

Química Orgânica Ambiental

Aula 17

Smog fotoquímico

1. Introdução – A poluição das grandes cidades

AS MAIS POLUÍDAS

As megalópoles que ultrapassam muito os padrões de emissão de poluentes, segundo a Organização Mundial de Saúde

1ª Cidade do México SMOG NO_x

O motivo: Como a cidade está localizada entre dois vulcões, o ar fica estacionado numa espécie de bolsão sobre a capital mexicana. Além disso, lá se encontra uma das maiores frotas de carros velhos do mundo

2ª Pequim (China) SMOG SO₂

3ª Cairo (Egito)

4ª Jacarta (Indonésia)

5ª Los Angeles (EUA) SMOG NO_x

6ª SÃO PAULO (Brasil) SMOG NO_x

7ª Moscou (Rússia)

Fonte: OMS

300.000 chineses morrem por ano de doenças respiratórias



Pequim: sai o livrinho vermelho, entra a máscara antifumaça

Revista Veja 29 de junho, 2005

2. Smog

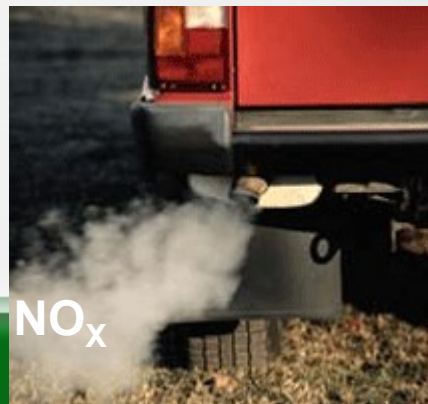
- Smog: smoke = fumaça, fog = névoa

- Dois tipos:

- Smog de Londres (SO_2) (químico):



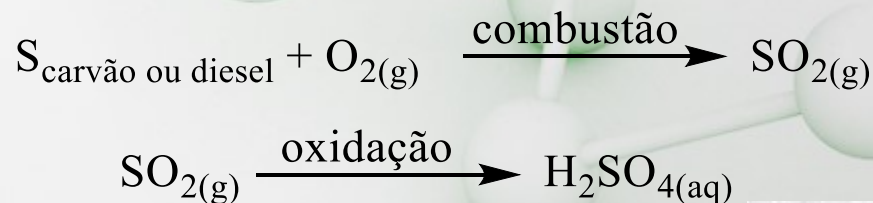
- Smog de Los Angeles (NO_x) (Fotoquímico):



2.1. Smog Londrino

- Smog Londrino (SO₂) = químico:
- Fontes:
 - Queima de carvão mineral (1-9% de enxofre em sua composição);
 - (O carvão representa cerca de 70% da matriz energética chinesa);
 - Carros movidos a diesel;
 - Refino do petróleo.

- Enxofre contido no carvão ou no diesel:

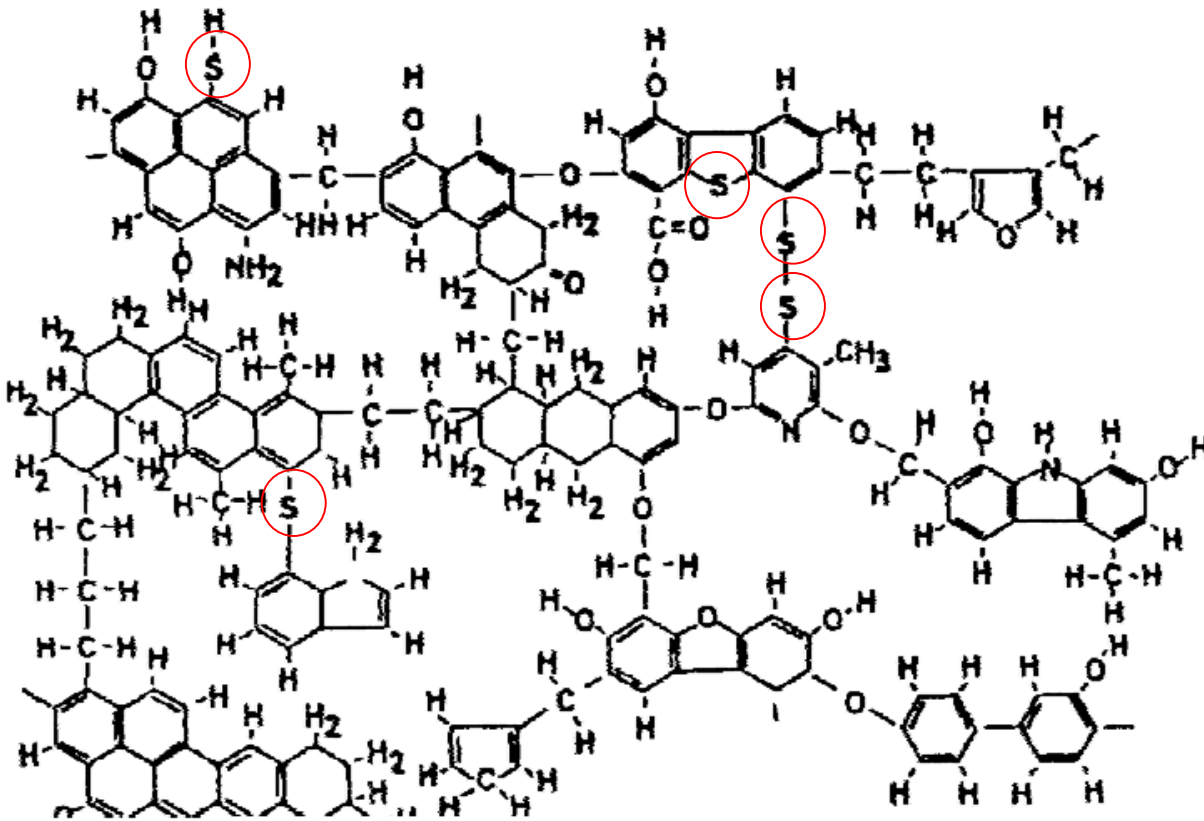
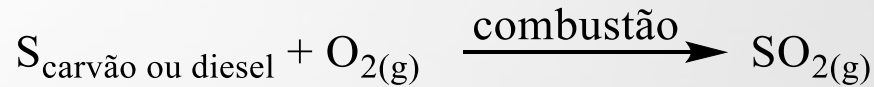


- Consequências:
 - Smog;
 - Chuva ácida.



2.2. Formação do ácido sulfúrico

- Uma proposição de estrutura para o carvão mineral (Laurendal, 1978):

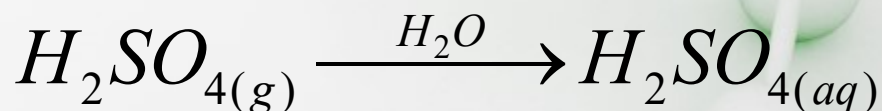
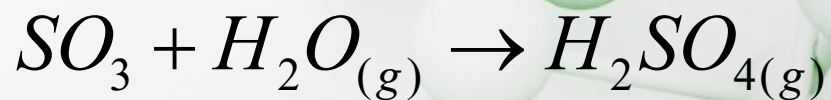
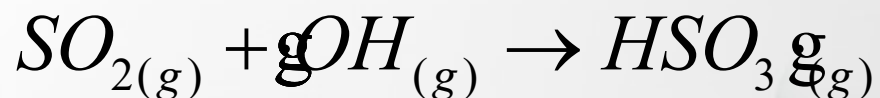


O carvão natural Mineral contém 1-9% de enxofre

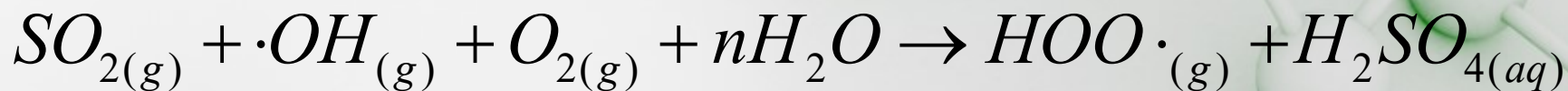
2.2. Formação do ácido sulfúrico

- Mecanismos:

- 1) Oxidação de SO_2 em fase gasosa:



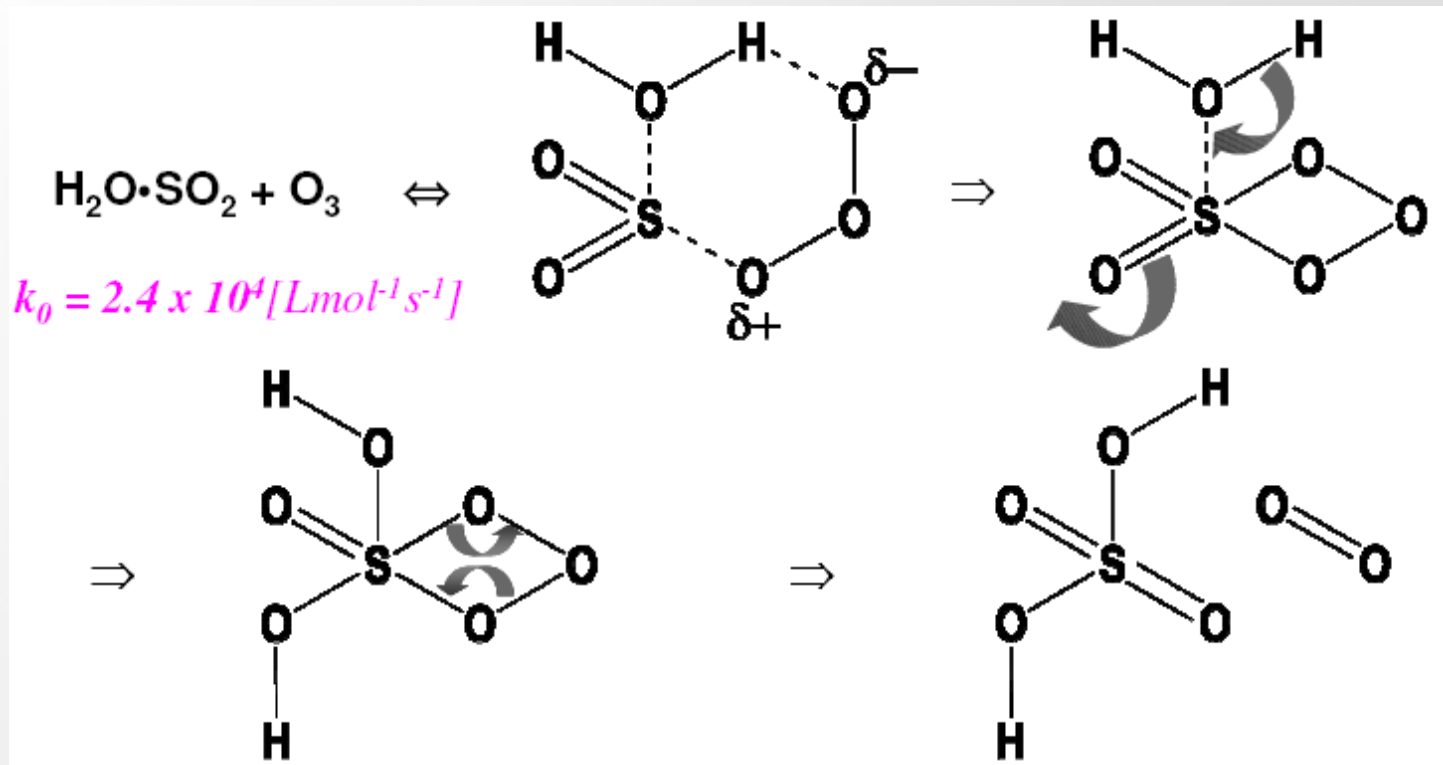
- A soma dessas etapas de reação é:



2.2. Formação do ácido sulfúrico

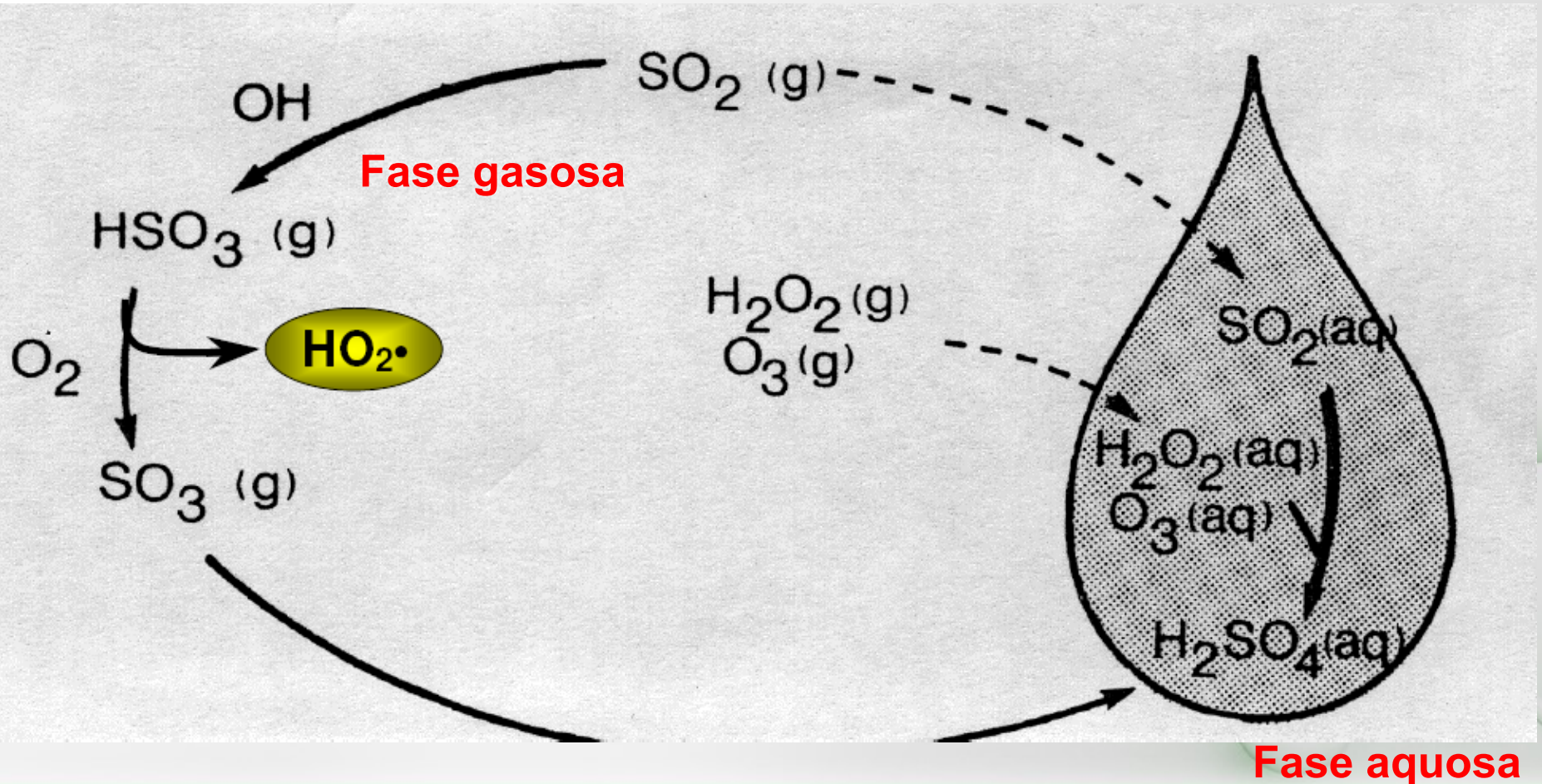
- Mecanismos:

- 1) Oxidação de SO_2 em fase aquosa:



2.2. Formação do ácido sulfúrico

- Resumo da formação do H_2SO_4 :

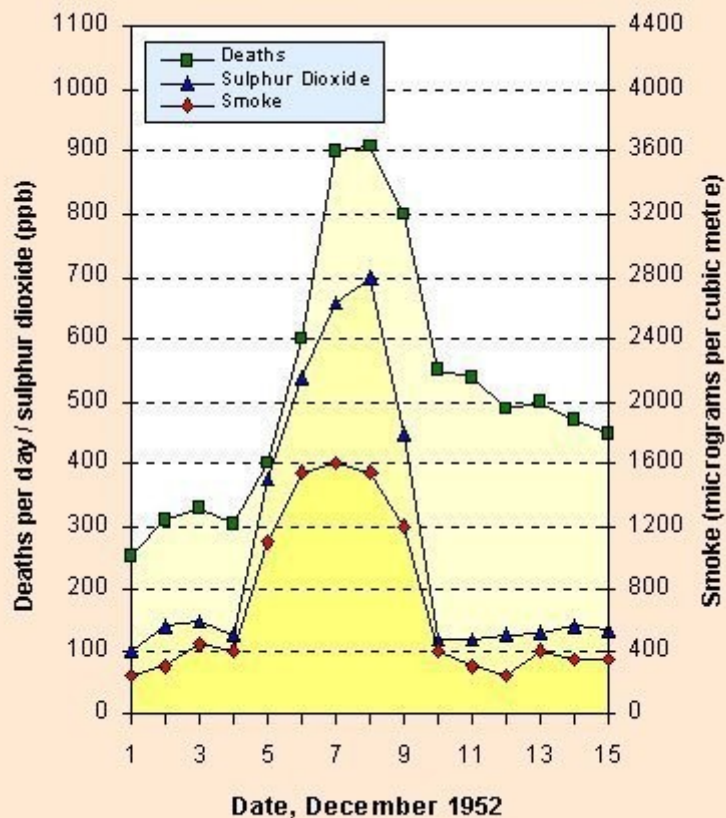


2.3. Efeitos do smog

- Efeitos:
 - Doença respiratórias;
 - Doenças cardiovasculares.
- O desastre do smog Londrino de 1952:
 - 4000 mortos por edema pulmonar.

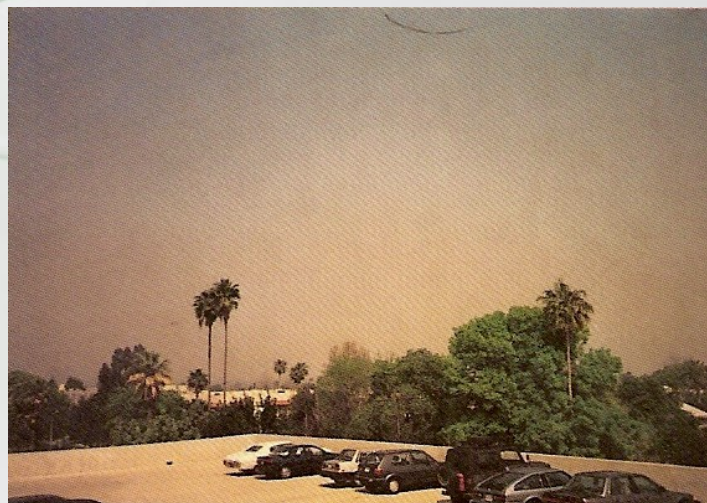
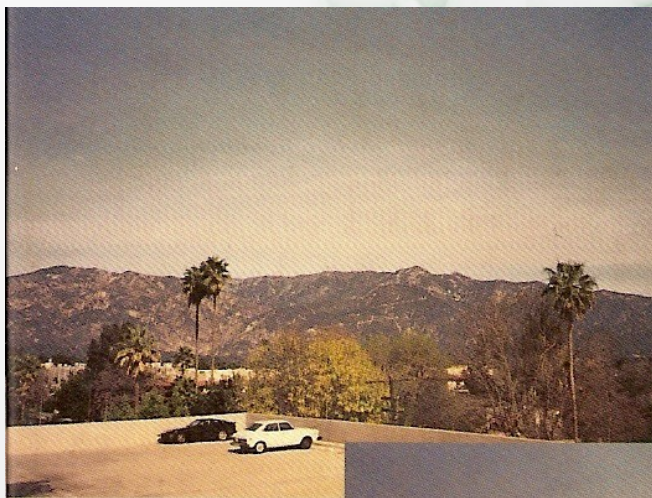


Londres em 1952



2.4. Smog de Los Angeles

- Smog de Los Angeles (NO_x) = emissão de automóveis = fotoquímico:
- Fatores:
 - Luz do sol (UV-A de 400 a 320 nm e UV-B 320 a 280 nm);
 - Óxidos de nitrogênio – NO_x ;
 - Hidrocarbonetos.



Pasadena, Califórnia, EUA: Esquerda: dia limpo e **Direita:** dia de Smog

2.4. Smog de Los Angeles

- Condições geográficas e climáticas adequadas:
 - Presença de montanhas;
 - Tempo quente com muito sol;
 - Pouco movimento do ar.
- Locais com essas características: Los Angeles (EUA), Cidade do México (México), Tóquio (Japão), Atenas (Grécia), **São Paulo (Brasil)**,..., e etc.

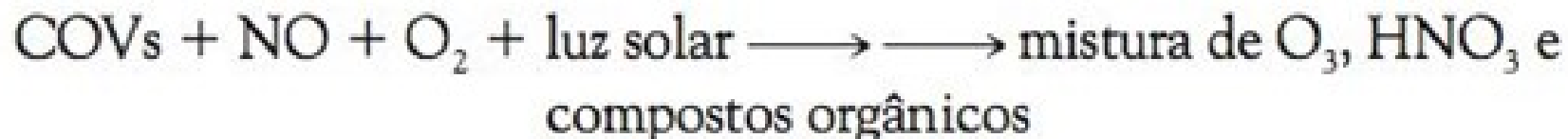


3. Ozônio urbano: O processo do smog fotoquímico

- Muitas áreas no mundo sofrem episódios de poluição do ar durante os quais são produzidos níveis elevados de ozônio, O_3 – um constituinte indesejável se presente em concentrações apreciáveis a baixas altitudes no ar que respiramos – como resultado das reações entre os poluentes induzidas pela luz;
- O fenômeno é chamado de **smog fotoquímico**, sendo algumas vezes caracterizado como “**uma camada de ozônio no lugar errado**”;
- Os reagentes chefe originais em um episódio de smog fotoquímico são o **óxido nítrico, NO**, e os hidrocarbonetos não queimados que são emitidos para o ar como poluentes dos motores de combustão interna;
- Os hidrocarbonetos gasosos e hidrocarbonetos parcialmente oxidados também estão presentes no ar urbano como resultado da evaporação de solventes, combustíveis líquidos e outros compostos orgânicos;
- Em conjunto, as substâncias, incluindo os hidrocarbonetos e seus derivados, que evaporam rapidamente para o ar, são chamados de compostos orgânicos voláteis, ou COV (P.E. entre 50 e 260°C);

3. Ozônio urbano: O processo do smog fotoquímico

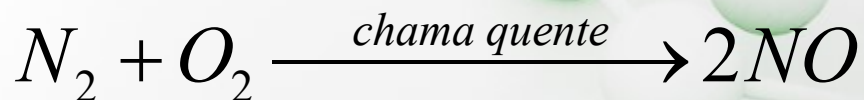
- Embora os reagentes – NO e COV – sejam relativamente inócuos, os produtos finais da reação do smog – ozônio, ácido nítrico (HNO₃), e os compostos orgânicos parcialmente oxidados (e em alguns casos nitrados) – são muito mais tóxicos:



- Substâncias como NO, hidrocarbonetos e outros COVs que são emitidas diretamente no ar são chamadas de **poluentes primários**;
- As substâncias nas quais eles são transformados, como o O₃ e HNO₃, são chamados de **poluentes secundários**.

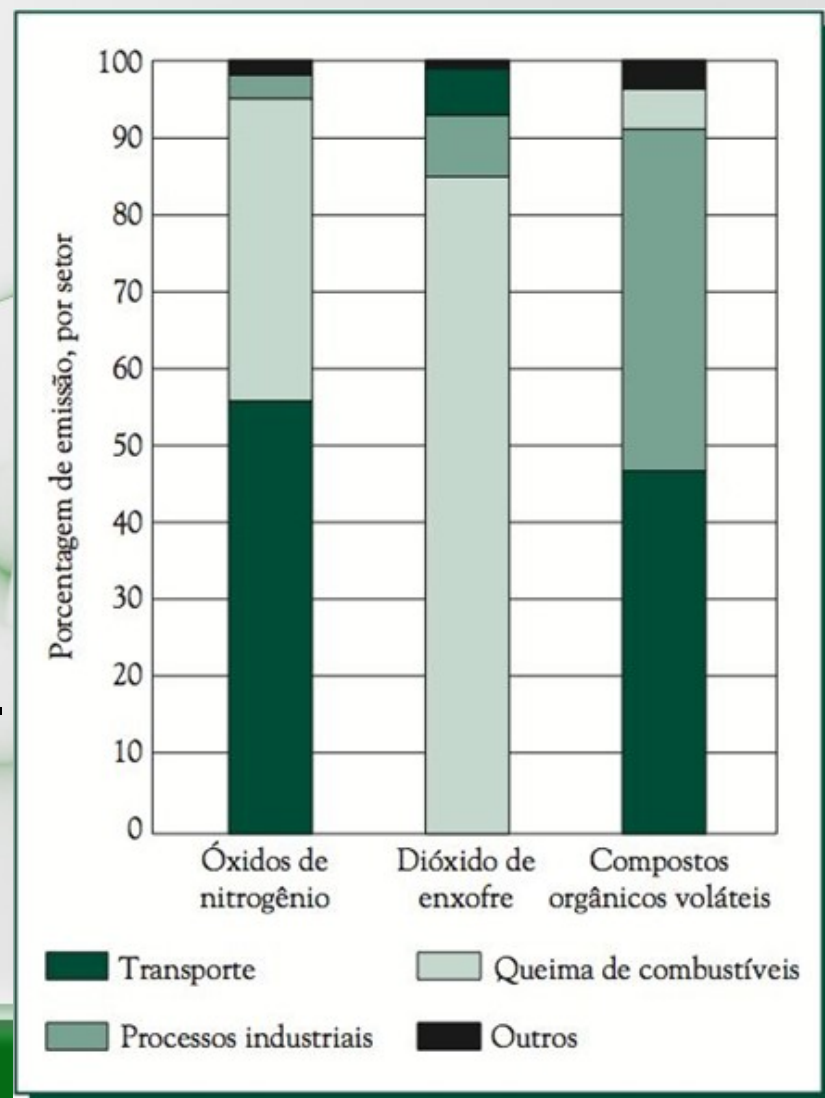
3. Ozônio urbano: O processo do smog fotoquímico

- Um resumo da importância relativa de vários setores na emissão dos poluentes primários dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e COV nos Estados Unidos é mostrado a seguir:
- Óxidos de nitrogênio são produzidos por duas reações diferentes sempre que um combustível é queimado na presença de ar com uma chama quente;

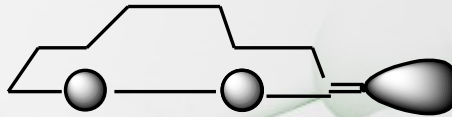
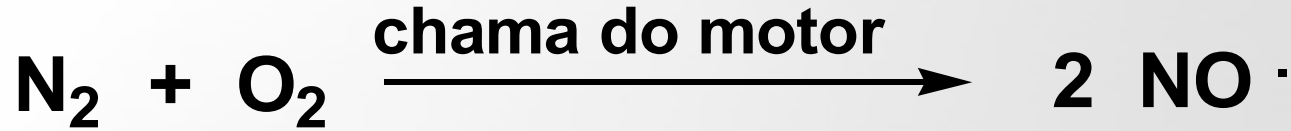


Parte do NO é produzido a partir da oxidação de átomos de nitrogênio contidos no combustível, e é chamado de **NO combustível**;

O NO produzido pela oxidação do nitrogênio atmosférico nas combustões em altas temperaturas é chamado de **NO térmico**.



3.1. Produção de NO e reações subsequentes



Poluentes primários:

NO·

+

HIDROCARBONETOS
NÃO QUEIMADOS

↓
LUZ do SOL

Poluentes secundários:

PAN e
outros
produtos

+

ALDEIDOS

+

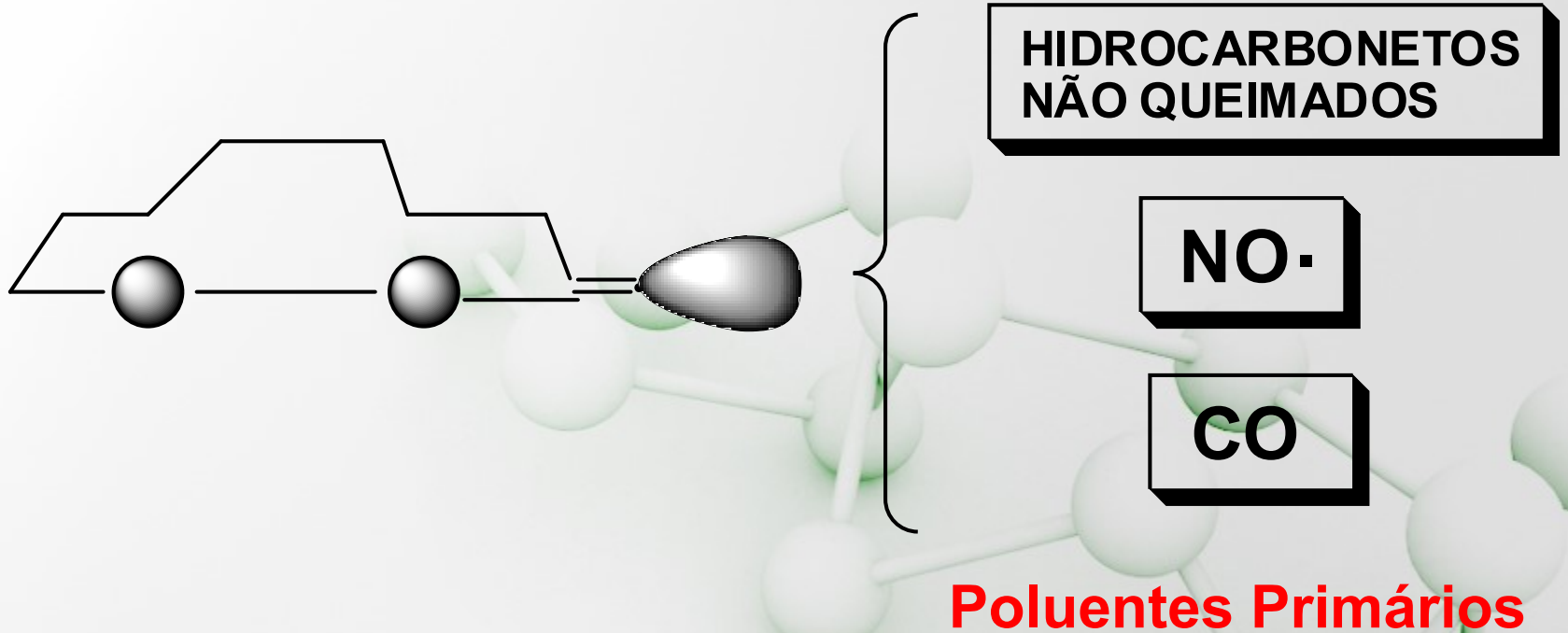
O₃

+

HNO₃

↓
Chuva ácida

3.1. Produção de NO e reações subsequentes



4. Legislação Ambiental – Limites de emissões

- Veículos automotores leves (CETESB – 1994):

POLUENTES	LIMITES
monóxido de carbono (CO g/km)	2,0
hidrocarbonetos (HC g/km)	0,3
óxidos de nitrogênio (NO _x g/km)	0,6
material particulado (MP** g/km)	0,05
aldeídos (CHO* g/km)	0,03
emissão evaporativa (g/ensaio)	6,0
emissão de gás no cárter	nula

(*) exceto para veículos com motores diesel;

(**) exceto para veículos com motores do ciclo Otto

POLUENTES	LIMITES
monóxido de carbono (CO g/km)	6,2
hidrocarbonetos (HC g/km)	0,5
óxidos de nitrogênio (NO _x g/km)	1,4
material particulado (MP ^m g/km)	0,16
aldeídos (CHO g/km)	0,06

4. Legislação Ambiental – Limites de emissões

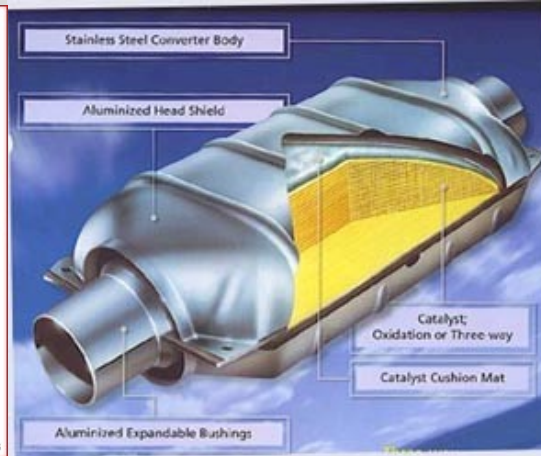
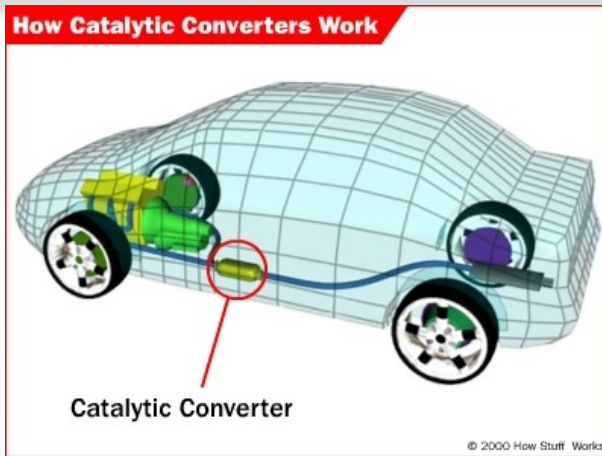
- Veículos automotores pesados:

POLUENTES	LIMITES
monóxido de carbono (COg/km)	4,0
hidrocarbonetos (HC g/km)	1,1
óxidos de nitrogênio (NOx g/km)	7,0
material particulado (MP* g/km)	0,25
fumaça (K)	-

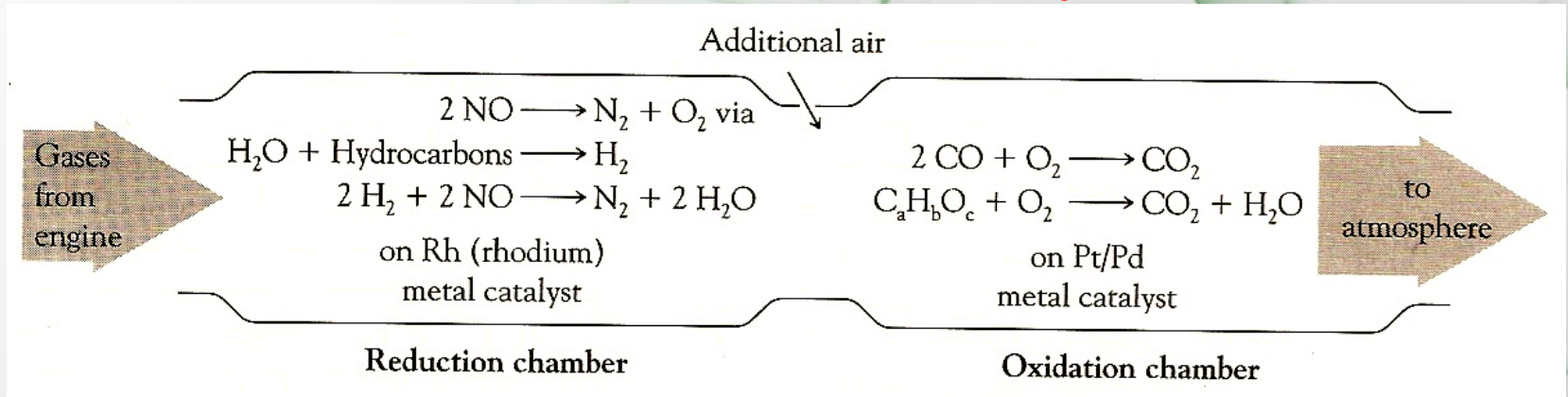
(**) aplicável somente para motores de ciclo Diesel.



5. Novas tecnologias - Catalisadores



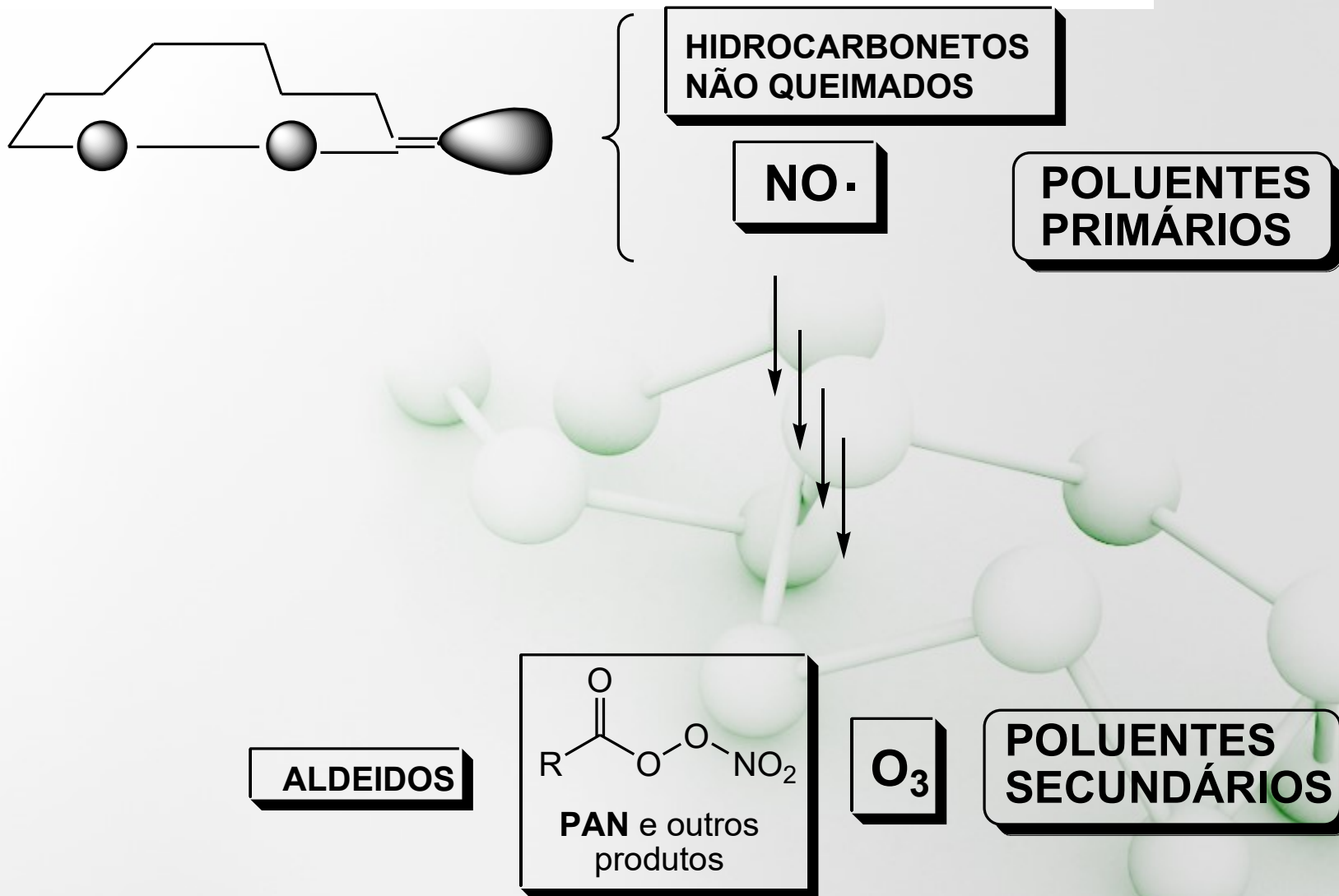
- Redução do monóxido de nitrogênio : $2 \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$
- Oxidação do monóxido de carbono: $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- Oxidação dos hidrocarbonetos não queimados: $\text{C}_x\text{H}_y + m\text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$



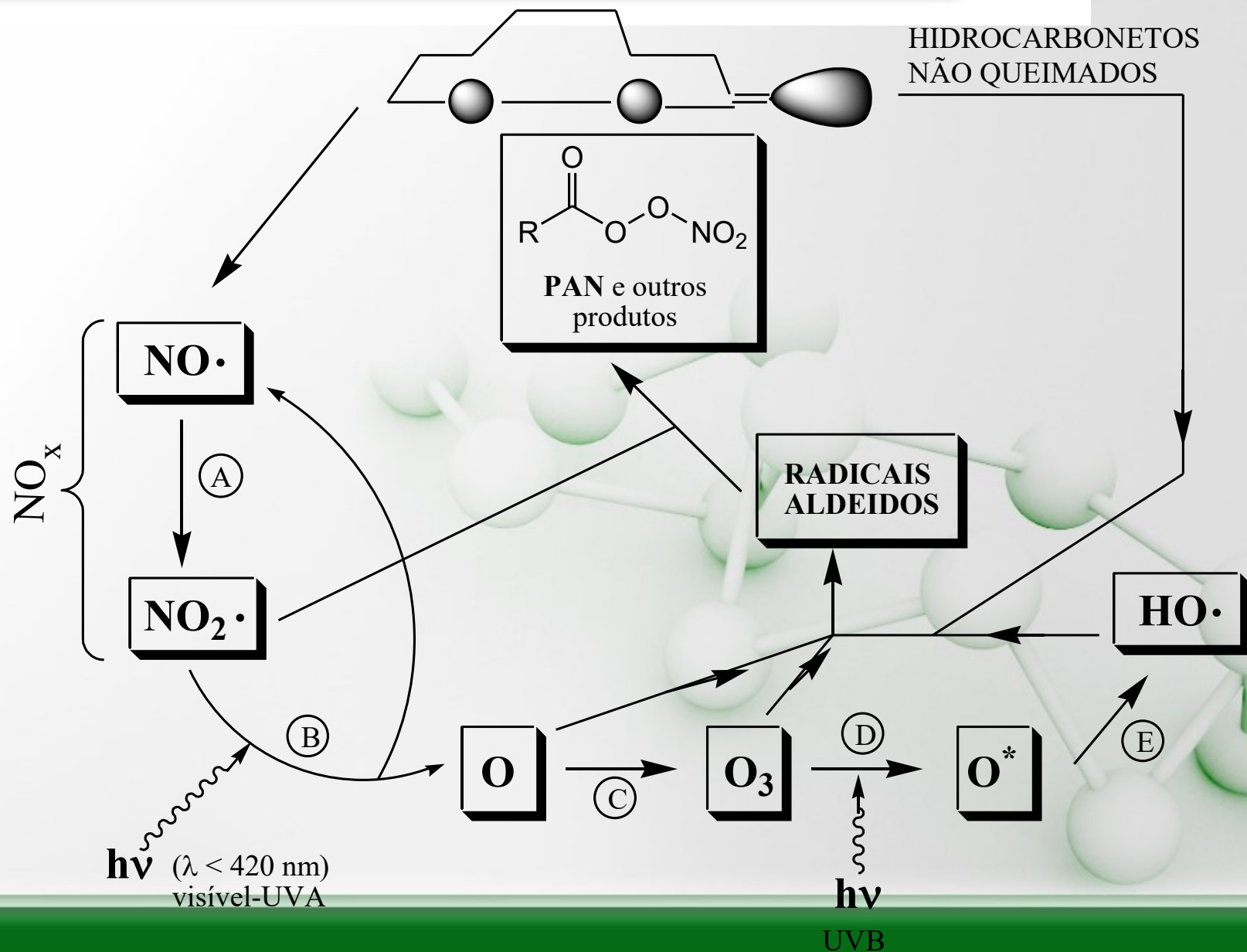
→ catalisador não é 100% eficaz → liberação de gases como:

- NO
- CO
- hidrocarbonetos

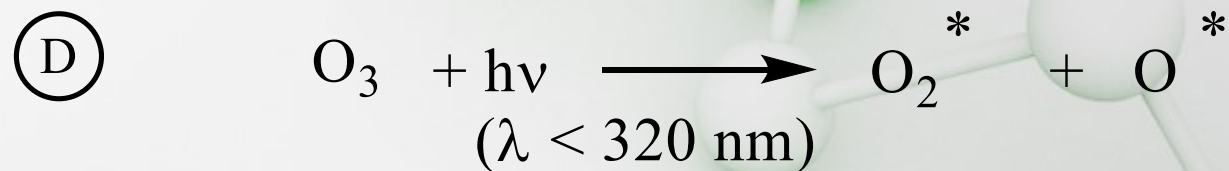
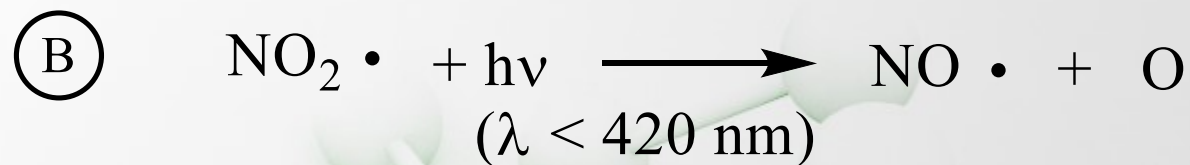
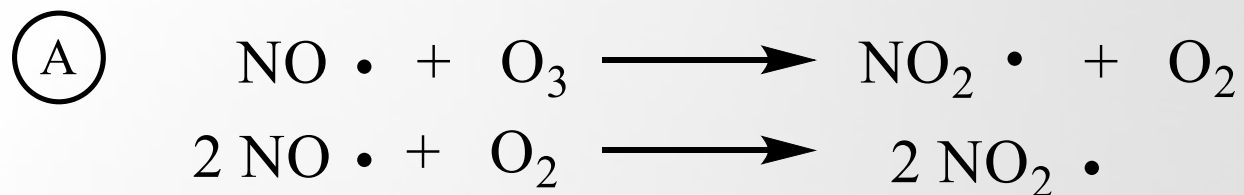
6. Produção de poluentes secundários



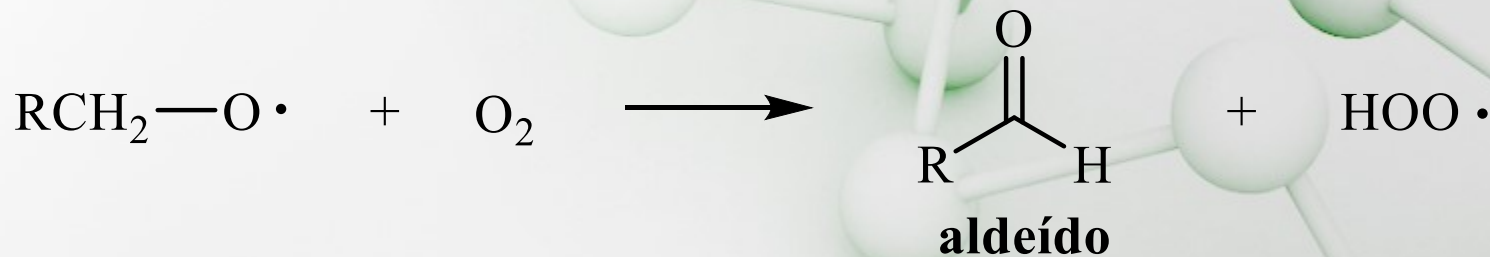
6.1. Reações envolvidas



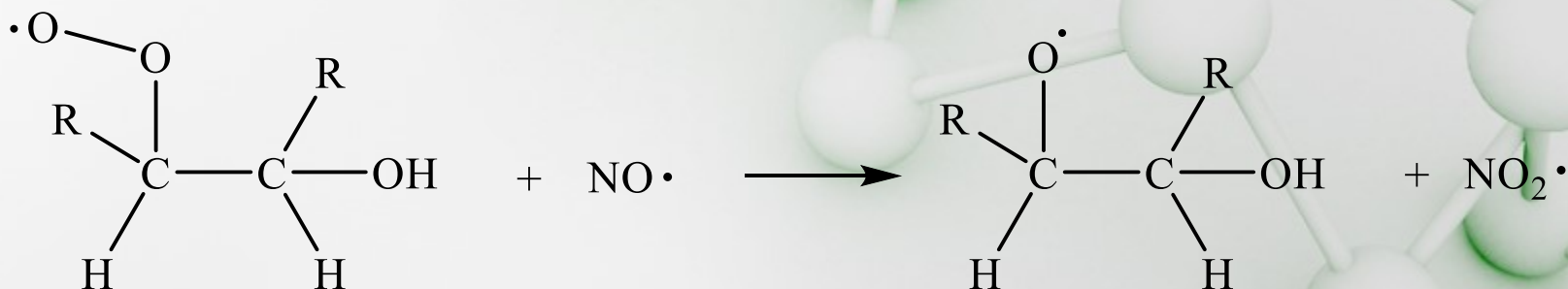
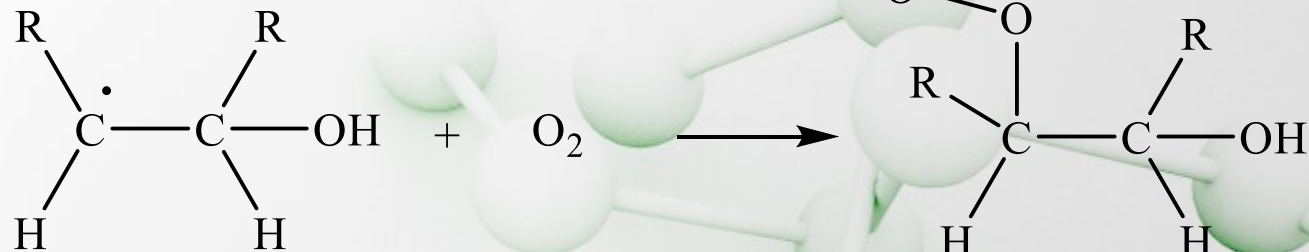
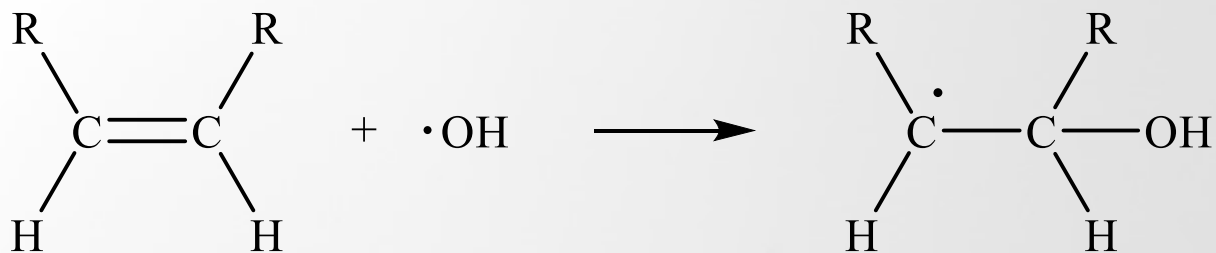
6.1. Reações envolvidas



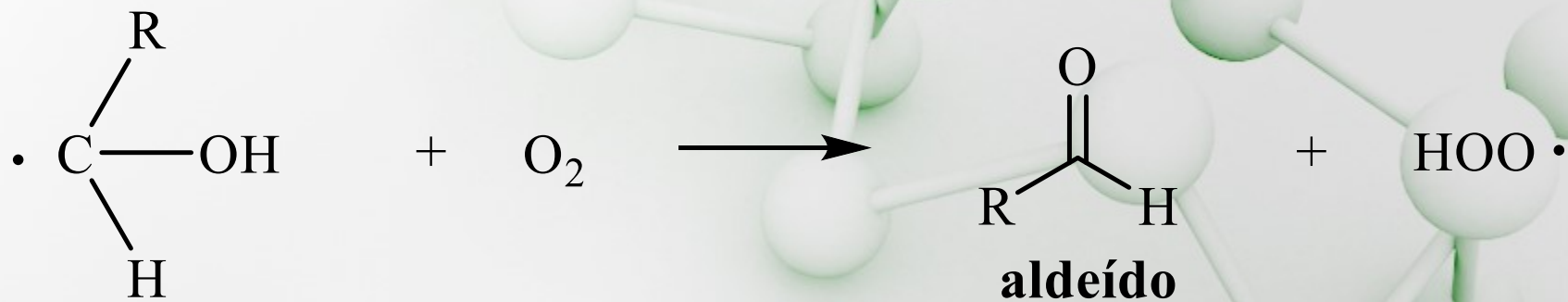
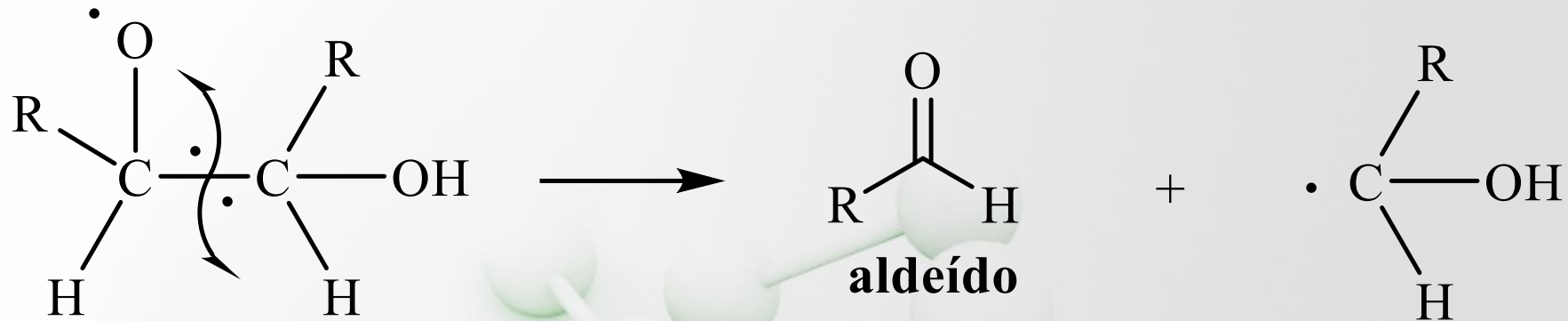
6.2. Oxidação fotoquímica dos alcanos



6.3. Oxidação fotoquímica dos alcenos

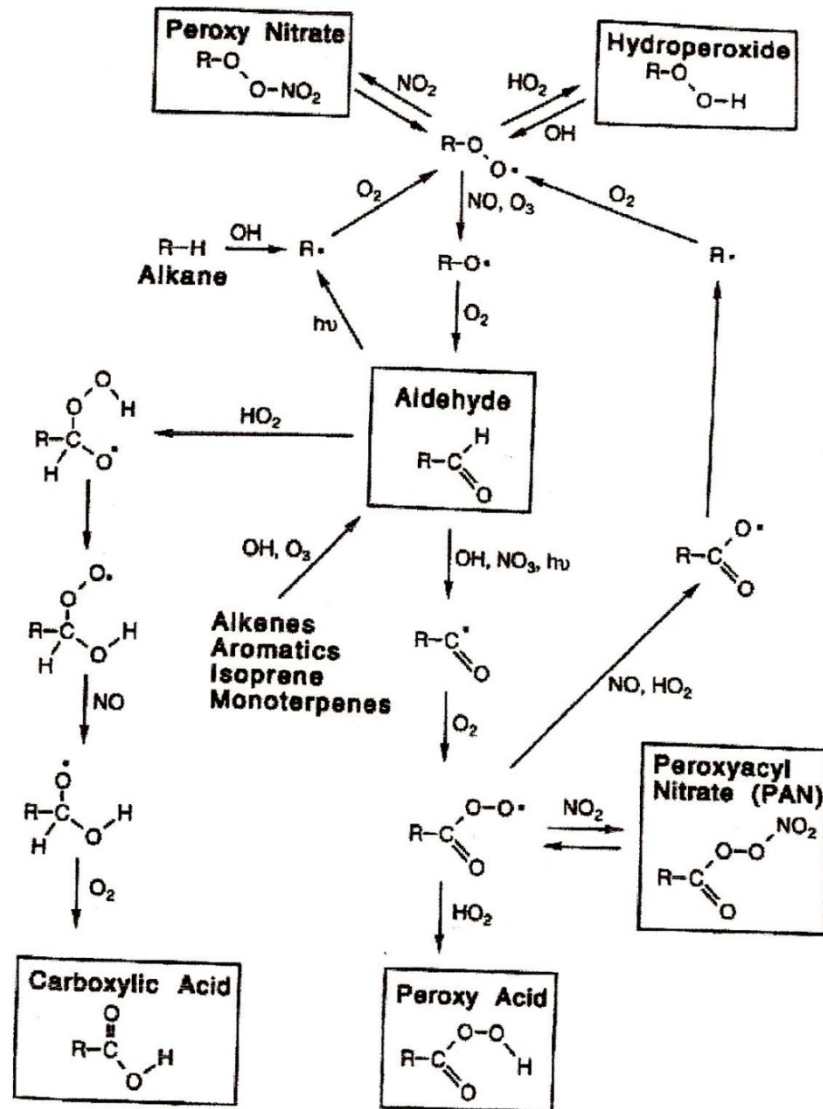


6.3. Oxidação fotoquímica dos alcenos

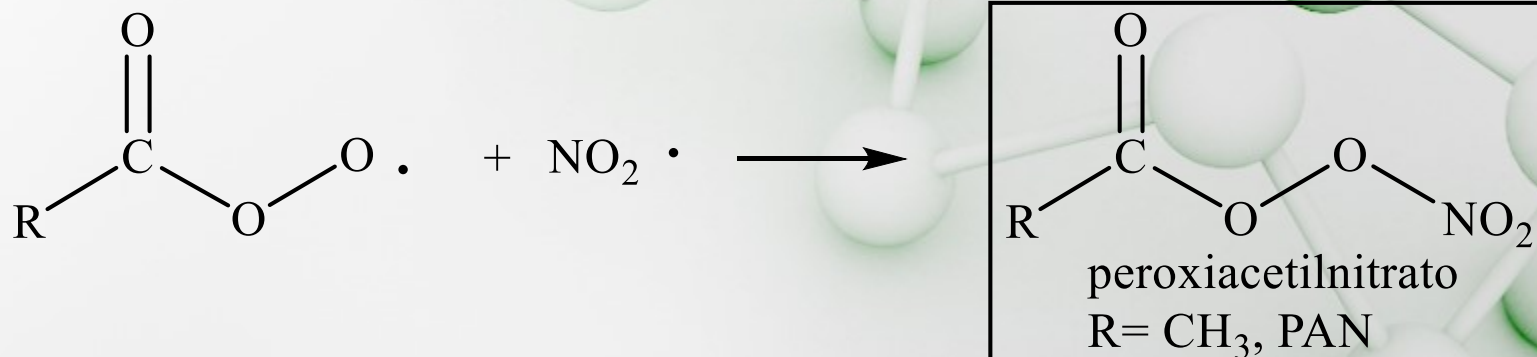
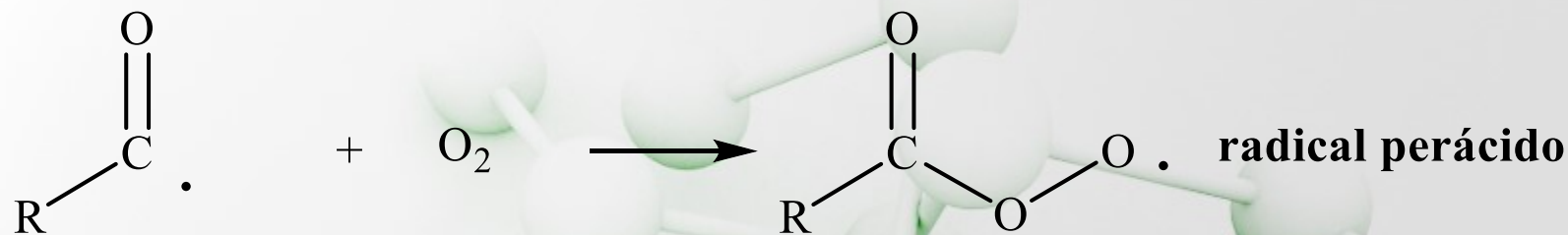
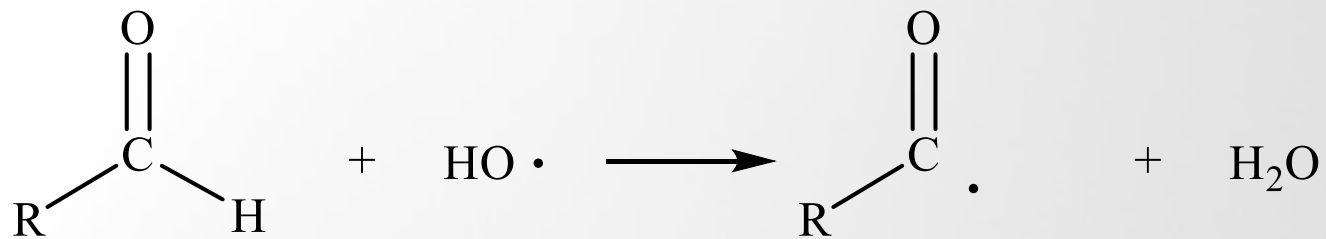


6.4. Principais mecanismos

PRINCIPAIS MECANISMOS DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

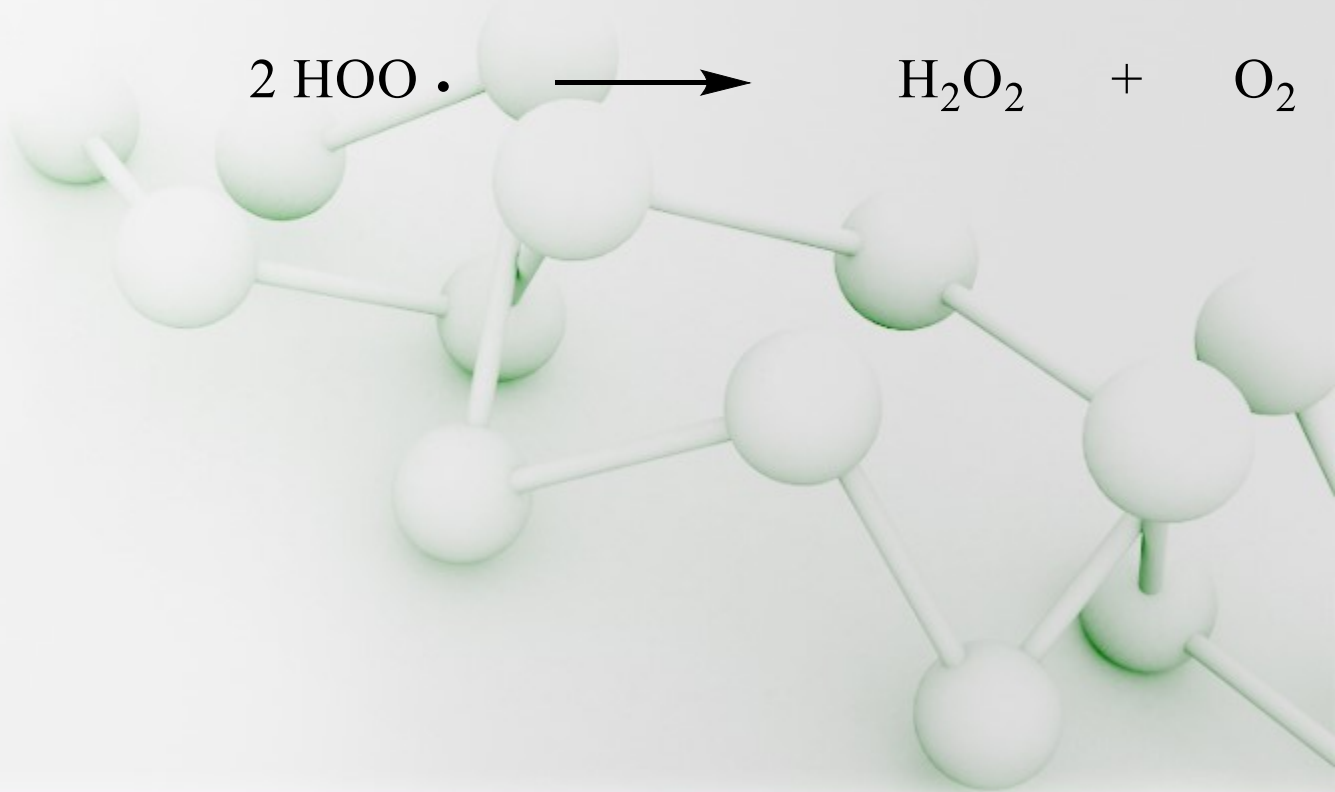
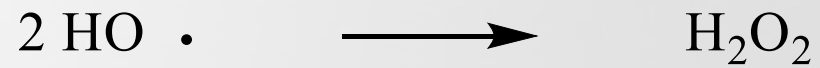
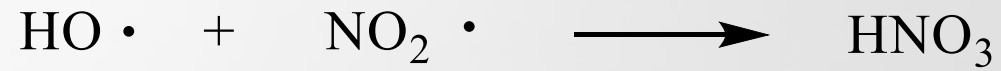


6.5. Reações de formação de nitrato (PAN, R = CH₃)

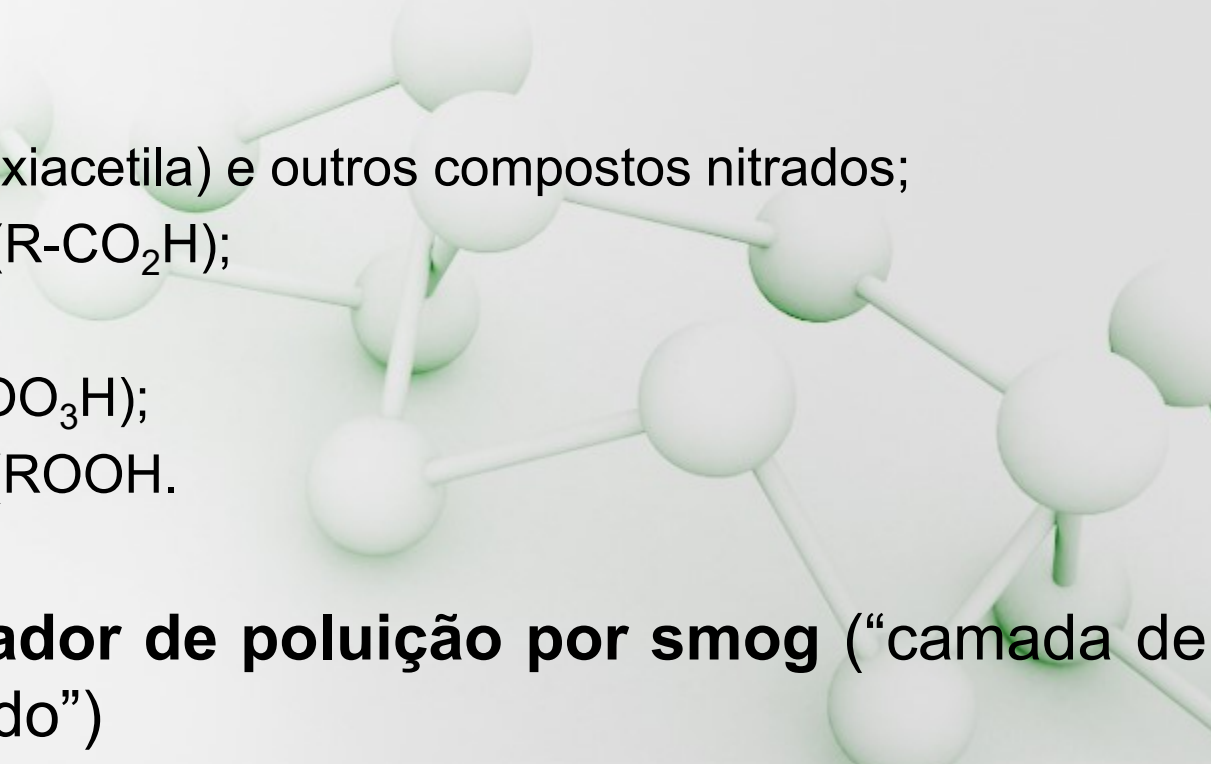


6.6. Futuro dos radicais

reação principal

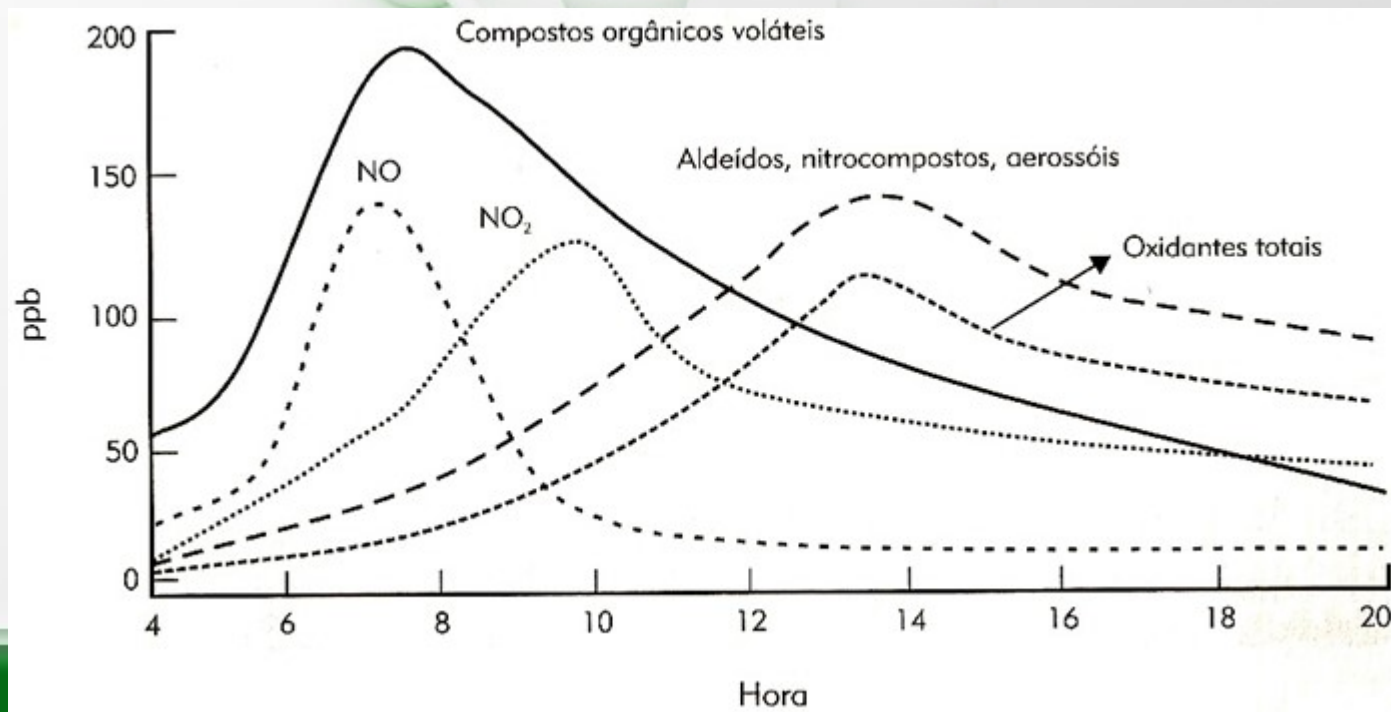


7. Principais produtos formados no smog (NO_x)

- Inorgânicos:
 - Ácido nítrico (HNO_3);
 - Peróxido de hidrogênio;
 - Ozônio;
 - Orgânicos:
 - Aldeídos (R-COH);
 - PAN (nitrato de peroxiacetila) e outros compostos nitrados;
 - Ácidos carboxílicos ($\text{R-CO}_2\text{H}$);
 - Oxidantes fortes:
 - Perácidos ($\text{R-COO}_3\text{H}$);
 - Hidroperóxidos (ROOH).
 - **Ozônio é um indicador de poluição por smog** (“camada de ozônio no lugar errado”)
- 

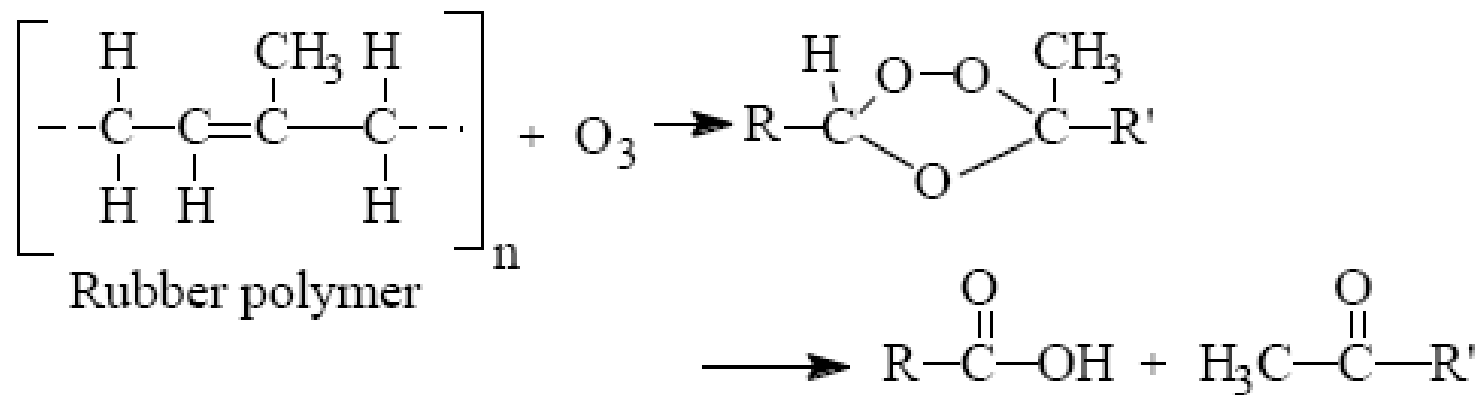
7.1. Concentrações dos principais compostos envolvidos

- A figura abaixo mostra, em um gráfico, as composições dos principais compostos envolvidos na formação do smog fotoquímico, ao longo de um dia sobre uma cidade. Inicialmente, antes do sol nascer, muitas pessoas já estão envolvidas em sua rotina diária, ao passo que outras iniciam seu caminho em direção ao trabalho. Nesse período, o crescente uso de diversos veículos aumenta a emissão de NO e COVs. Com o nascer do sol, o NO é oxidado e os COVs sofrem reação, formando aldeídos e oxidantes diversos. No período de maior insolação essas reações atingem seus máximos.



7.2. Efeitos do smog (NO_x)

- Efeitos do smog (NO_x):
 - 1) Saúde humana;
 - Ozônio: doenças respiratórias e doenças cardiovasculares; O ozônio aumenta em 1% a taxa de mortalidade por esses problemas de saúde;
 - PAN e aldeídos: irritantes para os olhos;
 - 2) Degradação de materiais:
 - Ozônio: ataca a borracha dos pneus dos automóveis;



7.2. Efeitos do smog (NO_x)

- 3) Plantas:
 - PAN tem a maior toxicidade para as plantas, atacando as folhas mais jovens e causando "bronzamento" e "revestimento" das suas superfícies. A exposição, durante várias horas a uma atmosfera contendo PAN a um nível de apenas 0,02-0,05 ppm irá danificar vegetação;
 - Uma breve exposição a cerca de 0,06 ppm de ozônio pode temporariamente cortar as taxas de fotossíntese em algumas plantas pela metade. Danos às culturas pelo ozônio e outros poluentes fotoquímicos do ar na Califórnia sozinha são estimados como custando milhões de dólares a cada ano. A distribuição geográfica dos danos às plantas na Califórnia está ilustrada na Figura abaixo;
- 4) Ácido nítrico (HNO_3): Chuva ácida



7.2. Efeitos do smog (NO_x)

- Planta danificada pela ação do ozônio danificada (à esquerda) e planta normal (à direita):



7.2. Efeitos do smog (NO_x)

- Efeito da chuva ácida sobre esculturas esculpidas em minerais rochosos (mármore):



The deterioration of marble due to acid rain is dramatically illustrated by photographs of this