

Número: 2025116

O ponto sorteado para a prova foi:

I. Química atmosférica: fundamentos e aplicação da estequiometria; cinética química; equilíbrio químico; equilíbrio de fases; e química orgânica e inorgânica nos processos envolvendo poluentes atmosféricos.

Resposta:

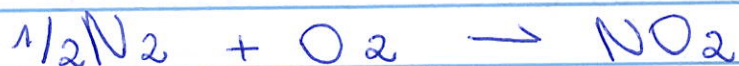
Os processos atmosféricos envolvem diversos fenômenos físico-químicos, que envolvem desde a formação de compostos, até sua dispersão e transporte. No que tange os processos químicos, pode-se entender como os processos relacionados à natureza e composição dos compostos, suas características químicas (tipo, cadeia, etc), reatividade e formação.

O princípio fundamental que descreve as reações químicas na atmosfera, é a estequiometria. Ela pode ser entendida como o "livro caixa" da atmosfera, ou seja, registra e equaciona proporcionalmente os produtos e reagentes. O princípio fundamental da estequiometria é o balanço de massa, onde:

$$\sum \text{produtos} - \sum \text{reagentes} \pm \text{acúmulo} = 0$$

Ou seja, em um sistema, o somatório dos produtos menos o somatório dos reagentes, $\pm$ o acúmulo é

igual a zero. Este princípio segue a lei de Lavoisier, em que postula que na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma. Através da estequiometria é possível determinar a proporção molar de uma reação, como por exemplo a formação do óxido nítrico, em que:



ou



ou seja, 1 mol de nitrogênio reagindo com 2 mols de oxigênio, geram 2 mols de óxido nítrico. Com base na estequiometria, é possível avaliar o rendimento real de uma reação com base nas equações de rendimento teórico, através do balanceamento das equações; desta forma é possível verificar na prática, ao se analisar uma reação, se esta está sendo completa (com rendimento de 100%) ou se está ocorrendo a formação de um subproduto. Como exemplo, pode-se citar a queima de combustíveis fósseis: considerando que basicamente a composição química deste tipo de compostos se faz por hidrocarbonetos (compostos orgânicos cuja composição se faz por carbono e hidrogênio), a queima completa deveria gerar apenas dióxido de carbono e água. Entretanto, na prática, observa-se também a formação de monóxido de carbono.

Outro processo que descreve os fenômenos químicos é a cinética química. De maneira simples, a cinética mostra como e quando uma reação ocorrerá. Ela está ligada à velocidade da reação, que está condicionada a alguns fatores físicos (temperatura, pH, umidade) e ordem de reação. A ordem de reação está ligada ao tipo de reação em si. Por exemplo, se a reação for de ~~deca~~ decaimento (ex.: decaimento radioativo), esta reação será de primeira ordem e sua velocidade será proporcional a sua concentração vezes um fator k . Se a reação for entre dois compostos, mas ocorrerem em apenas uma etapa, como:



esta reação é classificada como de segunda ordem e sua velocidade será proporcional a razão entre as concentrações do produto pelos reagentes, elevado a um fator k . A velocidade de uma ~~re~~ reação pode ser expressa em mol/ltempo ou em massa/tempo. A velocidade de uma reação pode ser alterada por uso / presença de catalisadores. Estes podem ter origem orgânica (como por exemplo enzimas, que atuam na redução da energia de ativação de reação) ou inorgânica, como metais. Como dito anteriormente, a cinética química está ligada às características químicas dos compostos, mas também às condições locais, como temperatura, pH, etc. Em alguns casos, algumas condições ambientais podem ~~desse~~ desencadear reações e alterar a cinética. Como o caso com a fotólise, ou

seja, a quebra de uma cadeia por incidência de radiação solar. Este exemplo é visto na formação de ozônio troposférico, onde:

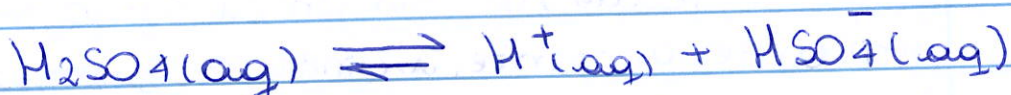


ou seja, a ~~cadeia~~ quebra da molécula de O_2 por fotólise gera dois radicais livres $\text{O}^\cdot$, que atacam outra molécula de O_2 , gerando o O_3 . Esta reação ocorre em duas etapas, logo, é classificada como terceira ordem.

Na química atmosférica, o equilíbrio químico pode ser entendido quando uma reação "para", ou seja, quando o consumo do reagente e a produção do produto se igualam. Em termos de equação:



em termos práticos, podemos usar de exemplo a solução aquosa de ácido sulfúrico:



O equilíbrio químico pode ser atingido após determinado tempo de reação. Mas alguns fatores externos podem alterá-lo, como por exemplo, a acidificação do meio, o que pode gerar um

deslocamento, favorecendo a formação do produto ou do ~~re~~ reagente. O equilíbrio químico pode ser equacionado como a relação das concentrações do produto pelos reagentes. Caso esta relação seja descrita a nível molecular, esta constante é chamada de K_c . Caso esta relação for descrita pela pressão parcial, esta constante é chamada de K_p . Existem algumas leis que regem o equilíbrio químico, através das relações entre as constantes K_c e K_p .

Em relação ao equilíbrio de fases, este fenômeno é observado em reações multifásicas, onde há transição entre líquido/gás; gás/sólido; líquido/sólido. Um exemplo disso, é a emissão de gases de efeito estufa em aterros sanitários. A decomposição da matéria orgânica aterrada leva à produção de GEE (em especial metano e CO_2), que é emitido na atmosfera neste tipo de fonte. Outro exemplo é a volatilização de sulfeto de hidrogênio (H_2S) emitido em lagoas de tratamento de esgoto. É importante salientar que a emissão em si ocorrerá, entre as fases (neste caso líquido-gás) desde que ocorra um gradiente de concentração, ou seja, desde que as concentrações nas interfaces líquido-gás sejam diferentes. Caso a concentração do meio líquido seja maior, ocorre a volatilização do composto; caso a concentração do poluente seja maior no meio gasoso, ocorre a solubilização. Esta diferença de concentração que interfere na emissão / solubilização está

presente no bulk, ou seja, nas camadas mais próximas entre a transição das fases, também chamadas de filmes (como proposto por Whitman 1923). Caso a concentração destas duas fases sejam iguais, ocorre o equilíbrio de fases. Este equilíbrio é descrito pela Lei de Henry, que relaciona as concentrações das fases, em que:

$$M = \frac{[R_{\text{gás}}]}{[R_{\text{líquido}}]}, \text{ onde: } M = \text{constante adimensional de Henry}$$

$R_{\text{líquido}}$: concentração do poluente no filme da fase líquida

$R_{\text{gás}}$: concentração do poluente no filme da camada gasosa.

Para cada poluente, a constante de Henry assumirá um valor, uma vez que, além das condições locais, interferirem, as características químicas do composto também influenciam, como difusividade. Por exemplo, determinados compostos como H_2S , NH_3 e CO_2 , tendem ter sua volatilização dominada pela fase líquida, ou seja, para o equilíbrio ser atingido, ocorre uma maior emissão do que solubilização. Sob o ponto de vista ambiental, isso pode ser preocupante, pois tanto o H_2S quanto NH_3 , além de serem compostos odorantes, são precursores da chuva ácida. Já o ácido acético possui sua volatilização dominada pela fase

gasosa. Há casos, como o ácido butírico, que ambas as fases exercem dominância igual. Um último adendo é o fato do equilíbrio de fases ser atingido com equivalência das pressões parciais de um poluente. Entretanto, além das condições já discutidas para atingir este equilíbrio, não se pode negligenciar elementos externos, como temperatura, pressão, velocidade do vento incidente, que podem alterar este equilíbrio.

Quando se fala da química orgânica, antes é interessante conceituar o termo. Química orgânica é a área da química que estuda todos os compostos de carbono. Estes compostos podem ter origens naturais e antrópicas. Toda matéria orgânica no planeta é formada por compostos orgânicos, como ácidos graxos, ácidos carboxílicos, aminas, amidas, haletos orgânicos, etc, que formam as estruturas básicas da vida, que são as proteínas, enzimas, gorduras, fibras, DNA, etc. A degradação da matéria orgânica, promovida por microorganismos, leva a quebra de estruturas macromoleculares e a formação de estruturas micromoleculares e, consequentemente, a geração de poluentes atmosféricos. Podemos citar a redução de DBO em uma lagoa facultativa de uma estação de tratamento de esgoto por microorganismos facultativos. Nas zonas oxigenadas, a degradação se faz por oxigenação, ou seja, o receptor final de elétrons do ciclo de Krebs é o oxigênio. Esta via, gera ATP e CO_2 (gás de epi-

to estufa. Nas zonas anóxicas, a degradação se faz sem a presença de oxigênio, logo ela ocorre por fermentação ou por ~~quimio~~ quimiossíntese, cujo saldo final é ATP e compostos sulfurados. Outros processos também que envolvem a degradação de matéria orgânica, também levam a formação e emissão de compostos orgânicos voláteis (COV). ✂

Os processos industriais, com produção de celulose, indústria têxtil, sinterização, torrefação do café, etc produzem compostos orgânicos, principalmente COV. A legislação brasileira não possui um parâmetro específico para este tipo de poluente, mas existe o enquadramento deles na conama 489, de 2019, ao classificá-los como poluentes atmosféricos. "qualquer composto que pode causar incômodo à população". Muitos COV são compostos odorantes e que em determinadas concentrações podem gerar prejuízos à saúde e bem estar. Desta forma, a caracterização e identificação das fontes (principalmente em áreas urbanas, cuja concentração populacional é maior) é imprescindível para o monitoramento e mitigação dos impactos ambientais. ✂

Em relação à química inorgânica, ela envolve todos os demais compostos químicos que não possuem cadeias carbônicas. Os poluentes advindos desta classe são majoritariamente provenientes de ações e atividades antrópicas. Mas

vale mencionar o processo natural de fotólise da água (fotossíntese): $\text{CO}_2 + \text{UV} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$ e a respiração celular: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

que tem características ~~de reações~~ de compostos mistos: orgânico $\rightarrow$ glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e inorgânico (O_2 e CO_2).

Os compostos inorgânicos emitidos em processos industriais possuem regulação e parâmetros. Grande parte dos poluentes advém da queima de algum tipo de combustível (mineral, fóssil, vegetal). Como mencionado anteriormente, compostos nitrogenados e sulfurosos são repressores de chuva ácida, um sério problema ambiental que altera biomas, principalmente aquáticos. Outro composto inorgânico, que teve grave repercussão ambiental, foram os CFC (cloro-fluor-carbono), que até a década de 90, causou grave redução na camada de Ozônio. Este tipo de gás foi muito usado em aerossóis; quando emitido, sofre ionização nas camadas mais externas da atmosfera, gerando radicais livres, que quebram moléculas de O_3 . Por formar um subproduto instável, o radical livre se separa da ligação de intermediação e ataca outra molécula de O_3 . A proibição do CFC foi feita por um acordo mundial, através do protocolo de Montreal.

Outro importante processo que vem agravando a crise climática mundial é a intensificação do efeito estufa, através da emissão dos gases de efeito

estufa, como CO_2 , CH_4 , N_2O . Estes gases vem principalmente da queima de combustíveis fósseis, processo utilizado em vários ramos, desde indústrias até o setor automobilístico. Os GEE possuem características químicas em sua estrutura que permite a absorção de radiação solar. Como formam uma camada ao redor da terra, esta propriedade permite uma regularização da temperatura terrestre e manutenção da vida. Entretanto, com o advento da industrialização global, proveniente da 2ª Revolução industrial no século XIX, ocorreu o aumento exponencial da emissão destes gases e, ~~consequentemente~~ consequentemente, no agravamento do efeito estufa. Isto gera desequilíbrio ambiental em escala global, devido as alterações dos regimes de escomento atmosférico.

Outro ponto que pode ser destacado é a ~~formulacão~~ composição do material particulado (MP) advindo de escapamento de veículos e chaminés de indústrias. Normalmente este processo ocorre devido a queima incompleta. Diversos estudos de caracterização do MP apontam compostos inorgânicos em sua composição, como óxidos. A legislação brasileira engloba este tipo de poluente, principalmente por ser um grande problema em áreas urbanas. É imprescindível a caracterização deste tipo de poluente, pois eles estão ligados a sérios problemas de saúde, como comprometimen-

to e funcionamento cárdio-pulmonar. A caracterização de PM permite também a identificação ~~da~~ da fonte e, conseqüentemente, a mitigação dos impactos.