

COD: 60 : 2025221

## Química Atmosférica

### Introdução

A poluição do ar foi responsável pela morte de aproximadamente 6,7 milhões de pessoas no mundo em 2019 (OMS, 2021).

Essas mortes foram atribuídas a doenças cardiovasculares, respiratórias e câncer, causadas pela exposição ao material particulado (MP), óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e algumas espécies de compostos orgânicos voláteis (COV) (OMS, 2021; IRIS, 2025; ATSDA, 2025).

Esses dados mostram a importância do monitoramento e gestão da qualidade do ar, como forma de preservar a saúde da população. A gestão da qualidade do ar envolve o uso de ferramentas como o monitoramento, inventário de fontes, modelos de dispersão, modelos receptores e o conhecimento dos processos de transformação dos poluentes na atmosfera (Hopfe et al., 2009; Watson, 2002). Cada uma dessas ferramentas é complementar à outra no processo de gestão da qualidade do ar.

Nesse contexto, os conceitos básicos da química podem explicar as transformações dos poluentes na atmosfera, indicando formas mais eficazes de controle e mitigação, como veremos.

②

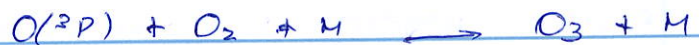
## ESTEQUIOMETRIA E A POLUIÇÃO DO AR

A ESTEQUIOMETRIA ESTUDA AS PROPORÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS ENVOLVIDAS NAS REAÇÕES, PERMITINDO ESTIMAR AS QUANTIDADES (MOL, VOLUME, MASSA) DE POLUENTES PRODUZIDOS E CONSUMIDOS NUMA REACÃO NA ATMOSFERA. POR EXEMPLO, A ESTEQUIOMETRIA PERMITE ANALISAR AS QUANTIDADES TEÓRICAS DE  $O_3$  PRODUZIDO E CONSUMIDO NA ATMOSFERA EM SEU CICLO DIÁRIO.

O OZÔNIO É UM POLUENTE SECUNDÁRIO, FORMADO A PARTIR DAS EMISSÕES DE  $NO_x$ , QUE SOFRE FOTÓLISE, DANDO ORIGEM AO  $O_3$ , CONFORME REAÇÕES ABAIXO, (SEINFELD E PANDE, 2006).



A LUZ SOLAR DECOMPÕE O  $NO_2$  FORMANDO UM ÁTOMO DE OXIGÊNIO EM ESTADO FUNDAMENTAL ( $O(^3P)$ ), QUE AO REAGIR COM O  $O_2$  FORMA O  $O_3$ .



ONDE "M" REPRESENTA OUTROS GASES ( $N_2$ ,  $Ar$ ) QUE ESTABILIZAM A REACÃO.

NA AUSÊNCIA DE LUZ SOLAR, O  $O_3$  PODE SER CONSUMIDO PELO  $NO$ .



LOGO, A ESTEQUIOMETRIA EXPLICA O CICLO DIÁRIO DO  $O_3$  TROPOSFÉRICO.



A ESTEQUIOMETRIA É A BASE DO DESENVOLVIMENTO DE VÁRIOS CAMPOS DA ENGENHARIA, COMO A OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS, MÉTODOS DE CONTROLE DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS E MONITORAMENTO AMBIENTAL.

#### - OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS:

A ESTEQUIOMETRIA DE COMBUSTÃO PERMITE OTIMIZAR A QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS, REDUZINDO A EMISSÃO DE POLUENTES. (TAN, 2014)



EM UMA MISTURA PERFEITA, O PRODUTO DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS É O  $CO_2$  E  $H_2O$ , COM MENOR POTENCIAL POLUÍDOR. MAS, EM UMA MISTURA POBRE, PODE HAVER FORMAÇÃO DE POLUENTES AGRESSIVOS À SAÚDE COMO O  $CO$  E O CARBONO NEGRO ( $C_{(s)}$ )



#### - CONTROLE DE GASES



A LAVAGEM DE GASES ( $SO_2$ ) COM  $NaOH$  GERA  $Na_2 SO_3(aq)$  QUE PODE SER TRATADO EM UMA ESTAÇÃO DE EFLUENTES, EVITANDO A EMISSÃO PARA A ATMOSFERA. (HEWITY E JACKSON, 2003)

#### - MONITORAMENTO

O  $O_3$  PODE SER MONITORADO COM FILTROS PASSIVOS DE  $NaNO_2$ , NA QUAL ADSORVEM QUIMICAMENTE O  $O_3$ .



4

O  $\text{NO}_3^-$  pode ser medido por cromatografia, convertendo em concentração de  $\text{O}_3$ , conforme a estequiometria da reação.

## CINÉTICA QUÍMICA

A CINÉTICA ESTUDA AS VELOCIDADES DAS REAÇÕES E OS FATORES QUE A INFLUENCIAM. OS FATORES PRINCIPAIS SÃO A CONCENTRAÇÃO E NATUREZA DAS ESPÉCIES, A CONSTANTE DA TAXA ( $k$ ) E A ORDEM DE REAÇÕES.

ESSES CONCEITOS SÃO IMPORTANTES NA DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE PRODUÇÃO/CONSUMO DE POLUENTES NA ATMOSFERA, ASSIM COMO NO ESTUDO DO TEMPO DE VIDA DOS POLUENTES.

O CICLO DO  $\text{O}_3$  É UM BOM EXEMPLO DO PAPEL DA ORDEM DE REAÇÃO NAS TAXAS DE PRODUÇÃO E CONSUMO DE POLUENTES DO AR. (FINLAYSON E PITTS, 2000).

- REAÇÕES DE 1º ORDEM ( $A \rightarrow B + C$ )

A FOTÓLISE DO  $\text{NO}_2$  PELA LUZ SOLAR É DE 1º ORDEM.



$$\text{COM TAXA DE: } - \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1 [\text{NO}_2]$$

ONDE,  $k_1$  É A CONSTANTE DA TAXA PARA A REAÇÃO "1".

- REAÇÃO DE 2º ORDEM ( $A + B \rightarrow C + D$ )

O CONSUMO DO  $\text{O}_3$  PELO  $\text{NO}$  É UMA REAÇÃO DE 2º ORDEM;



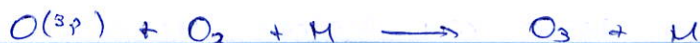
Código : 2025221

CONTINUAÇÃO

$$\text{COM TAXA : } - \frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O_3] \cdot [NO]$$

- REAÇÃO DE 3ª ORDEM :  $(A + B + M \rightarrow AB + M)$

A FORMAÇÃO DE  $O_3$  A PARTIR DO  $O(^3P)$  É DE 3ª ORDEM.



$$\text{COM TAXA : } + \frac{d[O_3]}{dt} = k_3 [O] \cdot [O_2]$$

ESSE CONJUNTO DE EQUAÇÕES PERMITE ESTIMAR A TAXA LÍQUIDA DE  $O_3$  EM UM CICLO DE 24 HORAS.

$$\underbrace{\frac{d[O_3]}{dt}}_{\substack{\text{TAXA} \\ \text{LÍQUIDA}}} = \underbrace{k_1 [NO_2]}_{\text{PRODUÇÃO}} - \underbrace{k_2 [O_3] \cdot [NO]}_{\text{CONSUMO}}$$

A CONSTANTE DA TAXA É DEPENDENTE DA TEMPERATURA, PODENDO INFLUENCIAR NO TEMPO DE VIDA DOS POLUENTES, CAUSANDO PROBLEMAS. POR EXEMPLO, O NITRATO DE PEROXIACETILA ( $CH_3COONO_2$ ), SE DECOMPÕE NA ATMOSFERA, LIBERANDO  $NO_2$ , QUE É UM PRECURSOR DO  $O_3$ . EM TEMPERATURAS AMBIENTE DE  $\pm 25^\circ C$ , O PAN SE DECOMPÕE EM  $\pm 60$  MINUTOS, MAS EM TEMP. MAIOR QUE  $30^\circ C$ , ELE SE DECOMPÕE EM MENOS DE 20 MINUTOS, LIBERANDO MAIS  $NO_2$  NA ATMOSFERA.



6

A CONSTANTE  $K$  PODE SER AJUSTADA PELA EQUAÇÃO DE  
ARRHENIUS (SEINFELD & PANDIS, 2006)

$$K = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$$

Onde:  $A$  É O FATOR PRÉ-EXPONENCIAL (EMPÍRICO)

$E_a$  É A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO

$R$  É A CTE UNIVERSAL DOS GASES

$T$  É A TEMPERATURA (ATMOSFERA)

A CTE.  $K$  TAMBÉM INFLUENCIA NO TEMPO DE VIDA DOS POLUENTES. POR EXEMPLO, O COV 1,2,3-TRIMETILBENZENO TEM UM TEMPO DE VIDA DE APENAS 4,5 HORAS QUANDO REAGE COM HÍDRÓXILAS (OH). CONTUDO, SEU TEMPO DE VIDA SOBE PARA ± 25 DIAS QUANDO REAGE COM RADICAL NITRATO (NO<sub>3</sub>). ISSO PORQUE HÁ DIFERENÇAS SIGNIFICATIVAS NA CTE.  $K$ .

$$K_{OH} \approx 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molécula} \cdot \text{s}$$

$$K_{NO_3} \approx 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molécula} \cdot \text{s}$$

O TEMPO DE VIDA DOS POLUENTES PODE SER ESTIMADO A PARTIR DA LEI DAS TAXAS.

$$\frac{d[A]}{dt} = -K[A] \quad (\text{1ª ORDEM})$$

INTEGRANDO DE 0 A  $t$ ,

$$\frac{d[A]}{[A]} = -K dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -Kt$$

POR DEFINIÇÃO, O TEMPO DE VIDA ( $\tau$ ) É DADO QUANDO  
 $\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-1}$ .



Logo :  $\lambda = \frac{1}{k}$  (1ª ORDEM)

$\lambda = \frac{1}{k \cdot [B]}$  (2ª ORDEM)

$\lambda = \frac{1}{k \cdot [B] \cdot [M]}$  (3ª ORDEM)

COMO VEMOS, QUANTO MAIOR O  $k$ , MAIS REATIVA É A ESPÉCIE. POR ISSO, AS HIDRÓXILAS (OH) ESTÃO ENTRE OS POLUCENTES MAIS REATIVOS NA ATMOSFERA. ISSO SERÁ MELHOR VISTO NA SEÇÃO SOBRE REAÇÕES QUÍMICAS, A SEGUIR.

## EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES

### EQ. QUÍMICO

ALGUMAS REAÇÕES IMPORTANTES OCORREM EM FASE AQUOSA NA ATMOSFERA E SÃO MUITO IMPORTANTES NA FORMAÇÃO DE AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS E CHUUVAS ÁCIDAS, SENDO QUE O EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES EXPLICAM TAIS PROCESSOS.

GASES COMO O  $SO_2$  REAGEM COM OH E  $O_3$ , FORMANDO COMPOSTOS DE BAIXA PRESSÃO DE VAPOR, EM EQUILÍBRIO QUÍMICO, E QUE AO REAGIREM COM OUTRAS ESPÉCIES, PODEM LEVAR À FORMAÇÃO DE AEROSSÓIS INORGÂNICOS SECUNDÁRIOS (AIS). VEMOS AS REAÇÕES (SEINFELD E PANDIS, 2006).

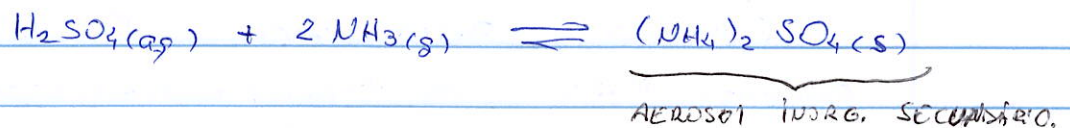


A QUANTIDADE DE  $H_2SO_4(aq)$  FORMADO DEPENDE DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO ( $K$ ).

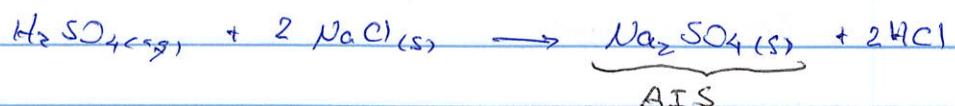
8

$$K_c = \frac{[H_2SO_4]}{[SO_3] \cdot [H_2O]}$$

QUANTO MAIOR FOR O  $K_c$ , MAIOR SERÁ A PRODUÇÃO DE AIS, CONFORME REAÇÕES ABAIXO.



O PROCESSO ACIMA SE DÁ POR NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA (FORMAÇÃO DE NOVA PARTÍCULA), MAS TAMBÉM PODE OCORRER POR CONDENSACÃO HETEROGÊNEA (SOBRE UMA PARTÍCULA JÁ EXISTENTE), CONFORME.



### EQUILÍBRIO DE FASES

UM POLUENTE PODE ESTAR EM EQUILÍBRIO NA ATMOSFERA ENTRE AS FASES GASOSA E AQUOSA, SENDO ESSE EQUILÍBRIO ( $A_{aq} \rightleftharpoons A_{g}$ ) REPRESENTADO PELA CONSTANTE DE HENRY ( $H_A$ ).

DA LEI DE HENRY:  $[A_{aq}] = H_A \cdot p_A$

ONDE:  $[A_{aq}]$  É A CONC. DE A EM EQUILÍBRIO COM  $p_A$ .

$p_A$  É A PRESSÃO PARCIAL DO GÁS A.

$H_A$  É A CTE. DE HENRY

ESSES CONCEITOS EXPLICAM A FORMAÇÃO DE CHUVAS ÁCIDAS.





CÓDIGO : 2025221

CONTINUAÇÃO



A LIBERAÇÃO DE ÍONS  $\text{H}^+$  ACIDIFICA A ATMOSFERA, GERANDO AS CHUVAS ÁCIDAS.

MECANISMOS SIMILARES OCORREM COM O  $\text{NO}_2(\text{g})$ , TAMBÉM OCASIONANDO A FORMAÇÃO DE AÍIS E CHUVAS ÁCIDAS.

## QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

AS PRINCIPAIS REAÇÕES INORGÂNICAS NA ATMOSFERA ENVOLVEM A PRODUÇÃO DE POLUENTES SECUNDÁRIOS COMO O  $\text{O}_3$  E OS AEROSSÓIS INORGÂNICOS SECUNDÁRIOS, ALÉM DAS CHUVAS ÁCIDAS.

TODAS ESSAS REAÇÕES JÁ FORAM ABORDADAS E, PORTANTO, ABORDAREMOS SOMENTE AS ORGÂNICAS NESTA SEÇÃO.

### - REAÇÕES ORGÂNICAS

AS PRINCIPAIS REAÇÕES ORGÂNICAS NA ATMOSFERA ENVOLVEM ÁLCOIS, ALCANOS, ALCELOS, ALDEÍDOS E AROMÁTICOS. ESSAS REAÇÕES ENVOLVEM, PRINCIPALMENTE, A FORMAÇÃO DE PRECURSORES DO  $\text{O}_3$ , AEROSSÓIS ORGÂNICOS SECUNDÁRIOS (AOS) E O NÍTRIO DE PEROXIACETIL (PAN), UM DOS CONSTITUINTES DO SMOG FOTOQUÍMICO. (SEINFELD E PANDIS, 2006 ; FINLAYSON E PITS, 2000).

10

## - Álcoois

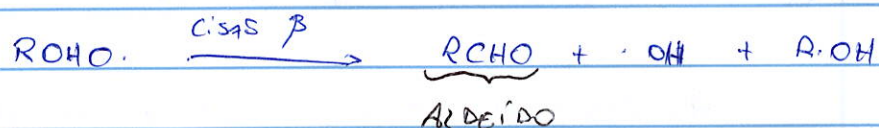
Álcoois como o ETANOL ESTÃO FORTEMENTE PRESENTES NA ATMOSFERA, ESPECIALMENTE NO BRASIL (NOGUEIRA et al, 2014)

Os Álcoois LEVAM À PRODUÇÃO DE RADICAIS PERÓXIDO E DE ALDEÍDOS, QUE FAVORECEM A PRODUÇÃO DE  $O_3$ , POR EXEMPLO,

Tomando um álcool genérico, REPRESENTADO POR  $(ROH)$ ,



O  $NO_2$  É UM PRECURSOR DO  $O_3$ . Já o RADICAL  $ROHO \cdot$  SE DECOMPOE EM ALDEÍDO ( $RCHO$ ).



## - ALCANOS

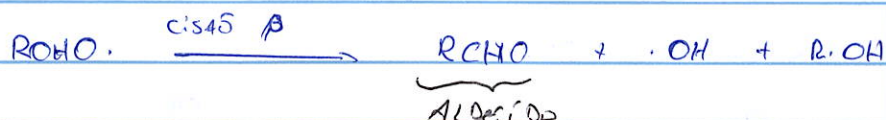
Os GASES METANO ( $CH_4$ ), PROPANO ( $C_3H_8$ ) E BUTANO ( $C_4H_{10}$ ) SÃO MUITO PRESENTES EM AMBIENTES URBANOS (SEINFELD E PANUS, 2006). Tomando um ALCANO GENÉRICO ( $RH$ ).





## - ALCEVOS

O ISOPRENO (EMITIDO POR VEGETAÇÃO) E O ETILENO (INDUSTRIA QUÍMICA) SÃO EXEMPLOS DE ALCEVOS. PARA UM ALCEVO GENÉRICO:



## - ALDEÍDOS

OS ALDEÍDOS LEVAM AO AUMENTO DO  $O_3$  E PARTICIPAM NA FORMAÇÃO DO PAU.

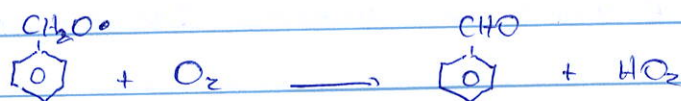
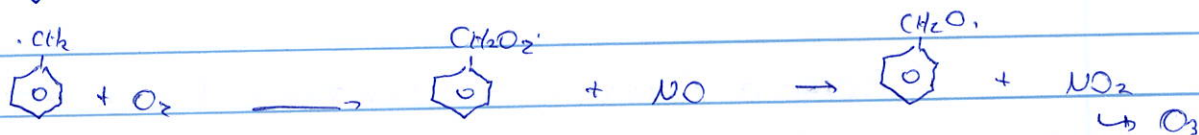


## - AROMÁTICOS

OS COMPOSTOS AROMÁTICOS PARTICIPAM, PRINCIPALMENTE, DA FORMAÇÃO DE AEROSSÓIS ORGÂNICOS SECUNDÁRIOS. EXISTEM DEZENAS DE MECANISMOS QUE DEPENDEM DE CADA ESPÉCIE QUÍMICA.

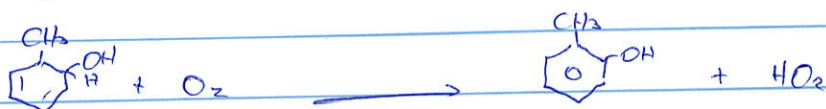
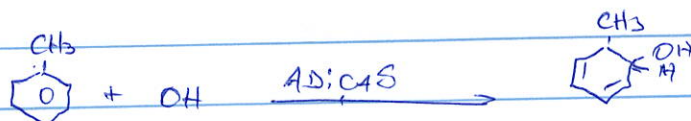
PORTANTO, SERÁ APRESENTADO SOMENTE O MECANISMO PARA O TOLUENO.

(12)



BENZALDEÍDO

O BENZALDEÍDO SE DECOMPOE NA ATMOSFERA GERANDO PRECURSORES DE BAIXA PRESSÃO DE VAPOR, QUE SE CONDENSAM FORMANDO AOS.



O-CRESOL

O O-CRESOL SE DECOMPOE NA ATMOSFERA, LIBERANDO OS COMPOSTOS, GLYOXAL E METIL-GLYOXAL, QUE SÃO PRECURSORES DO AOS.

OBS: TODAS AS REAÇÕES ORGÂNICAS FORAM ENCONTRADAS EM SEINFELD E PANDIS (2006) E FINLAYSON E PITTS (2000).

## CONCLUSÃO

OS CONCEITOS BÁSICOS DA QUÍMICA APLICADOS À POLUIÇÃO DO AR PODEREM EXPLICAR OS PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DOS POLUENTES NA ATMOSFERA, INDICANDO, ASSIM, MEIOS DE CONTROLE E MITIGAÇÃO DA POLUIÇÃO DO AR, SENDO, PORTANTO, UM CONHECIMENTO FUNDAMENTAL NA FORMAÇÃO DO ENGENHEIRO



CÓDIGO : 2025221

CONTINUAÇÃO.

... FORMAÇÃO DO EUCALIPTO AMBIENTAL.

## BIBLIOGRAFIA

- OMS, 2021 . AMBIENT AIR QUALITY : BURDEN OF DISEASES CAUSED BY AIR POLLUTANTS . WEBSITE .
- OMS, 2021 . AIR QUALITY GUIDELINES .
- IRIS , 2025 . ASSESSMENTS , LIST OF CHEMICALS . WEBSITE .
- ATSDR , 2025 . TOXICOLOGICAL PROFILES . WEBSITE .
- HOPKE , 2009 . THEORY AND APPLICATION OF RECEPTOR MODELS .
- WATSON , 2002 . RECEPTOR MODELLING OF ATMOSPHERIC PARTICLES . SOURCE APPORTIONMENT .
- SEINFELD & PANDIC , ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS . WILEY , 2006 .
- FINLAYSON & PITTS . CHEMISTRY OF THE UPPER AND LOWER ATMOSPHERE . 2000 .
- HEWITT & JACKSON , 2003 . HANDBOOK OF ATMOSPHERIC SCIENCES .
- TAN , 2014 . AIR POLLUTION AND GREENHOUSE GASES .