

CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Henrique de Melo Lisboa



CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

SUMÁRIO:

1.1	INTRODUÇÃO	2
1.2	COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA	2
1.3	ALTURA E ESTRUTURA DA ATMOSFERA.....	4
1.4	ALGUMAS DEFINIÇÕES IMPORTANTES.....	6
1.5	CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES	7
1.5.1	Emissões primárias	8
1.5.2	Poluentes secundários	11
1.6	UNIDADES DE MEDIDA PARA OS POLUENTES ATMOSFERICOS	13
1.7	BIBLIOGRAFIA BÁSICA	19

Montreal
Primeira versão - Outubro 2007
Florianópolis
Revisão do texto – Fevereiro 2014

1.1 INTRODUÇÃO

- **Resíduos** ⇒ resultado da interação do ser vivo como o seu ambiente (matéria ou energia)
 - ⇒ podem interferir no ciclo vital
 - ⇒ “ameaça a sobrevivência humana”

• **Poluição ambiental** ⇒ lançamento ou a presença nas águas, no ar e/ou no solo, de matéria ou energia que podem danificar os usos, previamente definidos, destes recursos naturais (Nefusi, 1976).

AR
POLUIÇÃO { ÁGUA } estão quase sempre interrelacionados.
SOLO

- **Usos do ar** ⇒ uso indiscriminado:
 - usos metabólicos pelo homem, animais e vegetação
 - benefícios advindos dos fenômenos meteorológicos
 - comunicação
 - transporte
 - combustão
 - processos industriais
 - receptor e transportador de resíduos da atividade humana

⇒ RESULTADO ⇒ POLUIÇÃO DO AR

Poluição do ar consiste na presença ou lançamento no ambiente atmosférico de substâncias em concentrações suficientes para interferir direta ou indiretamente com a saúde, segurança e bem estar do homem, ou com o pleno uso e gozo de sua propriedade (Nefusi, 1976). Além disto a USEPA (2009) acrescenta a possibilidade de produzir efeitos nocivos ao meio ambiente - Figura 1.1.

• **Uso básico do ar** ⇒ Manter a vida. Portanto, todos os outros usos devem sujeitar-se a manutenção de sua qualidade a níveis toleráveis.

- Cinco compostos significam mais de 90% do problema da contaminação atmosférica:
 1. Monóxidos de carbono (CO);
 2. Óxidos de nitrogênio (NO_x);
 3. Hidrocarbonetos (HC);
 4. Óxidos de enxofre (SO_x);
 5. Partículas.

1.2 COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA

A atmosfera terrestre nada mais é do que uma mistura de gases, inodora e incolor que forma uma capa delgada ao redor da Terra - Figura 1.2.

A composição desta mescla, desde o nível do solo até uma altura de 70 km é notavelmente constante (Quadro 1.1),

Figura 1.1 - Poluição do ar



Figura 1.2 - Atmosfera terrestre



com pequenas variações devido a presença de um corpo estranho ⇒ o vapor d'água.

A atmosfera regula a temperatura, igualando aproximadamente a de dia com a de noite: se na lua, carente de atmosfera, durante a exposição do sol a temperatura se aproxima aos 200°C, e ao chegar na noite lunar desce a quase 200°C abaixo de zero. O peso da ATM representa um milionésimo do peso total da Terra, em conjunto¹.

O vapor d'água resulta de um processo físico de evaporação, não sendo integrante da mistura de gases, utilizando a ATM como meio de transporte. Sua composição varia de 0 - 4%, no máximo (Chede).

0	%	⇒ ar seco
4	%	⇒ ar saturado
0 - 4	%	⇒ ar úmido

Quadro 1.1 - Composição da atmosfera seca (Nefusi, 1976)

Componentes gasosos	Composição ppm (vol)	Composição ppm (peso)
Nitrogênio	780.900	755.100
Oxigênio	209.500	231.500
Argônio	9.300	12.800
Dióxido de carbono	300	460
Neônio	18	12,5
Hélio	5,2	0,72
Metano	2,2	1,2
Criptônio	1	2,9
Óxido nitroso	1	1,5
Hidrogênio	0,5	0,03
Xenônio	0,08	0,36

Outros componentes gasosos de origem natural e de concentração variável são os:

- óxidos de nitrogênio: produzidos pelas descargas elétricas durante as tempestades;
- dióxido de enxofre; fluoreto de hidrogênio e o cloreto de hidrogênio (erupções vulcânicas);
- sulfeto de hidrogênio: escapa das acumulações de gás natural ou dos vulcões;
- ozônio: formado fotoquimicamente ou por descargas elétricas.

Além destes, partículas sólidas ou líquidas de origem natural, constituídas por materiais do solo, da vegetação e do mar, transportados pelo vento; poeiras meteóricas e por micro organismos e pólen.

Os níveis de dióxido de carbono na atmosfera são atualmente de 382 partes por milhão, contra as 237 partes por milhão de antes da era industrial, e que aumentam, de forma acelerada, ao ritmo de duas partes por milhão por ano².

Formação da atmosfera

Dois processos naturais geradores de oxigênio estiveram presentes na formação da atmosfera (Riguetto, 1999, pg.40):

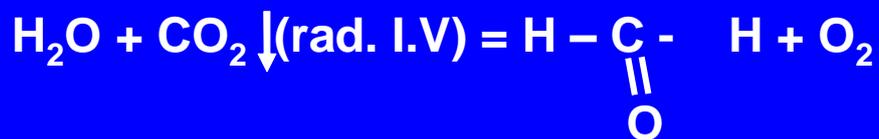
¹ Tecnirama, vol.3, p.227 “A atmosfera”

² Revista eletrônica Ambiente Brasil de 30/04/2007 : Estudo vai propor captura de CO2 para reduzir poluição

- A desassociação da água através da radiação ultravioleta



- Reação fotossintética através da radiação infravermelha. O CH_2O é fundamental para a produção molecular de carboidratos, formadores das células. Ligado, portanto, aos processos biológicos: principal processo formador de O_2 .



1.3 ALTURA E ESTRUTURA DA ATMOSFERA

Segundo Donn (1978), a atmosfera pode ser entendida como:

- Capa de ar onde não existe limite superior perfeitamente definido.
 - Densidade diminui com a altura até confundir-se com a “atmosfera solar”.
 - Metade da ATM se situa abaixo dos 5,5 Km. Metade do que resta nos outros 5,5 Km.
⇒ $\frac{3}{4}$ da massa da ATM situam-se nos primeiros 11 Km. Mais de 99% de todo o ar se localiza numa faixa de 40 km.
 - Pressão atmosférica ⇒ compressão em virtude da gravidade.
 - A 0°C (32°F) e 76 mm Hg → $\rho_{\text{ar}} \approx 1,3 \text{ Kg/m}^3$
⇒ satélites sofrem efeito da “frenagem” com o ar superior, apesar de sua pouca densidade
- Figura 1.3.

- 1 ATM = 1.033 cm de H_2O = 76 cm Hg = 1.013.000 bárias = 1,013 bar = 1013 mb (milibares) --- bária = Dina/cm²
- Mol ar = 29,095 g
- Na troposfera existe uma certa concentração de vapor de água, variável com o tempo, em altitude e latitude.
⇒ Encontra-se 4% de vapor de água nas zonas tropicais, mas somente uns décimos nos desertos e zonas polares. O conteúdo em vapor de água diminui com a altura, sendo desprezível na estratosfera.

Figura 1.3 – Frenagem dos satélites



A Figura 1. 4 apresenta a composição e camadas da atmosfera. As Figura 1. 5 e Figura 1. 6 apresentam os efeitos da altitude sobre o organismo humano a medida que se sobe na atmosfera. A Figura 1. 7 ilustra estrutura da atmosfera.

Figura 1. 4 – Composição e camadas da atmosfera.

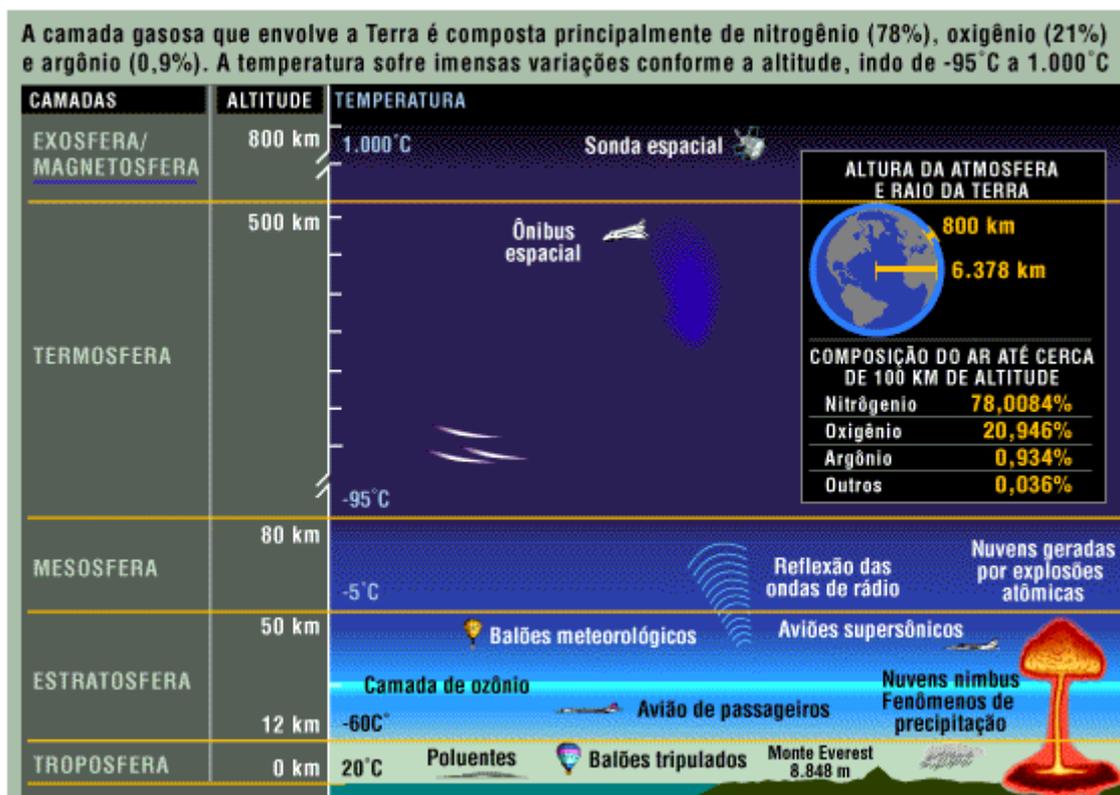


Figura 1. 5 – Efeitos da altitude sobre o organismo humano a medida que se sobe na atmosfera – Fonte: Revista Veja, 2005

Os efeitos da altitude

Na semana passada, vários eventos marcaram as comemorações dos cinquenta anos de conquista do Monte Everest, o pico mais alto do mundo (8 850 metros). O feito mais notável foi o do alpinista Lhakpa Gela, do Nepal, que escalou a montanha em 10 horas e 56 minutos, novo recorde mundial. O desafio de chegar ao topo do Everest no menor tempo possível envolve vários obstáculos. Confira no quadro as reações do organismo ao aumento da altitude

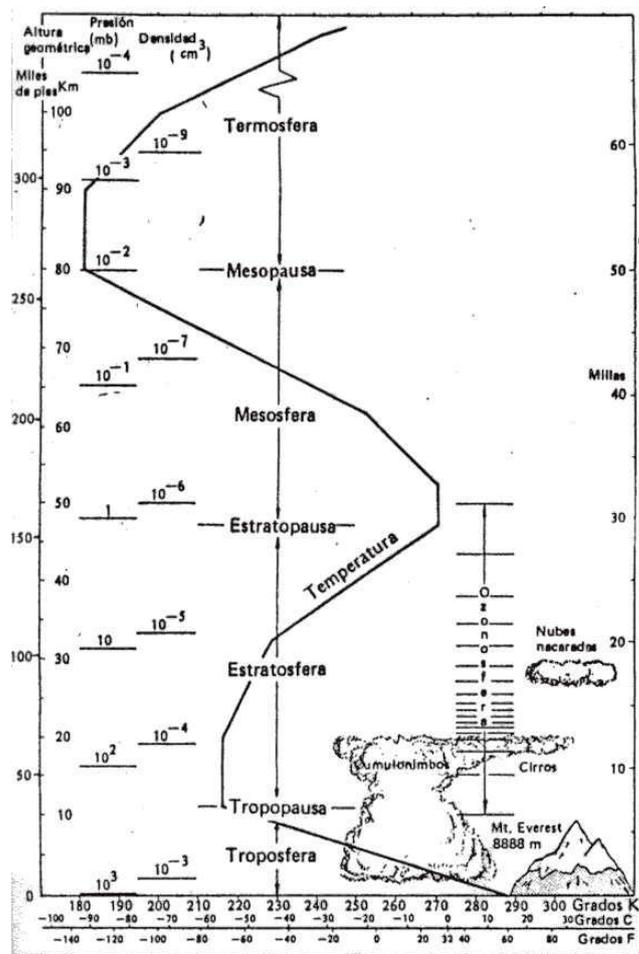
QUANDO O HOMEM ESTÁ A	SEU CORPO REAGE DESTA MODO
2 200 metros (Caracas, na Venezuela)	A quantidade de oxigênio é menor do que ao nível do mar. A redução leva o alpinista a sentir uma leve euforia, seguida de cansaço, dor de cabeça e diminuição da coordenação motora
3 600 metros (La Paz, na Bolívia)	Com menos oxigênio no ar, há um aumento de 50% da frequência cardíaca. O alpinista fica sem fôlego. O cérebro incha ligeiramente, causando dor de cabeça e náusea
8 850 metros (Everest, no Nepal)	No topo do Everest, a pressão atmosférica equivale a 30% da existente ao nível do mar. Isso significa que o alpinista só consegue inalar 30% do oxigênio que respiraria se estivesse ao nível do mar. Mesmo se a pessoa estiver em repouso, seu coração dispara, o que pode causar arritmia e até uma parada

Alpinista escalando o Everest

Figura 1. 6 - Efeitos da altitude sobre o organismo humano (Everest em 1963)



Figura 1. 7 – Estrutura da atmosfera (fonte: Donn, 1978)



1.4 ALGUMAS DEFINIÇÕES IMPORTANTES

POEIRAS - são partículas sólidas produzidas por manipulação, esmagamento, trituração, impacto rápido, explosão e desintegração de substâncias orgânicas ou inorgânicas, tais como rochas, minérios, metais, madeira ou cereais. As poeiras não tendem a flocular, a não ser sob a ação de forças eletrostáticas; não se difundem no ar, porém sedimentam sob a ação da gravidade (American Standard Association – ASA). Exemplo: poeira de sílica, poeira de asbesto, poeira de algodão.

Observação: 1 micrometro (μ_m) equivale a 1/1000 de milímetro ou 1 milionésimo do metro. A menor partícula visível ao olho humano mede, aproximadamente, 1/10 de milímetro.

FUMOS - são partículas sólidas resultantes da condensação ou sublimação de gases, geralmente após volatilização de metais fundidos (substâncias que são sólidas à temperatura normal) que se acompanha amiúde de reação química, como oxidação. Os fumos floculam e as vezes coalescem. Partículas $< 0,5 \mu_m$ diâmetro (ASA). Exemplos: fumos metálicos em geral (chumbo, alumínio, zinco etc.) e fumos de cloreto de amônio.

Observação: Fumaça: fumo resultante da combustão incompleta de materiais orgânicos (combustíveis em geral). Reação química de produtos de combustão $\rightarrow C + O_2 \rightarrow C O_2$

ou $H + O_2 \rightarrow H_2 O$ - gases ou vapores). Se a combustão for completa e o combustível não tiver cinzas, não teremos fumaça. São constituídas por partículas com diâmetros inferiores a 1 micrômetro (Nefusi, 1976).

NÉVOAS - são gotículas líquidas em suspensão, produzidas pela condensação de gases ou pela passagem de um líquido a estado de dispersão, por respingo, formação de espumas e atomização. Partículas $< 0,5 \mu m$ diâmetro (ASA).

Exemplo: névoas de ácido sulfúrico, névoas de tinta e névoas de óleo \rightarrow Deminster para condensar e coletar névoas (filtro de lã de vidro).

As substâncias gasosas podem ser subdivididas em gases verdadeiros e vapores:

VAPOR - é a forma gasosa de substâncias normalmente sólidas ou líquidas (ou seja, a $25^\circ C$ e 760 mm Hg), que podem voltar a estes estados ou por aumento de pressão, ou por diminuição de temperatura. Os vapores são difusíveis (ASA). Os vapores são substâncias que existem no estado sólido ou líquido nas condições usuais do ambiente. O seu tamanho é o molecular.

Exemplos: Vapores de água; gasolina, mercúrio, benzeno, álcool etílico, naftalina.

GASES são normalmente fluídos sem forma que ocupam o espaço que os contém e só podem liquefazer-se ou solidificar-se sob a ação combinada de aumento de pressão e diminuição de temperatura. Em outras palavras, os gases verdadeiros não estão presentes na forma líquida ou sólida nas condições usuais do ambiente em termos de temperatura e pressão. O seu tamanho logicamente é o molecular: O monóxido de carbono, o cloro e o ozônio são exemplos de gases verdadeiros. Os gases são difusíveis, não sedimentam nem se aglomeram, chegando a sua divisão ao nível molecular, permanecendo, portanto, intimamente misturados com o ar, sem se separarem por si mesmos.

AEROSSÓIS – são partículas em suspensão no ar, em forma sólida ou líquida. O uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo) e a queima da vegetação são algumas das causas de formação dos aerossóis. Os aerossóis contribuem para o resfriamento da superfície da Terra, por produzirem espalhamento e reflexão da luz solar incidente.

CATALIZADOR – é uma substância que, presente em pequena quantidade numa pequena quantidade numa reação química, aumenta consideravelmente a sua velocidade, sem ser consumido no processo e sem alterar a composição final da reação.

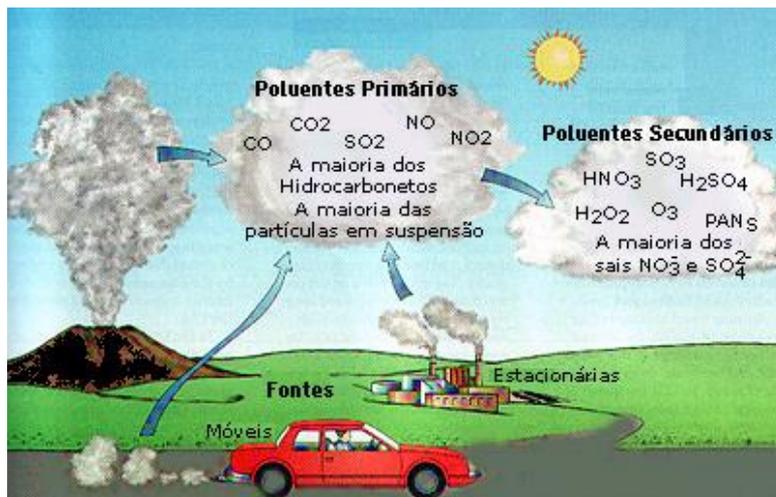
1.5 CLASSIFICAÇÃO DOS POLUENTES

I - De acordo com a origem:

a) Poluentes primários: estão presentes na atmosfera na forma em que são emitidos como resultado de algum processo - Figura 1. 8. Por exemplo, os COV (compostos org. voláteis, onde aí incluem-se os hidrocarbonetos, etc...), SO_2 , NO_x , etc.

b) Poluentes secundários: são produzidos na ATM pela reação entre dois ou mais poluentes primários, ou pela reação com constituintes normais atmosféricos, com ou sem foto ativação - Figura 1. 8. Neste caso, pode-se citar o ozônio (O_3), o PBN (peroxibenzolnitrato) e PAN (peroxiacetilnitrato), todos eles oxidantes fotoquímicos.

Figura 1. 8 - Poluentes primários e secundários



II - De acordo com o estado:

- Gases e vapores: CO, CO₂, SO₂, NO₂
- Partículas sólidas e líquidas: poeiras, fumos névoas e fumaças (AEROSÓIS ou AERODISPERSÓIDES).

Limite superior: bem definido: entre 100 μm - 200 μm

Limite inferior: 0,5 μm (no caso de poeiras). Em aerossóis formados por condensação (fumos e névoas), o tamanho da partícula varia entre 1,0 e 0,1 μm

III - De acordo com a composição química:

- Poluentes orgânicos : hidrocarbonetos; aldeídos e cetonas.
- Poluentes inorgânicos: H₂S; HF; NH₃ (amônia).

1.5.1 Emissões primárias

A. *Partículas finas* (menos que 100 μm em diâmetro)

Metal; carbono; alcatrão; resina; polém; fungos; bactérias; óxidos; nitratos; sulfatos; silicatos; etc.

- dispersam a luz segundo leis físicas estabelecidas;
- catalizadores de reações normalmente lentas devido a alta superfície específica;
- núcleos de condensação e coalescência de outrass partículas e gases;
- alta toxicidade para plantas e animais ou corrosivos de estruturas metálicas;
- se radioativas podem provocar mutações genéticas;
- como partículass sofrem atração gravitacional e eletrostática, sujando tecidos, edifícios, etc.;
- efeitos adversos à saúde ao exceder 80 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ em média.

O tempo que os aerossóis podem permanecer no ar depende de seu tamanho, peso específico e da velocidade de movimentação do ar. Quanto mais tempo o aerosol permanecer

no ar, maior é a chance de ser inalado e de produzir intoxicações nas pessoas. As partículas sólidas de maior risco são aquelas com menos de $10 \mu\text{m}$ visíveis apenas ao microscópio. Estas constituem a chamada fração respirável, já que podem ingressar, pela inalação, até nos pulmões. As partículas sólidas maiores que $10 \mu\text{m}$ são retidas no aparelho respiratório superior ou nos cílios da traquéia; as menores que $0,5 \mu\text{m}$ são reexaladas ao exterior.

B Partículas grosseiras (maior que $100 \mu\text{m}$ em diâmetro)

Apresentam os mesmos problemas em grau diminuído, porque:

- atração gravitacional mais efetiva;
- encontra limites nos mecanismos fisiológicos de defesa dos animais e homem;
- permitem muito menos oportunidade para reações com outros componentes do ar poluído (pequenas superfícies específicas);
- causam menos incômodos a população.

C. Compostos orgânicos

Hidrocarbonetos aromáticos e olifáticos, saturados e insaturados e seus derivados oxigenados e halogenados. Emitidos como vapores ou até gotículas. Muitos estão associados aos odores - alguns são associados a câncer - Quadro 1.2.

Composto	Grupo funcional	Função
$\text{CH}_3\text{-OH}$	— OH	ÁLCOOL
$\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{— C —} \\ \\ \text{O} \end{array}$	CETONA
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	— NH_2	AMINA
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{-C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{— C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	ÁCIDO ORGÂNICO
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	— O —	ÉTER
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{-C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{— C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	ALDEÍDO
$\text{CH}_3\text{-SH}$	R SH	Compostos Sulfurados (MERCAPTANAS)

Quadro 1.2 - Compostos orgânicos

- H_2S \Rightarrow gás sulfídrico⁴ (causam odor em baixas concentrações – cheiro de ovo podre) $\geq 0,1$ ppm.

E. - Compostos de nitrogênio: principais - NO, NO₂ e NH₃

NO }
NO₂ } combustão a altas temperaturas e operações industriais.
 → combinação do O da ATM com o N da ATM.
 → irritante aos tecidos.
 → relaciona-se com as reações fotoquímicas da ATM.

NH₃ → amônia – altamente tóxico > 33 mg.m⁻³

F. Óxidos de carbono

F.1- Monóxido de carbono (CO) - queima de combustível. EUA (1962) $\rightarrow 100 \times 10^6$ ton/ano; efeitos nocivos à saúde.

F.2- Dióxidos de carbono (CO₂) - influencia a longo prazo no aumento da temperatura da Terra.

G. Compostos halogenados: Derivados de hidro-carbonetos pela substituição de um ou mais hidrogênios por halogênios (F, Cl, Br, I). São corrosivos e irritantes, e os fluoretos metálicos tem propriedades tóxicas, que tem se manifestado em danos a colheita e a agropecuária.

Ex: CH₃ – Cl Cloro metano ou cloreto de metil

 CCl₂F₂ dicloro-difluor metano (freon) –“clorofluorcarbono”
 HF e HCl \rightarrow gás fluorídrico e gás clorídrico

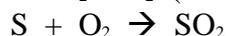
H Compostos radioativos

1.5.2 Poluentes secundários

Ar poluído \rightarrow química e fisicamente instável em função da:

- concentração relativa dos reagentes;
- grau de fotoativação;
- parâmetros meteorológicos;
- influência da topografia local;
- umidade relativa.

Exemplo 1: SO₂ + O₂ (dissolvido em gotículas de água) \rightarrow H₂ SO₄



SO₂ + ½ O₂ \rightarrow SO₃ (apresença de O₂ e óxido de ferro aceleram a reação)



⁴ Ver reportagem da Revista Eng. Sanitária, out.-dez.86 sobre o ataque do gás sulfídrico às instalações de esgoto sanitário.

Exemplo 2: Reações fotoquímicas - óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, NO₃) - segundo Benn e Mac Auliffe (1981 - pág. 69-70):

A química dos óxidos de nitrogênio é um capítulo importante na problemática da poluição do ar. O monóxido de nitrogênio produzido pelos motores de combustão interna ($N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$) é emitido pelos gases dos escapamentos em concentrações locais suficientemente altas para tornar eficiente a subsequente oxidação pela ATM:



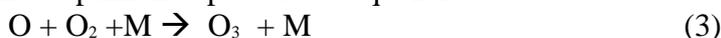
O dióxido de nitrogênio absorve eficientemente a radiação no ultravioleta e é visível como “névoa marrom” característica dos episódios de smog fotoquímico:



A molécula de dióxido de nitrogênio absorverá um foton de luz visível (UV) e a energia do fóton absorvido (h_ν) produz uma molécula “excitada” de dióxido de nitrogênio, que é muito menos estável que a normal, no estado fundamental, e esta, a seguir, se fragmenta.

A fotodecomposição (2) produz átomos de oxigênio bastante ativados, capazes de iniciar uma sequência complexa de reações que conduzem a formação de componentes irritantes para os olhos, tais como ozônio, aldeídos, nitratos de peroxiacila e nitratos de alquila.

A reação (3) indica um dos primeiros passos da sequência:



Nas atmosferas poluídas, tanto os átomos de oxigênio como ozônio (oxidantes) podem reagir posteriormente com outros constituintes, como, por exemplo, hidrocarbonetos, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e material particulado.



Uma vez que se forma o NO₂ pode-se escrever uma série de reações que mantém o equilíbrio do dióxido de nitrogênio:



Desse modo, a reação é efetivamente fotossensibilizada pelo dióxido de nitrogênio.

Exemplo 3: Oxidantes fotoquímicos

Os oxidantes fotoquímicos presentes nas camadas inferiores da atmosfera, dos quais se destaca o ozônio (O₃), são provenientes da reação dos óxidos de nitrogênio (NO_x) com os compostos orgânicos voláteis (COVs), sob a influência da radiação solar, principalmente durante os meses do ano com maiores horas de insolação.

O ozônio é um poluente atmosférico importante em termos de toxicologia humana, dado que penetra nas vias aéreas respiratórias profundas, atacando principalmente os brônquios e os alvéolos pulmonares. Os oxidantes fotoquímicos têm efeitos negativos na saúde, mesmo em concentrações baixas e para exposição de curta duração.

Além do efeito nocivo para a saúde do ser humano, o ozônio provoca também lesões nas culturas, na vegetação natural e nas florestas (não confundir com o ozônio presente e indispensável na estratosfera).

O_3 + hidrocarbonetos → peróxidos, aldeídos, ácidos, que produzem irritações nos olhos, má visibilidade, danos a colheita e formação de smog. Fenômeno típico de atmosferas urbanas.

OBS : As classificações vistas não incluem agentes físicos, os quais, tecnicamente falando, não podem ser considerados “substâncias”. Uma classificação ampla dos riscos industriais para a saúde também incluiria outro grupo de “substâncias” - os seres vivos, tais como, bactérias, fungos e outros parasitas.

1.6 UNIDADES DE MEDIDA PARA OS POLUENTES ATMOSFERICOS

As unidades de medida mais utilizadas para apresentar as concentrações dos contaminantes atmosféricos são :

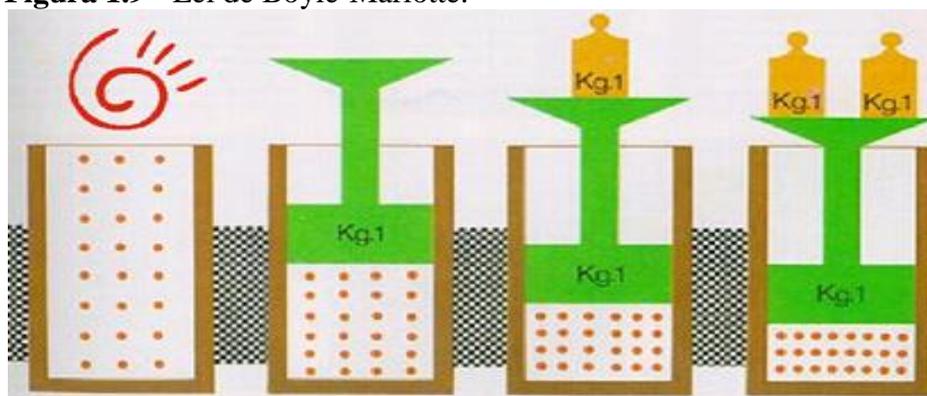
- **Microgramos por metro cúbico** relaciona a massa de contaminante com o volume de ar que o contém (peso por unidade de volume). A unidade mais utilizada é $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Utilizada para névoas, neblinas e fumos.
- **Partes por milhão (ppm)** está baseada em medidas de volume, representando o volume de contaminante contido em 1 milhão de volumes de ar. Utilizada para gases e vapores
- **mmpc (milhões de partículas por pé cúbico de ar)** : para poeiras – partículas por unidade de volume.

A EQUAÇÃO DE ESTADO E A CONVERSÃO PARA O CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES

A atmosfera pode ser entendida como uma imensa máquina termodinâmica e as variações meteorológicas ocorrem através das interações entre a pressão, temperatura e a densidade.

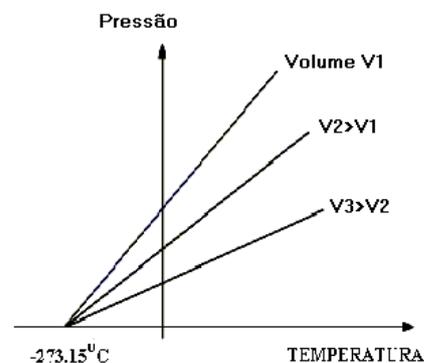
A relação entre a temperatura, pressão e o volume (densidade) foi determinada por experimentos clássicos como: “A Lei de Boyle-Mariotte que enuncia quando a temperatura é constante o volume de uma dada massa de um gás perfeito varia inversamente com a pressão absoluta” - Figura 1.9.

Figura 1.9 - Lei de Boyle-Mariotte.



Da Lei de Gay Lussac é sabido que à pressão constante o volume de uma dada massa de um gás varia diretamente com a temperatura absoluta - Figura 1.10.

Figura 1.10 - Lei de Gay Lussac.



LEI DE GAY LUSSAC E BOYLE-MARIOTTE : "os produtos das pressões pelos volumes são proporcionais às temperaturas absolutas".

1 MOL de um gás ideal ocupa 22,4 l às CNTP (0° e 1 ATM)

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \text{cte.} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

Generalizando, teríamos: $V = n \cdot V_m$

Onde "n" é o número de moles

- para 2 moles de gás -> $V_0 = 2 \times 22,4 \text{ l}$
- para 3 moles de gás -> $V_0 = 3 \times 22,4 \text{ l}$
- para "n" moles de gás -> $V_0 = n \times 22,4 \text{ l}$

Consequentemente

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ atm} \cdot n \cdot 22,4 \text{ litros}}{273,15 \text{ K} \cdot 1 \text{ mol}} = n \cdot 0,082$$

Ou então

$$\frac{PV}{T} = n \cdot 0,082 \quad \frac{\text{atm.l}}{\text{K.mol}}$$

$PV = nRT$

→ R = constante de proporcionalidade desta fórmula (constante universal dos gases perfeitos)

Esta última é conhecida como EQUAÇÃO DOS GASES PERFEITOS ou Equação de CLAUDIUS CLAYPERON (ou Equação de Estado):

$$n = \frac{m}{M} \left\{ \begin{array}{l} m = \text{massa} \\ n = \text{número de moles} \\ M = \text{Mol} \end{array} \right.$$

Mol - massa atômica ou massa molecular de um composto, expresso em unidade de massa.

Ex: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 + 16 = 18$ (peso molecular) → 1 Mol de água tem 18 g.
1 mol de ar: $m = 28,966$ (massa molecular do ar)

CNTP	. 1 gmol de CO ₂	→	22,4 l
(no estado gasoso)	. 1 gmol de CO	→	22,4 l
	. 1 gmol de H ₂ O	→	22,4 l (gasoso)
	. 1 Kgmol	→	22,4 m ³

1 gmol de CO₂ → C - 12; O - 16x2 => 44 g CO₂ → 22,4 l nas CNTP

A equação de estado pode ser escrita na forma familiar

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

onde, P = pressão absoluta (dynes/cm²)
 V = volume do gás (cm³)
 m = massa do gás (g) -
 M = peso molecular (g - mole)
 T = temperatura absoluta (K)
 R = constante universal dos gases 8,31 x 10⁷ $\frac{\text{dyna cm}^3}{\text{g-mole K}}$

A pressão deverá ser expressa em milibares e o volume em m³. Assim:

$$1 \text{ mb} = 10^7 \text{ dynes cm}^{-2}$$

$$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$$

$$R = 8,31 \times 10^{-2} \frac{\text{mb m}^3}{\text{g-mole K}}$$

OBS₁: $\frac{PV}{T} = R = \frac{P_1 V_1}{T_1} \Rightarrow \frac{1 \text{ ATM. } 22,4 \text{ l}}{273,15 \text{ K}} = \frac{1 \text{ ATM. } V}{323,15}$ → Calcula-se o novo volume de gás a uma temperatura qualquer

OBS₂: Escala KELVIN (K) ⇒ Escala absoluta para °C O° = 273,15 K
 K ⇒ para que se possa introduzir em qualquer equação matemática (valores positivos).

$$R = \frac{1}{28,966 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ atm. } 22,4 \text{ l}}{273,15 \text{ K}}$$

$$R = \frac{1}{28,966 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} \times \frac{1,033 \text{ kg/cm}^2 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{273,15 \text{ K}}$$

$$R = \frac{1}{28,966 \text{ kg}} \cdot \frac{1,033 \text{ kg. } 22,4 \text{ m}^3}{\text{m}^2 \cdot 10^{-4} \cdot 273,15 \text{ K}} \Rightarrow R = 29,244 \frac{\text{kgf.m}}{\text{kg. K}}$$

Conversão de unidades : $\mu\text{g/m}^3$ em **ppm** ou **ppb**

O número de moles por litro em 1 atmosfera de pressão e 25 °C (298 K) é dado por :

$$\frac{nP}{V} = \frac{m}{M} \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{m}{M} \cdot \frac{P}{V} = \frac{m}{M} \cdot \frac{P}{V}$$

Como 1 atmosfera a 25 °C possui 4,09 x 10⁻² moles.l⁻¹, 1 ppm terá (4,09 x 10⁻²) x 10⁻⁶ ou 4,09 x 10⁻⁸ moles.l⁻¹ ou 4,09 x 10⁻⁵ moles. m³.

Se o peso molecular do poluente é MW (molecules weight) gramas por mol, portanto, 1 ppm em unidade de massa será (4,09 x 10⁻⁵) x (MW) gm⁻³ ou (40,9) x (MW) μgm⁻³.

Portanto: $1 ppm = 40,9 \times MW \mu g m^{-3}$

A conversão de unidades de ppm para $\mu g/m^3$ (em 1 atmosfera de pressão e 25°C) considerando uma quantidade Z ppm de um determinado composto, pode ser estabelecida por :

$$C = 40,9 \times Z \times MW \mu g m^{-3}$$

A conversão de unidades de $\mu g/m^3$ para ppm (em 1 atmosfera de pressão e 25°C) considerando uma quantidade N $\mu g/m^3$ de um determinado composto, pode ser estabelecida por :

$$C = \frac{0,02445 \times N}{(MW)} ppm \quad \boxed{\text{Ou considerando ppb}} \quad C = \frac{24,45 \times N}{(MW)} ppb$$

Exemplo: Seja o benzeno (C_6H_6) $MW = 78$ g/mol transformar de 25 $\mu g/m^3$ para ppb supondo 1 atmosfera de pressão e 25 °C.

$$C = \frac{24,45 \times 25}{78} ppb \quad C = 7,84 ppb$$

Generalizando para uma condição qualquer em que $T = Y$ K (kelvin) e $P = X$ atm. Seja transformar Z pmm em $\mu g/m^3$ tem-se:

$$C = 12.195 \times Z \times \frac{X}{Y} MW \mu g m^{-3}$$

Seja transformar Z $\mu g/m^3$ em pmm tem-se :

$$C = \frac{82 \times 10^{-6}}{MW} \times Z \times \frac{Y}{X} ppm \quad \boxed{\text{Ou considerando ppb}} \quad C = \frac{82 \times 10^{-3}}{MW} \times Z \times \frac{Y}{X} ppb$$

Exemplo: Transforme 100 $\mu g \cdot m^{-3}$ benzeno (C_6H_6 ; $MW = 78$ g mol) para ppb supondo 1 atmosfera de pressão e 35 °C.

$$C = \frac{82 \times 10^{-3}}{78} \times 100 \times \frac{308}{1} ppb \quad C = 32,38 ppb$$

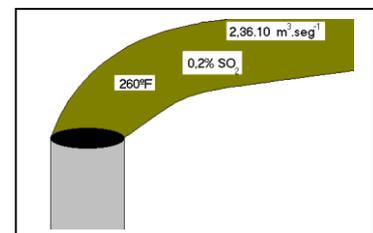
OUTROS EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

1) Uma indústria emite 0,2% de SO_2 por volume a uma temperatura de 260°F (400 K). O volume de gases emitido é $2,36 \times 10^2$ m³/seg. Considere a pressão atmosférica de 980 mb. Qual é a taxa de emissão em unidades de massa/tempo?

Solução

$$PV = \frac{m}{M} RI$$

$$\frac{0,2}{100} = 2 \times 10^{-1} \times 10^{-2} = 2 \times 10^{-3}$$



Seja a equação de estado

$$m = \frac{PM}{RT} \quad (1)$$

Sendo $P = 980 \text{ mb}$ $M = 64$ $T = 400 \text{ K}$ $V/t = 2,36 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{s}$

$Q = A$ taxa de emissão = g/s

Dividindo (1) por t tem-se

$$\frac{m}{t} = \frac{2,36 \times 10^2 \times 980 \times 64 \times 2 \times 10^{-3}}{8,31 \times 10^{-2} \times 400} = 890 \text{ g/s}$$

$$Q = \frac{m}{t} = 890 \text{ g/s}$$

2) Na amostragem de ar de SO_2 numa chaminé os gases estão a uma temperatura de 25°C (T_s). Que correção deve ser aplicada para se obter na saída da chaminé a concentração verdadeira se a temperatura ambiente é de -12°C (T_A) assumindo uma queda de pressão desprezível?

Solução

$$T_s = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$T_A = -12^\circ\text{C} = 261 \text{ K}$$



A medida da concentração dos gases na chaminé será dada pela equação de estado

$$\frac{m}{V_s} = \frac{PM}{RT_s} \quad (1)$$

A concentração verdadeira, encontrada no ambiente, será:

$$\frac{m}{V_A} = \frac{PM}{RT_A} \quad (2)$$

Assim

$$\left(\frac{m}{V}\right)_A \times T_A = \frac{PM}{R} \quad (3)$$

$$\left(\frac{m}{V}\right)_S \times T_S = \frac{PM}{R} \quad (4)$$

3) \rightarrow 4)

$$\left(\frac{m}{V}\right)_A \times T_A = \left(\frac{m}{V}\right)_S \times T_S$$

$$\left(\frac{m}{V}\right)_A = \left(\frac{m}{V}\right)_S \times \frac{T_S}{T_A}$$

$$\left(\frac{m}{V}\right)_A = \left(\frac{m}{V}\right)_S \times \frac{298}{261} = \frac{m}{V_S} \times 1,11$$

$$C_R = C_m (1,11)$$

Deverá ser aplicada uma correção de 11% deve ser adicionada à concentração amostrada para dar a concentração verdadeira.

3) Qual o volume ocupado por 1 mol de uma substância qualquer uma temperatura de 15 °C e 1050 mb?

R: 22,8 litros

4) Transforme 50 mg/m³ (miligramas por metro cúbico) de SO₂ para ppm supondo uma atmosfera de 1050 mb e 15 °C.

R: 17,82 ppm

5) Transforme 500 ppm de SO₂ para µg/m³ supondo uma atmosfera de 1050 mb e 15 °C.

R: 1.403.200 µg/m³.

6) Transforme 300 µg/m³ (microgramas por metro cúbico) de **BENZENO (C₆H₆)** (78gmol) para ppb a uma atmosfera de pressão e 25 °C.

$$P = 1 \text{ atm} \\ T = 25^\circ \text{ C} = 299,15 \text{ K}$$

R = 0,082 atm.L/K.mol

mol = 78 g

$$PV = nRT$$

$$\frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ L}} = \frac{78 \text{ g}}{1680 \text{ L}} = 46,4 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ ppb} = 40,90 \times 10^{-9} \text{ mols/m}^3$$

$$1 \text{ ppb} = 40,90 \times 10^{-9} \text{ mols/m}^3 \cdot 78 \text{ g/mol} (\times 10^6) = 40,90 \times 10^{-3} \cdot 78 \text{ µg/m}^3$$

$$1 \text{ ppb} = 3,19 \text{ µg/m}^3$$

Portanto,

$$1 \text{ ppb} \text{ _____ } 3,19 \text{ µg/m}^3$$

$$X \text{ _____ } 300 \text{ µg/m}^3$$

$$X = 94,04 \text{ ppb}$$

OBS: Um ppm é equivalente a 1 m em 1.000 km; 1 minuto em 2 anos; 1 agulha de 1 grama numa tonelada de palha; uma moeda de 5 reais em R\$ 5.000.000; uma grama de sal numa tonelada; uma bocada de comida em comparação ao alimento que uma pessoa comerá durante a vida ...

1.7 BIBLIOGRAFIA BÁSICA

BENN F. R. e MC AULIFFE C. A. (1981) - *Química e poluição*. Editora da USP.

DONN W. L. (1978) - *Meteorologia*. Ed. Reverte. Barcelona, 610 pgs.

NEFUSSI N. et al. (1976) - *Curso de poluição*. Instituto Brasileiro do petróleo, 116 pgs.

RIGUETTO, A.M. (1999) - *Hidrologia e recursos hídricos*. Ed. EESC-USP, São Carlos,SP, 819 pgs.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Terms of Environment**: Glossary, Abbreviations, and Acronyms. [s.l.] 2009a. Disponível em <http://ofmpub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/glossariesandkeywordlists/search.do>. Acesso em: Fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Este capítulo foi possível graças ao apoio do CNPQ na forma de bolsa pós-doutoral do autor principal.