

Química Atmosférica

Aula 1

Conceitos básicos, gases traço,
poluição do ar

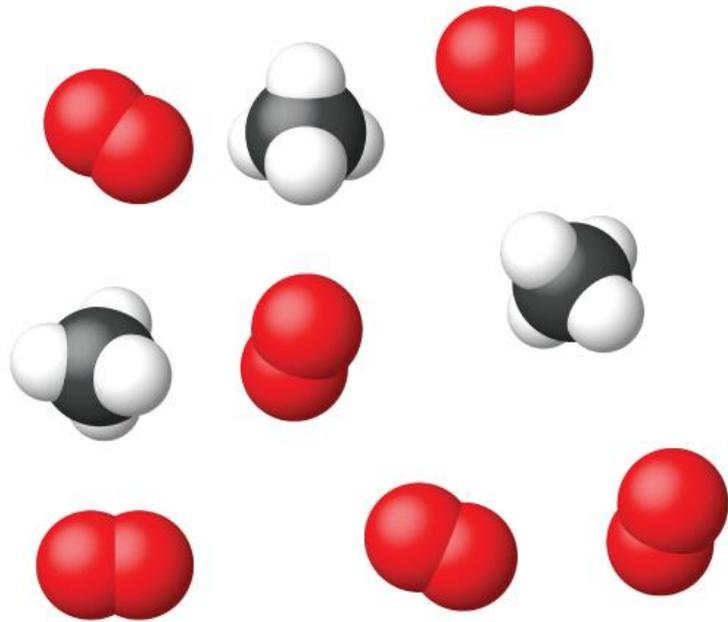
Dra Milena Ponczek

30/09/2019

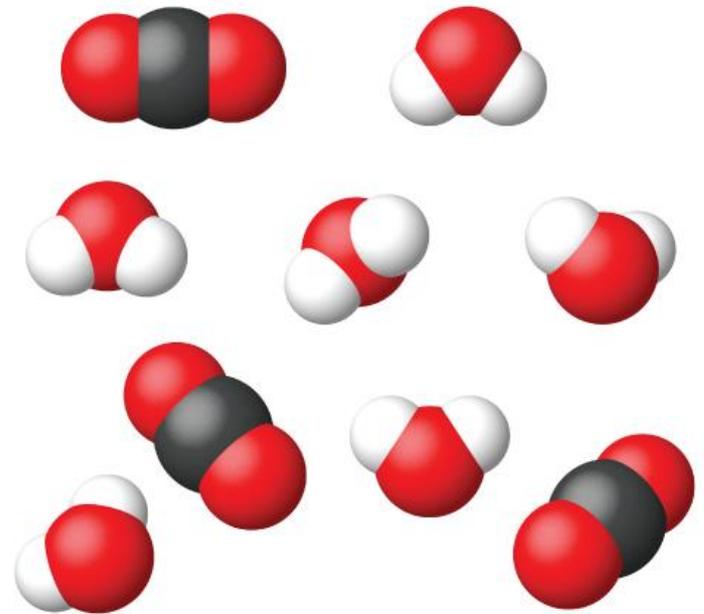
milenap@if.usp.br

Química

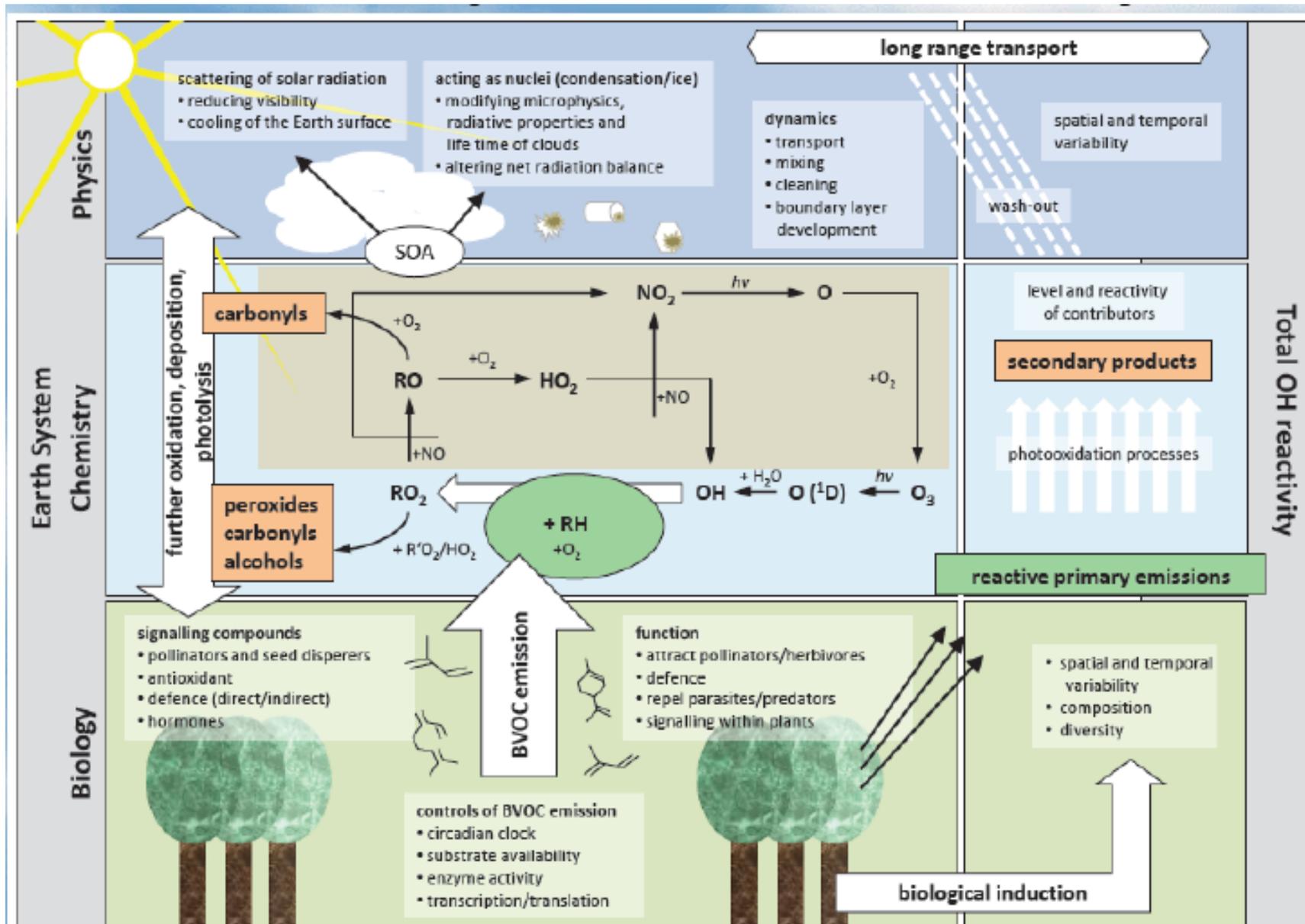
Mixture before reaction



Mixture after reaction



No mundo real, tudo acontece ao mesmo tempo



Motivação

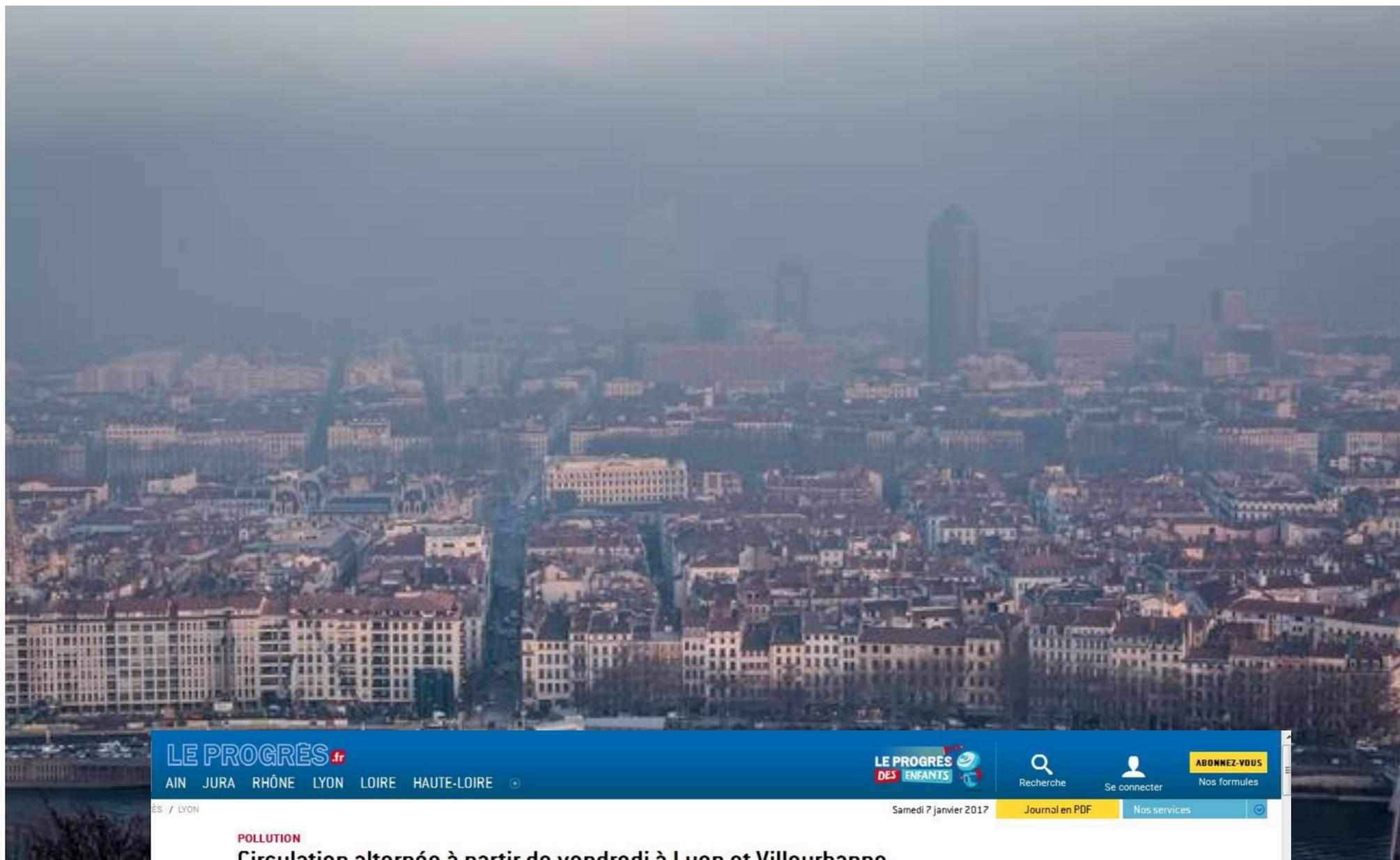
Smog em SP: alteração severa da visibilidade



Lyon, França



Lyon, França – dezembro 2016



LE PROGRÈS.fr

AIN JURA RHÔNE LYON LOIRE HAUTE-LOIRE

LE PROGRÈS.fr
DES ENFANTS

Recherche

Se connecter

ABONNEZ-VOUS
Nos formules

ES / LYON

Samedi 7 janvier 2017

Journal en PDF

Nos services

POLLUTION

Circulation alternée à partir de vendredi à Lyon et Villeurbanne

Vu 183469 fois | Le 07/12/2016 à 13:28 | mis à jour le 30/12/2016 à 15:59

A LIRE AUSSI



Também fenômenos naturais como ...



Impactos na saúde humana

AIR POLLUTION – THE SILENT KILLER

Every year, around **7 MILLION DEATHS** are due to exposure from both outdoor and household air pollution.

Air pollution is a major environmental risk to health. By reducing air pollution levels, countries can reduce:



Stroke



Heart disease



Lung cancer, and both chronic and acute respiratory diseases, including asthma

REGIONAL ESTIMATES ACCORDING TO WHO REGIONAL GROUPINGS:



- Over 2 million** in South-East Asia Region
- Over 2 million** in Western Pacific Region
- Nearly 1 million** in Africa Region
- About 500 000** deaths in Eastern Mediterranean Region
- About 500 000** deaths in European Region
- More than 300 000** in the Region of the Americas

DEATHS LINKED TO OUTDOOR AND HOUSEHOLD AIR POLLUTION

7 million people die prematurely every year from air pollution – both household and outdoor. Among these deaths:



21% are due to pneumonia



20% from stroke



34% from ischaemic heart disease



19% from chronic obstructive pulmonary disease (COPD)



7% from lung cancer

CLEAN AIR FOR HEALTH

#AirPc

#BeatAirPollution #WorldEnvironmentDay in #GENeva

TH

#AirPollution



Beat Air Pollution



E no meio ambiente...



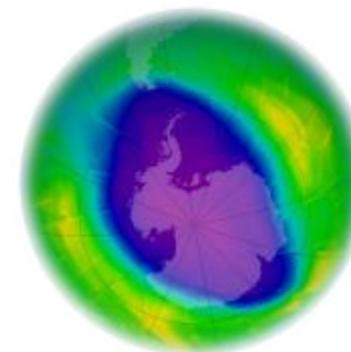
Vegetação apresenta sinais de que foi atingida por chuva ácida em Cubatão

Folha exposta à 80 ppb de O_3



Química Atmosférica - panorama

- Poluição do ar
- Chuva Ácida
- Ozônio Troposférico
- Destruição da camada de ozônio
- Smog fotoquímico
- Mudanças Climáticas



Na aula passada....

O que é poluição?

Estado indesejável do ambiente natural contaminado por substâncias nocivas como consequência de atividades humanas.

O que é poluição do ar?

Estado indesejável **da atmosfera natural contaminada** por substâncias nocivas como consequência de atividades humanas.



Na aula passada....

OK, mas...

na atmosfera que substâncias ou tipo de substâncias nocivas estamos falando?

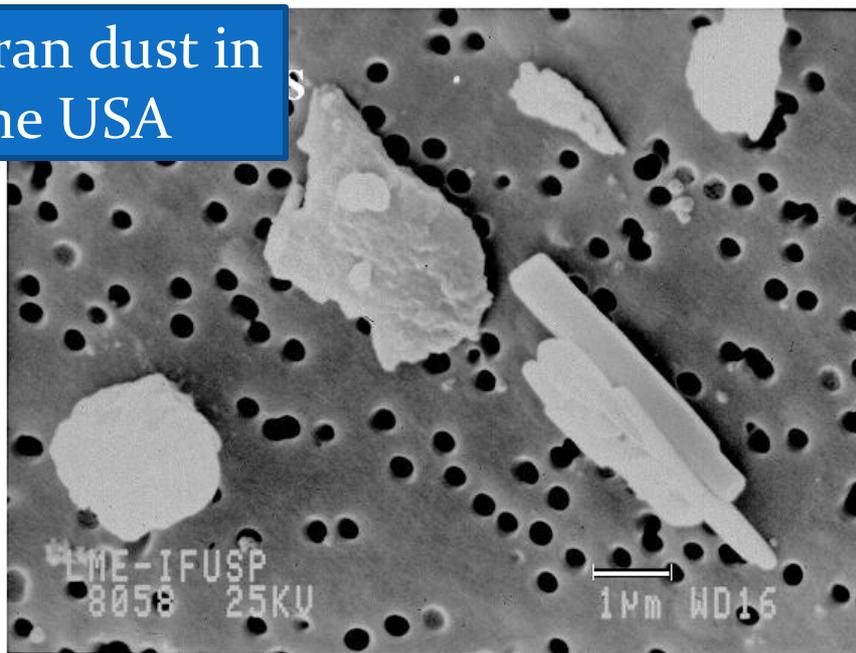
gases

aerossóis

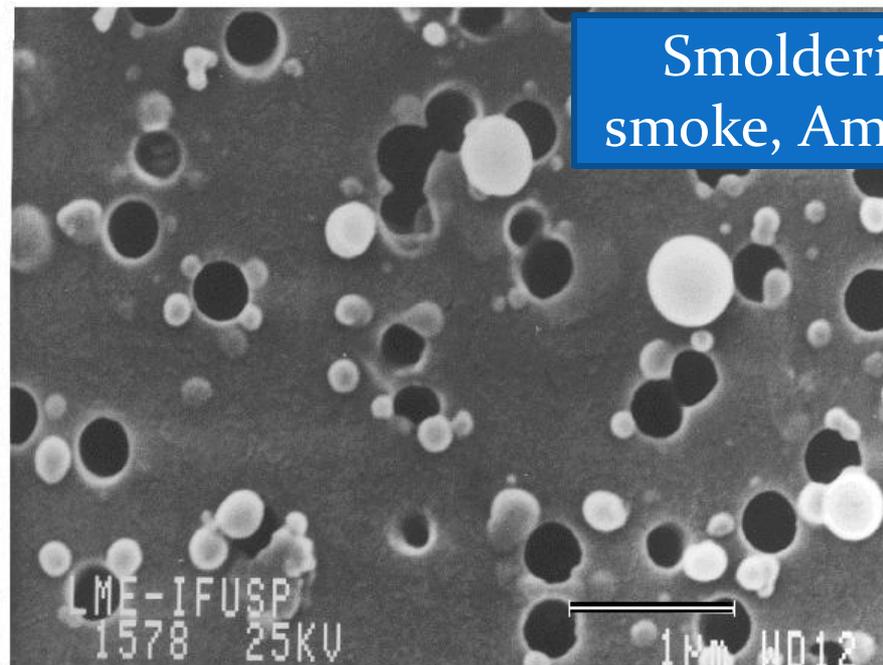


Exemplos

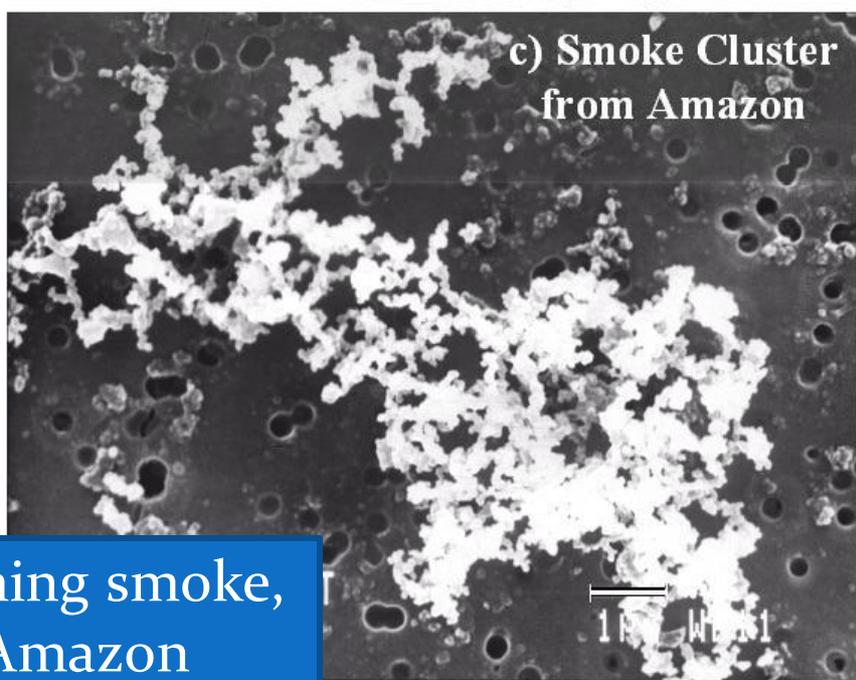
Saharan dust in
the USA



Smoldering
smoke, Amazon

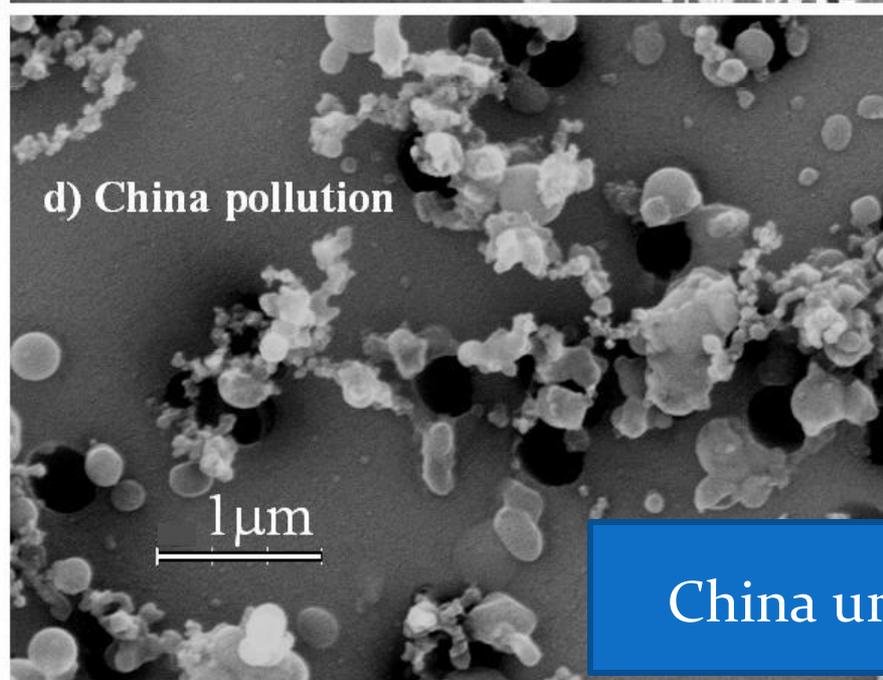


c) Smoke Cluster
from Amazon



Flaming smoke,
Amazon

d) China pollution



China urban

Voltando a aula passada....

OK, mas...

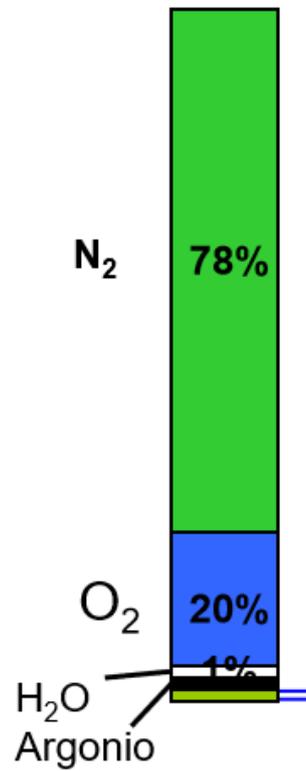
na atmosfera que substâncias ou tipo de substâncias nocivas estamos falando?

gases

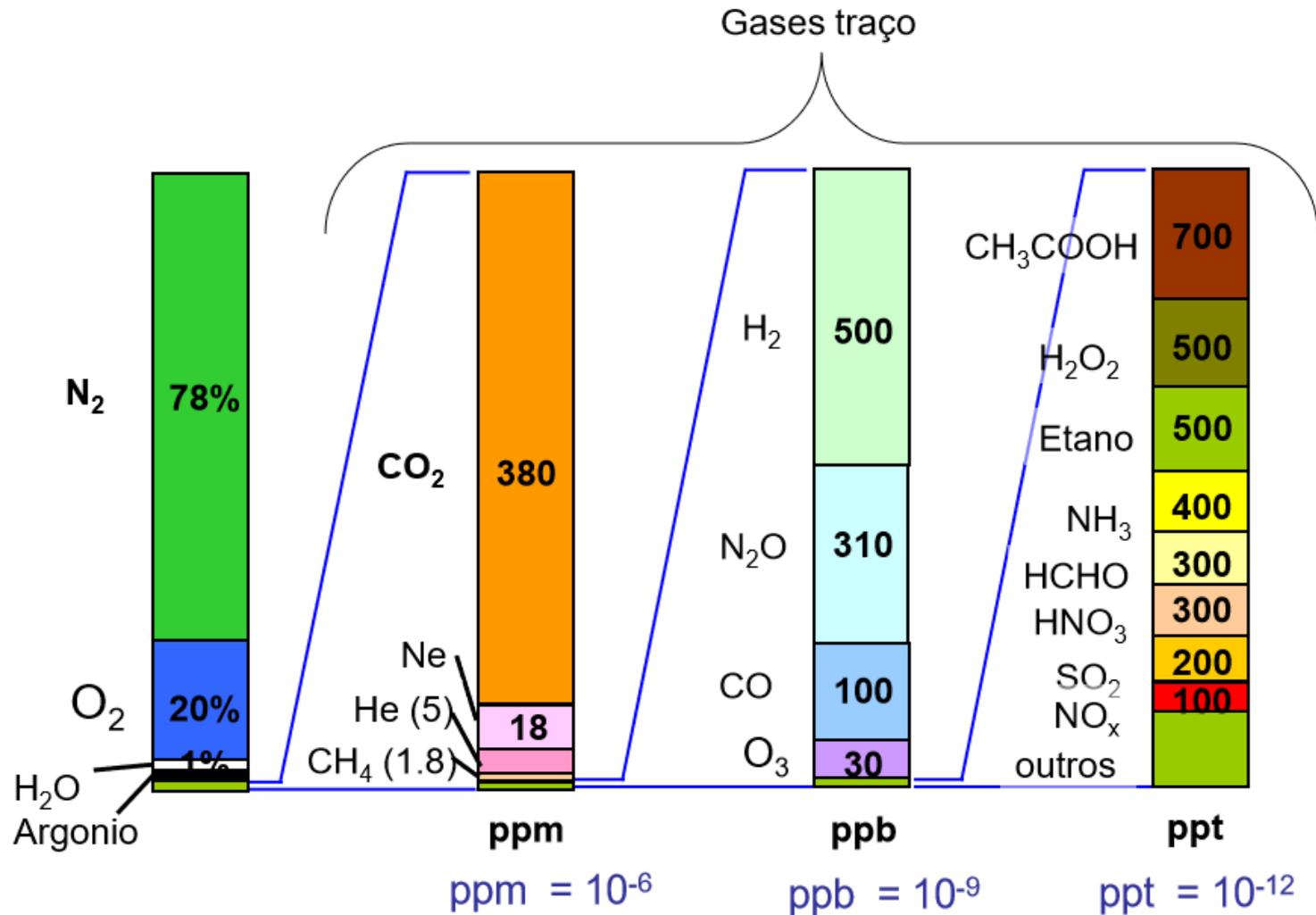
aerossóis



Composição da Atmosfera



Composição da Atmosfera



Fontes de gases traço

Naturais

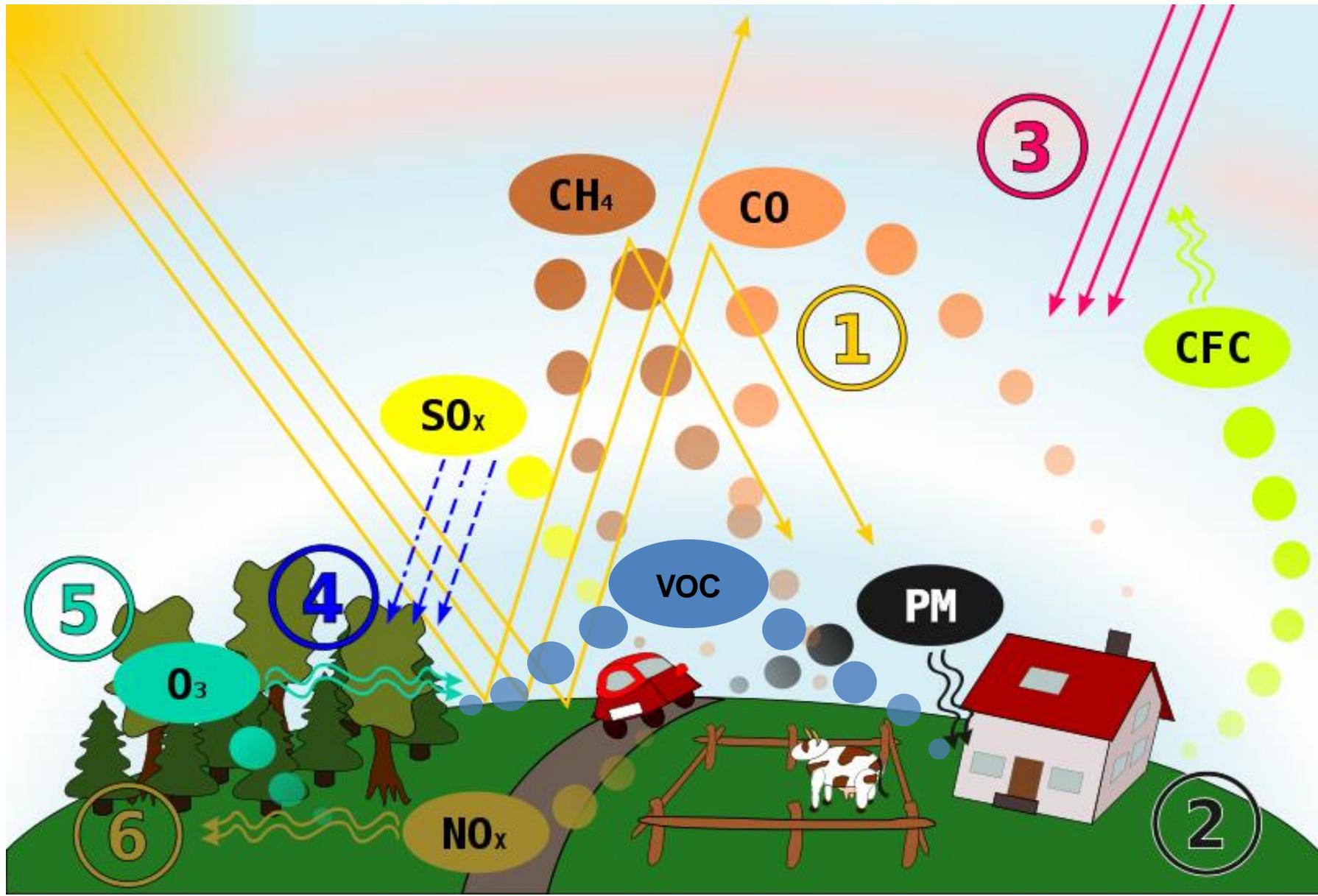


Antropogênicos



Poluentes Atmosféricos

CO, NO_x, SO_x, COVs, CH₄, O₃, fuligem, material particulado (MP ou PM), outros



Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera

CETESB - Tabela 1 – Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera.

Poluente	Características	Fontes Principais	Efeitos Gerais ao Meio Ambiente
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser oxidado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ . É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinarias de petróleo, veículos a diesel, produção de polpa de celulose e papel, fertilizantes.	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos (os quais contribuem para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas, incinerações.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.	
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente para a atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.

Classificação dos Poluentes Atmosféricos

Poluentes primários:

- emitidos diretamente para a atmosfera.

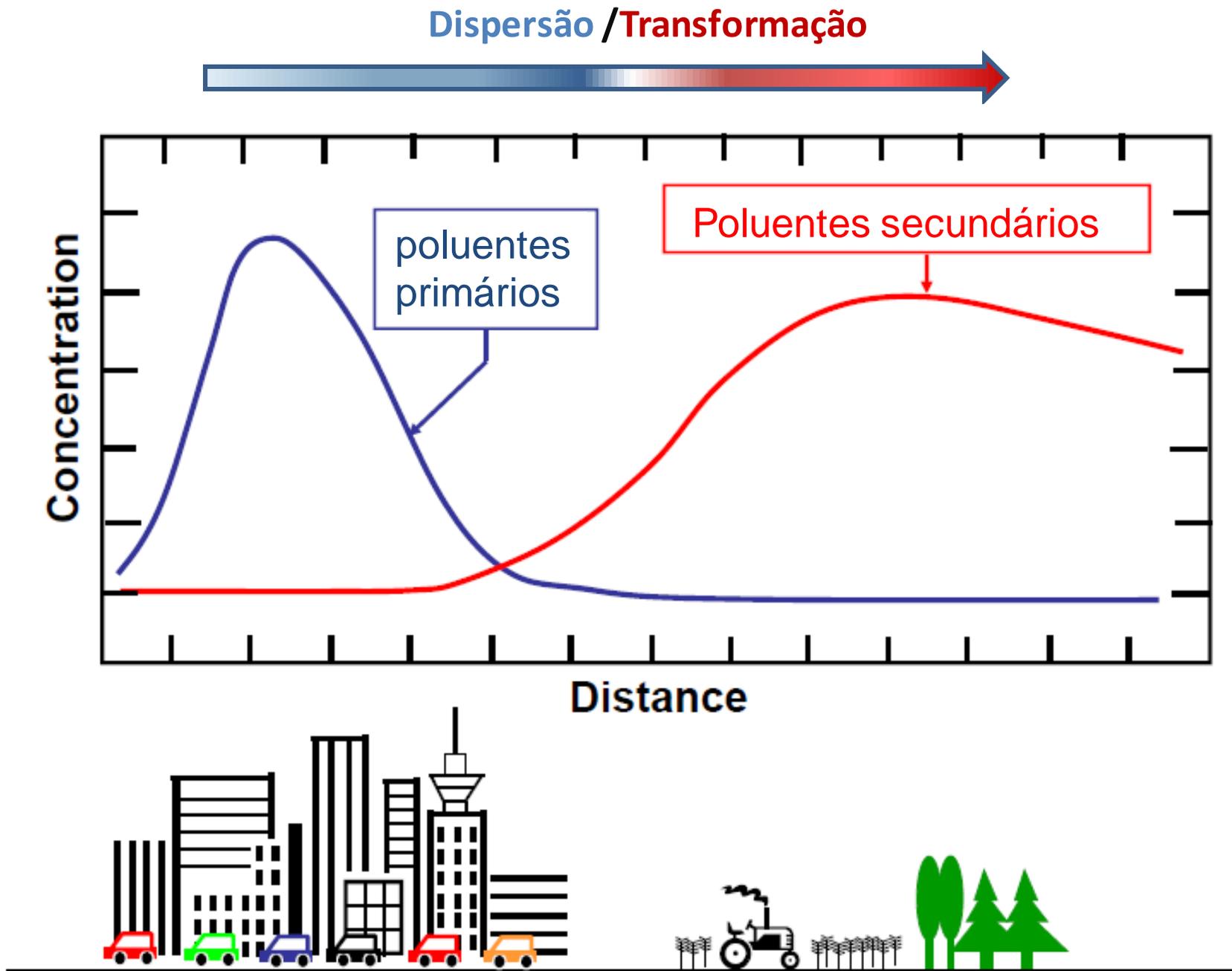
Poluentes secundários

- se formam na atmosfera a partir de precursores.

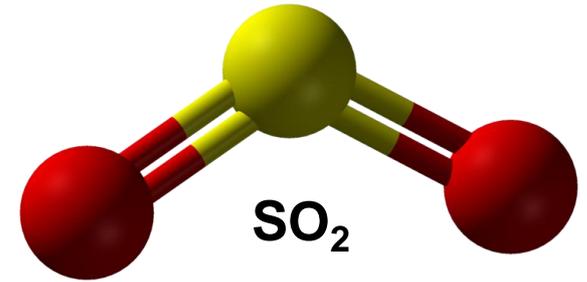
Transformação química (oxidação)



Poluentes primários x secundários



SO₂ e SO_x



SO₂ é um indicador para o grupo maior de óxidos gasosos de enxofre (SO_x).

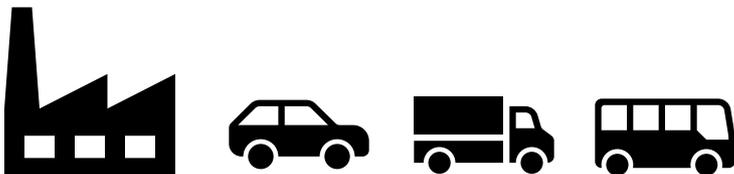
Fontes

combustão de combustíveis fósseis: veicular, em usinas de energia e outras instalações industriais.

Impactos

dissolução na água (gota de nuvem ou de chuva) formando ácido sulfúrico (H₂SO₄) → CHUVA ÁCIDA

reage com outros compostos na atmosfera formando partículas finas → HAZE

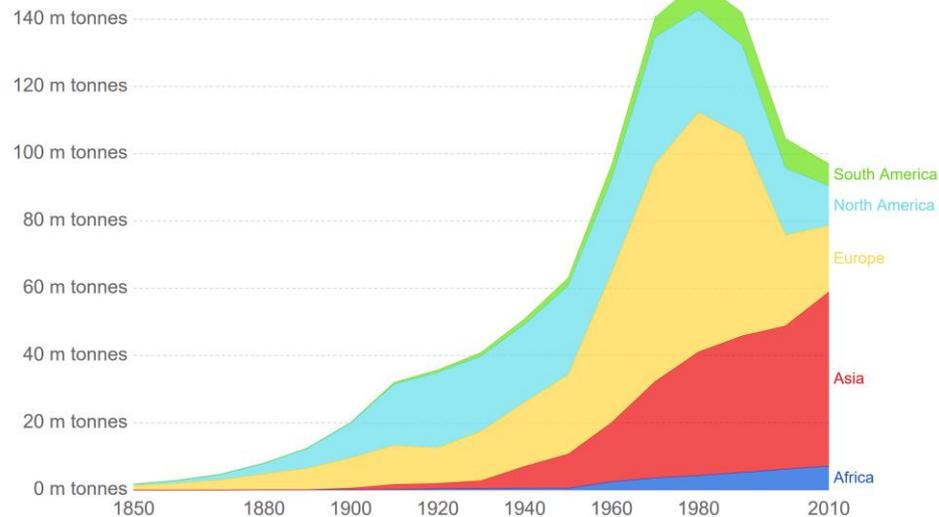


SO₂ emissions

No mundo

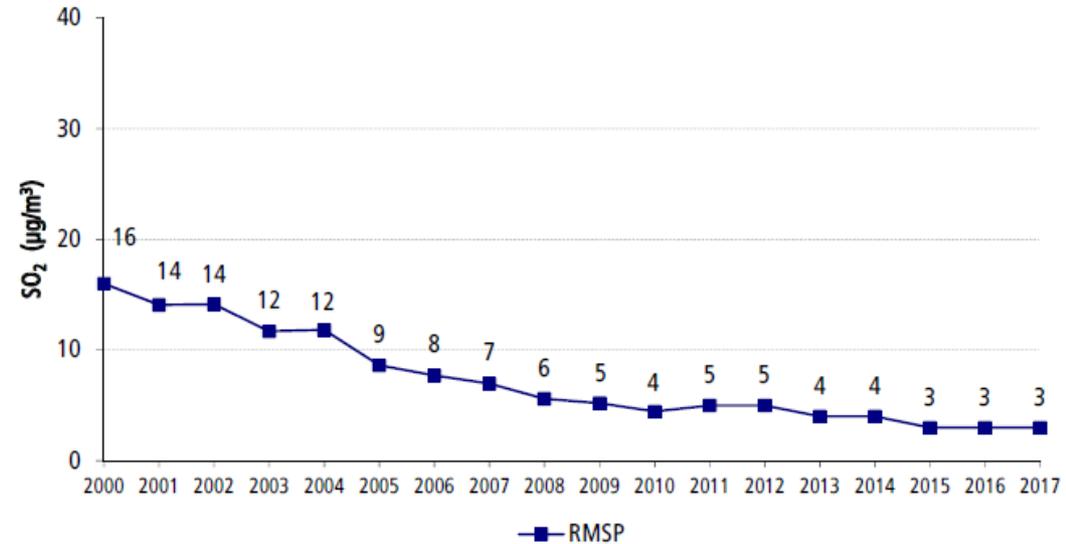
Global sulphur dioxide (SO₂) emissions by world region

Annual sulphur dioxide (SO₂) emissions in million tonnes



Source: Clio Infra; Klimont, et al (2013) OurWorldInData.org/air-pollution/ • CC BY
Note: Data from 1850-2000 based on Clio Infra datasets. Data extended to 2010 using data from Klimont et al. (2013) publication: "The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions", which applies the same methodology for emissions estimation.

E no Brasil?
E na RMSP



Evolução das concentrações médias anuais – RMSP

SO₂ vêm sendo reduzido lentamente ao longo dos anos na RMSP, como resultado, principalmente, do controle sobre as fontes fixas e da redução do teor de enxofre dos combustíveis, tanto industrial como automotivo.

NO_x e NO_y



- espécies-chave contendo nitrogênio.
- rápida interconversão entre NO e NO₂ na troposfera → (a seguir).

NO_y = NO_x + all of its reservoir species:



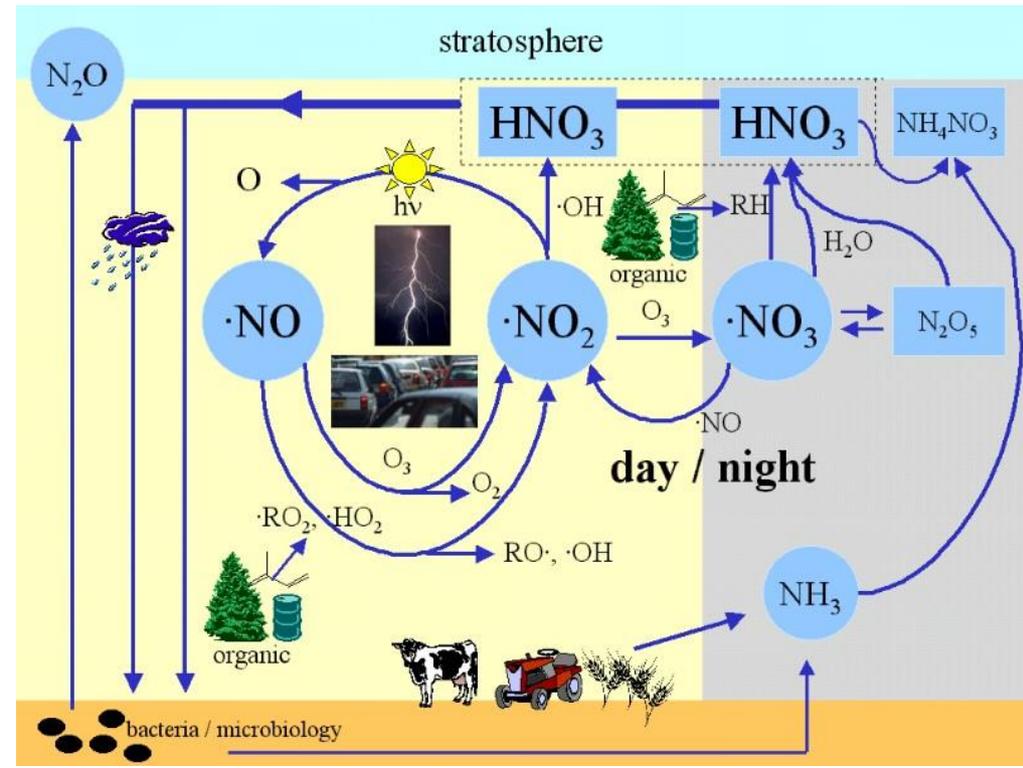
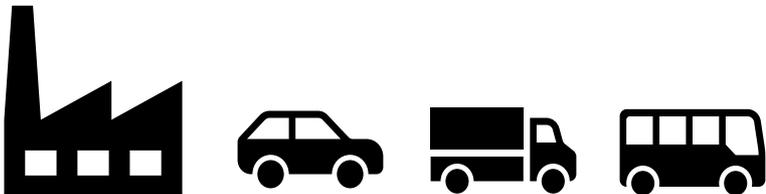
Por que as espécies de nitrogênio são importantes?

envolvidas em processos químicos importantes na troposfera e na estratosfera:

- NO_2 é essencial para a formação de ozônio troposférico.
- HNO_3 é ingrediente chave na chuva ácida.
- NO_3^- é o oxidante primário à noite.

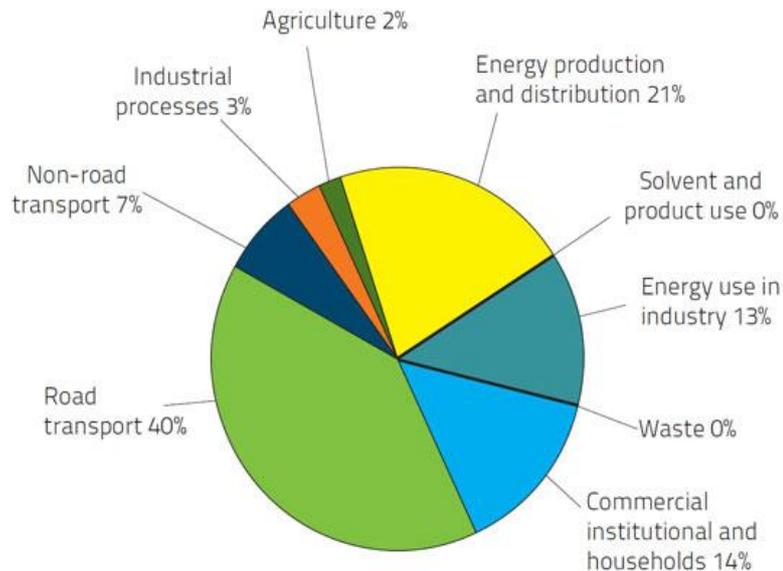
Fontes:

Processos de combustão em geral: veículos, geração de energia (carvão), fornos de cimento, etc.



NOx emissions

Na UE



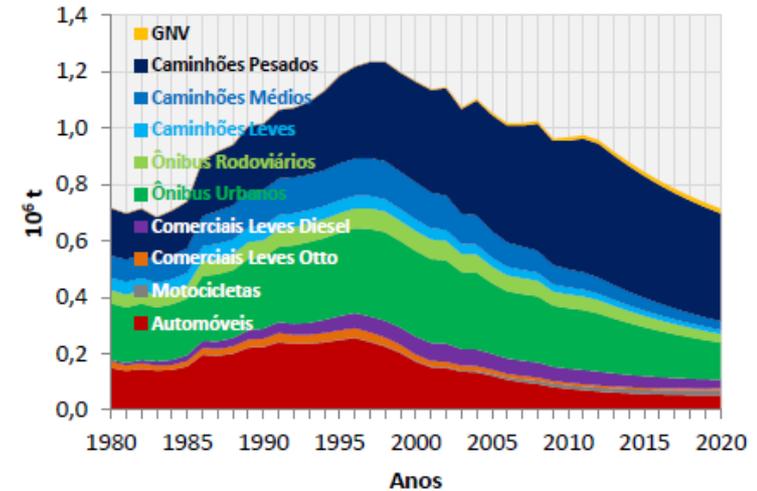
Emissões de NOx na UE – por setores, 2011

No Brasil...

Inventário de emissões veiculares



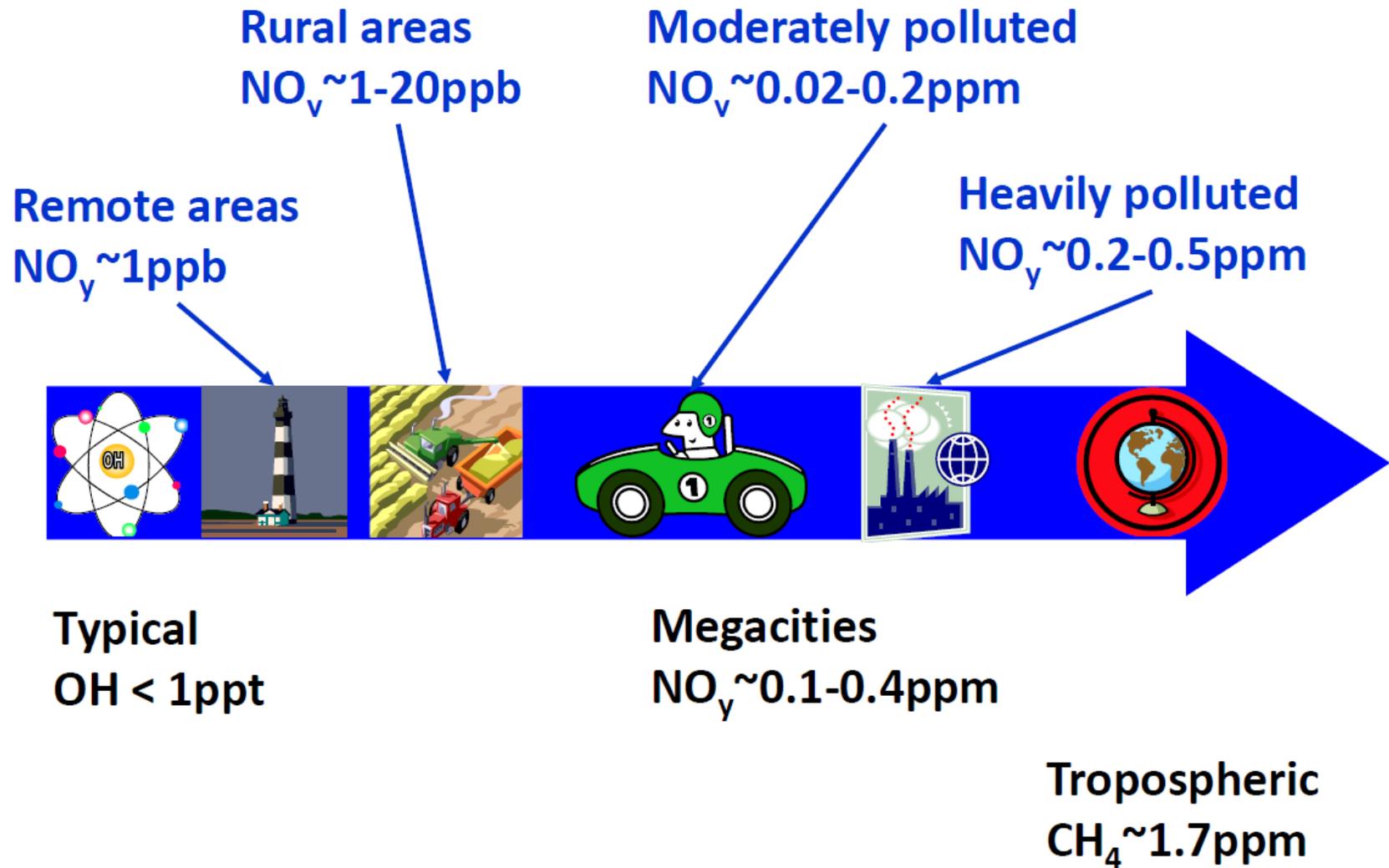
2011



Emissões de NOx por categoria de veículos

Não encontrei um inventário de emissões nacional por setor!!!

Some typical concentrations



Compostos Orgânicos Voláteis (COV)

- Segundo a EPA:

“São compostos químicos orgânicos cuja composição torna possível sua evaporação sob condições atmosféricas normais de temperatura e de pressão.”

- Além disso:

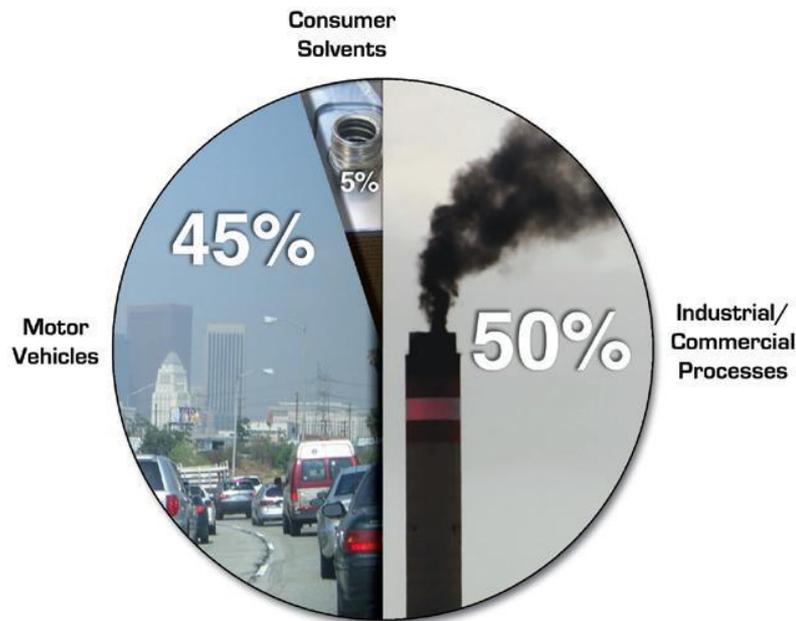
“Qualquer composto de carbono que participe de reações fotoquímicas atmosféricas.

(exceto os designados pela EPA como tendo reatividade fotoquímica insignificante).”

Grande variedade de diferentes famílias de compostos orgânicos são englobadas na categoria de COV.

Emissão de COVs

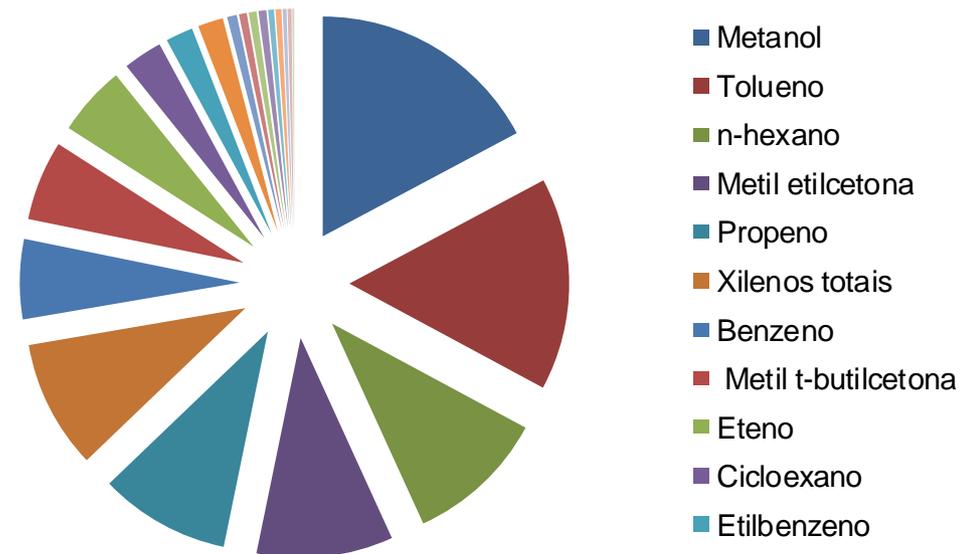
- Qualquer atividade biológica libera compostos orgânicos para atmosfera.
- **Fontes biogênicas:** vegetação, solo, oceanos.
- **Fontes antropogênicas:**



Sources of Anthropogenic VOC

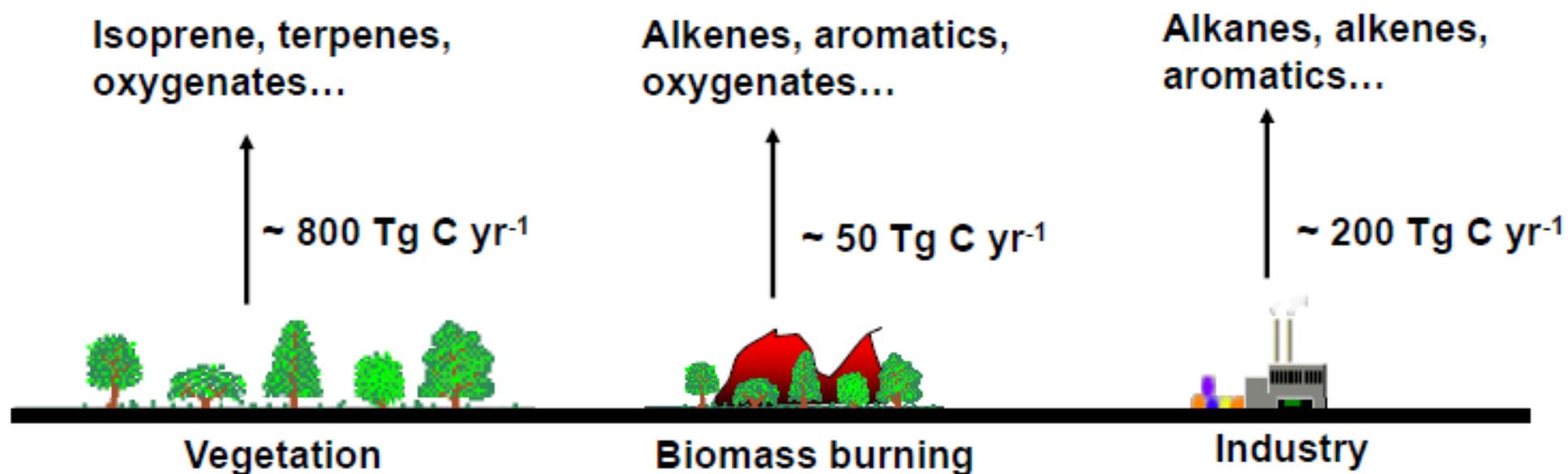
Fonte: USEPA

Emissão atm. Média (% em massa)



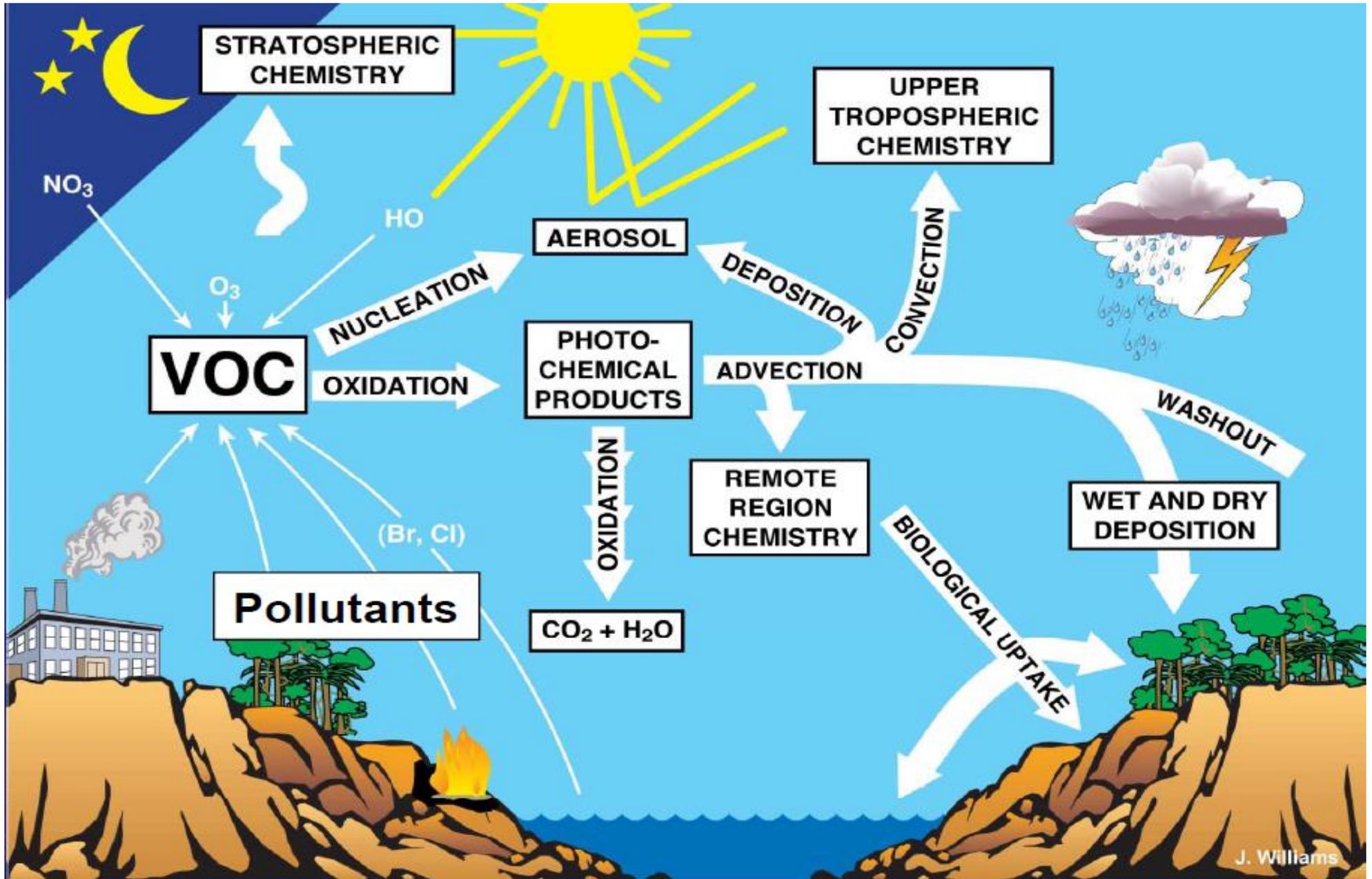
COV emitidos na atmosfera durante o processo de refino do petróleo
Fonte: ALBUQUERQUE, 2007

Emissão de COVs não metano (NMVOC)



O COV com maior fluxo global é o isopreno (fontes biogênicas).

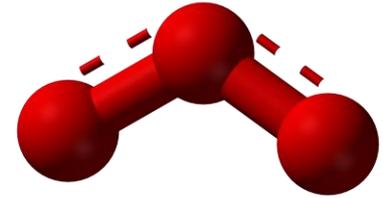
COVs na atmosfera



COVs na atmosfera

- Efeitos narcóticos e/ou tóxicos e/ou carcinogênicos.
 - Toxicidade: irritação da mucosa, dores de garganta, etc
- Participam de diversos fenômenos ligados à qualidade do ar:
- formação de aerossóis orgânicos secundários (SOA),
- formação de ozônio troposférico,
- smog,
- destruição do ozônio estratosférico:
 - CFC's, Cloretos, Brometos
- contribuição para o efeito estufa:
 - Diretamente → absorvem radiação infravermelha.
 - Indiretamente → interferem na distribuição global do metano.
- Alguns são persistentes ou recalcitrantes.

Ozônio (O₃)

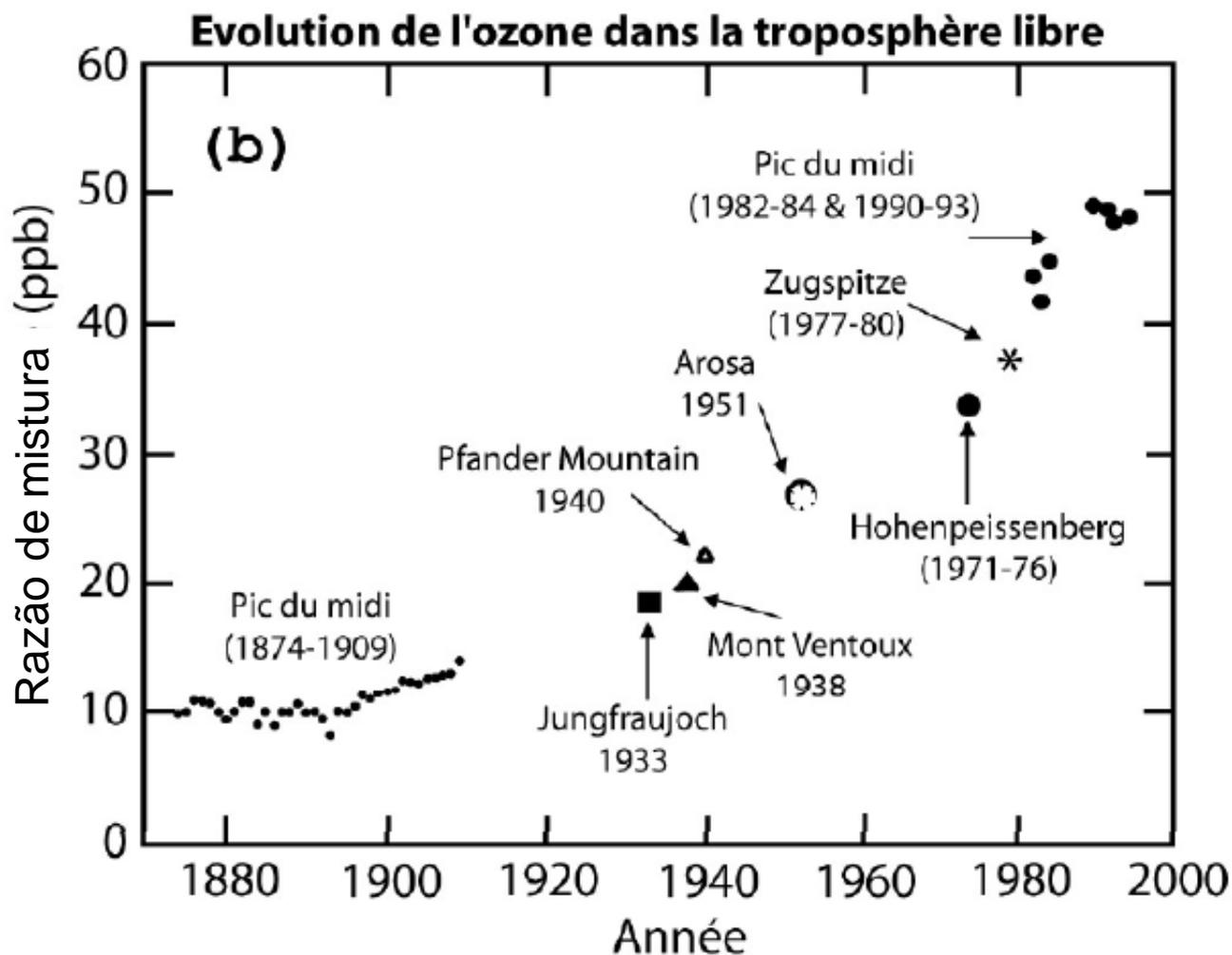


- Muito reativo: papel crucial na QA!
- Muito tóxico – efeitos na saúde humana e dos animais.
- Danos em plantas e colheitas.
- **Na estratosfera:**
 - Absorve radiação UV
 - Escudo de proteção – essencial para a vida na superfície do planeta!!
 - MR ~ 10 ppm



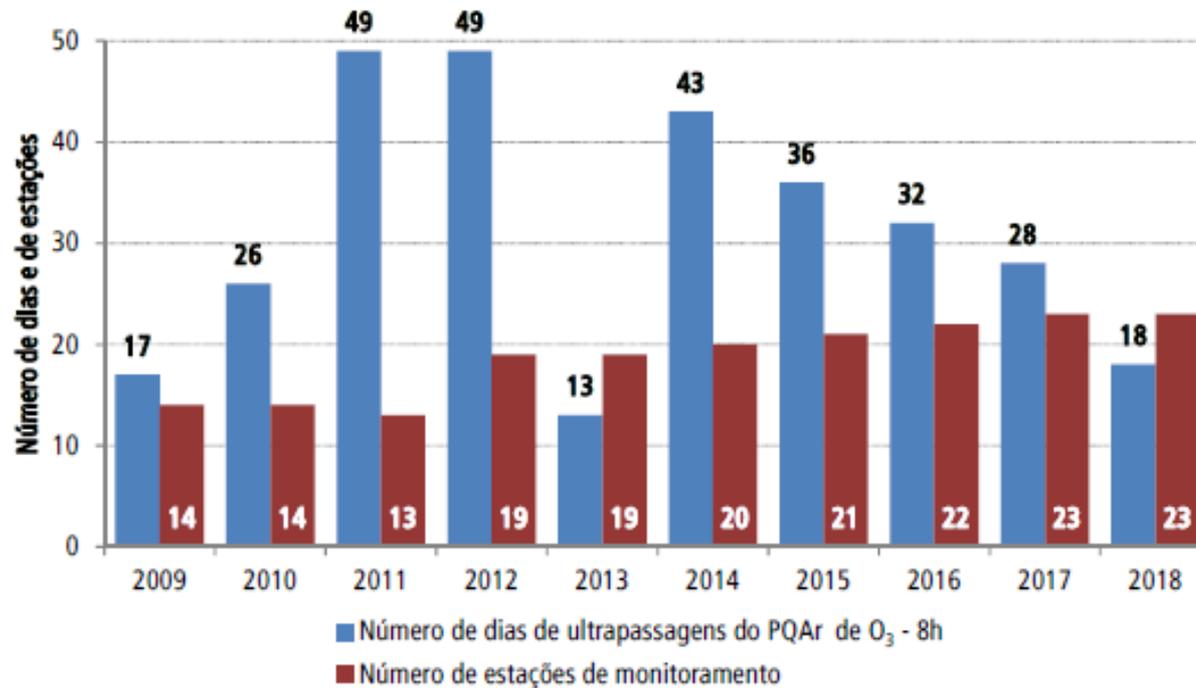
Em 1995, Paul Crutzen, Mario Molina e Sherwood Rowland foram laureados com o Prêmio Nobel de Química pelos seus trabalhos em relação à formação e decomposição do ozônio.
1º e único Nobel para a Química Atmosférica!

Evolução do O₃ na troposfera



O₃ na RMSP

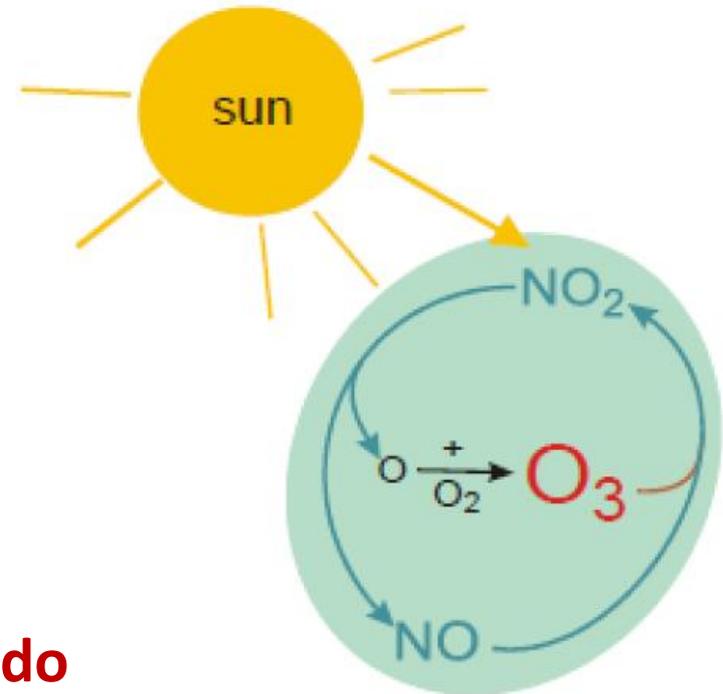
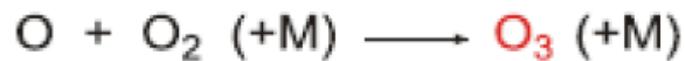
É o poluente que mais ultrapassa os padrões de qualidade do ar!



Evolução do número de dias de ultrapassagens do padrão estadual e do número de estações de monitoramento – RMSP. CETESB 2018

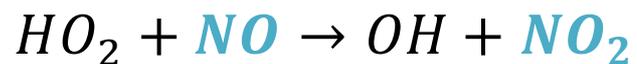
Ozone chemistry

Ciclo O₃, NO_x

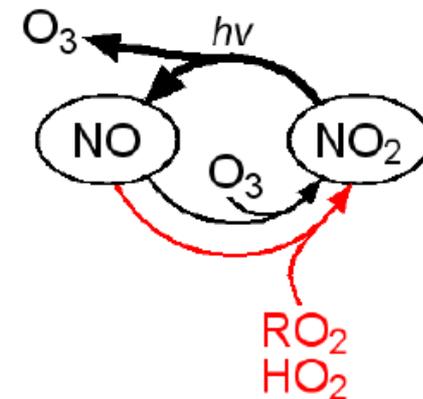


Ciclo nulo, nenhum O₃ líquido é formado

- Presença de radicais peroxi, da oxidação dos COVs perturba o ciclo.
- NO é oxidado por outras espécies → O₃ acumula.



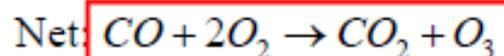
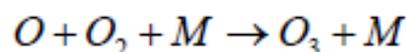
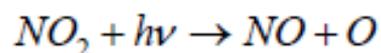
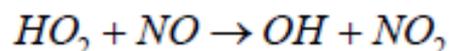
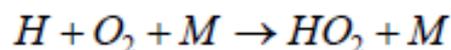
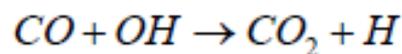
Obs: R-x representa um COV



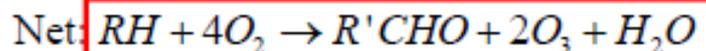
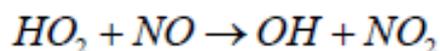
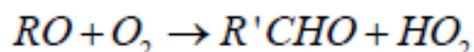
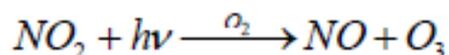
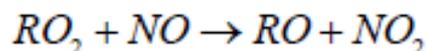
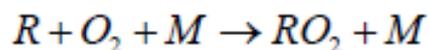
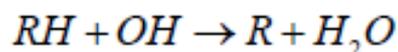
Na vida real é mais complicado...

Photochemical oxidation of CO and volatile organic compounds (VOCs) catalyzed by hydrogen oxide radicals (HO_x) in the presence of nitrogen oxide radicals (NO_x)

Oxidation of CO:



Oxidation of VOC:

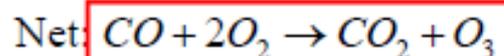
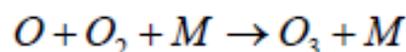
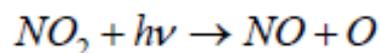
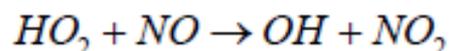
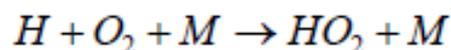
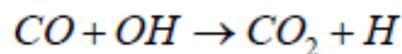


Carbonyl products can react with OH to produce additional ozone, or photolyze to generate more HO_x radicals (branching reaction)

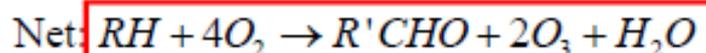
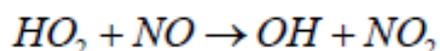
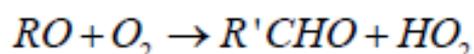
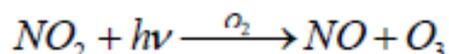
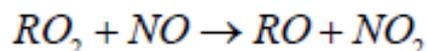
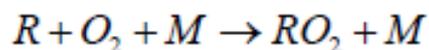
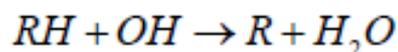
Na vida real é mais complicado...

Photochemical oxidation of CO and volatile organic compounds (VOCs) catalyzed by hydrogen oxide radicals (HO_x) in the presence of nitrogen oxide radicals (NO_x)

Oxidation of CO:



Oxidation of VOC:



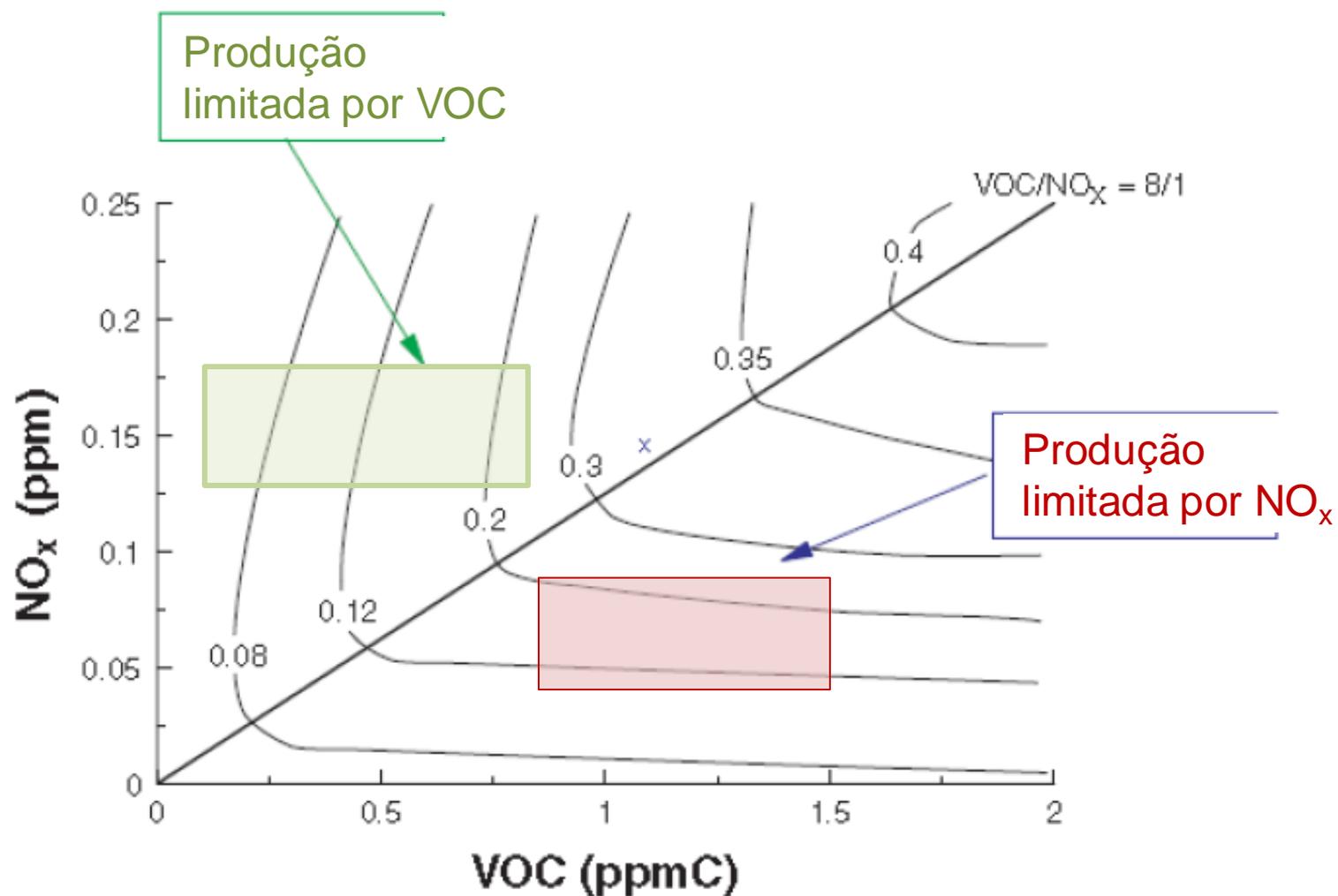
Carbonyl products can react with OH to produce additional ozone, or photolyze to generate more HO_x radicals (branching reaction)

$$P_{O_3} = (k_{HO_2}[HO_2] + k_{RO_2}[RO_2]) \cdot [NO]$$

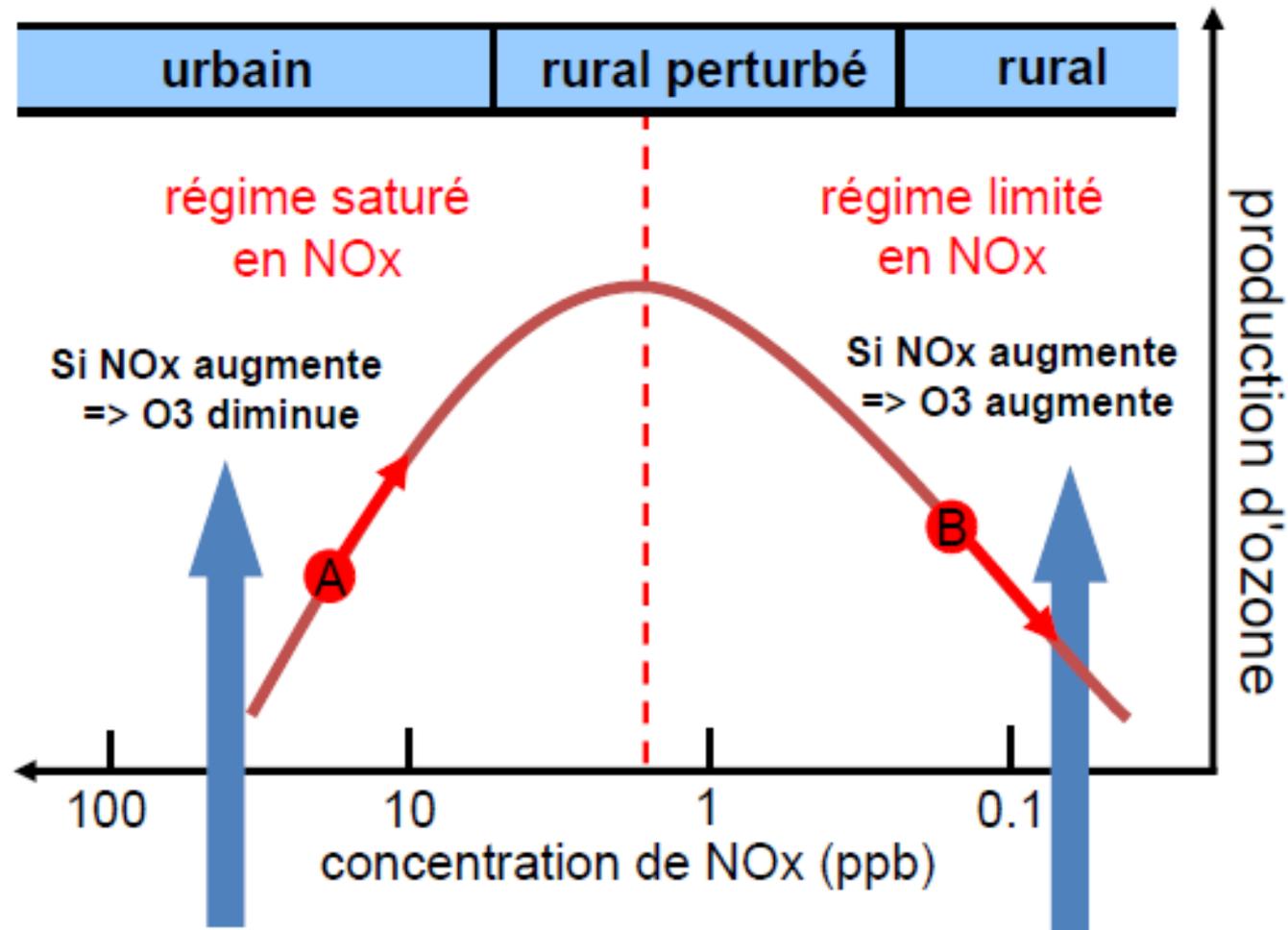
Influenciados por [COV]

Na vida real é mais complicado...

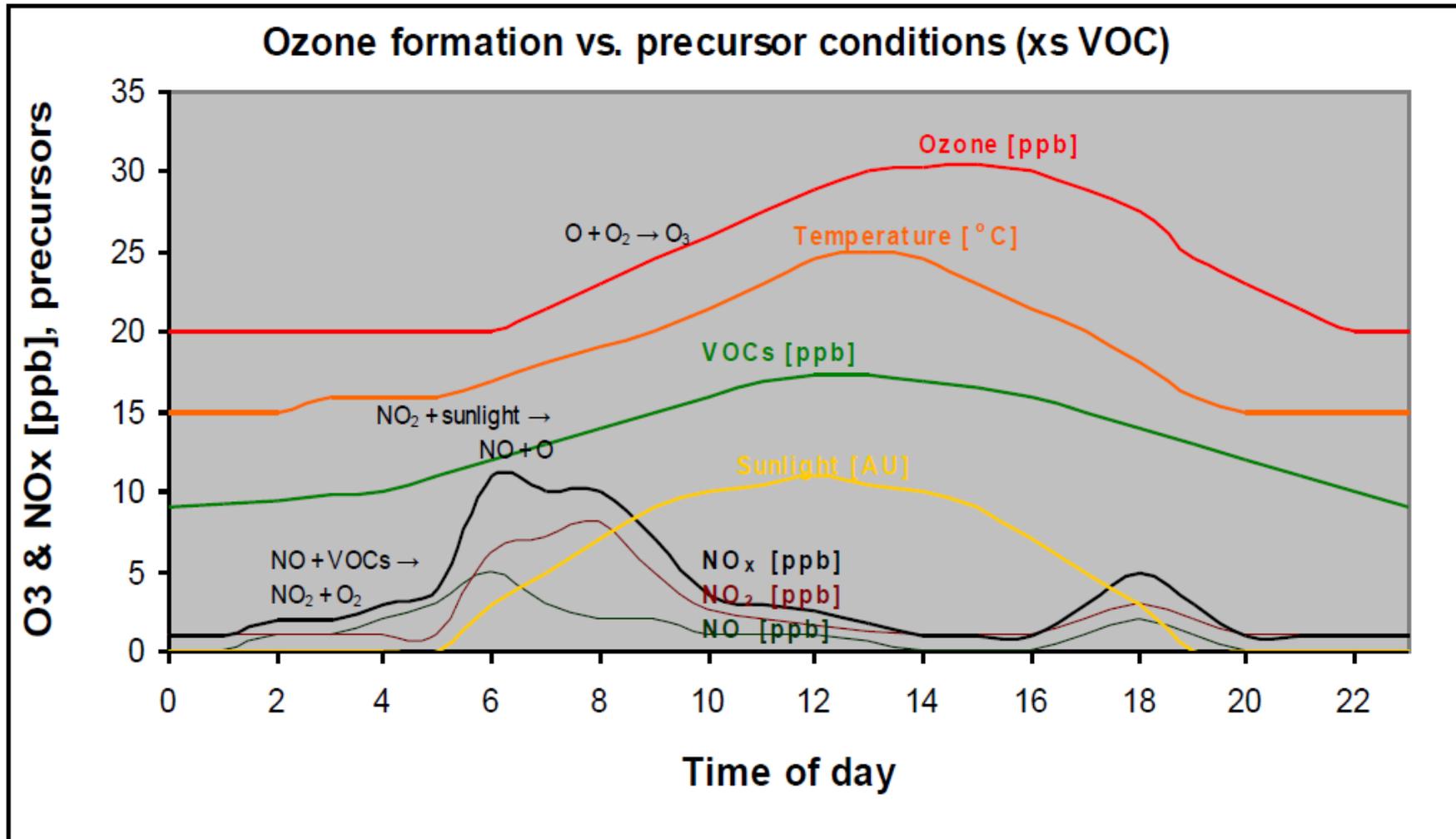
Isopleta de ozônio



Isopletas de O_3



Perfil diário de concentração O₃ e precursores

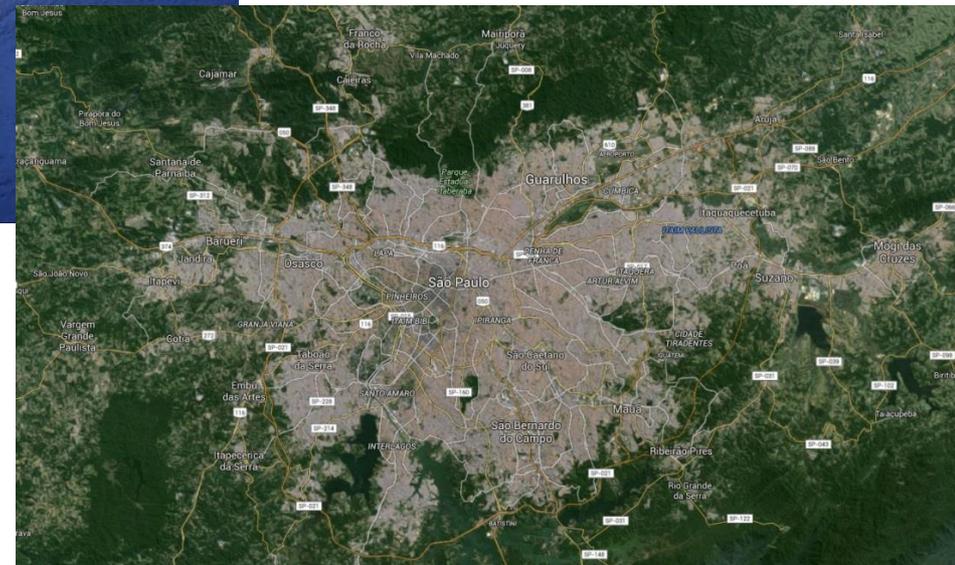
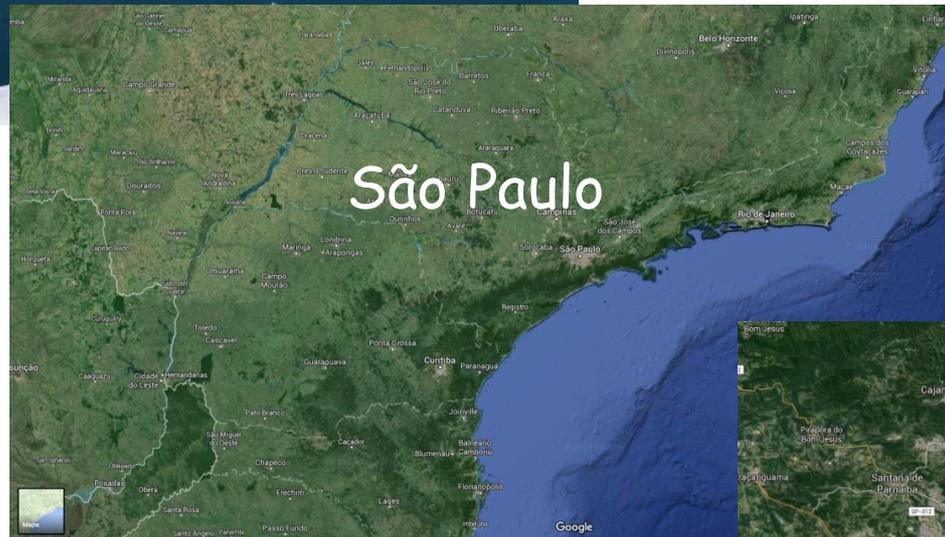
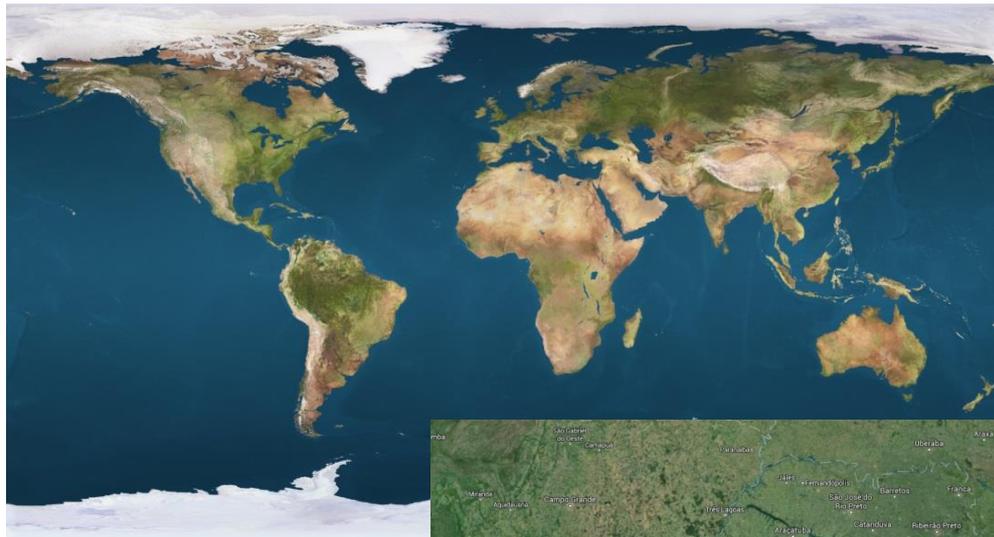


Impactos da poluição: Escalas local, regional e global

Global > 2000 Km

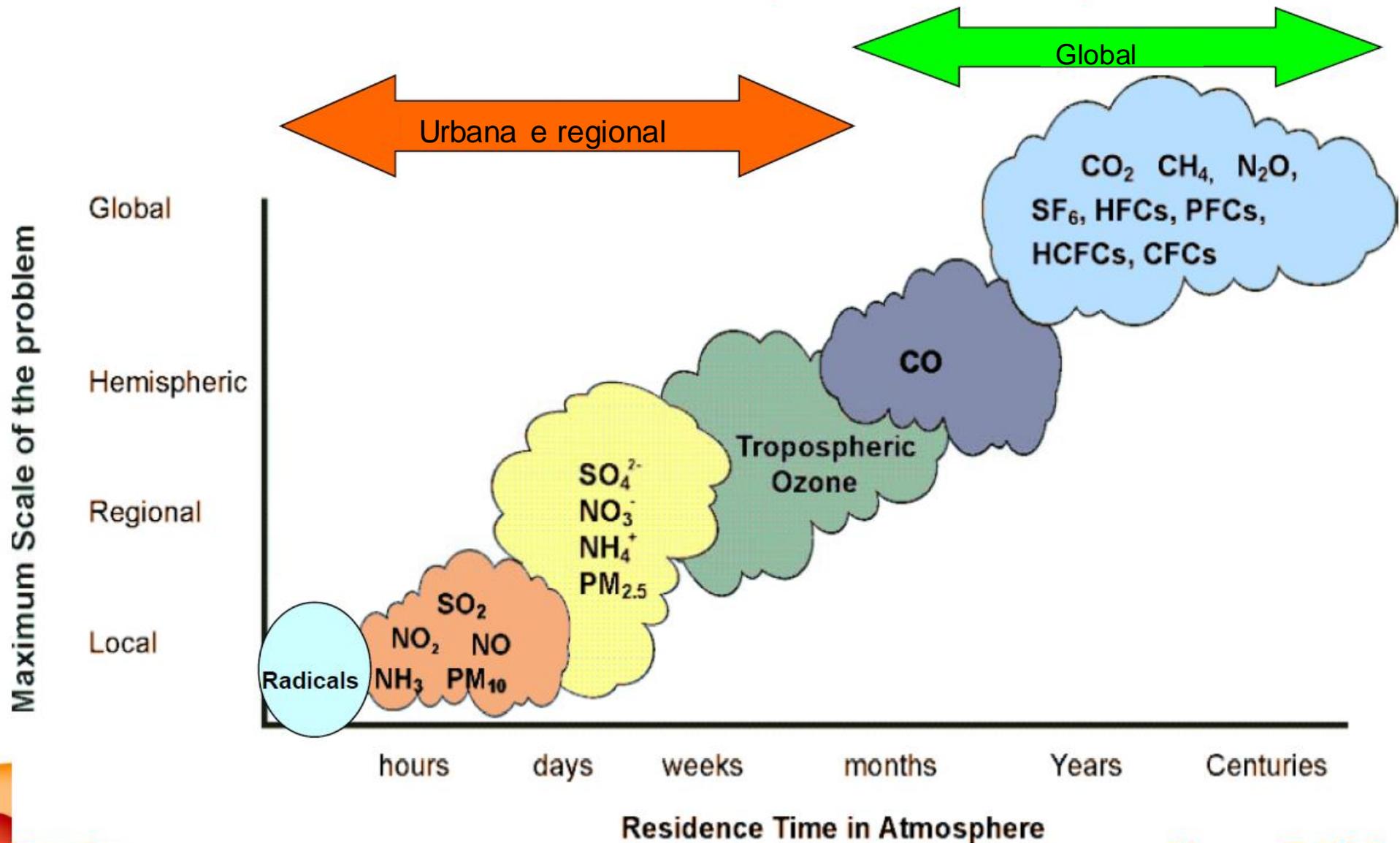
Regional > 200 Km

Local ou urbana < 20 Km



Impactos da poluição:

Escala temporal e espacial



Voltando aos diferentes tipos de poluentes...

Poluentes primários:

- emitidos diretamente para a atmosfera.

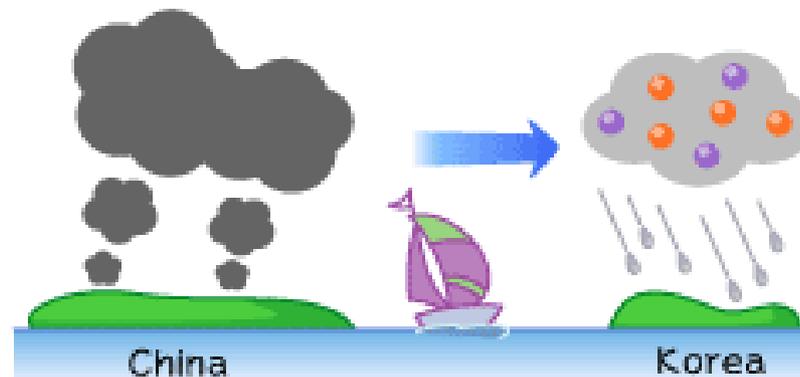
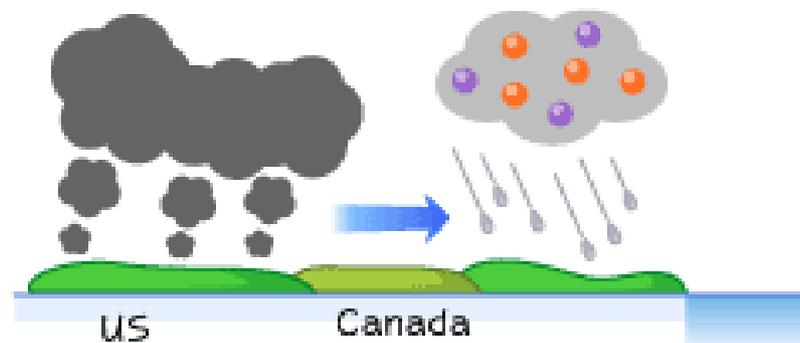
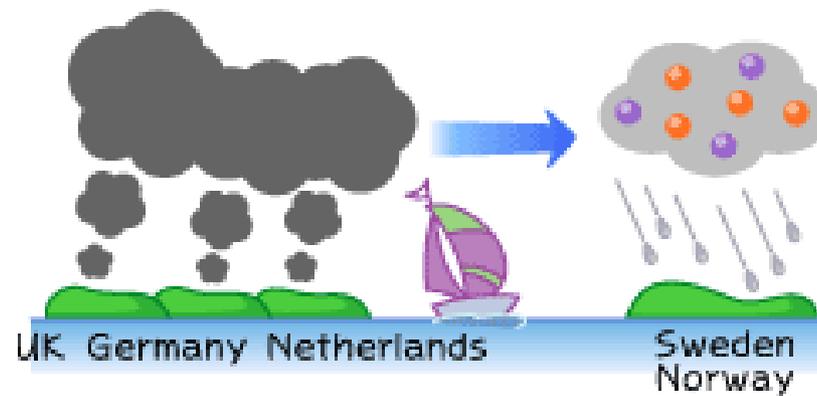
Poluentes secundários

- se formam na atmosfera a partir de precursores.

Transformação química (oxidação)



Nem sempre os efeitos ocorrem próximo às fontes



Vídeo NASA

Controle da poluição atmosférica

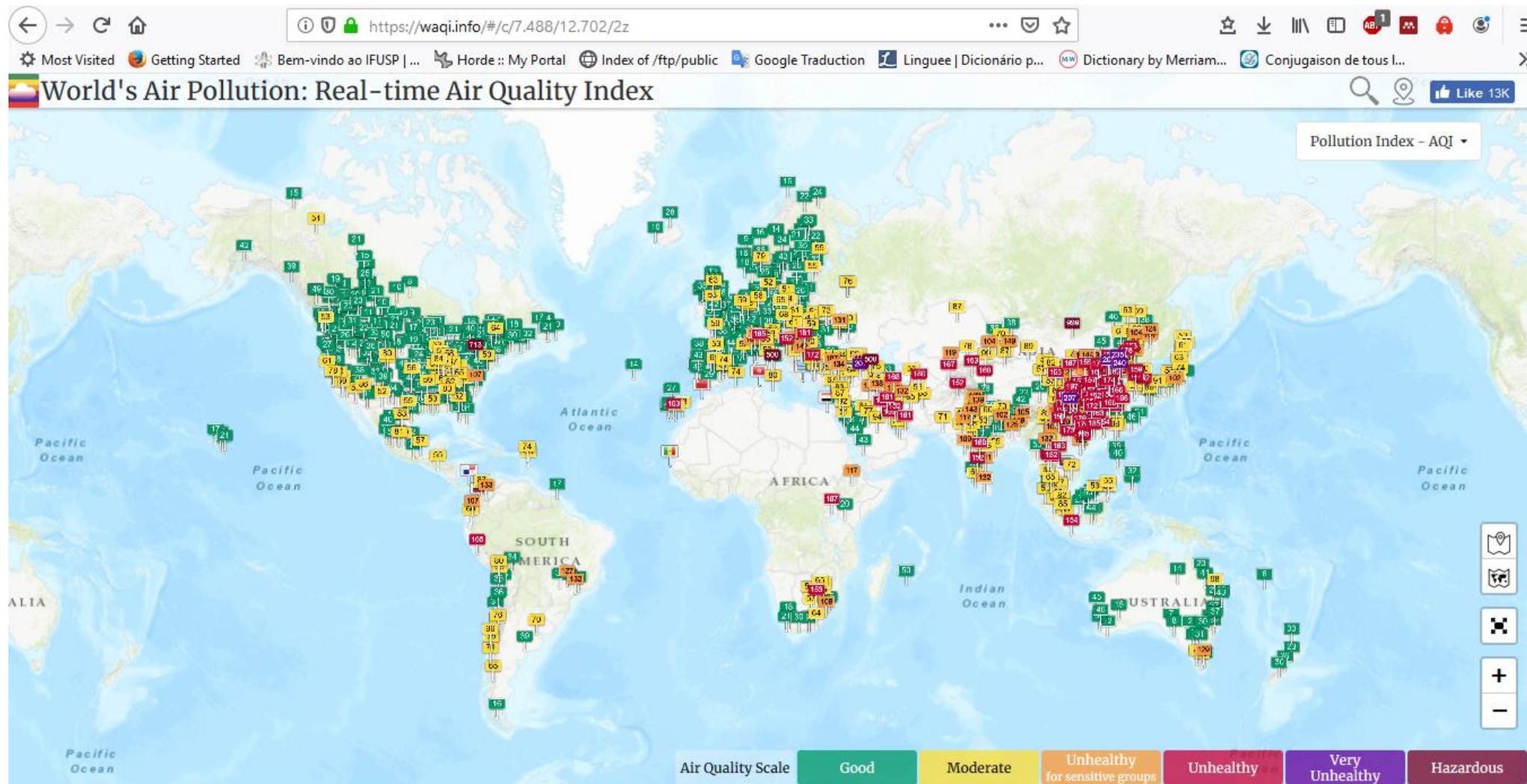
Poluentes primários

- A concentração de poluentes primários é "diretamente proporcional" às emissões.
- As estratégias de redução de emissões no nível local têm um **efeito direto** na qualidade do ar.
- **Controle de emissões =**
 - reduzir as atividades de um setor
 - reduzir os fatores de emissão de um setor

Poluentes secundários

- Não há relação direta simples entre emissões precursoras.
- Por ex, as concentrações de COV, NOx e as concentrações de O₃
- Estratégias de redução de emissões em nível local têm um **impacto "limitado"** na redução de O₃.
- As estratégias a serem desenvolvidas "**excedem**" a **escala local**.

Monitoramento da qualidade do ar



<https://waqi.info/>

Rede da CETESB: <https://servicos.cetesb.sp.gov.br/qa/>

Exemplo: greve dos caminhoneiros 2018



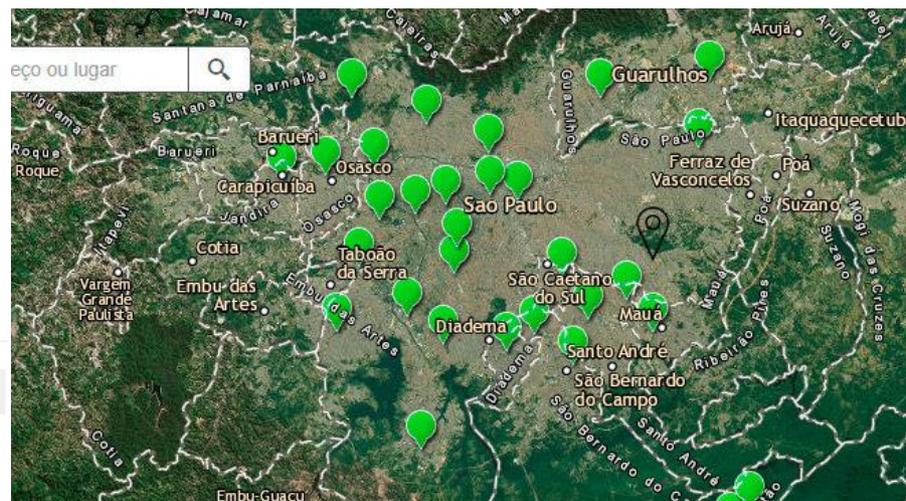
SP: Qualidade do ar fica acima da média com menos carros e caminhões

Com a redução de veículos circulando e condições meteorológicas favoráveis, qualidade do ar é boa em toda a região metropolitana de São Paulo

SÃO PAULO

Márcio Neves, do R7

© 28/05/2018 - 18h44 (Atualizado em 28/05/2018 - 18h46)



Todas as estações de monitoramento apontavam boa qualidade do ar na segunda, 28/05/2018.

Experimento natural mostrando o impacto das emissões veiculares na qualidade do ar de grandes cidades!!!

Mensagens da aula de hoje

- Os poluentes são classificados de acordo com a emissão em **primários e secundários** ou de acordo com a fonte em **naturais e antrópicos**.
- A concentração dos poluentes é influenciada pela distribuição e intensidade das emissões, pela topografia e pelas condições meteorológicas.
- A forma mais eficiente de mitigar a poluição do ar é **identificando as suas fontes**.
- Os impactos da poluição do ar ocorrem em **todas as escalas** degradando a visibilidade, saúde e o meio ambiente.

Por hoje é isso

Aula 1

Conceitos básicos, gases traço,
poluição do ar

Profa Milena Ponczek

30/09/2019

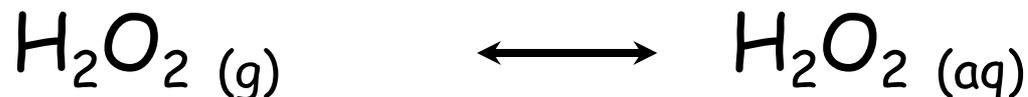
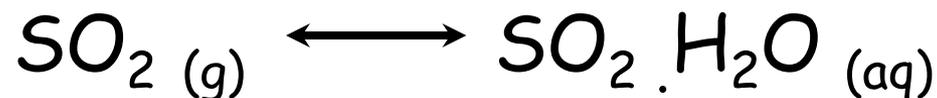
milenap@if.usp.br

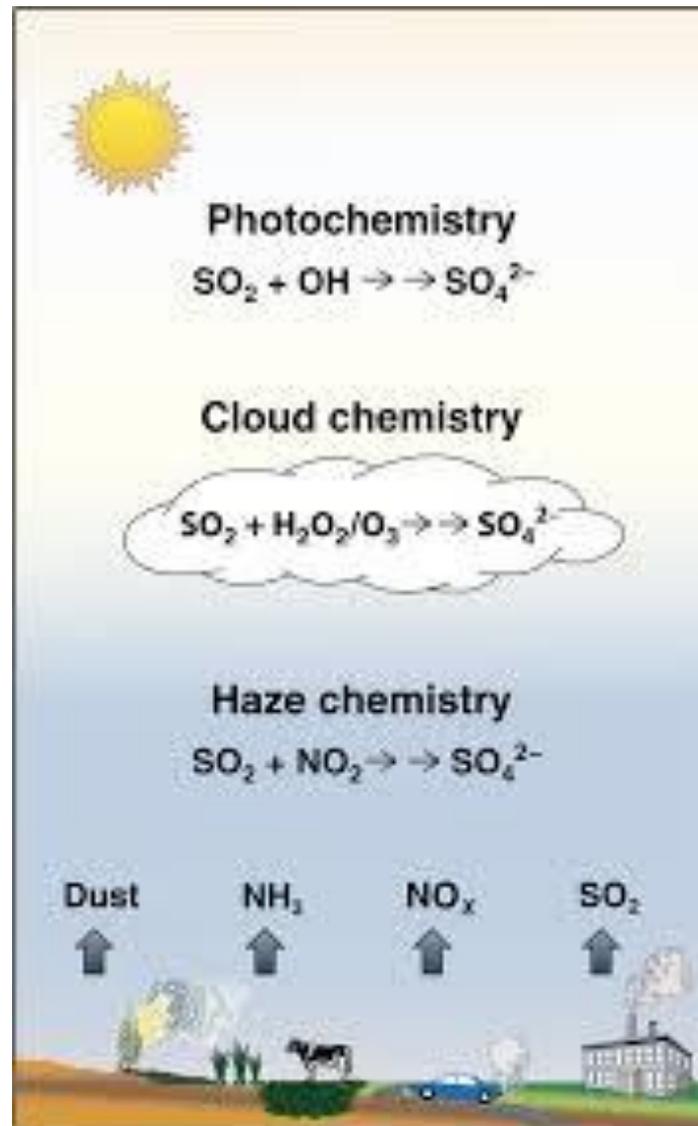
Slides complementares

H₂SO₄ e a formação da chuva ácida



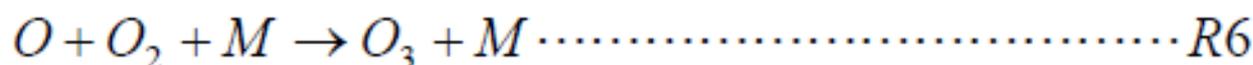
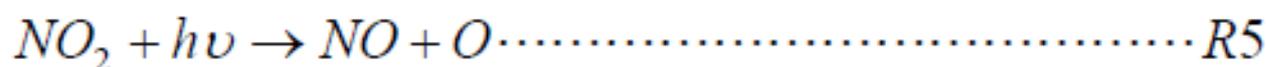
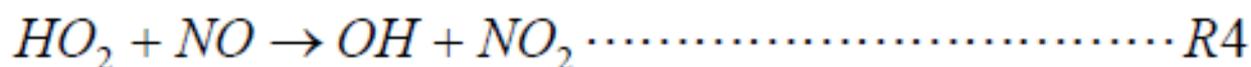
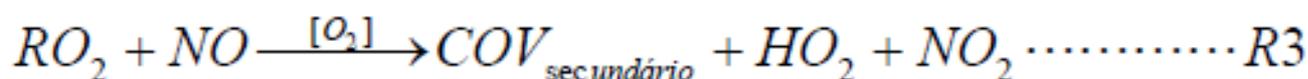
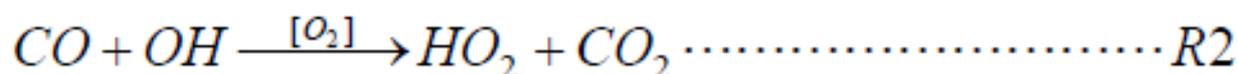
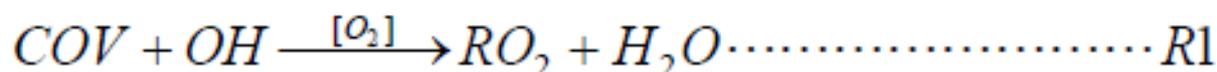
SO₂ é dissolvido na água (gota de nuvem ou de chuva) formando ácido sulfúrico





Formação de O₃

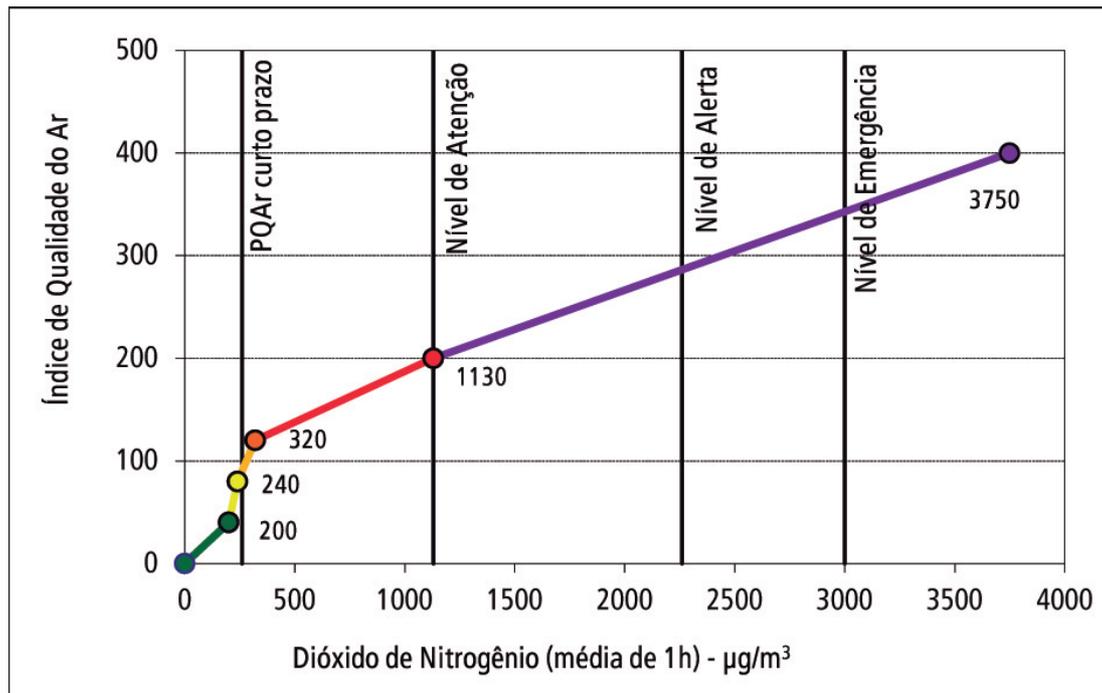
Para ilustrar o papel dos COV na formação do ozônio, tem-se as reações R1 a R6. A seqüência é quase sempre iniciada pelas reações de vários COV ou CO com o radical hidroxilaa, OH [R1, R2]. Estas são seguidas pela conversão do NO a NO₂ (através da reação com radicais HO₂ ou RO₂), que também regeneram OH [R3, R4]. O NO₂ é fotolizado no oxigênio atômico que combina com o O₂ para criar O₃ [R5, R6].



O radical peroxila (RO₂) representa qualquer molécula orgânica com número variável de átomos de carbono com um O₂ ligado (substituindo o H na cadeia original).

Índices de Qualidade do Ar

Ferramenta matemática que visa simplificar a divulgação de dados de qualidade do ar.



Cálculo de um índice de qualidade do ar:

Para as medidas de curto prazo, o índice é obtido através de uma função linear segmentada, que relaciona a concentração do poluente com o valor do índice, resultando um número adimensional.

Estrutura do índice de qualidade do ar								
Qualidade	Índice	PTS	PM ₁₀	PM _{2,5}	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂
		($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 8h	(ppm) - 8h	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 1h	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h
Boa	0 - 40	0 - 240	0 - 50	0 - 25	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 - 20
Regular	> 40 - 96	> 240 - 285	> 50 - 120	> 25 - 60	> 100 - 140	> 9 - 11	> 200 - 260	> 20 - 125
Inadequada	> 96 - 144	> 285 - 330	> 120 - 180	> 60 - 90	> 140 - 160	> 11 - 13	> 260 - 340	> 125 - 400
Ruim	> 144 - 200	> 330 - 375	> 180 - 200	> 90 - 125	> 160 - 200	> 13 - 15	> 340 - 1130	> 400 - 800
Péssima	> 200	> 375	> 200	> 125	> 200	> 15	> 1130	> 800

Classificação da qualidade do ar

Tabela 6 – Índice Geral.

Qualidade	Índice	MP ₁₀ (µg/m ³) 24h	MP _{2,5} (µg/m ³) 24h	O ₃ (µg/m ³) 8h	CO (ppm) 8h	NO ₂ (µg/m ³) 1h	SO ₂ (µg/m ³) 24h	Fumaça (µg/m ³) 24h	Significado
N1 - BOA	0 - 40	0 - 50	0 - 25	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 - 20	0 - 50	
N2 - MODERADA	41-80	>50 - 100	>25 - 50	>100 - 130	>9 - 11	>200 - 240	>20 - 40	>50 - 100	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.
N3 - RUIM	81-120	>100 - 150	>50 - 75	>130 - 160	>11 - 13	>240 - 320	>40 - 365	>100 - 150	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
N4 - MUITO RUIM	121-200	>150 - 250	>75 - 125	>160 - 200	>13-15	>320 - 1130	>365 - 800	>150 - 250	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas).
N5 - PÉSSIMA	>200	> 250	>125	> 200	> 15	> 1130	>800	> 250	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Fonte: CETESB (2014a)

Padrões de qualidade do ar - SP

Tabela 2 – Padrões Estaduais de Qualidade do Ar (Decreto Estadual nº 59.113 de 23/04/2013).

Poluente	Tempo de Amostragem	MI 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI 3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
partículas inaláveis (MP_{10})	24 horas	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
partículas inaláveis finas ($\text{MP}_{2,5}$)	24 horas	60	50	37	25
	MAA ¹	20	17	15	10
dióxido de enxofre (SO_2)	24 horas	60	40	30	20
	MAA ¹	40	30	20	-
dióxido de nitrogênio (NO_2)	1 hora	260	240	220	200
	MAA ¹	60	50	45	40
ozônio (O_3)	8 horas	140	130	120	100
monóxido de carbono (CO)	8 horas	-	-	-	9 ppm
fumaça* (FMC)	24 horas	120	100	75	50
	MAA ¹	40	35	30	20
partículas totais em suspensão* (PTS)	24 horas	-	-	-	240
	MGA ²	-	-	-	80
chumbo** (Pb)	MAA ¹	-	-	-	0,5

Fonte: CETESB (2014a) adaptado do Decreto Estadual nº 59.113/2013 (SÃO PAULO, 2013)

Nota: Padrões vigentes em vermelho.

1 - Média aritmética anual.

2 - Média geométrica anual.

* Fumaça e Partículas Totais em Suspensão - parâmetros auxiliares a serem utilizados apenas em situações específicas, a critério da CETESB.

** Chumbo - a ser monitorado apenas em áreas específicas, a critério da CETESB.

MI - Metas Intermediárias - estabelecidas como valores temporários a serem cumpridos em etapas.

PF - Padrões Finais – equivalentes aos padrões estabelecidos pela OMS (mundial).

Desde 24/04/2013 a MI1 está em vigor.