

**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS BÁSICAS E
AMBIENTAIS**

LOB1211 - Poluição Ambiental II

Atmosfera

Prof. Dr. Robson da Silva Rocha
robson.rocha@usp.br

TEMAS ABORDADOS

- A radiação solar na Atmosfera.
- Introdução à Química da Atmosfera.
- Processos Químicos e Fotoquímicos.
- Ozônio.
- O Papel e a Presença de Ozônio na Atmosfera.
- Ciclo da Água.
- Ciclo do Carbono.
- Ciclo do Nitrogênio.
- Ciclo do Enxofre.
- Medições de CO₂.
- Avaliação de Impactos Ambientais.
- Aerossóis. Poluentes Atmosféricos.
- Processos de Remoção de Poluentes da Atmosfera.

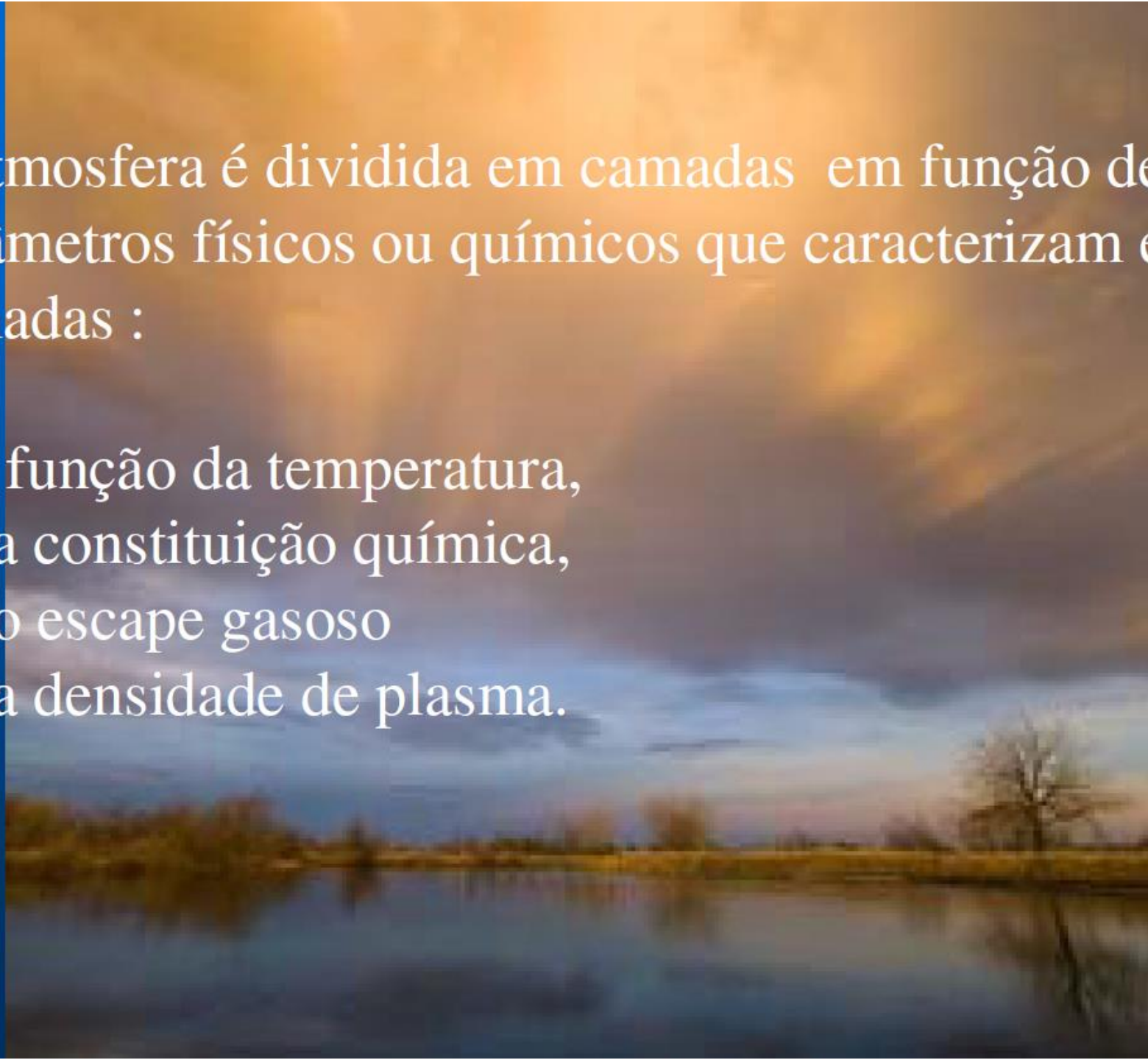
O SOL É A NOSSA PRINCIPAL FONTE DE
ENERGIA.

É O RESPONSÁVEL PELOS PROCESSOS FÍSICOS
E QUÍMICOS DA ATMOSFERA

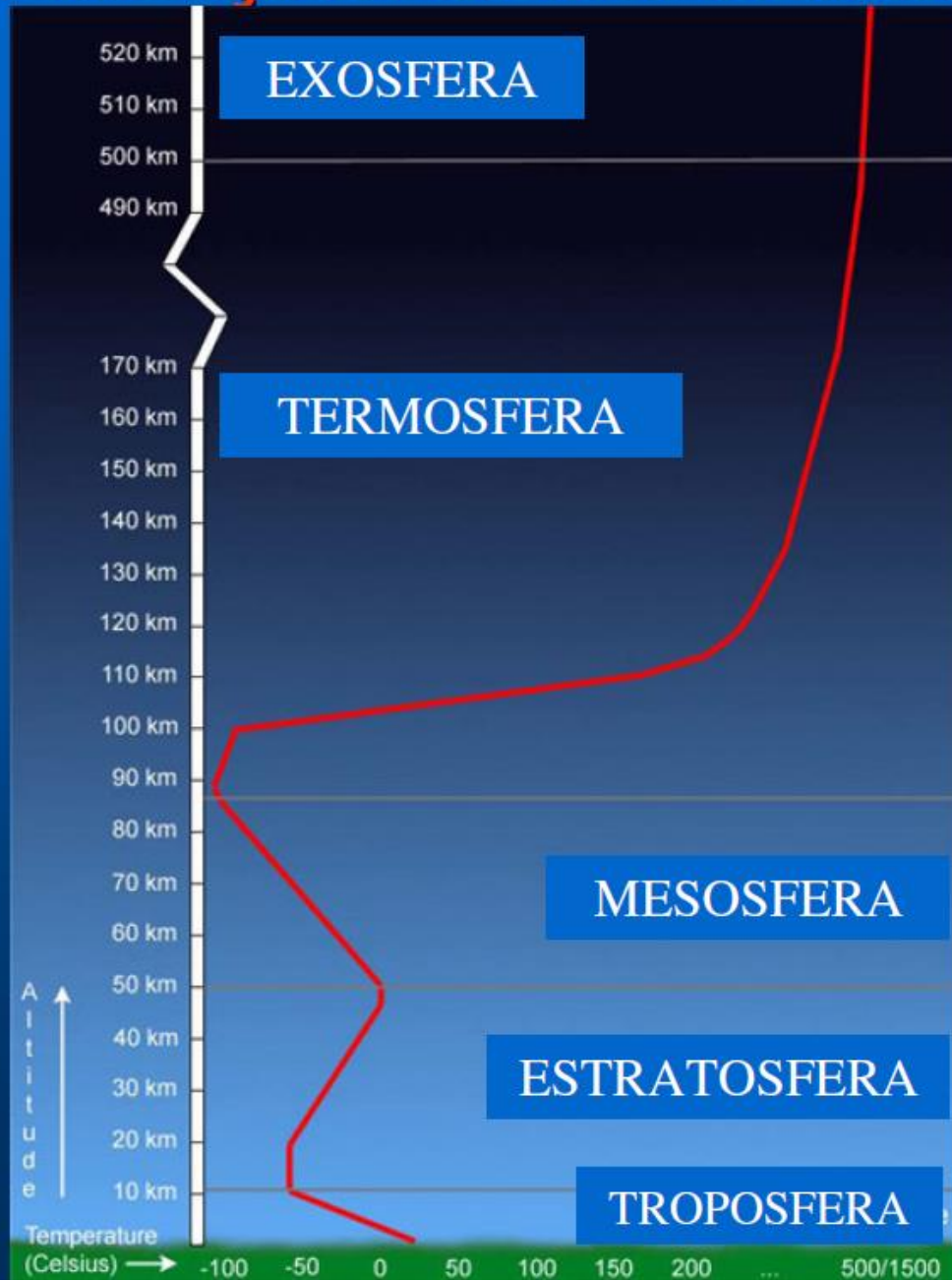


A atmosfera é dividida em camadas em função de parâmetros físicos ou químicos que caracterizam estas camadas :

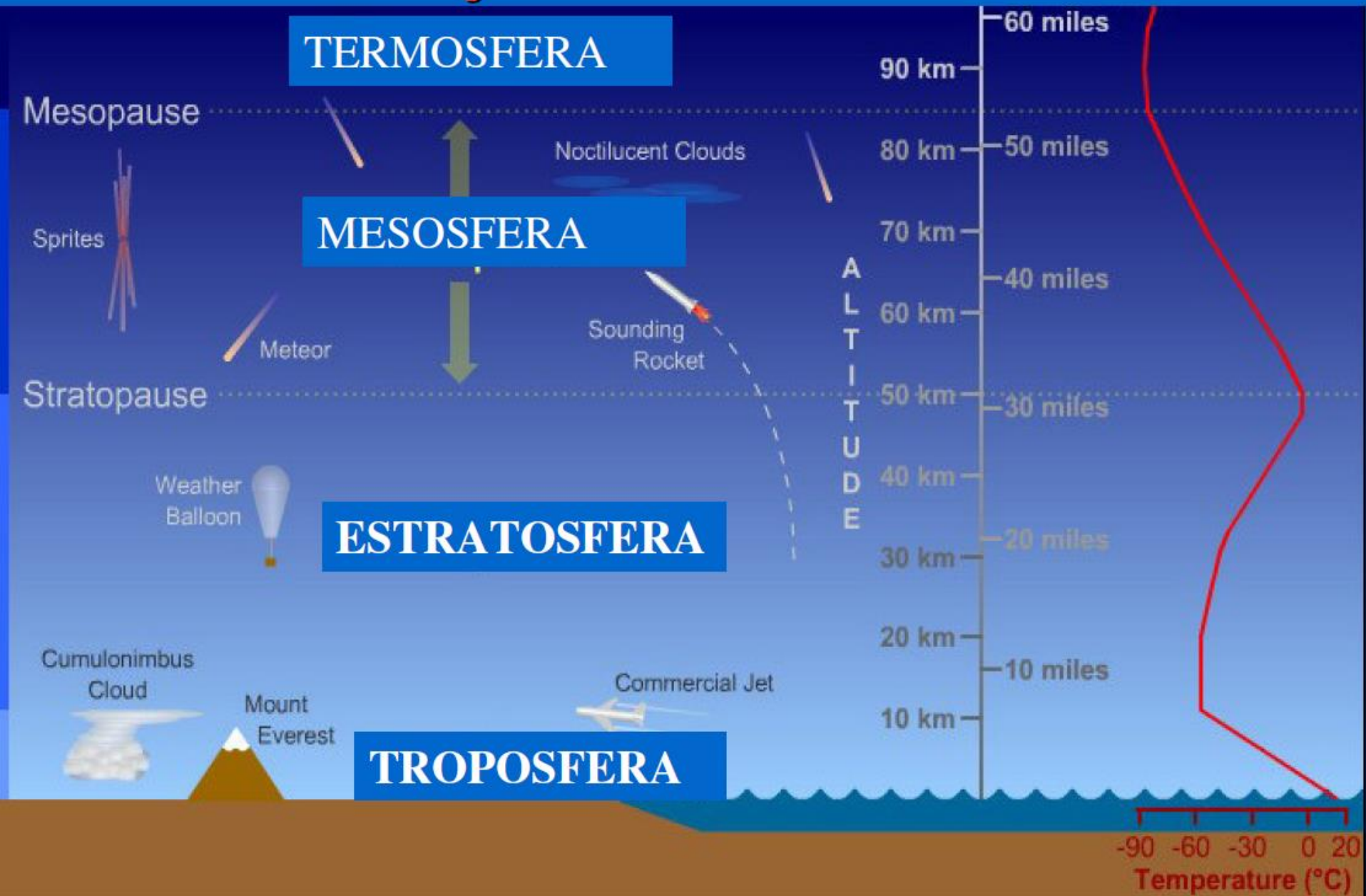
em função da temperatura,
pela constituição química,
pelo escape gasoso
pela densidade de plasma.

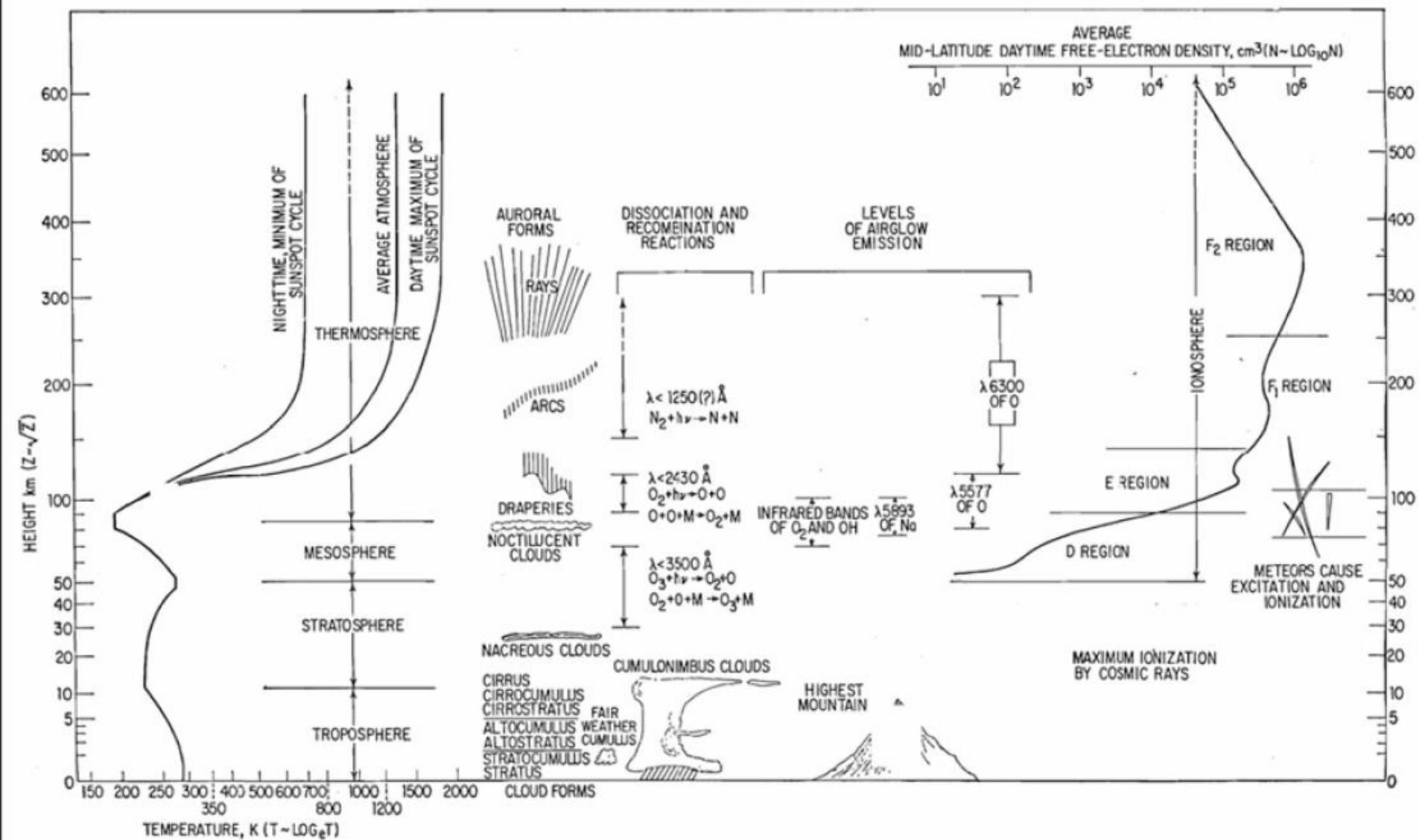


CLASSIFICAÇÃO PELA TEMPERATURA



CLASSIFICAÇÃO PELA TEMPERATURA





Composição da Atmosfera Terrestre

• Majoritários

- Nitrogênio 78%
- Oxigênio 20,9%
- Argônio 0,9%

• Minoritários

- Gás carbônico ~ 0,034 %
- Metano ~ $1,7 \cdot 10^{-4}$ %
- **Óxido nítrico** ~ $3 \cdot 10^{-5}$ %
- CFC-11 ~ $0,2 \cdot 10^{-7}$ %
- CFC-12 ~ $0,3 \cdot 10^{-7}$ %
- Ozônio trop ~ $2 \cdot 10^{-6}$ %
- estr ~ $5 \cdot 10^{-4}$ %
- Vapor de água ~ 0,25 %

CLASSIFICAÇÃO PELA COMPOSIÇÃO

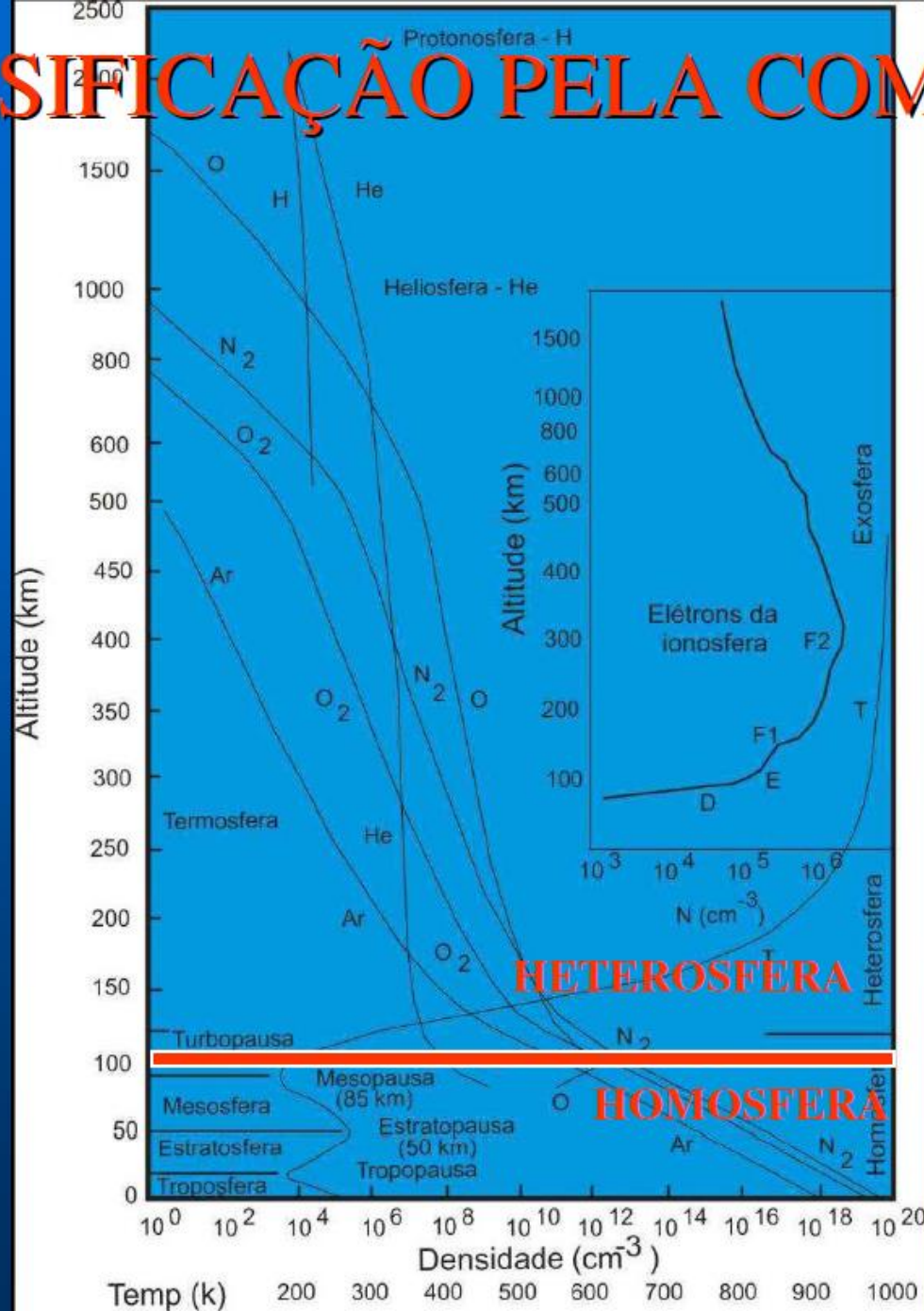


Figura 2

A Homosfera é a região até 100 km de altitude onde a atmosfera apresenta uma composição homogênea.

A Heterosfera região entre 10 e 10.000 km de altitude é estratificada, formando diversas camadas com composição diferente e os elementos se distribuem conforme o peso atômico: os mais pesados embaixo e os mais leves em cima:

- 100-400 km - camada de nitrogênio molecular;
- 400-1.100 km - camada de oxigênio (oxigênio atômico);
- 1.100-3.500 km - camada de hélio;
- 3.500-10.000 km - camada de hidrogênio.

Dinâmica da Estratosfera

Quando comparamos a troposfera com a estratosfera verifica-se que os processos na estratosfera ocorrem muito lentamente.

A estratosfera tem uma estrutura muito estável e existe pouca transferência de ar com a troposfera.

Contudo esta diminuta transferência é extremamente importante para o nosso clima...

- É amplamente aceito que a troposfera tem uma dinâmica Com forte efeito sobre a estratosfera, principalmente através da propagação de ondas para cima, tanto de baixa frequência em larga escala das ondas de Rossby ("ondas planetárias") e da inércia de frequência de ondas de gravidade.

- Estes estudos se baseiam em teorias de propagação de ondas . As ondas planetárias são movimentos da atmosfera em larga escala (6000 Km) com direção de leste para oeste, mas existem efeitos secundários e também propagação de ondas verticais .

- As experiências em diversos tipos de modelos numéricos, além de indicadores de observação, como as diferenças em circulação estratosférica entre verão e inverno, e entre os hemisférios.

- Considera-se uma interação de mão dupla.

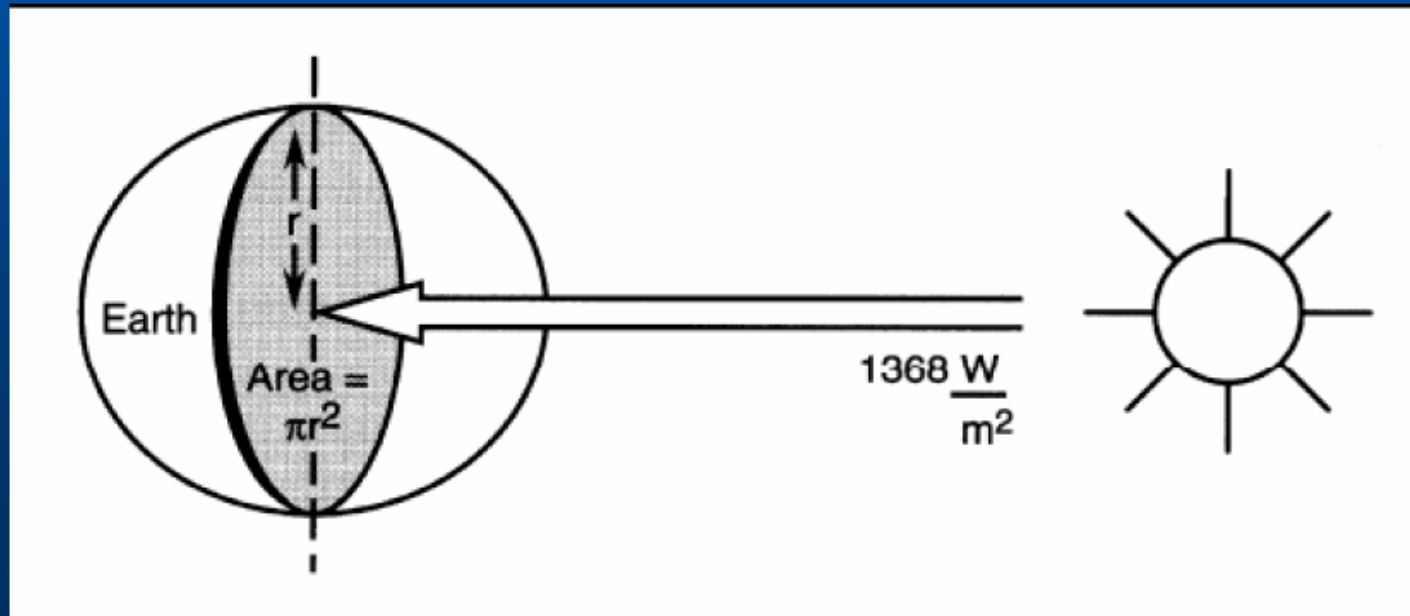
Não se sabe ainda QUANTIFICAR

Equilíbrio



Balanço de energia entre a radiação
incidente e a emitida

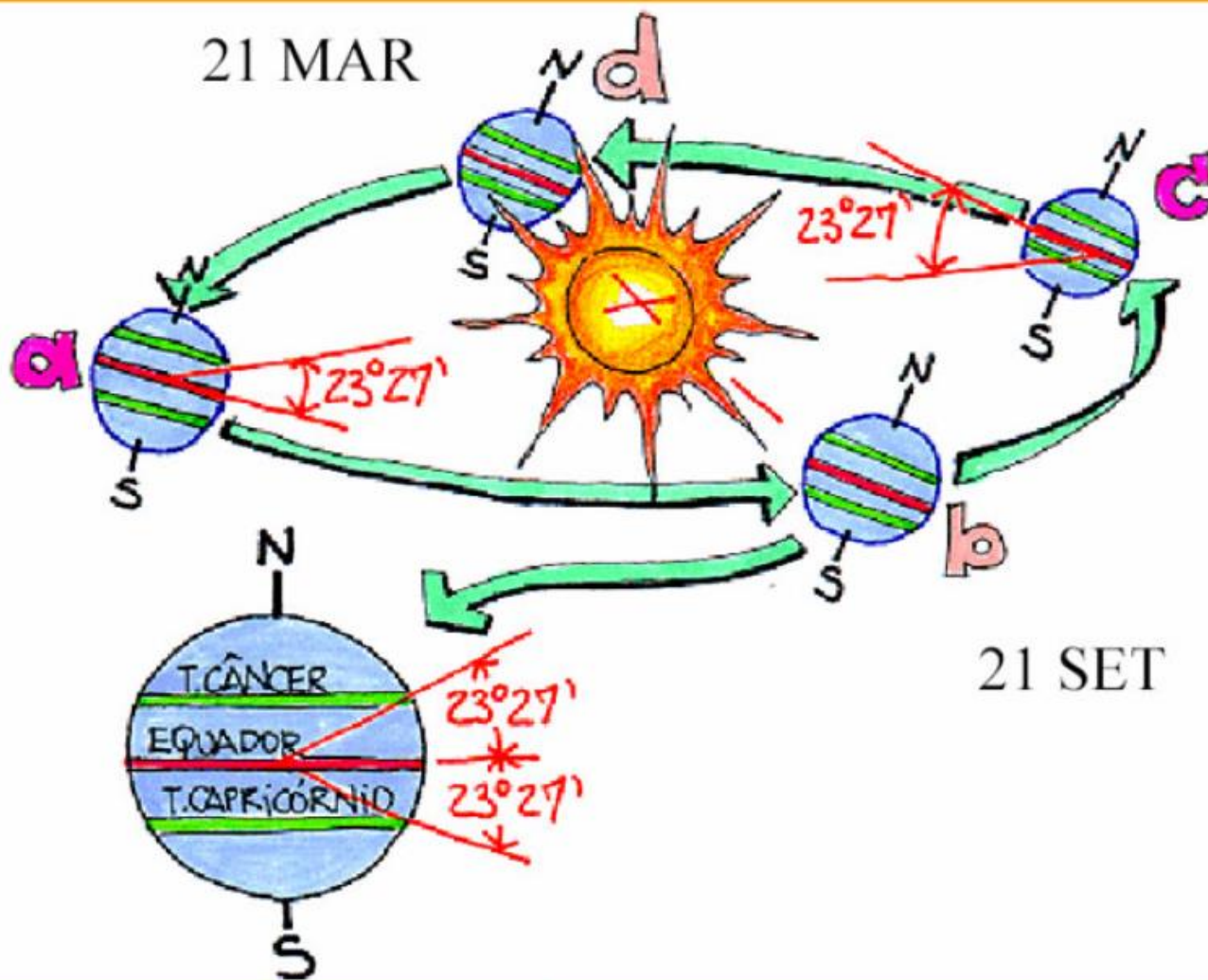
Energético



21 JUN

21 MAR

21 DEZ



21 SET

O transporte do ar em torno da Terra é induzido pelo Sol.

A radiação solar aquece o solo, a superfície do oceano e o ar.

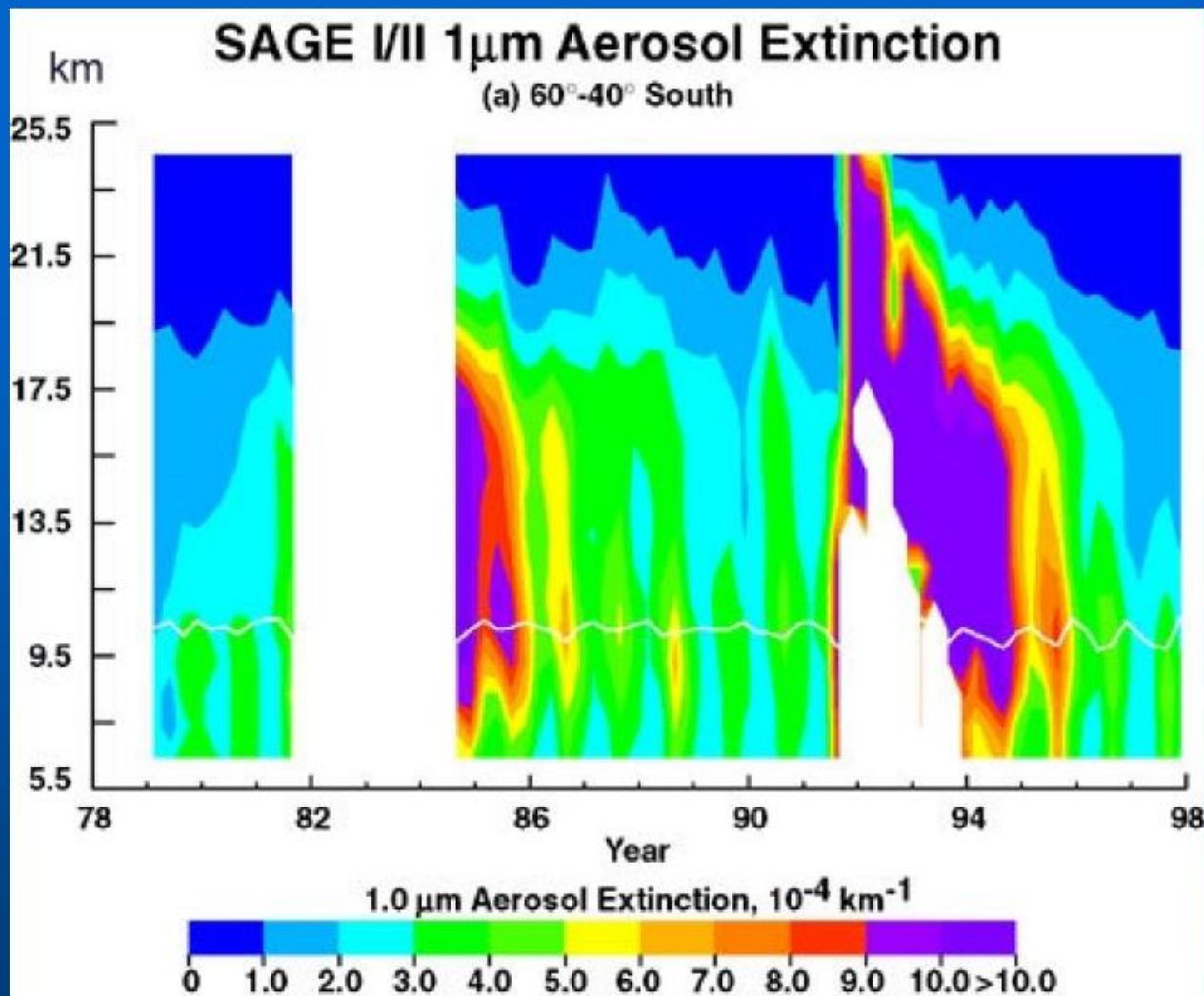
O aquecimento é superior nos trópicos é menor nas médias e altas latitudes. Isto significa que a convecção é mais intensa nos trópicos e que é nesta região que o ar sobe para altitudes mais elevadas do que em qualquer outra região da Terra.

Acima da tropopausa a absorção de radiação solar pelo ozônio conduz a um aquecimento da estratosfera, que é menor nas regiões polares e é mesmo nulo durante o Inverno polar.

Enquanto que as transferências verticais de ar na troposfera ocorrem em períodos de horas a dias, são necessários meses ou mesmo anos para que haja mistura na estratosfera.

Este é o motivo pelo qual a estratosfera demora entre um a dois anos para retomar o seu estado estável após uma grande erupção vulcânica (como a do Monte Pinatubo, em 1991).

A química da atmosfera está envolvida em muitos parâmetros o que torna é muito complexo o seu estudo.



Absorção por aerossóis: (4 canais 1000, 600, 450 e 385 nm)

A absorção por partículas na atmosfera aumentou imediatamente após a erupção no Monte Pinatubo, em Junho de 1991.

A absorção diminuiu, lentamente, ao longo dos 2 a 3 anos seguintes.

A figura mostra que as partículas atingiram a estratosfera.

Fonte: www.nasa.gov/centers/langley/news/.../SAGE.html

A pequena transferência estratosfera-troposfera é uma importante fonte de ozônio da estratosfera para a troposfera.

O ozônio estratosférico inicia a formação do radical hidroxila (OH) e os ciclos de formação fotoquímica e de destruição do ozônio na troposfera.

Tabela:

O balanço do ozônio troposférico:

O ciclo da formação e da destruição do ozônio troposférico.

As entradas de ozônio estratosférico são a sua principal fonte forçante.

Processos de produção/perda	Tg / ano
Transporte da estratosfera	+ 600
a) Formação fotoquímica	+ 3500
b) Destruição fotoquímica	- 3400
Soma a+b: formação líquida <i>in situ</i>	+ 100
Deposição à superfície	- 700

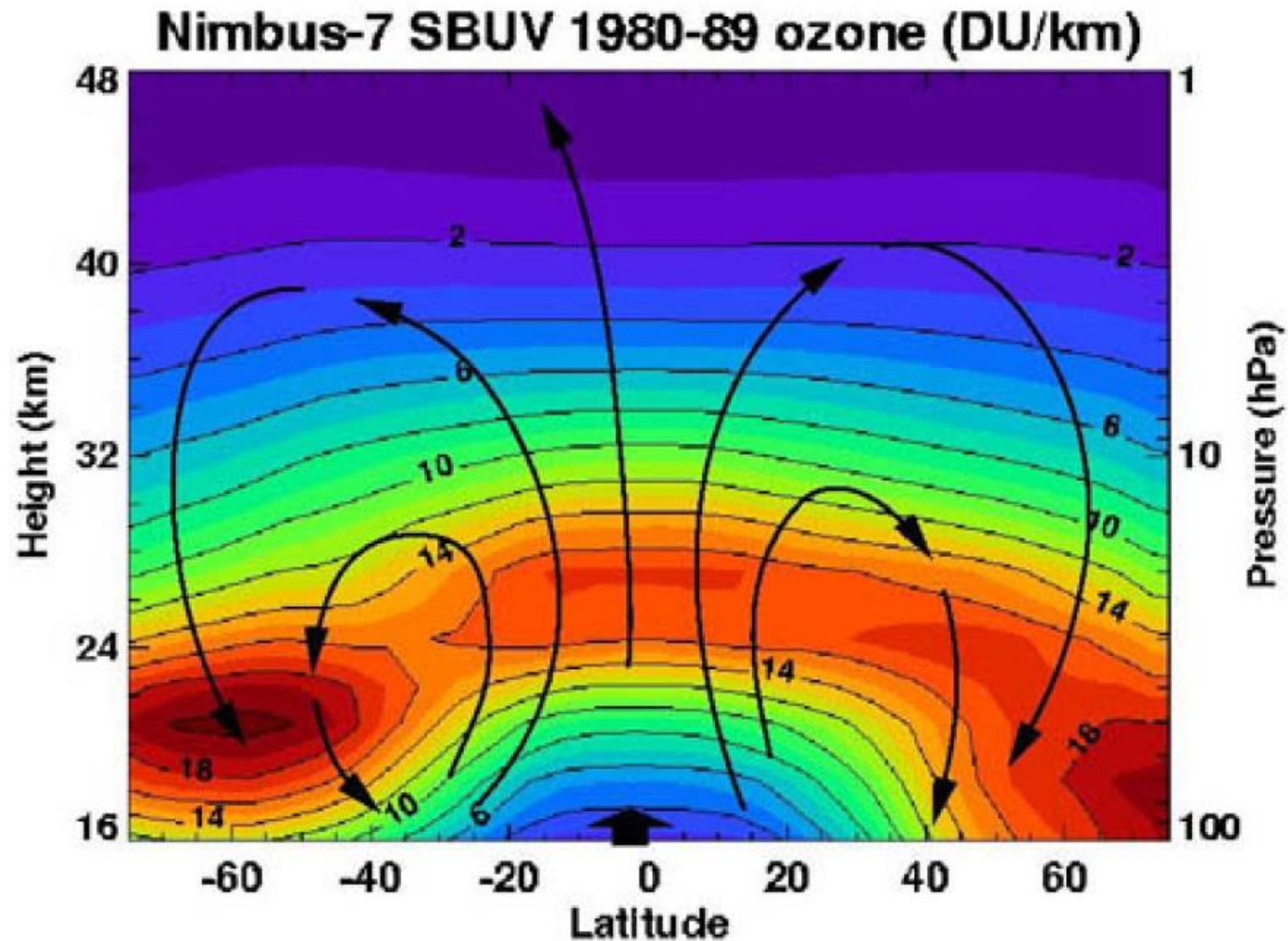
Circulação de Brewer - Dobson

Este transporte das massas de ar dos trópicos para os polos é conhecido como circulação de Brewer-Dobson.

Uma vez que os processos que controlam este padrão de circulação são muito complexos (balanço de radiação na Terra, ondas planetárias, processos de subsidência no vórtice polar).

Resumidamente, diremos que o ar sobe nos trópicos e desce nos pólos; cada hemisfério tem a sua própria circulação e as transferências de ar entre os dois hemisférios são mínimas.

Circulação de Brewer - Dobson



Vorticidade Polar

O vórtice polar é um vento circumpolar que se forma sobre ambos os pólos.

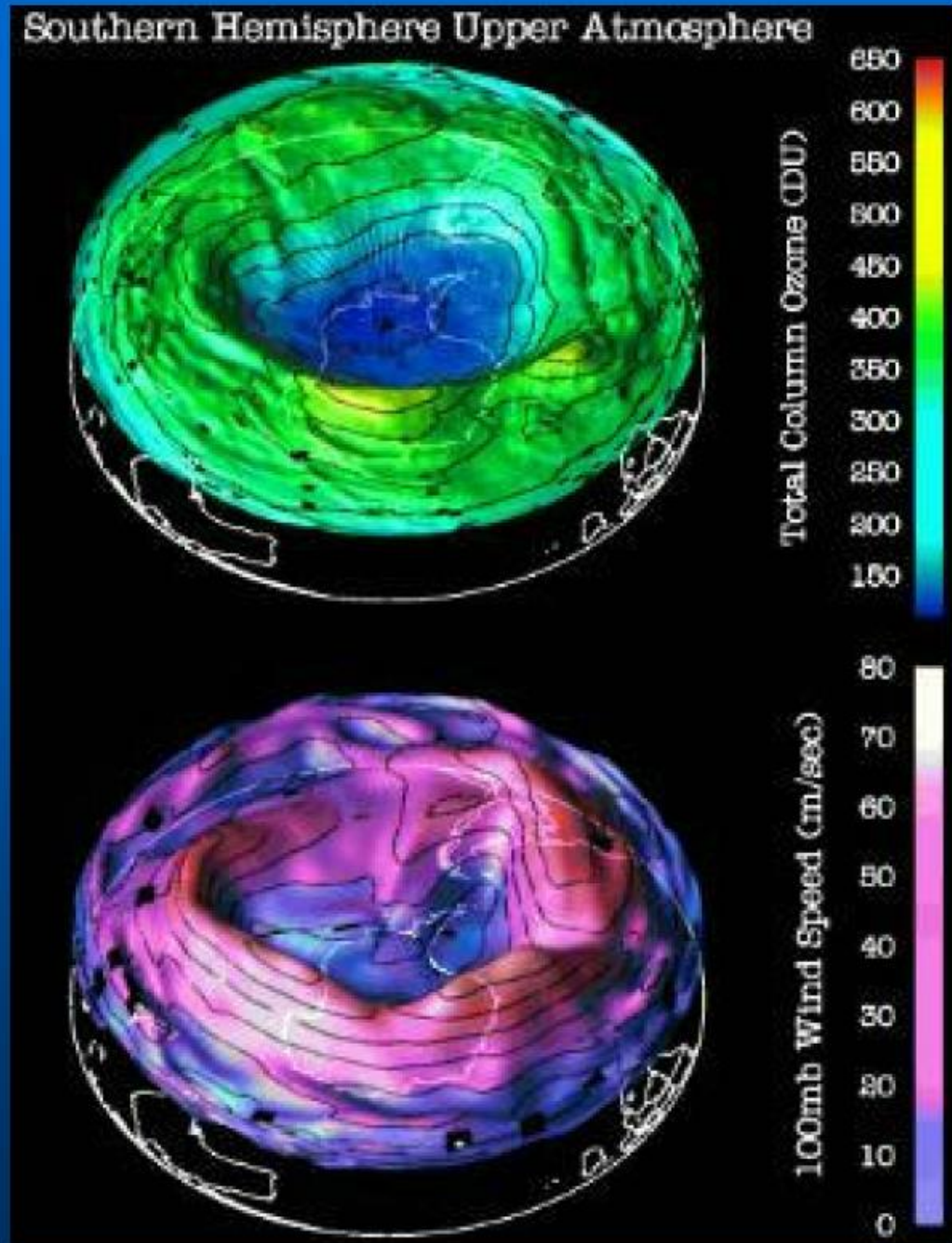
O vórtice sobre o Ártico é menos estável, uma vez que a superfície alternada de oceanos e continentes no Hemisfério Norte perturba a formação do vórtice.

No vórtice antártico podem atingir-se temperaturas muito baixas, favorecendo que o ar de altitudes muito elevadas (contendo compostos responsáveis pela destruição do ozônio) desça até altitudes mais baixas.

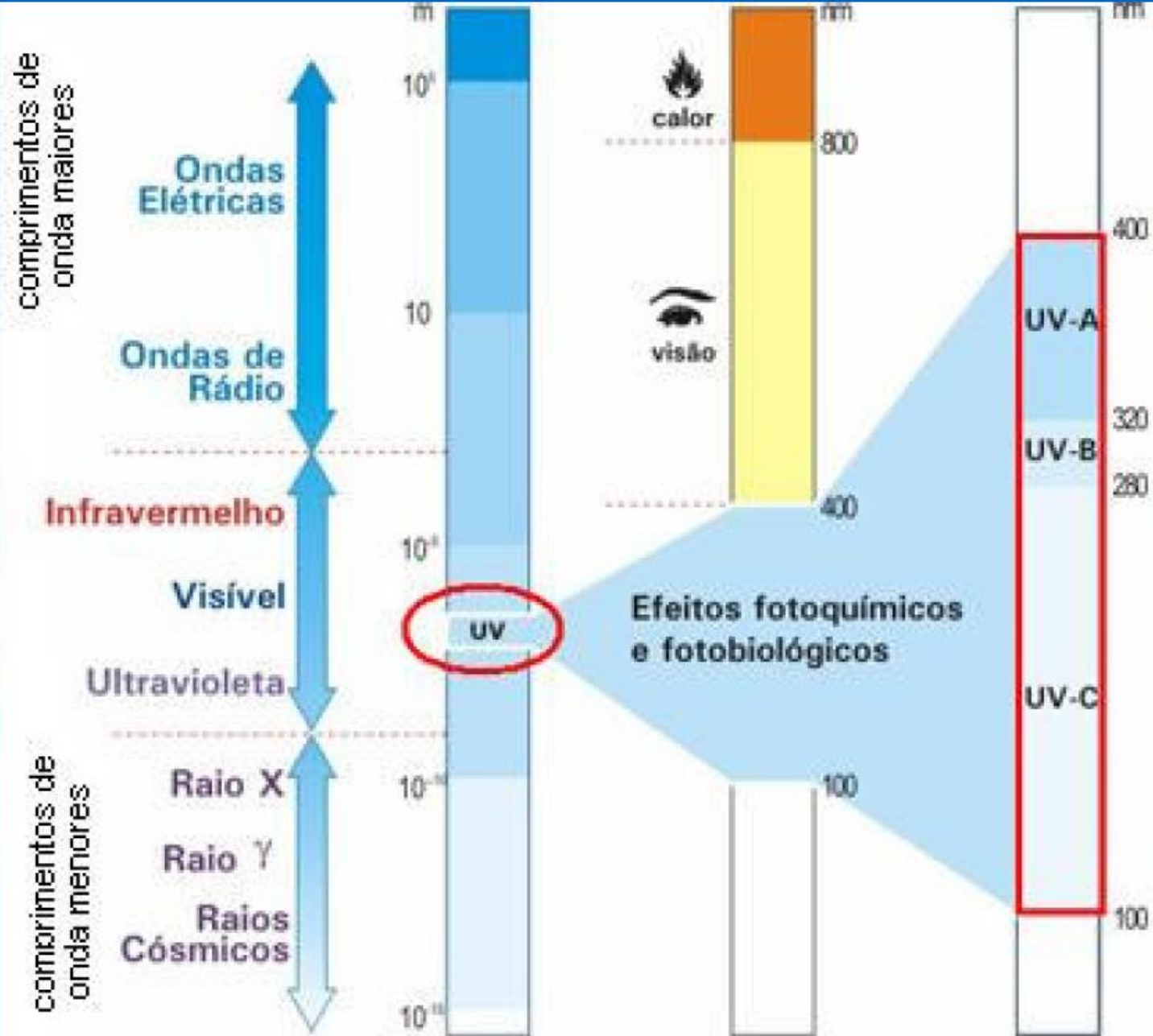
VÓRTICE POLAR

Ilustração
tridimensional da
intensidade do vento
no vórtice polar e da
destruição do ozônio,
em Outubro de 1987.

Dados de: NASA / Goddard
Space Flight Centre –

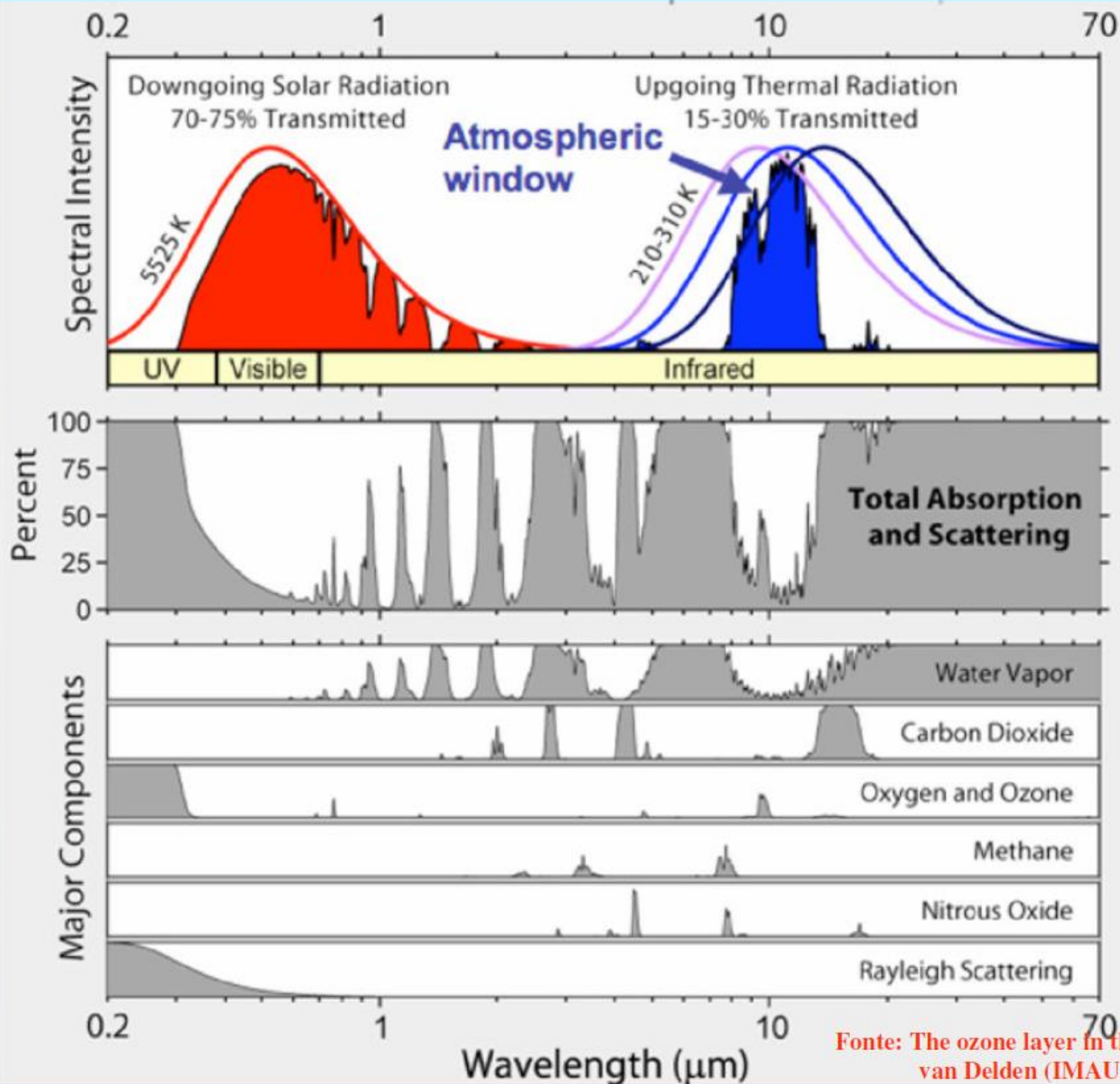


- 
- A photograph of the Aurora Borealis (Northern Lights) in a dark night sky. The aurora appears as vibrant green and blue swirling patterns. In the lower right, a bright, glowing sun or moon is visible. The bottom of the image shows the dark silhouettes of a forest of evergreen trees.
- **RADIAÇÃO NA ATMOSFERA**
 - **QUÍMICA DOS GASES DO EFEITO ESTUFA**
 - **FORÇANTE RADIATIVA**



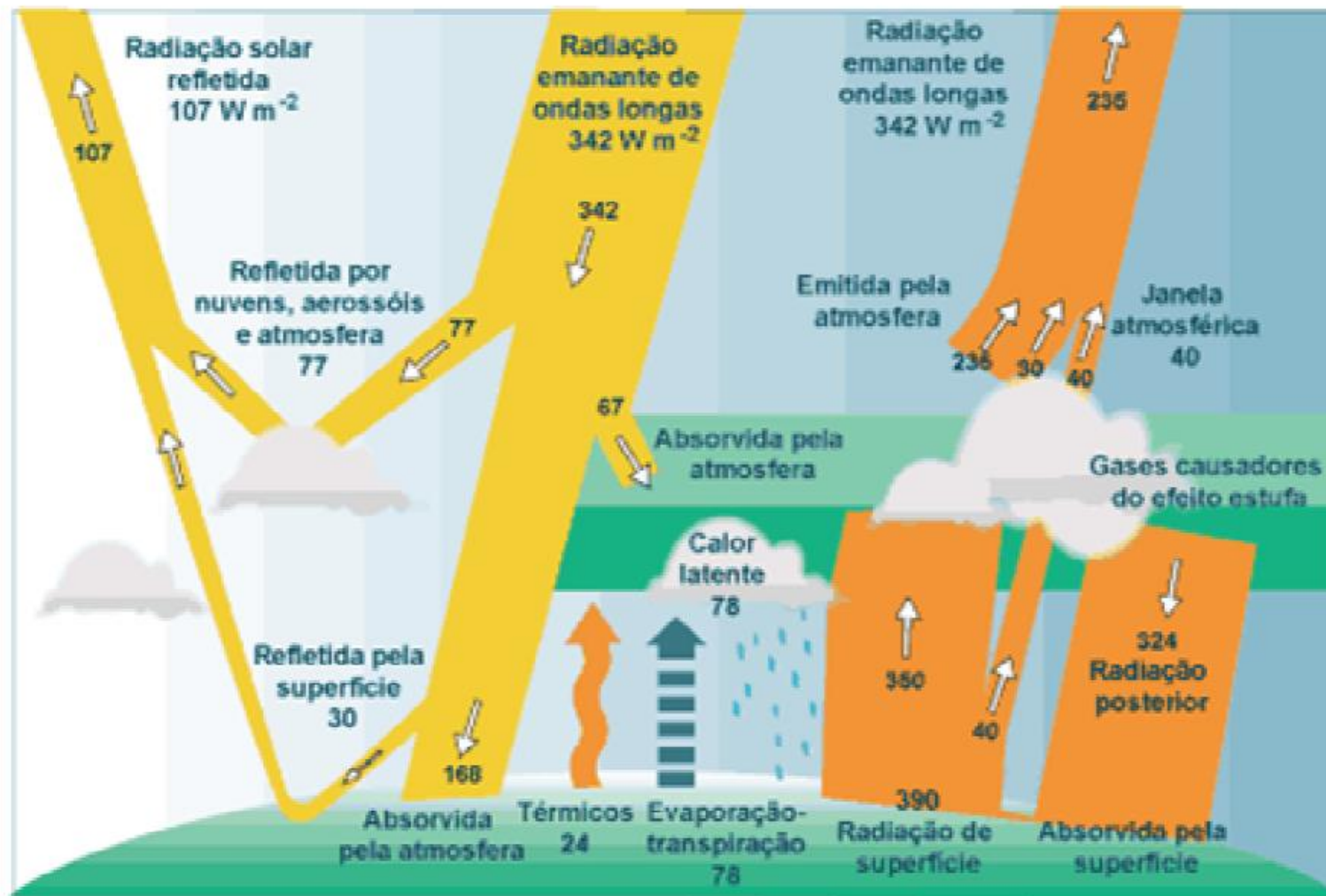
Fonte: INPE - Marcelo de Paula Correa

Espectro eletromagnético

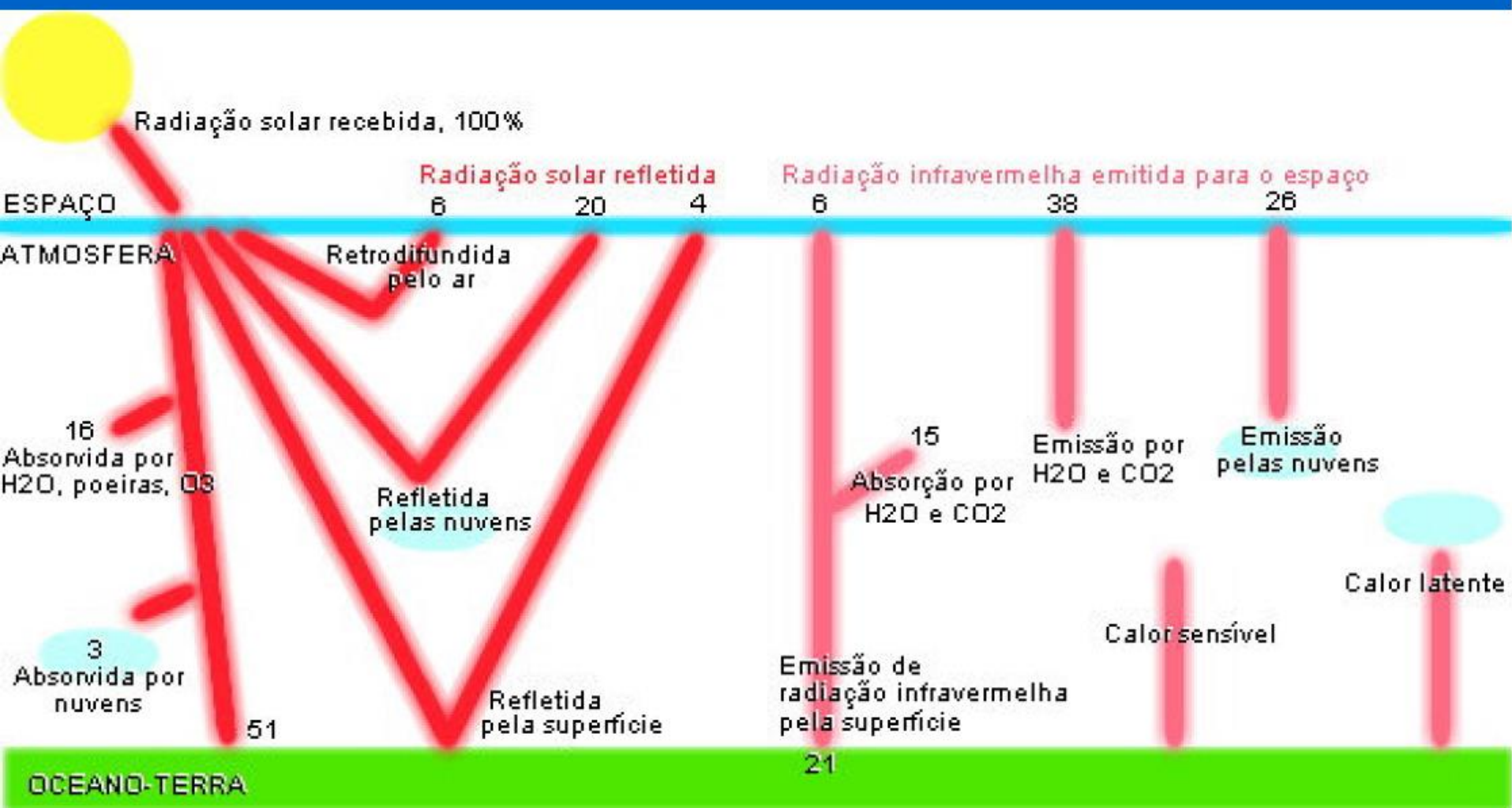


Fonte: The ozone layer in the stratosphere - by Aarnout van Delden (IMAU, Utrecht University)

EQUILÍBRIO RADIATIVO TERRESTRE



Fonte: Figura extraída do paper Mudanças Climáticas Globais: Conceitos e Implicações, produzido pelo físico Paulo Artaxo, da Universidade de São Paulo

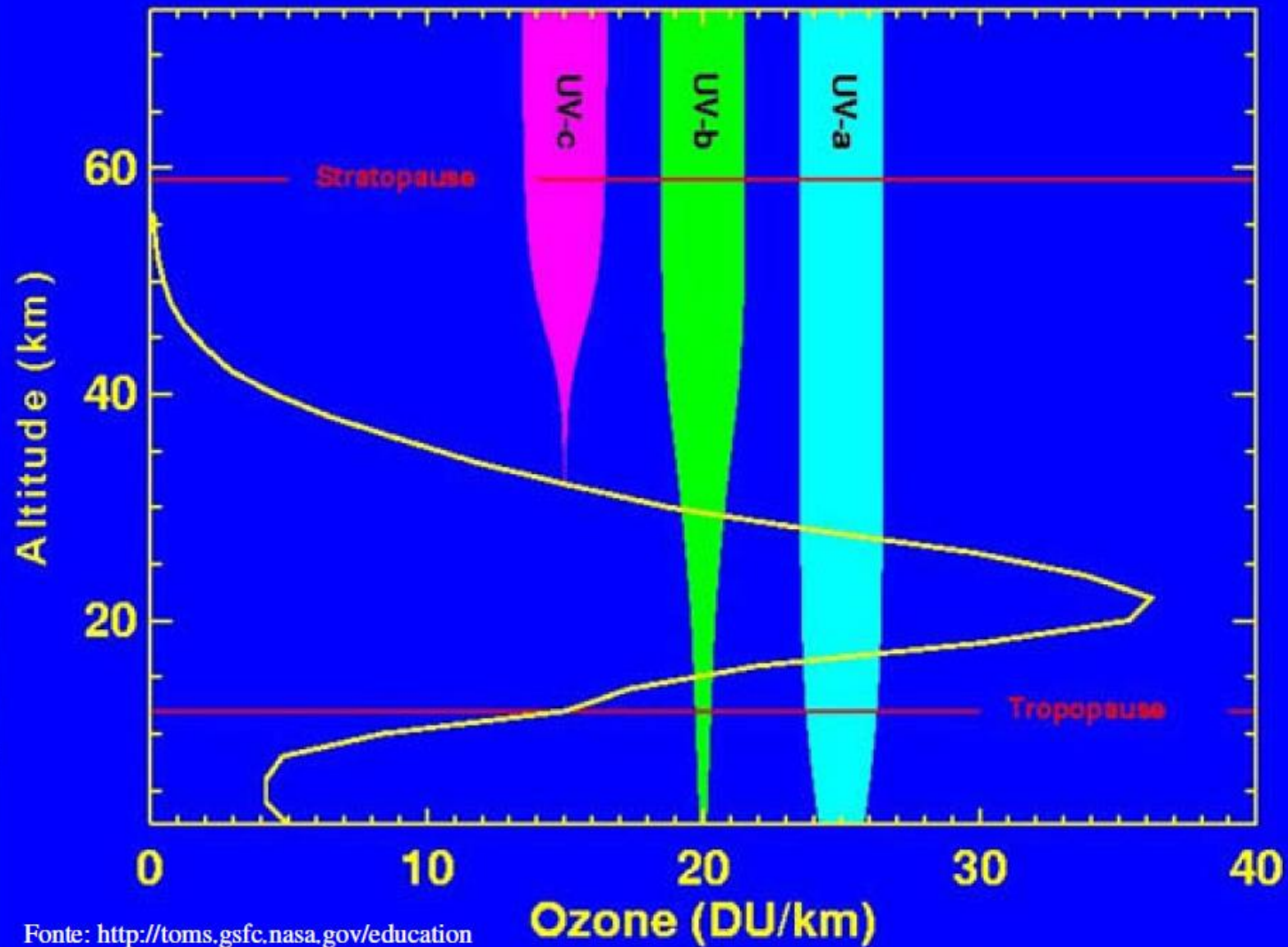


Ozônio na Atmosfera

Estratosfera –
filtra a radiação UV

Troposfera –
atua como poluente

A CAMADA DE OZÔNIO



ESPECTRO DA RADIAÇÃO:

A radiação Ultravioleta (UV) é definida como aquela porção do espectro eletromagnético entre os raios X e luz visível, ou seja, entre 100 e 400 nm (7% da luz solar)



- A FAIXA DE UV QUE PRODUZ A FOTODISSOCIAÇÃO DO OXIGÊNIO É

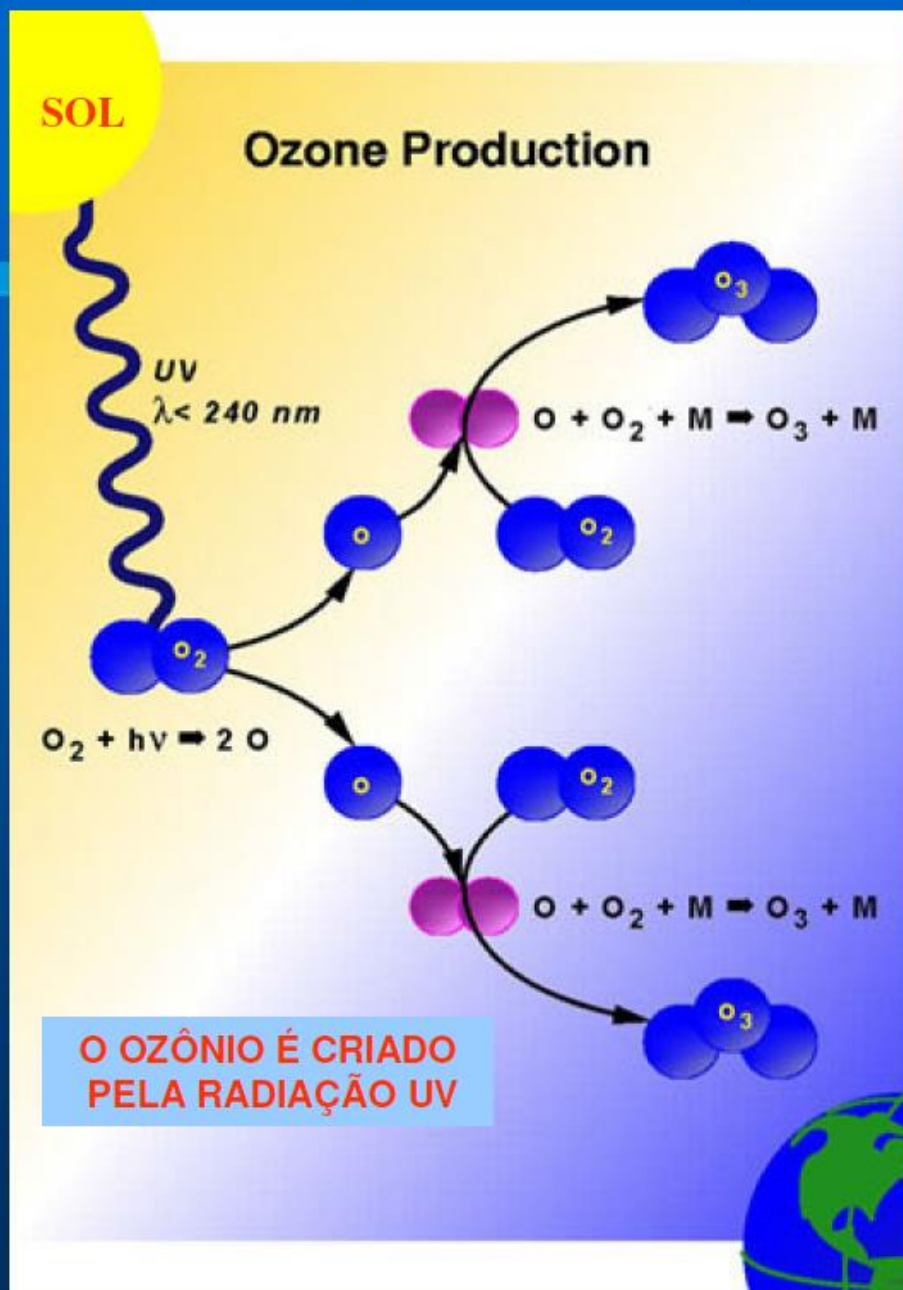
$$190 \text{ nm} < \lambda < 240 \text{ nm}$$



REAÇÃO LENTA LEVA SEMANAS.

- O OXIGÊNIO ATÔMICO É PRODUZIDO PODE SE RECOMBINAR COM O OXIGÊNIO FORMANDO O OZÔNIO:
- $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ $\text{M} (\text{N}_2 \text{ ou } \text{O}_2)$
REAÇÃO RÁPIDA SEGUNDOS

PRODUÇÃO DE OZÔNIO





- O OZÔNIO CRIADO É FOTODISSOCIADO PELA RADIAÇÃO UV NA FAIXA

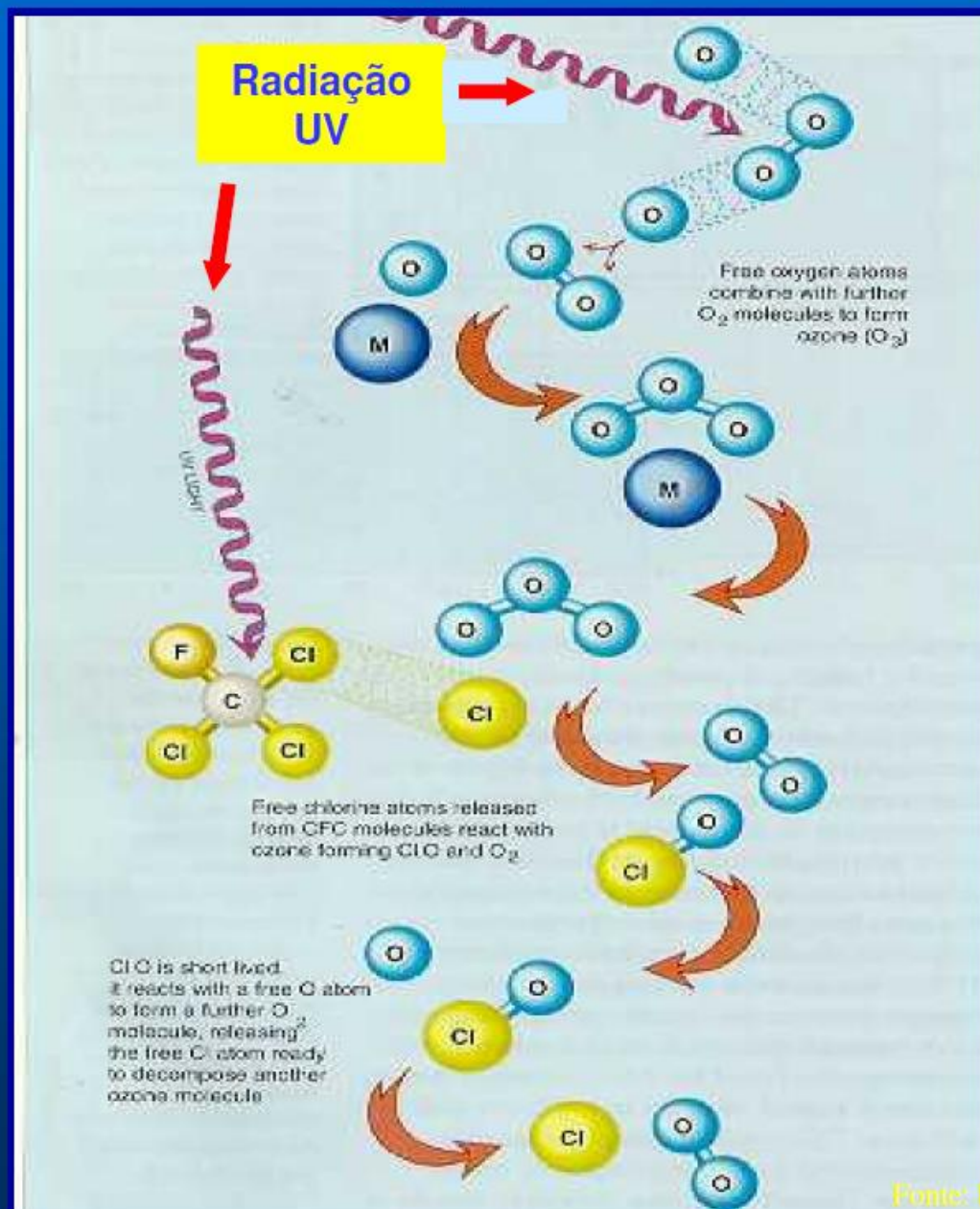
($200 \text{ nm} < \lambda < 360 \text{ nm}$)



A absorção mais importante é na faixa de 240 a 320 nm.....saúde.

Ciclo de produção e perda é conhecido
Como MECANISMO DE CHAPMAN (1930)

DESTRUIÇÃO DO OZÔNIO

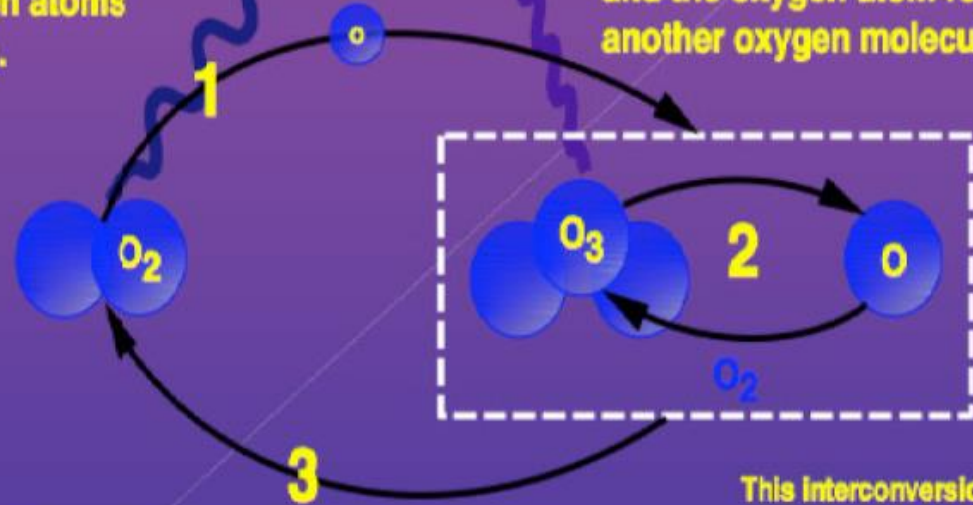




SUN

1. Oxygen molecules are photolyzed, yielding 2 oxygen atoms (SLOW).

2. Ozone and oxygen atoms are continuously being interconverted as solar UV breaks ozone and the oxygen atom reacts with another oxygen molecule (FAST).



This interconversion process converts UV radiation into thermal energy, heating the stratosphere.



M = H, OH, NO,
Cl, Br

D.J. Jacobs, 1999: Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton University, Press, chapter 10.

(<http://www.as.harvard.edu:16080/people/faculty/djj/book/>)



**O TEMPO DE VIDA FOTOQUÍMICO DO
OZÔNIO VARIA MUITO COM A
ALTURA.**

- **ESTRATOPAUSA : 1 HORA**
- **MÉDIA ESTRATOSFERA : 1 DIA**
- **BAIXA ESTRATOSFERA : ALGUMAS SEMANAS , DEVIDO AO POUCO ATOMO DE O**
- **TROPOSFERA: MUITO CURTO DEVIDO A PRESENÇA DA ÁGUA**



O OZÔNIO É DESTRUÍDO POR REAÇÃO CATALÍTICA.

(não faz parte do esquema de Chapman)

OH, NO e Cl são os mais importantes

OH – formado naturalmente pela fotodissociação do vapor de água.

NO – também tem fonte natural (relâmpagos)

Artificial – resíduos de avião

Cl – gás não natural. Produzido pelo homem.

Exemplo das constantes e taxas de fotodissociação na atmosfera

Source: Kasting and Donahue, (1980). More up to date values can be found in <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>

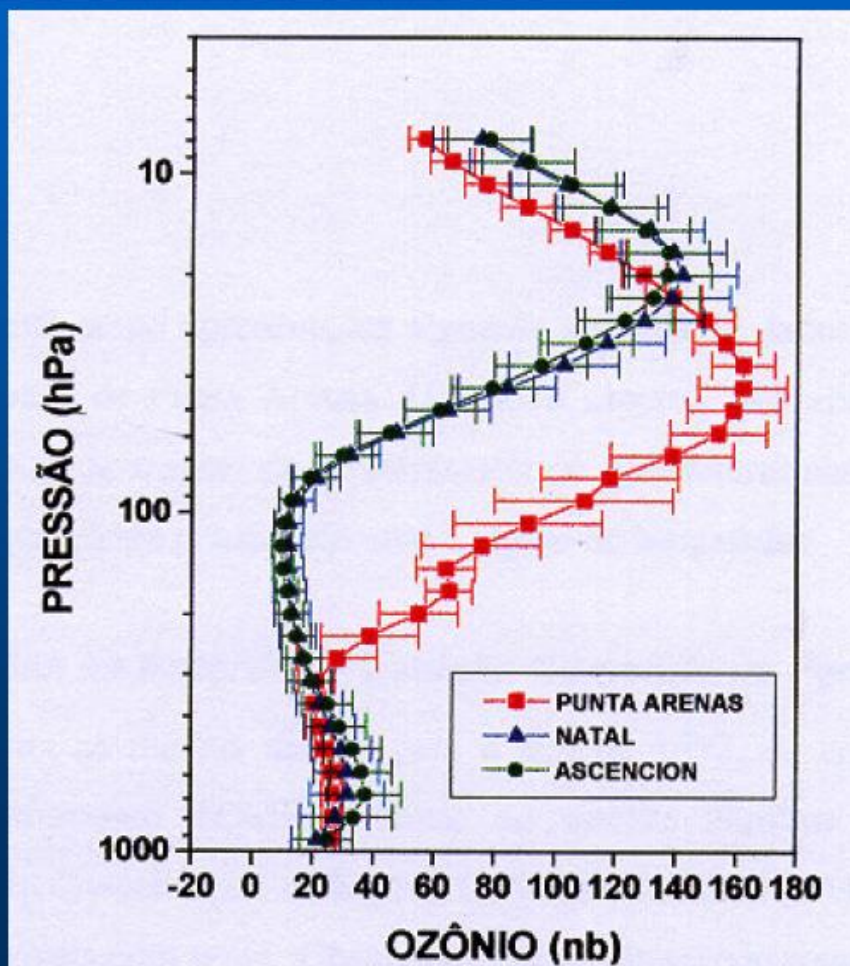
TABLE 2. Diurnally Averaged Photodissociation Rates at 180 km

Reaction Number	Reaction	Rate, s ⁻¹	References
(R 1)	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P)$	3.5×10^{-7}	Hudson et al. [1969], Ditchburn and Young [1962], Metzger and Cook [1964]
(R 2)	$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	6.5×10^{-7}	Hudson et al. [1969] Ditchburn and Young [1962], Metzger and Cook [1964]
(R 3)	$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$	4.3×10^{-6}	Thompson et al. [1963]
(R 4)	$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O(^3P)$	1.3×10^{-9}	Shemansky [1972]
(R 5)	$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O(^1D)$	3.7×10^{-8}	Shemansky [1972]
(R 6)	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^3P)$	3.0×10^{-4}	Ackerman [1970]
(R 7)	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$	5.3×10^{-3}	Ackerman [1970]. DeMore and Raper [1966]
(R 8)	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH$	5.6×10^{-5}	Schumb et al. [1955]
(R 9)	$NO + h\nu \rightarrow N + O$	4.6×10^{-6}	Cieslik and Nicolet [1973]
(R 10)	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	5×10^{-3}	Hampson [1973b]
(R 11)	$HNO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + OH$	6.5×10^{-5}	Johnston and Graham [1973]
(R 12)	$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O$	5.5×10^{-7}	Johnston and Selwyn [1975]
(R 13)	$CH_4 + h\nu \rightarrow ^1CH_2 + H_2$	2.0×10^{-6}	Sun and Weissler [1955]. Watanabe et al. [1953], Hudson [1971]
(R 14)	$CH_3OOH + h\nu \rightarrow H_3CO + OH$	5.6×10^{-5}	assumed ^a
(R 15)	$H_2CO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	8.3×10^{-5}	Calvert et al. [1972]
(R 16)	$H_2CO + h\nu \rightarrow HCO + H$	5.7×10^{-5}	Calvert et al. [1972]
(R 17)	$HCO + h\nu \rightarrow CO + H$	1.4×10^{-4}	assumed ^b

Reaction Number	Reaction	Rate Constant, cm ³ s ⁻¹ or cm ⁶ s ⁻¹
(R 1)	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$	2.1×10^{-10}
(R 2)	$H_2 + O(^1D) \rightarrow OH + H$	1.0×10^{-10}
(R 3)	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$3 \times 10^{-14} T \exp(-4480/T)$
(R 4)	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-2330/T)$
(R 5)	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	2.6×10^{-11}
(R 6)	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2.1 \times 10^{12} \exp(290/T)$
(R 7)	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$4.2 \times 10^{-11} \exp(-350/T)$
(R 8)	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$8.3 \times 10^{-11} \exp(-500/T)$
(R 9)	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$4.2 \times 10^{-10} \exp(-950/T)$
(R 10)	$OH + O \rightarrow H + O_2$	4.2×10^{-11}
(R 11)	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	3×10^{-11}
(R 12)	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.5 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$
(R 13)	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	3.5×10^{-11}
(R 14)	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.4 \times 10^{-14} \exp(-580/T)$
(R 15)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3 \times 10^{-11} \exp(-500/T)$
(R 16)	$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-750/T)$
(R 17)	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$2.76 \times 10^{-34} \exp(710/T)$
(R 18)	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$1.058 \times 10^{-34} \exp(510/T)$
(R 19)	$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$1.9 \times 10^{-11} \exp(-2300/T)$
(R 20)	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	8.3×10^{-23}
(R 21)	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$6.1 \times 10^{-26} T^2$
(R 22)	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	1.4×10^{-12}
(R 23)	$CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$	2×10^{-37}
(R 24)	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$6 \times 10^{-13} [(0.25 + A[M]) / (1 + A[M])]$ $(A = 1.82 \times 10^{-20})$
(R 25)	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$1.1 \times 10^{-14} T \exp(-3150/T)$
(R 26)	$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	5.7×10^{-13}
(R 27)	$N + OH \rightarrow NO + H$	5.3×10^{-11}
(R 28)	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	2.7×10^{-11}
(R 29)	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$9 \times 10^{-13} \exp(-1200/T)$
(R 30)	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	$4 \times 10^{-33} \exp(940/T)$
(R 31)	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	8×10^{-12}
(R 32)	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	9.1×10^{-12}
(R 33)	$NO_2 + OH (+M) \rightarrow HNO_3 (+M)$	8×10^{-12}
(R 34)	$HNO_3 + OH \rightarrow H_2O + NO_2 + O$	1.3×10^{-13}
(R 35)	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	3×10^{-11}
(R 36)	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	4.1×10^{-11}
(R 37)	$N_2O + O(^1D) \rightarrow NO + NO$	1.1×10^{-10}
(R 38)	$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$	1.1×10^{-10}
(R 39)	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$2.35 \times 10^{-12} \exp(-1710/T)$
(R 40)	$CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH$	1.3×10^{-10}
(R 41)	$^1CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	7×10^{-12}
(R 42)	$^1CH_2 + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_3$	1.9×10^{-12}
(R 43)	$^1CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O$	3×10^{-11}
(R 44)	$^1CH_2 + N_2 \rightarrow ^1CH_2 + N_2$	5×10^{-13}
(R 45)	$^1CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	5×10^{-14}
(R 46)	$^1CH_2 + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_3$	5×10^{-14}
(R 47)	$^1CH_2 + O_2 \rightarrow H_2CO + O$	1.5×10^{-12}
(R 48)	$CH_3 + H + M \rightarrow CH_4 + M$	$(3.3 \times 10^{-10}) / (1 + 1/2.0 \times 10^{-19} [M])$
(R 49)	$H_2CO + O \rightarrow H_2CO + H$	1.3×10^{-10}
(R 50)	$CH_3 + OH \rightarrow H_2CO + H_2$	1×10^{-11}
(R 51)	$CH_3 + O_3 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	3×10^{-32}
(R 52)	$CH_3O_2 + H \rightarrow H_2CO + OH$	$3 \times 10^{-11} \exp(-500/T)$
(R 53)	$H_2CO + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$3 \times 10^{-11} \exp(-250/T)$
(R 54)	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	5×10^{-12}
(R 55)	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	$3 \times 10^{-11} \exp(-500/T)$
(R 56)	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2H_3CO + O_2$	2.6×10^{-12}
(R 57)	$CH_3OOH + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-750/T)$
(R 58)	$CH_3O_2 + NO \rightarrow H_2CO + NO_2$	$3 \times 10^{-12} \exp(-500/T)$
(R 59)	$H_2CO + O_2 \rightarrow H_2CO + HO_2$	$1.6 \times 10^{-13} \exp(-3300/T)$
(R 60)	$H_2CO + O \rightarrow H_2CO + OH$	1×10^{-14}
(R 61)	$H_2CO + OH \rightarrow H_2CO + H_2O$	$1.5 \times 10^{-10} \exp(-250/T)$
(R 62)	$CH_3O_2 + OH \rightarrow CO + 2H_2O$	$1.5 \times 10^{-10} \exp(-500/T)$



Variação do ozônio com a altura

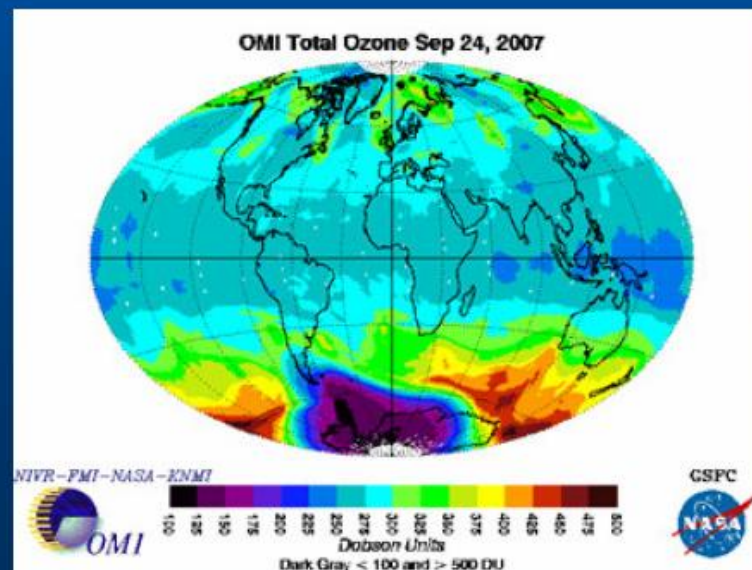
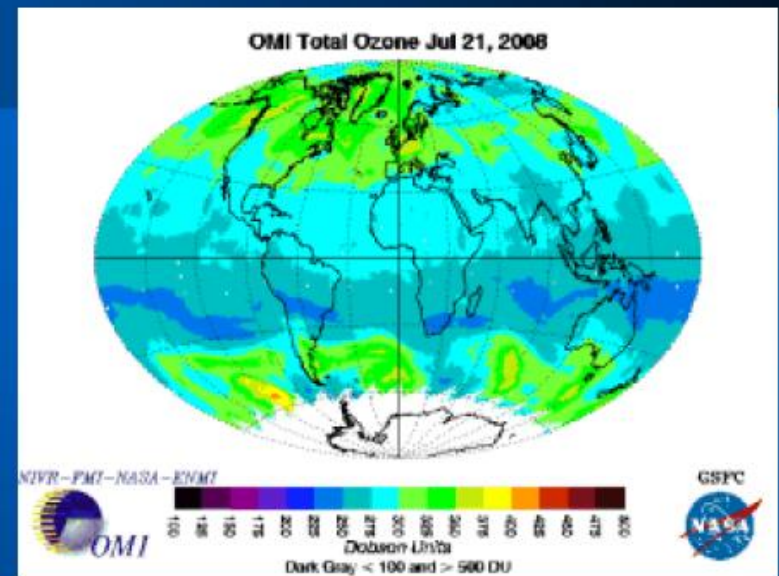
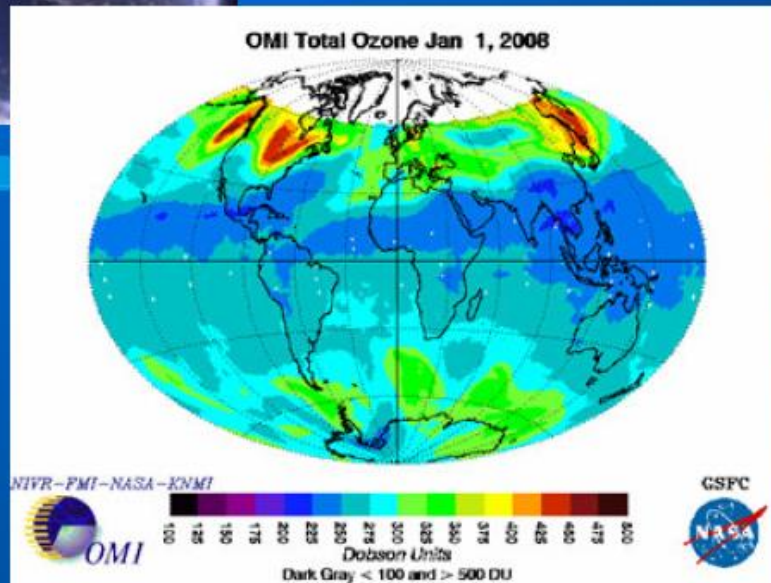


Natal – 5,8° S
Ascension – 7,98° S
Punta Arenas – 53° S

⇐ **Camada de Ozônio**
15 a 35 km



Variação Latitudinal e Sazonal



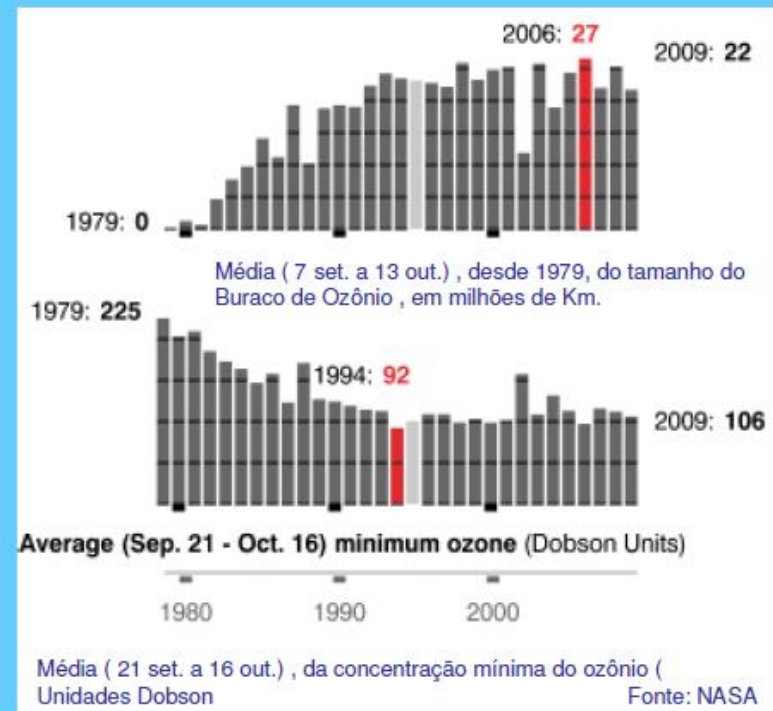
O BURACO NA CAMADA DE OZÔNIO

A destruição do Ozônio ocorre na primavera (setembro a dezembro).

O maior tamanho registrado foi em 2006 com 29 milhões de Km².

Em 2009 a destruição foi 15% menor, mas ainda é muito intensa.

As medidas na região da Estação Antártica Brasileira, em 2009, mostram uma destruição de 50% na Camada de Ozônio.



Buraco de Ozônio (cor azul e rosa) em 26/09/2009

O valor mínimo foi de 94 UD sobre o Polo Sul.

Na estação Antártica Brasileira foi de 128 UD

