

COMPOSTOS DE OXIGÊNIO E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

APOSTILA 02

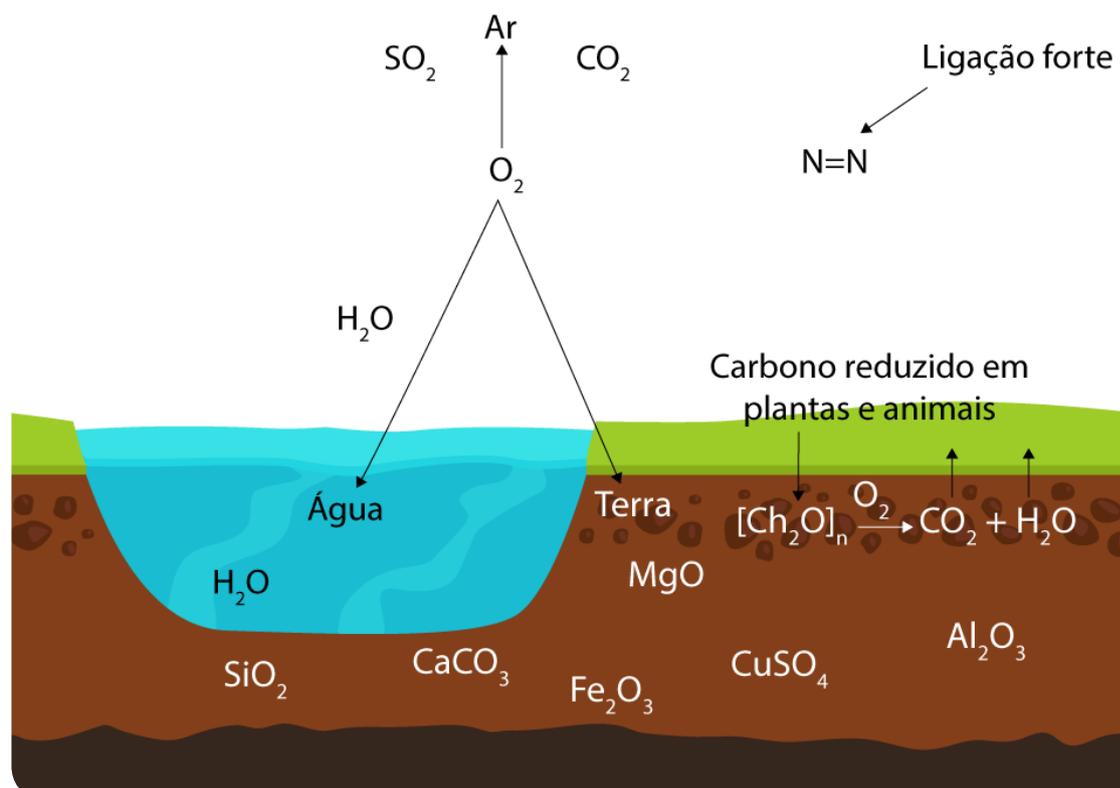
COMPOSTOS DE OXIGÊNIO E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O oxigênio é um elemento importantíssimo na nossa atmosfera. Não somente ele tem funções fundamentais na manutenção da vida, principalmente pela respiração, ele também participa de diversos ciclos geoquímicos e se liga a uma infinidade de outros átomos devido às suas propriedades.

Ele está no segundo período da tabela periódica, e pertence a família 16 ou 6A, dos Calcogênios. É um elemento bastante eletronegativo (atrás apenas do flúor), e pode fazer duas ligações, tendo NOX-2. Ele compõe cerca de 20% da atmosfera terrestre, na forma de O_2 . Assim como todos os gases, ele aumenta

sua solubilidade com a diminuição da temperatura.

Todas essas propriedades fazem do oxigênio um elemento muito importante na Terra. Ele forma óxidos com metais e outros não-metais; na verdade, forma compostos com quase todos os elementos da tabela periódica. Por isso, ele está presente na atmosfera ligado a outros átomos, na crosta terrestre como componente do solo, na forma de óxidos metálicos, e ainda é um constituinte importantíssimo das moléculas orgânicas, já que caracteriza seus grupos funcionais.



No entanto, vamos aprender um pouco mais somente sobre o **oxigênio atmosférico** e os demais compostos da atmosfera constituídos por um ou mais átomos de oxigênio.

ÓXIDOS NA ATMOSFERA

O oxigênio é capaz de se ligar a tantos átomos por ser extremamente reativo. Entre os elementos mais abundantes na atmosfera, somente o Nitrogênio é resistente à ação oxidante dele.

Enquanto a formação dos óxidos com quase todos os elementos é favorável e espontânea, o rompimento das ligações triplas das moléculas de N_2 presente em abundância no ar atmosférico requer enormes quantidades de energia. Por este motivo, os óxidos de nitrogênio não são tão comuns quanto os demais óxidos, mas são **extremamente reativos**. Para se ter

ideia, vários explosivos são feitos com a adição de um grupo nitro a uma cadeia carbônica.

A forma mais fácil de avaliar a espontaneidade de uma reação é através da **Energia Livre de Gibbs**. Essa energia corresponde a um parâmetro termodinâmico, que envolve a **entalpia ΔH** e a **entropia ΔS** de uma transformação química:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Quanto mais negativa for a variação da energia livre, mais espontânea é a transformação. Ou seja, se o produto tiver energia menor que o reagente, trata-se de um processo espontâneo. Abaixo podemos observar as variações de energia livre para formação de diversos óxidos a partir de outros elementos:

	ΔH_0	ΔG_0
O_3	142,2	163,4
CO_2	-393,4	-394,3
CO	-110,5	-137,2
NO	90,4	86,7
NO_2	33,8	51,8
HNO_3 (aq)	-206,5	-110,5
SO_2	-296,8	-300,3
SO_3	-395,1	-370,3
H_2SO_4 (aq)	-907,3	-741,8
H_2O (g)	-241,8	-228,6
H_2O (l)	-285,7	-237,2

Assim, observamos que valores de entalpia negativos (exotérmicos) contribuem para uma variação de energia livre mais negativa. Nota-se que todos os óxidos possuem valores de ΔG bastante

negativos, **exceto** os óxidos de nitrogênio; e isso é devido aos seus valores de ΔH positivos, pois é necessário **fornecer** energia para que esta reação endotérmica aconteça.

Por isso o oxigênio é tão relevante no contexto atmosférico. Mesmo não sendo o principal constituinte, ele é um dos mais reativos, formando diversos óxidos presentes em condições normais, mas também diversos poluentes e agravantes do efeito estufa.

ÓXIDOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

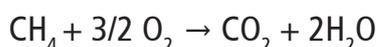
Como já vimos, a formação da maioria dos óxidos é muito espontânea. Então, é natural encontra-los na atmosfera. Porém, com o aumento da poluição e dos processos industriais, as muitos átomos passam a ter concentrações muito grandes na atmosfera, aumentando também a concentração dos óxidos poluentes. Vamos estudar um pouco mais sobre cada um deles.

O Ozônio também pode ser um poluente. Por sua grande importância e química complexa, seus efeitos na troposfera serão estudados um pouco mais adiante.

Óxidos de Carbono

O gás carbônico ($\text{CO}_{2(g)}$) compõe menos de 1% do ar atmosférico, e é importante de maneira geral nos processos biológicos. Nas plantas, é utilizado na fotossíntese, e os organismos aeróbios o expelem como produto de sua respiração. Ele também tem propriedades térmicas que permitem que ele faça o controle de temperatura da Terra, num processo natural chamado de **Efeito Estufa**.

No entanto, com a emissão de CO_2 da queima dos combustíveis fósseis, sua concentração na atmosfera aumentou significativamente, sendo ele o principal produto das combustões de compostos orgânicos:



E claro, temperatura da Terra foi elevada em decorrência disso. Desde a revolução industrial, a quantidade de CO_2 na atmosfera aumentou em 44%: foi de cerca de 280 ppm para os mais de 400 ppm atuais.

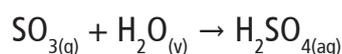
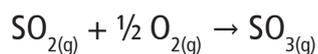
Outro gás poluente é o CO, monóxido de carbono. Ele é produto das **combustões incompletas** de matéria orgânica. Não é um gás estufa, mas é extremamente tóxico aos organismos aeróbios, porque se liga à hemoglobina, uma proteína existente no sangue que é responsável pelo transporte de oxigênio da respiração. Como o CO se liga a **hemoglobina** com cerca de 300 vezes mais força que o O_2 , o oxigênio não consegue desfazer a ligação com o CO. Se a inalação de monóxido de carbono foi grande, uma grande parcela das hemoglobinas fica ligada a essas moléculas e o transporte de O_2 é impedido, levando o indivíduo à morte por asfixia.

Óxidos de Enxofre

O enxofre está presente naturalmente em várias substâncias orgânicas. Porém, a concentração de seus óxidos na atmosfera aumentou devido à ação antropogênica. A queima de carvão nas termelétricas e alguns combustíveis, como diesel, bem como processos de mineração são os principais emissores de dióxido de enxofre, SO_2 .

O enxofre é convertido em óxido a altas temperaturas, comuns a esses processos. Ele tem mau cheiro e danifica o sistema respiratório, principalmente em pessoas que já tenham algum tipo de problema de saúde.

Porém, a maior preocupação causada pelo SO_2 é o aerossol formado por sua oxidação e reação com a água da umidade do ar ou gotas de chuva. O SO_2 pode ser convertido a ácido sulfúrico, H_2SO_4 na presença de água.



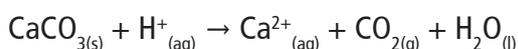
Ao respirar a umidade do ar acidificada pelo H₂SO₄, podem ser causados danos ao sistema respiratório, desde as vias nasais até ao pulmão, que incham e bloqueiam a passagem de ar, dificultando a respiração.

Os óxidos de enxofre também são responsáveis pela chuva ácida, pelo mesmo mecanismo. A chuva ácida pode se tornar um problema não só para a saúde humana, com a respiração do ar acidificado, mas também para florestas e corpos d'água. Quando um lago, por exemplo, recebe chuva ácida continuamente, seu pH diminui e o sistema entra em desequilíbrio, afetando principalmente algas e micro-organismos que constituem a base da cadeia alimentar do ambiente. Além disso, florestas inteiras podem sofrer danos irreversíveis com a ação prolongada das chuvas ácidas.



Devastação de floresta causada pela chuva ácida

Outro problema da chuva ácida é que o H⁺ liberado pelo ácido sulfúrico (um ácido forte) pode reagir também com o calcário, componente importante de rochas e cimento, promovendo o desgaste prematuro desses materiais:



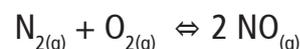
Assim, monumentos, rochas e construções são afetados pela chuva ácida, que pode

reagir também com o silício presente em vitrais de construções históricas, além de acelerar a oxidação do ferro. Assim, medidas precisam ser tomadas para prevenção da corrosão de pontes e estruturas de metal, acarretando em custos bilionários todos os anos.

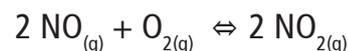
De maneira geral, a chuva ácida é um problema tanto para biomas naturais quanto para ambientes modificados pelo ser humano.

Óxidos de Nitrogênio

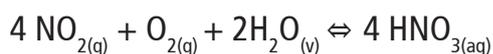
Apesar de a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) não ser espontânea, ela acontece naturalmente e por ação antropogênica nas condições adequadas. Na natureza, a formação de NO (monóxido de nitrogênio) acontece com descargas elétricas de raios, que aquecem o ar ao seu redor a altíssimas temperaturas e fornecem energia para que a seguinte reação aconteça:



No entanto, as emissões veiculares e incêndios florestais aumentaram muito a concentração desse óxido, pois geram grandes quantidades de calor, permitindo a formação de NO a partir desses gases abundantes na atmosfera. Ao afastar-se da região com maior temperatura, a tendência é que essa reação ocorra no sentido contrário, e o NO seja decomposto. Porém, sua decomposição é muito lenta, e ao invés disso, o NO₂ é formado em reação com o oxigênio atmosférico:



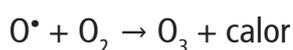
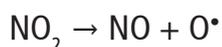
A presença de NO₂ na atmosfera então passa a ser um problema, pois ele pode continuar sua oxidação e então reagir com a água, formando ácido nítrico, e, da mesma maneira que os óxidos de enxofre, ser um causador da chuva ácida.



O NO_2 também é um gás irritante às vias respiratórias, e acelera o processo de conversão de SO_2 em SO_3 , atuando como catalisador, facilitando a conversão dos óxidos de enxofre em ácido sulfúrico e contribuindo novamente com o fenômeno da chuva ácida.

Ozônio Troposférico: um poluente

Através da interação com outros poluentes, como compostos orgânicos voláteis e NOX, o oxigênio pode formar ozônio (O_3) mesmo na troposfera, com a incidência de luz solar:



Quando isso acontece, chamamos este ozônio de Ozônio Troposférico, que também é um poluente, pois tem efeitos nocivos à saúde, irritando as vias respiratórias. Ele também é extremamente reativo, e pode danificar moléculas orgânicas presentes em seres vivos. É o principal componente de uma fumaça composta de poluentes, chamadas de smog fotoquímico, que acontece em grandes centros urbanos.



A formação do smog é tão intensa em locais urbanos pois os gases emitidos dos escapamentos dos carros ainda são bastante poluentes. O NO e os compostos

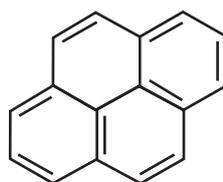
orgânicos voláteis provenientes da queima dos combustíveis fósseis são formados nos motores, soltos na atmosfera, reagem com outros componentes e formam o ozônio, que por sua vez pode continuar reagindo com outras moléculas. Assim, as atmosferas de grandes centros urbanos são extremamente reativas: são reatores químicos gigantescos.

No entanto, a presença de ozônio na estratosfera é benéfica e essencial à manutenção da vida na terra, como veremos a mais adiante.

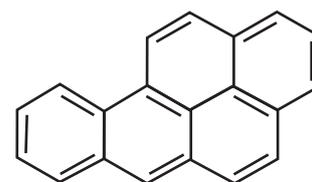
OUTROS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

São conhecidos como HPAs, e constituem grande risco à saúde humana. São compostos orgânicos voláteis (COVs), oriundos da combustão incompleta de diversos materiais orgânicos, que produzem compostos aromáticos polinucleares condensados, principalmente o pireno e seus derivados:

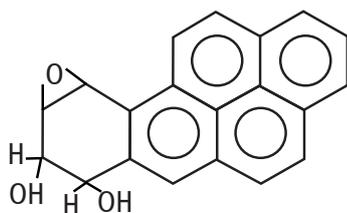


Pireno



benzo-α-pireno

Eles ficam suspensos na atmosfera na forma de gás, quando são constituídos de poucos anéis condensados, ou adsorvidos em material particulado, que se depositam sobre as superfícies e até mesmo a pele humana. Como são lipossolúveis, são metabolizados pelo fígado para inserção de grupos contendo oxigênio, que permitiriam sua eliminação. Porém, os derivados oxigenados são bastante reativos, e podem reagir com o DNA provocando mutações que levam ao desenvolvimento de câncer.



Derivado oxigenado do benzo- α -pireno

Como a maior fonte de HPAs é a combustão de material orgânico, eles podem ser gerados tanto na queima de combustíveis fósseis, biodiesel, carvão vegetal, lenha, entre outros. Mesmo o cozimento de alimentos pode ser uma fonte de HPAs, quando os alimentos são muito tostados e defumados, como nos churrascos. Fumantes também estão expostos a grandes concentrações de HPAs, liberados na queima do tabaco.

Material Particulado

O material particulado consiste primariamente em fuligem, também formada a partir da combustão incompleta de material orgânico, produzindo carbono sólido. Essas partículas de fuligem são bastante preocupantes, pois por serem muito pequenas, penetram profundamente nos pulmões e podem se acumular, acarretando em problemas de saúde como a fibrose pulmonar.

Além disso, como a superfície dessas partículas é extremamente irregular (porosa), elas são capazes de adsorver muitos outros compostos químicos tóxicos, que podem ser carregados para as vias aéreas e pulmões. As menores partículas são as mais perigosas, porque tamanhos maiores que alguns μm ficam retidos no nariz e na garganta, e podem ser eliminados. Se forem muito pequenas, chegam com facilidade aos pulmões e dificilmente são eliminadas.

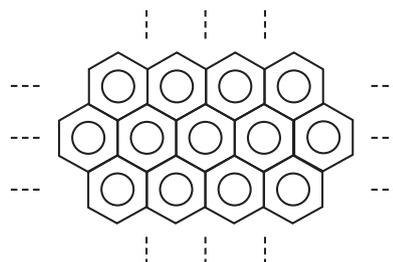
Em Londres, nos anos 50, formou-se uma névoa de fuligem associada a outros óxidos tóxicos, que matou cerca de 4000

pessoas em três dias. Como o aquecimento das casas era feito primariamente com a queima de carvão, durante este rigoroso inverno milhões de casas utilizando esse método de aquecimento liberaram toneladas de gases tóxicos e fuligem. Com o fenômeno da inversão térmica, o ar frio da cidade contendo todo o material particulado permaneceu próximo ao solo, levando a visibilidade a quase zero e mantendo a névoa tóxica sobre a cidade.



A partir desse incidente, começou-se a pensar nos efeitos nocivos desse tipo de poluente, tanto a curto prazo, quanto a longo prazo. Mineradores e limpadores de chaminés eram especialmente suscetíveis a sofrerem as consequências da exposição a esse tipo de partícula. Notou-se que a incidência de câncer nessa população era acima da média, especialmente câncer de pulmão e testículos.

Como a fuligem é também constituída de carbono, ela também é um HPA, já que a estrutura do alótropo mais comum de carbono é um policilo aromático. No entanto, só existem hidrogênios ligados às camadas mais superficiais do grafite, em contato com o ar. Em seu interior, existem apenas carbonos.



Grafite

OZÔNIO

O ozônio tem um papel fundamental na manutenção da vida na Terra: filtrar os raios Ultravioletas (UV) provenientes do sol. Porém, na troposfera, ele é gerado artificialmente e passa a ser um poluente, acarretando em efeitos nocivos à saúde e ao meio ambiente. Vamos ver agora um pouco sobre o ozônio e sua química.

Como já sabemos, o ozônio é uma das formas alotrópicas do oxigênio. Um alótropo é uma espécie química composta por apenas um elemento, mas que pode existir em diversas formas espaciais e estruturais. Enquanto gás oxigênio que respiramos tem fórmula molecular O_2 , o ozônio é O_3 :



Gás oxigênio



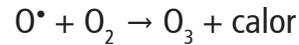
Gás ozônio

Enquanto na molécula de O_2 existe uma ligação dupla entre os oxigênios, na molécula de ozônio as ligações não são duplas e nem simples, mas sim, um intermediário entre elas. Ou seja, existe **ressonância** nessas ligações, que são compartilhadas igualmente entre os átomos de oxigênio.

Assim, as ligações entre os átomos de oxigênio no ozônio são um pouco mais fracas do que a ligação dupla no oxigênio. O gás ozônio também é bastante instável, mas sua decomposição em O e O_2 é bastante lenta, apesar de espontânea.

Já o processo de formação do ozônio não é espontâneo, e requer energia seja absorvida para que aconteça. Na natureza, essa energia vem dos fótons de luz UV absorvidos pelo oxigênio estratosférico. Em determinada altitude ocorre a formação do gás ozônio por causa desses fótons, que têm energia suficiente para promover a quebra de uma molécula de

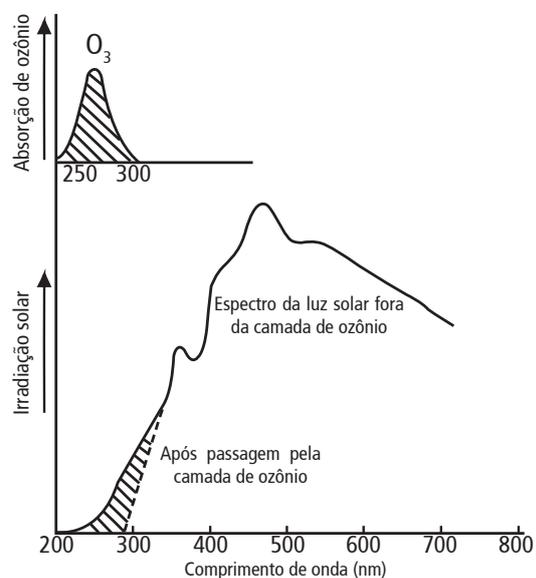
O_2 . O O_2 se transforma em O^* , um radical livre, devido à ação desses fótons, e reage com outras moléculas de O_2 para formação do ozônio:



O calor liberado nesta reação é absorvido por outras moléculas presentes nos arredores. Se não fosse absorvido, ocasionaria a decomposição quase instantânea do ozônio, que não sobreviveria tempo suficiente na estratosfera.

Essa camada onde há maior concentração de ozônio é o que chamamos de Camada de Ozônio. Porém, engana-se ao pensar que ela é constituída somente de ozônio! Na verdade, esse gás não é nem o principal componente da camada, e está em concentrações muito baixas: em torno de 10 ppm.

Mesmo a concentrações tão baixas, ele absorve uma grande porcentagem de radiação UV que chega do sol. No gráfico, podemos ver a radiação que chega na Terra antes e depois de passar pela camada de ozônio. Como ele absorve muito bem os fótons UV (no gráfico pequeno), ele remove a maioria dos raios solares desta região do espectro, e a radiação que recebemos não possui quantidades significativas de UV.



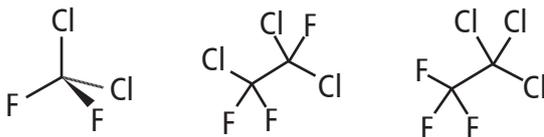
Luz visível: 400-700 nm
Luz ultravioleta: <400 nm

Destruição da Camada de Ozônio

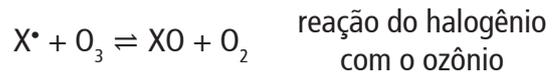
Poucas décadas atrás, percebeu-se que a incidência de raios UV na troposfera havia aumentado. Foi descoberto que a camada de ozônio estava menos espessa que o esperado, devido à destruição catalítica do ozônio.

Algumas moléculas, quando em altitudes tão grandes, recebem alta quantidade de energia do sol. A energia recebida é suficiente para quebra destas moléculas em radicais livres, que então reagem com o ozônio e facilitam a sua quebra em moléculas de O_2 .

As principais moléculas responsáveis pela destruição do ozônio são da classe dos CFCs, clorofluorcarbonos, utilizados como propelentes em frascos de aerossóis. São moléculas de carbono ligados a átomos de Cloro e Flúor em diferentes proporções, que são inertes na troposfera. No entanto, ao chegarem na estratosfera, produzem radicais Cl^* que catalisam a destruição do ozônio. Também existem os hálons, moléculas gasosas contendo Bromo ao invés de cloro, que participam da catálise da mesma maneira.

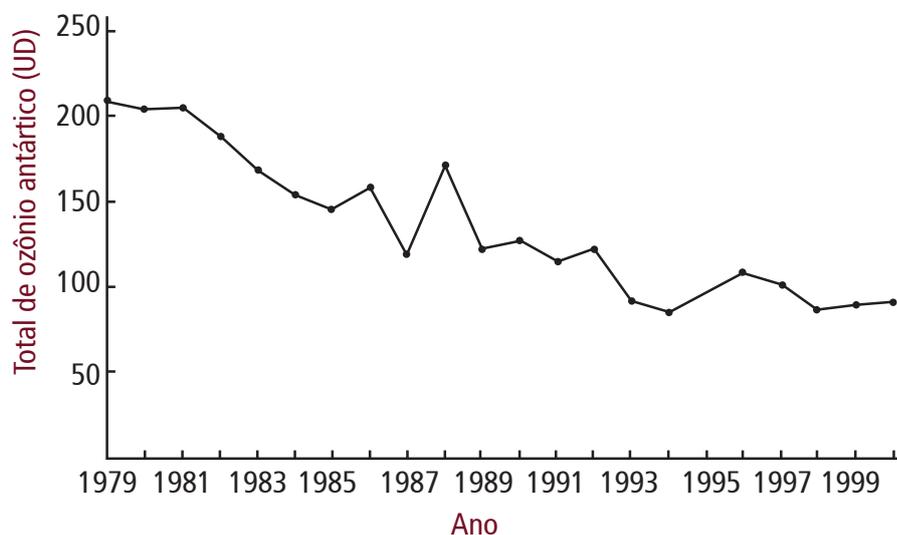


Os fótons de luz UV conseguem desfazer as ligações C-X (sendo X um halogênio dos CFCs ou hálons), produzindo os radicais livres que são extremamente reativos com o oxigênio:



Assim, uma boa parte do ozônio é convertida em gás oxigênio, que possui capacidade muito menor de filtração dos raios UV, que passam a chegar em grande quantidade à troposfera e desequilibram o funcionamento dos ecossistemas.

Esses buracos se concentram principalmente nas regiões dos polos, pois devido aos fluxos naturais de vento, é para onde os gases destruidores da camada são arrastados. Assim, moradores de latitudes maiores estão mais suscetíveis aos efeitos da maior exposição aos raios UV. No gráfico, podemos ver a diminuição da quantidade de ozônio na Antártica ao longo das últimas décadas.



✉ contato@biologiatotal.com.br

f [/biologiajubilit](https://www.facebook.com/biologiajubilit)

▶ [Biologia Total com Prof. Jubilut](https://www.youtube.com/channel/UC...)

📷 [@biologiatotaloficial](https://www.instagram.com/biologiatotaloficial)

📱 [@paulojubilut](https://www.instagram.com/paulojubilut)

🐦 [@Prof_jubilut](https://twitter.com/Prof_jubilut)

📌 [biologiajubilit](https://www.pinterest.com/biologiajubilit)

⊕ [+biologiatotalbrjubilit](https://plus.google.com/+biologiatotalbrjubilit)

Biologia
PROF. PAULO JUBILUT *total*