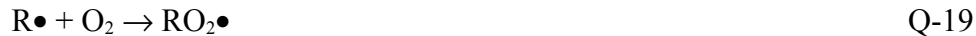
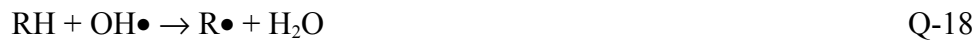
Q-13 ocorre com $\lambda < 424 \text{ nm}$ e, portanto, não depende do UV filtrado pela camada de O₃.

Na ausência de outras espécies este processo fica estacionário. Mas o O₃ pode sofrer fotodissociação e, quando o oxigênio livre formado tem nível de ativação ¹D, também pode reagir com moléculas de água formando radical hidroxila:



Cada molécula de O₃ fotodissociada gera cerca de 0,2 radicais hidroxila. A partir dele, uma série de outras reações podem ocorrer na troposfera. Ele é a base da formação do ácido sulfúrico e do ácido nítrico que aumentam a acidez das chuvas (chuvas ácidas) e também participam da oxidação e remoção de diversos compostos orgânicos voláteis que compõem o assim chamado smog fotoquímico, no qual o PAN (Peroxi-acetil-nitrato) ocupa um papel destacado.

Oxidação típica de compostos orgânicos (R designa o radical orgânico):



Quando R é CH₃CHO (acetoaldeído), temos a formação do PAN [CH₃CH(O)O₂NO₂].

A formação de ácido sulfúrico na atmosfera se processa pela conversão do SO₂ em SO₃. Uma reação possível é:



Por sua vez o SO₃ na presença de água converte-se rapidamente para ácido sulfúrico:



Ocorre que Q-21 é uma reação muito lenta e que, portanto, não gera grandes quantidades de ácido sulfúrico. Mas a presença do radical hidroxila propicia uma produção rápida de SO₃:



As reações subsequentes com estes dois produtos são:



Portanto, esta também é uma reação com ciclo catalítico pois o OH• não é consumido.

A formação do ácido nítrico é pela reação:



E consome o radical hidroxila.

4.1. Chuvas Ácidas

Os ácidos formados na atmosfera podem nuclear a condensação de chuvas ou solubilizar-se nas gotas de água. Quando as condições são favoráveis a que eles se formem, há uma tendência em reduzir o pH das chuvas. O ácido sulfúrico é um forte nucleador da condensação de vapor de água.

O pH de uma solução neutra é 7. Abaixo deste valor temos uma solução ácida. Considera-se como pH de referência de uma gota de água em suspensão em uma atmosfera limpa, aquele que ela adquire no equilíbrio com o CO₂. Portanto, com a atual concentração média deste gás na atmosfera (~350 ppm), o pH de 5,6 seria a referência para uma chuva “normal”. Essa, contudo, não é uma referência rigidamente estabelecida pois há uma variabilidade natural apreciável da acidez das chuvas, dependendo, inclusive, de componentes básicos que podem reduzir o efeito de acidificação. Para fins práticos considera-se que chuva tem perfil ácido anormal quando tem pH menor do que 5.

Componentes ácidos na atmosfera podem estar tanto em partículas sólidas quanto líquida. Portanto, a deposição de partículas ácidas pode ser tanto seca quanto úmida. Elas podem danificar as parte aérea ou as raízes de vegetais. Além disso, quando chegam ao solo, podem provocar a liberação

de alumínio metálico dos minerais que o compõem, como os silicatos de alumínio. Esse metal é tóxico para os vegetais.

Construções, monumentos históricos e obras de arte expostas ao tempo, particularmente aquelas feitas de mármore, são desgastados pelo ataque de chuvas ácidas.

A deposição ácida têm, também, afetado cursos de água e lagos. Nestes últimos é que os problemas tendem a ser maiores porque as águas de chuvas para eles drenadas vão se acumulando ao longo do tempo e podem provocar uma progressiva diminuição do seu pH. A neutralização desta acidez depende da capacidade de tamponamento de suas águas, normalmente associada à quantidade de íons bicarbonato nelas presente. A composição do solo do leito e das terras em volta dos lagos interferem neste processo. Solos calcários, por exemplo, têm grande poder de neutralização. Quando efetivamente ocorre redução do pH, os danos à vida lacustre pode ser muito grande. Alguns vegetais aquáticos podem morrer, juntamente com larvas que serviriam de alimento para peixes e outros animais. Os ovos de algumas espécies de peixes, também podem não resistir a esta condição agressiva, do mesmo modo as suas guelras ou a pele de anfíbios podem ser danificadas.

Um tema correlato diz respeito aos oceanos. Tendo em vista que o pH de equilíbrio da dissolução de CO_2 em água depende de sua concentração na atmosfera (sua pressão parcial) e considerando que registros paleo climáticos, bem como medidas diretas realizadas nas últimas décadas indicam que ela tem aumentado progressivamente, isso também provocaria um incremento do CO_2 nas águas dos oceanos e, conseqüentemente, de sua acidez. Como as estruturas dos seres marinhos são ricas em carbonatos, há estudos apontando que elas estariam neutralizando esta acidez ao mesmo tempo em que estariam sendo corroídas e comprometidas neste processo (conchas, exoesqueletos de corais e crustáceos etc).

4.2. O comportamento não linear da formação do O_3 .

A formação do O_3 na atmosfera depende do NO_2 disponível e da intensidade da luz. A parcela majoritária de NO_x lançada na atmosfera pela exaustão de veículos é NO , que na atmosfera pode ser rapidamente convertido para NO_2 . O radical hidroxila gerado posteriormente participa de uma série de reações, sendo que algumas delas se processam em ciclos catalíticos. Espécies como o PAN armazenam o NO_2 , que pode ser devolvido para a atmosfera por decomposição daquelas moléculas. O conjunto de reações, portanto, é bastante complexo e sua dinâmica depende da disponibilidade de cada componente, da velocidade de cada reação e, principalmente da quantidade de luz. Jeffries e Crouse (1990), fizeram simulações química ao longo de trajetórias no ar em Atlanta-EUA. A figura 5 mostra as isopletras de concentração de O_3 (o espaçamento entre elas é de 10 ppb), em função das concentrações de orgânicos voláteis (VOC) e NO_x . Pode-se notar que o aumento progressivo da produção de O_3 depende de que o aumento destes componentes ocorra dentro de uma certa proporção. Note-se, pelo acompanhamento de uma das isopletras, que um acréscimo de NO_2 , sem o correspondente aumento de VOC, pode resultar em uma redução na concentração de O_3 .

Desta forma, muitas vezes observa-se que os picos de concentração do O_3 ocorrem em zonas agrícolas situadas nas vizinhanças de centros urbanos com altas emissões destes poluentes, e não no centro urbano em si. Algumas culturas agrícolas apresentam claros danos por ação do O_3 . As isopletras de O_3 da figura-5 permitem explicar esse aparente paradoxo, uma vez que a quantidade de ozônio gerada pode aumentar dependendo da proporção sobre a qual seus precursores são diluídos. Essa também é uma explicação para observarmos no Parque Ibirapuera e na USP as maiores máximos de ozônio na Região Metropolitana de São Paulo.

De qualquer modo estas reações químicas na troposfera têm patrocinado altas concentrações de O_3 nos grandes centros urbanos e seus arredores. Frotas veiculares igualmente grandes lançam na atmosfera os componentes para que o ozônio e demais compostos sejam formados em processos fotoquímicos. A tendência progressiva para o O_3 , como resultado da ação antropogênica, tem sido a de

redução na estratosfera e incremento na troposfera, onde habitamos. Isso pode ser observado na figura-2.

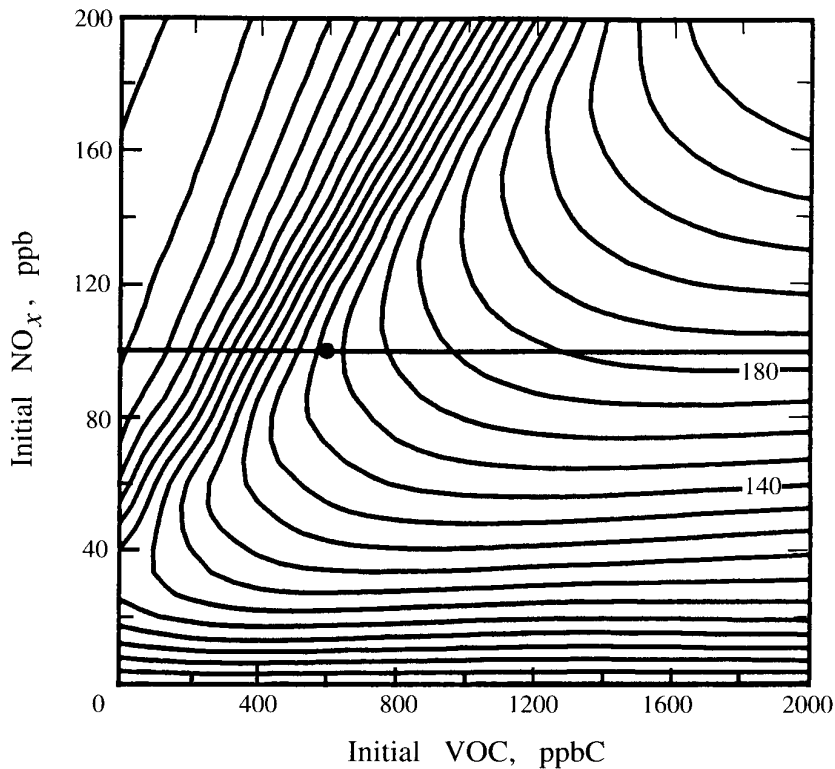


FIGURA 5-15 - Contour plot that relates the distribution of initial NO_x and VOC concentrations.

Figura-5

6. Bibliografia

- Chapman, S. (1930). A theory of upper atmospheric ozone, Mem. Royal Meteorological Society, **3**, pp: 103-125.
- Crutzen, Paul J. (1970) The influence of nitrogen oxides on atmospheric ozone content, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, **96**, pp: 320-325.
- Farman, J.C.; Gardiner, B.G.; Shanklin, J.D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/No_x interaction, Nature, **315**, pp: 207-210.
- Jeffries, H.E. e Crouse, R. (1990). Scientific and technical issues related to the application of incremental reactivity. Departmente of Environmental Sciences and Engineering, University of Carolina, Chapel Hill, NC.
- Johnston, H.S. (1971). Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust, Science, **173**, pp: 517-522.
- Molina, M.J. and Rowlandk, F.S. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalyzed destruction of ozone, Nature, **249**, pp: 810-812.
- Rowlandk, F.S. and Molina, M.J. (1975). Chlorofluoromethanes in the environment, Rev. Geophys. Space Phys., **13**, pp: 1-35.
- Seinfeld, J.H.; Pandis S.N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics, from air pollution to climate change, John Wiley&Sons, INC.
- Stolarski, R.S. and Cicerone, R. J. (1974). Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone, H. Can. Chem., **52**, pp: 1610-1615.