

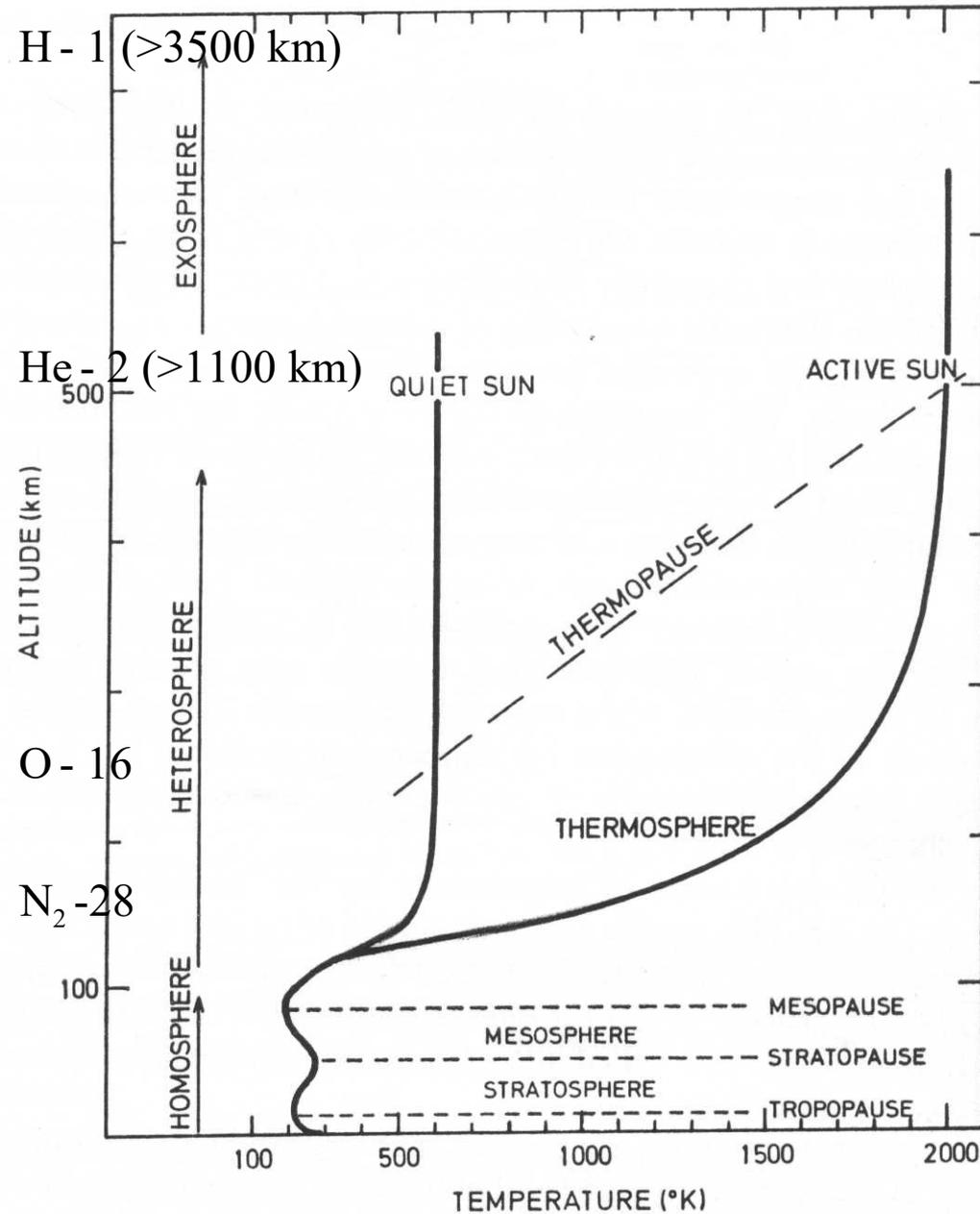
# Reações Fotoquímicas

# O que é e qual a origem de:

- Camada de O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub> troposférico
- Chuva ácida
- Buraco de O<sub>3</sub>
- Smog fotoquímico (smoke+fog)

?

# Atmosfera Terrestre



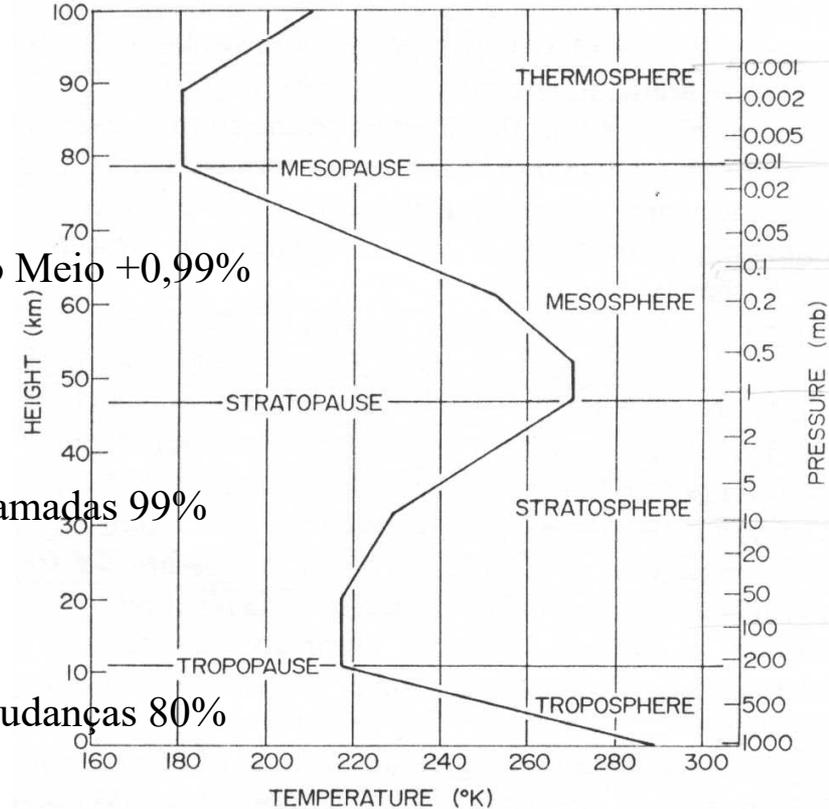
- Onde está a Camada de Ozônio?
- Porque esse perfil de temperatura?

Termosfera +0,01%

do Meio +0,99%

Camadas 99%

Mudanças 80%



# Composição da Atmosfera

- Idade estimada do Universo: 13,8 bilhões de anos - universo em expansão
- Idade estimada da terra: 4,5 bilhões de anos
- Emissões vulcânicas podem explicar parte da composição da atmosfera



Emissões vulcânicas  
típicas:

85% Vapor de  $H_2O$

10%  $CO_2$

$N_2$

S -  $SO_2$ ,  $H_2S$

$H_2O$   $\longrightarrow$  Nuvens + chuvas  $\longrightarrow$  corpos de água

Água atual é  $10^2$  vezes menor que o esperado  
(pode ter “vazado” por fissuras no fundo do mar)

# Mas de onde veio o O<sub>2</sub>?

- Fotodissociação - não havia camada de O<sub>3</sub>, comprimentos de onda curtos quebrariam H<sub>2</sub>O, liberando o O. ( $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ )
- Vida nos oceanos - aminoácidos, proteínas, agregados, seres unicelulares, seres capazes de realizar fotossíntese, protegidos do UV pela água. ( $6 \text{CO}_2 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ )
- Acúmulo de O<sub>2</sub> possibilitou camada de O<sub>3</sub>, filtragem do UV e transferência da vida para a superfície terrestre.

O que determina uma reação  
fotoquímica?

1) Uma molécula precisa ser ativada por um fóton

2) Ativação depende da energia do fóton permitir uma transição de estado da molécula:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

3) Intensidade da reação depende do fluxo de fótons que penetra um volume da atmosfera - fluxo actínico:

- radiação direta

- radiação espalhada

- radiação refletida ou emitida pela terra

4) O que controla este fluxo?

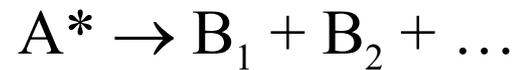
- constante solar, estação do ano, latitude terrestre, hora do dia, estado da atmosfera (nuvens, aerossóis etc)

## Início da Reação (ativação):



## Tipos de Reações:

Dissociação:



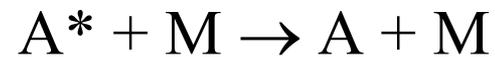
Reação Direta:



Fluorescência:



Desativação por Cessão:



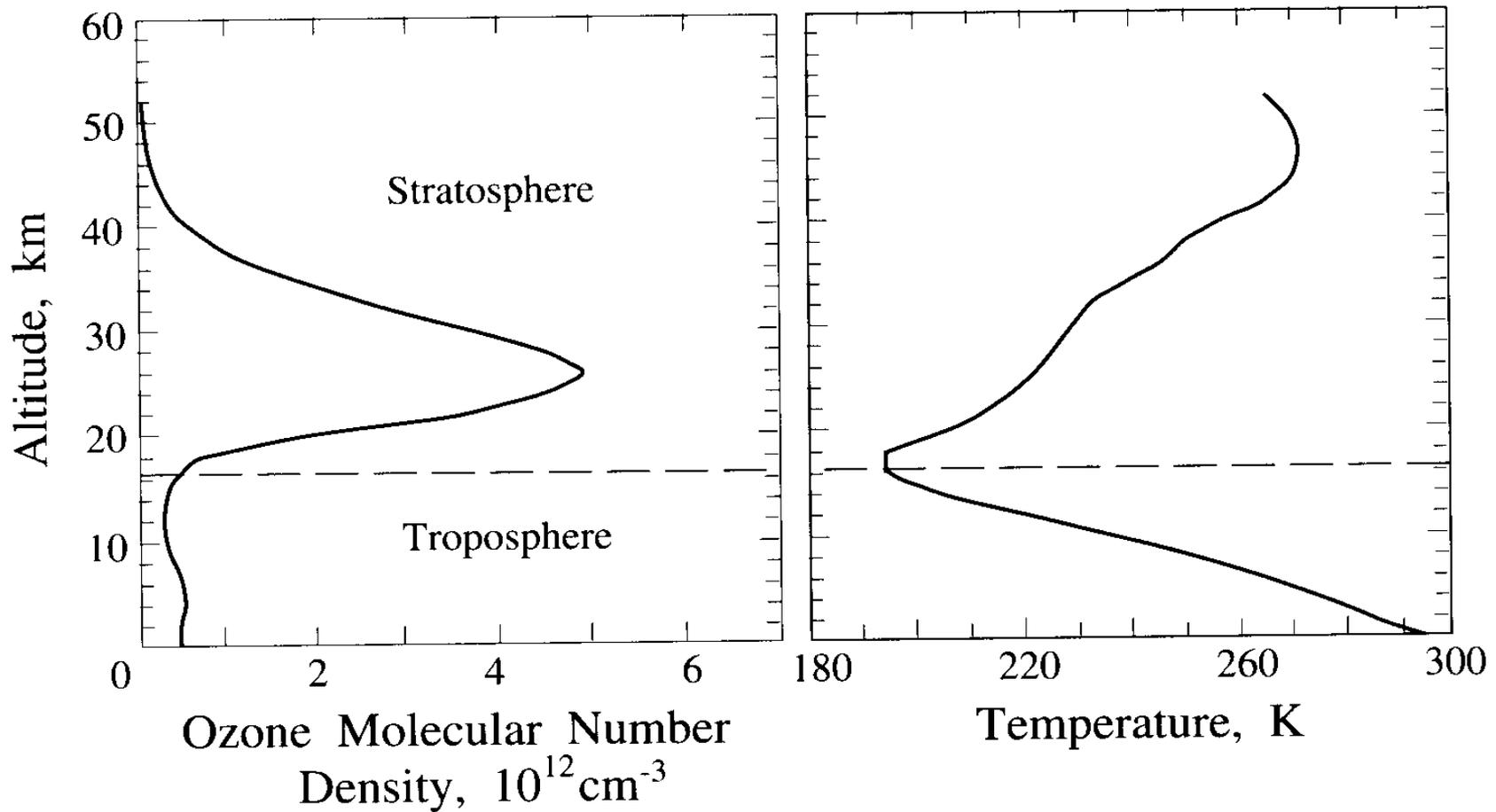
Ionização:



# Casos mais conhecidos:

- Camada de O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub> troposférico
- Chuva ácida
- Buraco de O<sub>3</sub>
- Smog fotoquímico (smoke+fog)

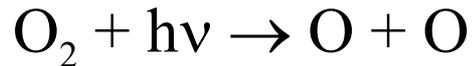
# CAMADA DE OZÔNIO



Unidades Dobson (DU) - centésimos de milímetros de espessura, a 1 atm e 273 K.  
Hoje tem ~300 DU (3 mm)

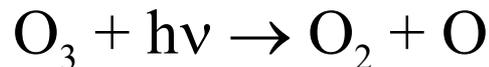
Chapman, em 1930, propôs:

### **formação**



radiação com  $\lambda < 242$  nm (UV-C).

### **destruição**



radiação com  $\lambda < 320$  nm (UV-B).

Essas são reações naturais de produção e destruição do  $\text{O}_3$  estratosférico.

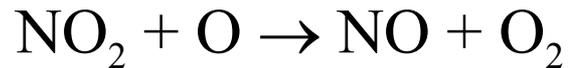
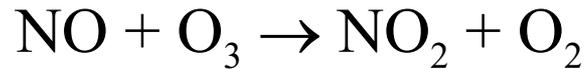
Absorvem UV-B e UV-C

<b>Ultra-violeta</b>	
UV-A	$315 < \lambda < 400$ nm
UV-B	$280 < \lambda < 315$ nm
UV-C	$100 < \lambda < 280$ nm

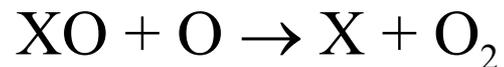
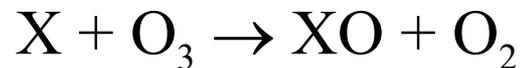
# Destruição da Camada de O<sub>3</sub>

O<sub>3</sub> é duas vezes menor do que o esperado

Paul Crutzen (1970) e Johnson (1971) propuseram:



um ciclo catalítico com forma geral,



Têm sido observados para X: H, OH, NO, Cl e Br.

**O Cl é reconhecido como o mais grave.**

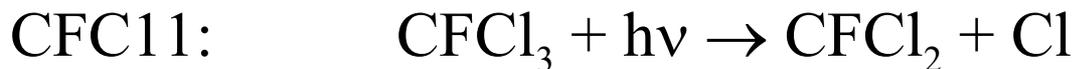
**Como chega lá?**

[Stolarski e Cicerone (1974), Molina e Rowland (1974) e Rowland e Molina (1975)]

**CFCs (CFC-11 e CFC-12) muito estáveis:**

tempo de residência de 50 a 200 anos, tempo para serem difundidos até a estratosfera (~15 anos).

Dissociação ocorre com  $\lambda < 185$  a 210 nm:



Cada Cl,  $10^5$  moléculas de  $\text{O}_3$  antes de ser eliminado

Há os que questionam a associação da destruição da camada de O<sub>3</sub> pelos CFCs. Atribuem a variações naturais, especialmente ligadas a vulcões.

Calculam que houve perda inútil de equipamentos (especialmente refrigeradores e aparelhos de ar condicionado) estimados em US\$ 130 bilhões, apenas nos EUA.

## Fontes Naturais

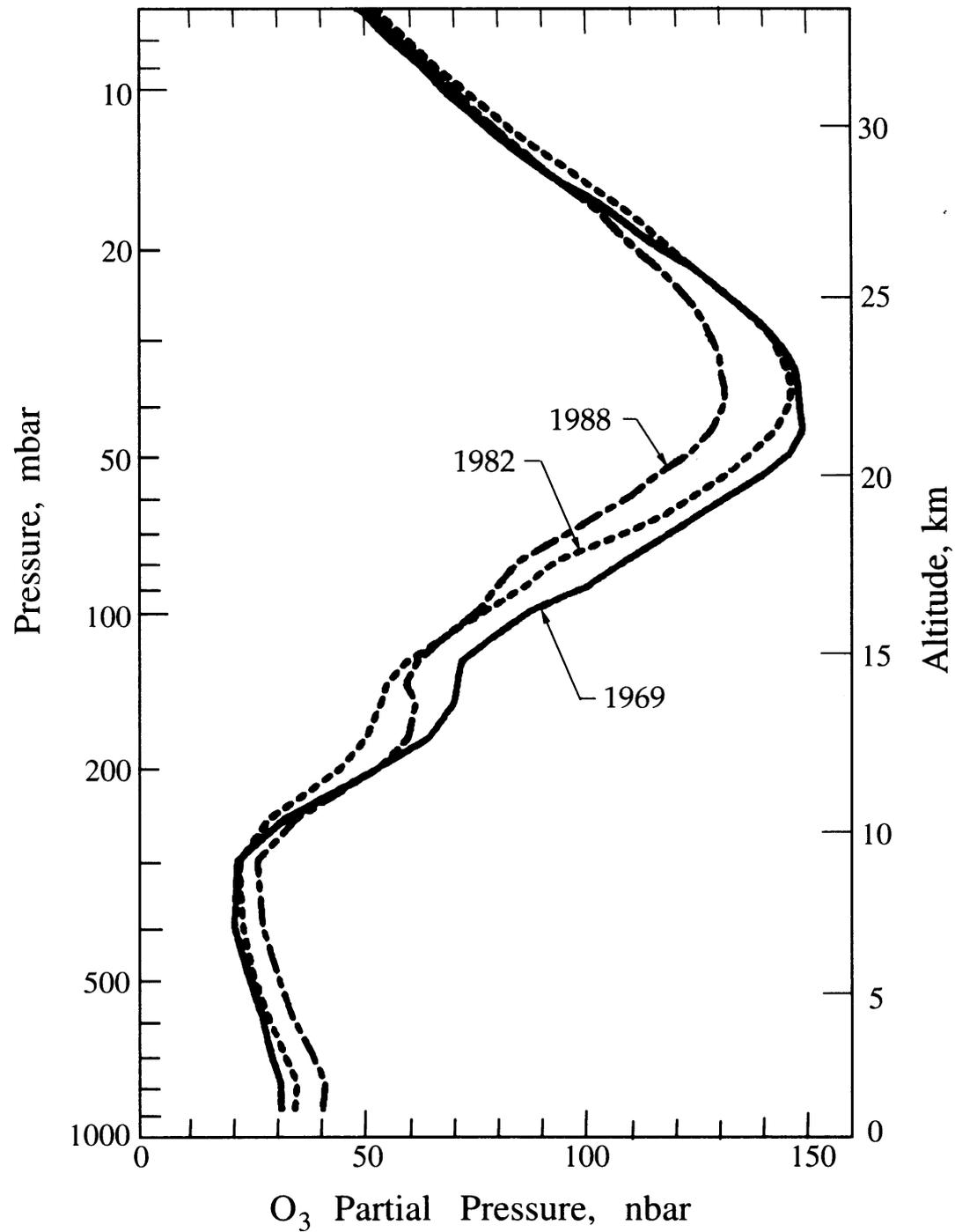
Cl de Oceanos, e outras fontes naturais são removidos antes de chegar à estratosfera.

## Vulcões

Emitem 90% de vapor, formando HCl que se solubiliza com água e é removido em 1 a 7 dias (99%).

Mas partículas injetadas por grandes vulcões podem potencializar o Cl antropogênico por processo com  $\text{ClO}_x$ .

Nos últimos 200 anos 6 explosões tiveram potência para atingir a estratosfera (após 1980: Chichon 1982, Pinatubo 1991).



1969 e 1986 (17 anos):  
redução de 2,5%

1986 e 1993 (7 anos):  
redução de 3%

# Danos à Saúde

- 90% dos casos de câncer de pele deve-se ao UV-B
  - 1% de redução do  $O_3 = +2\%$  de UV-B  $\Rightarrow$   
+ 4 A 6% de casos de câncer de pele
- Vermelhidão (dilatação de vasos) ou queimaduras
- Bronzeado é aumento da melanina para filtrar UV
- Efeito do UV é cumulativo - envelhecimento precoce, câncer de pele

# Benefícios do UV

**A falta de sol faz mal**

**UV em pequenas doses (especialmente UV-A):**

Produção de vitamina D (fortalece ossos)

Assepsia da pele

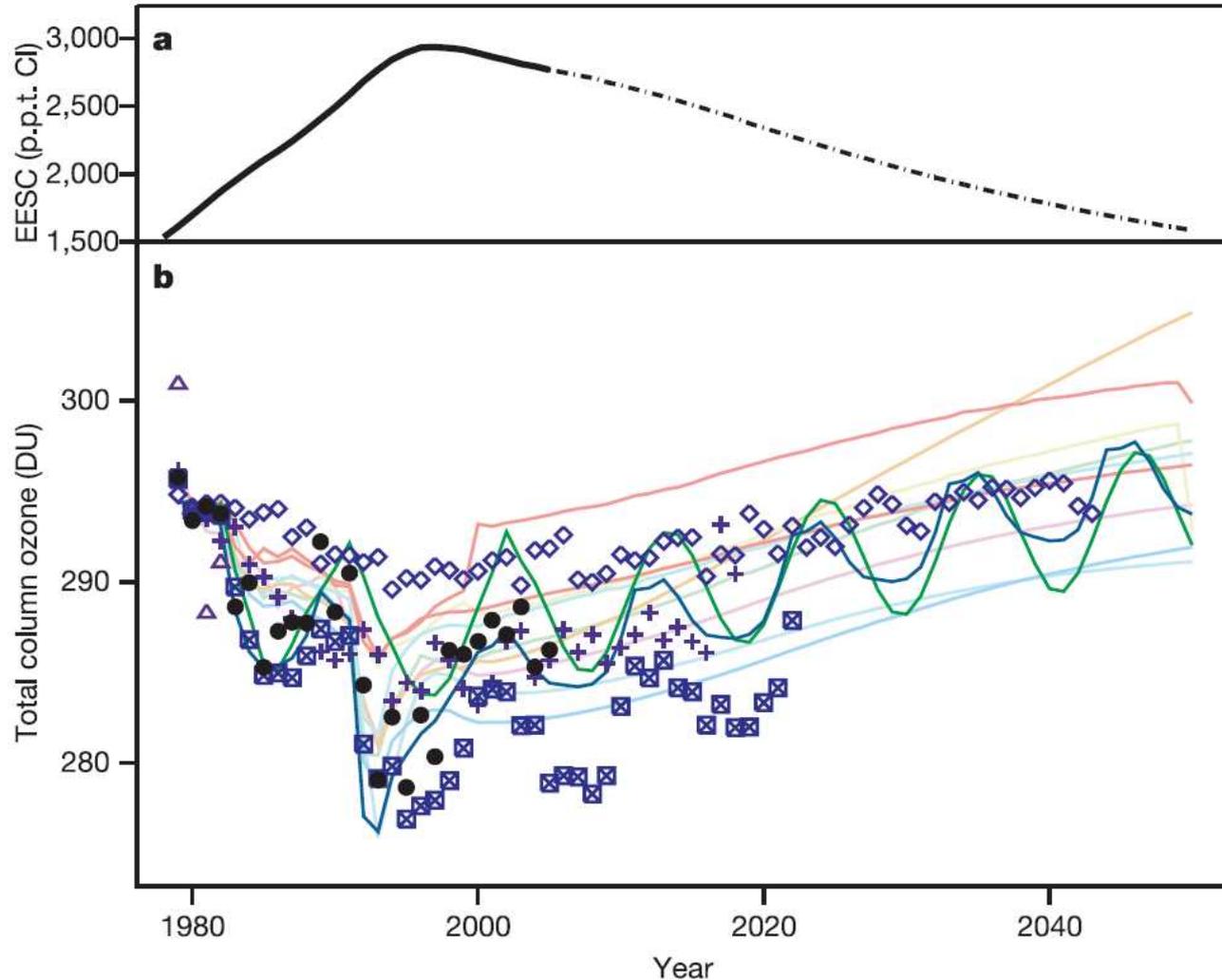
Tratamento de psoríase

Tratamento de icterícia em bebês

# Previsão de redução da concentração do Cl e de recuperação do O<sub>3</sub> na estratosfera (Protocolo de Montreal - 1987)

(Elizabeth C. Weatherhead & Signe Bech Andersen, 2006. The search for signs of recovery of the ozone layer, Nature v.44)

(Equivalent Effective Chlorine – EESC; +S=Stratospheric; agrega outros halogênios – eg. Br)



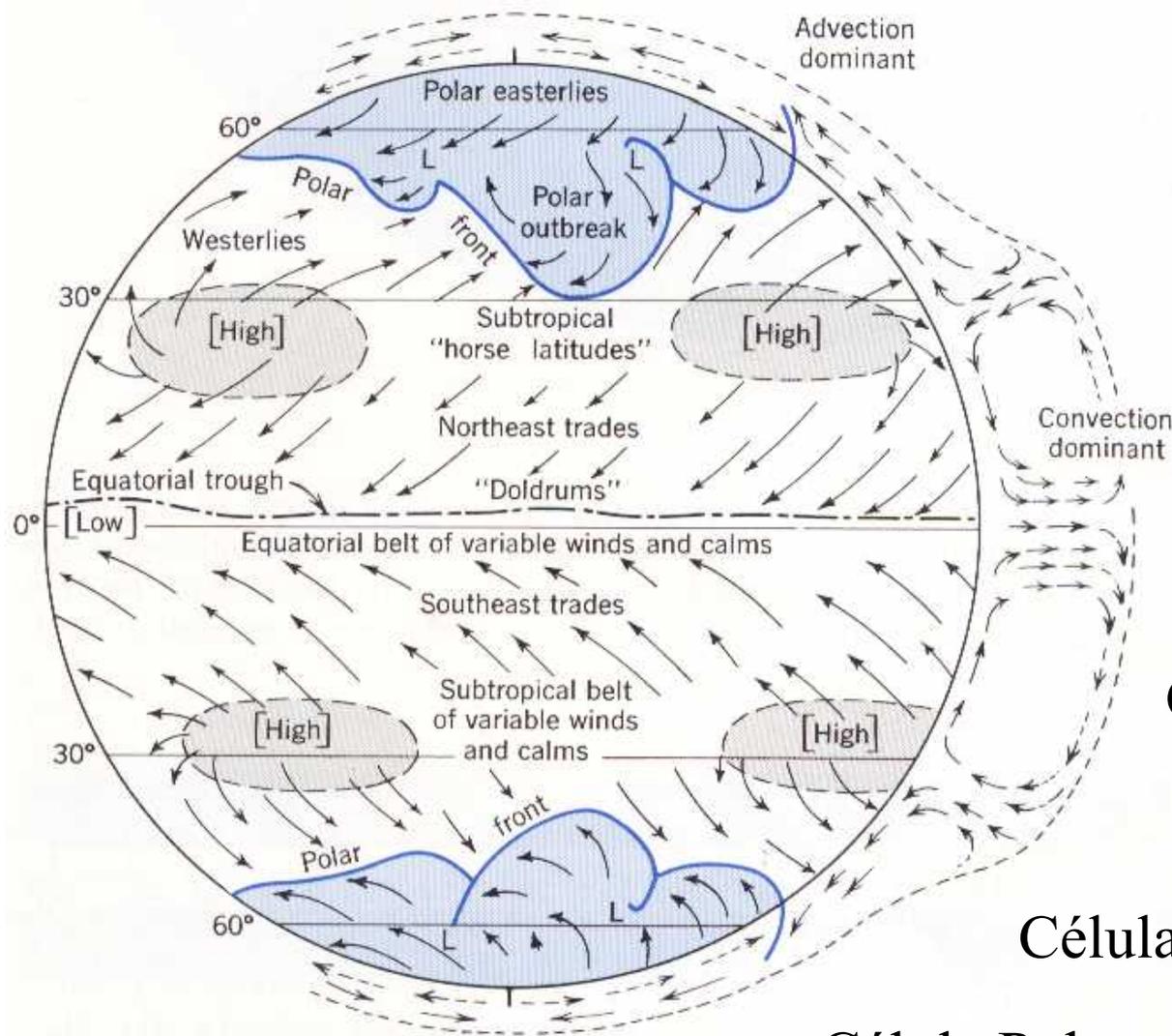
Given dominant natural variability the expected midlatitude onset of ozone recovery is still not significant and would need additional 5 years of observations to be unequivocally detectable. A regional increase in the tropics is a likely manifestation of a long-term change in El Niño–Southern Oscillation intensity over the last two decades induced by strong El Niño in 1997/1998 and strong La Niña in 2010/2011.

*“A new health check of the ozone layer at global and regional scales”*

Melanie Coldewey-Egbers<sup>1</sup>, Diego G. Loyola R.<sup>1</sup>, Peter Braesicke, Martin Dameris, Michel van Roozendaal, Christophe Lerot, and Walter Zimmer<sup>1</sup>; Geophysical Research Letters, 2014.

# Meteorologia-I

## Circulação Atmosférica



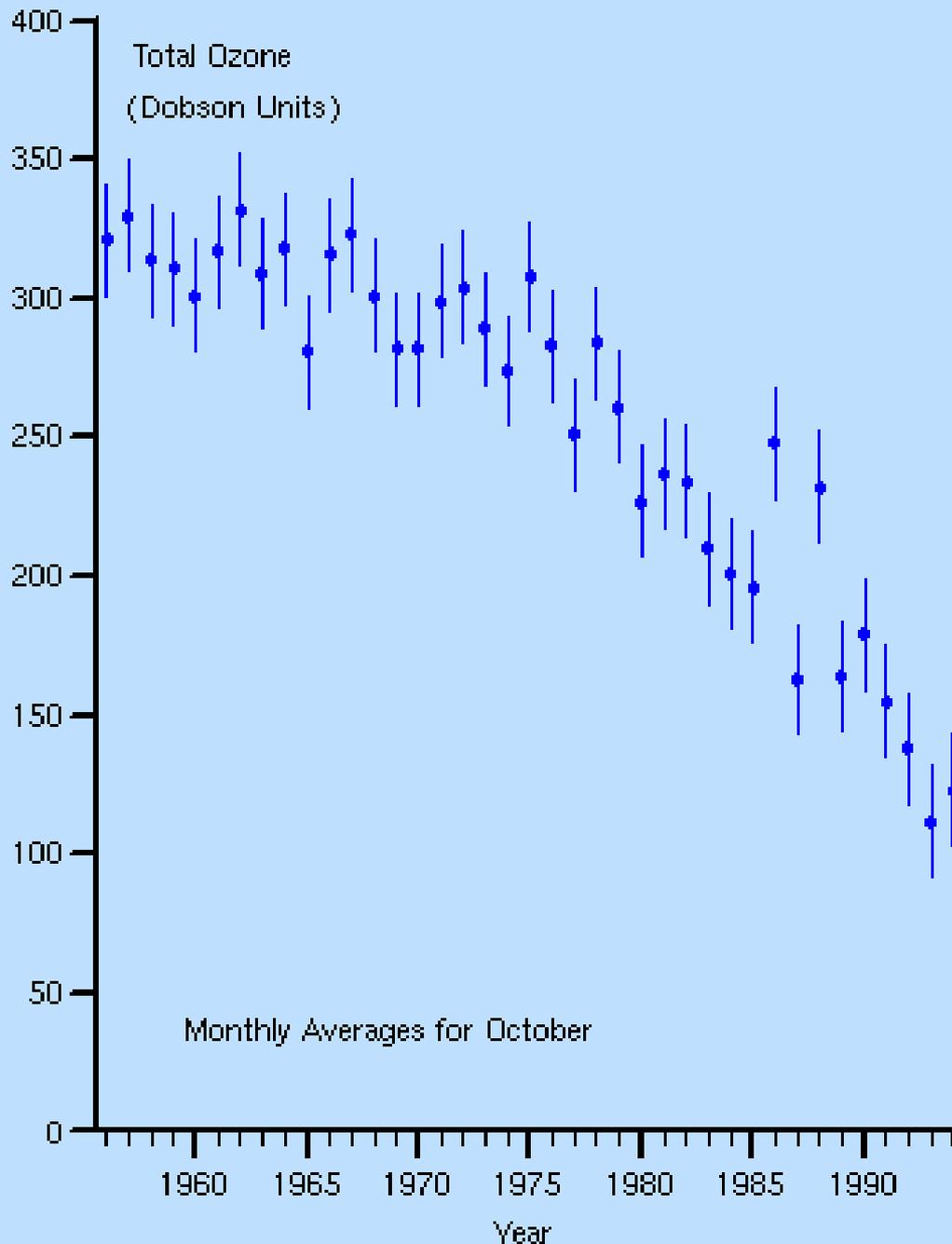
Célula de Hadley

Célula de Ferrel

Célula Polar

Figure 4.26 Idealized diagram of global surface winds.

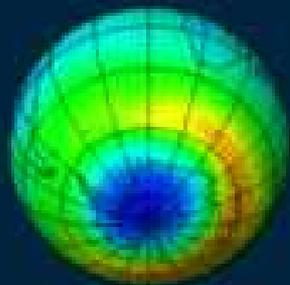
# Buraco de Ozônio



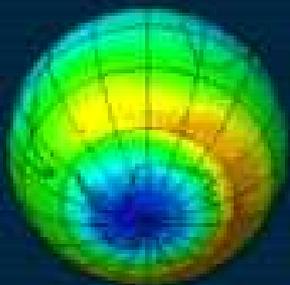
Medidas da  
espessura da camada  
de O<sub>3</sub> feita com um  
espectrofotômetro  
fixo no solo.

Redução a partir de  
1975 foi descoberta  
por Farman et al.  
(1985)

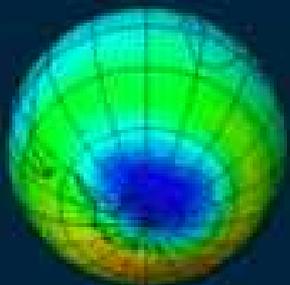
TOMS (Total Ozone  
Mapping  
Spectrometer),  
satélite Nimbus-7  
“não detectava”



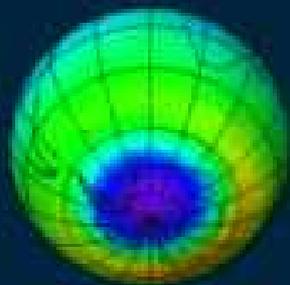
Oct 1980



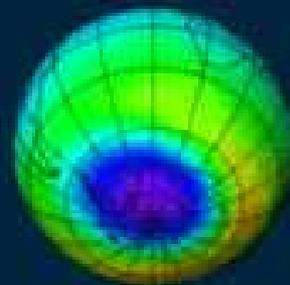
Oct 1981



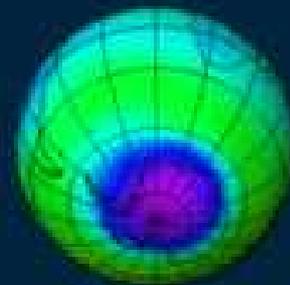
Oct 1982



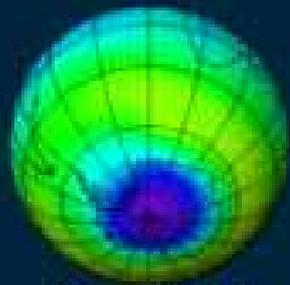
Oct 1983



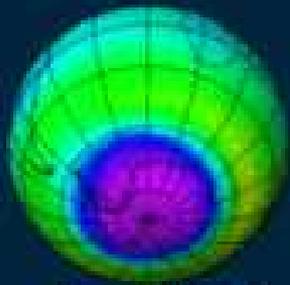
Oct 1984



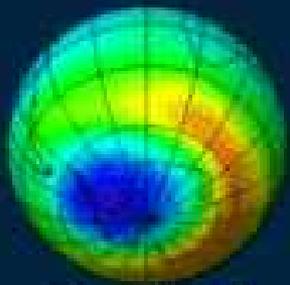
Oct 1985



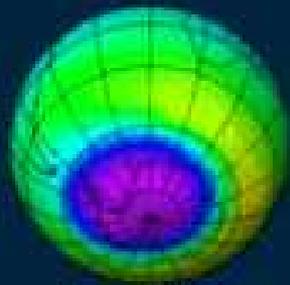
Oct 1986



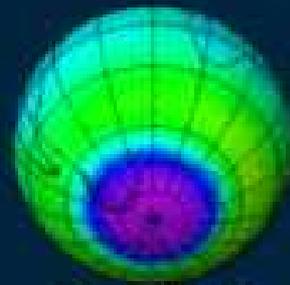
Oct 1987



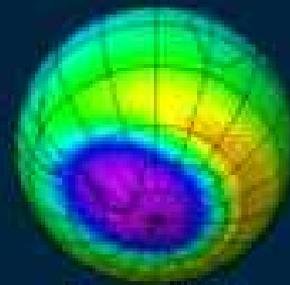
Oct 1988



Oct 1989



Oct 1990



Oct 1991



# Modelo de Formação

1) Vortex no inverno isola região - aprisiona  $O_3$

2) Inverno com nuvens polares estratosféricas  
15 a 20 km de altura,  $-90^\circ\text{C}$

3) Substâncias reservatório de Cl armazenadas:  $\text{HCl}$ ;  $\text{ClONO}_2$

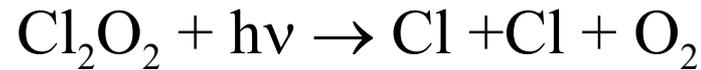
Com luz, no início da primavera:



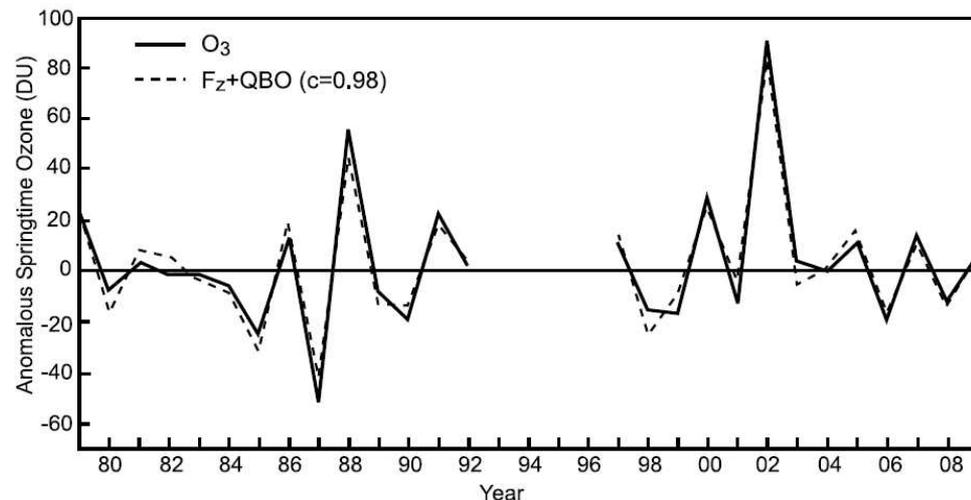
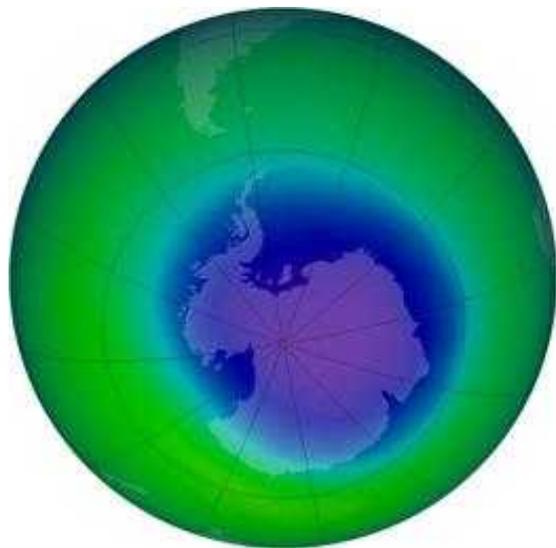
vortex ainda permanece isolando a região

4) Reações heterogêneas na superfície das nuvens aceleram estas reações.

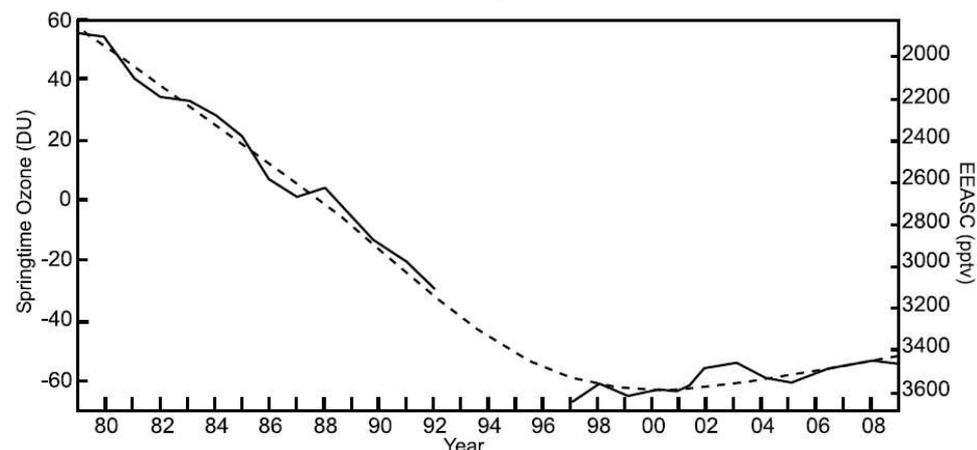
5) Com  $\text{ClO}$  ocorrem reações mais intensas de destruição do  $O_3$ :



6) Avançando a primavera, desfaz-se o vortex e  $\text{O}_3$  é repostado.



Anomalia interanual do  $O_3$  na primavera sobre a Antártica – médias sobre set-nov (sólido). Forçado pela dinâmica atmosférica local. QBO-Quasi-Biennial Oscillation of equatorial wind (pontilhado)

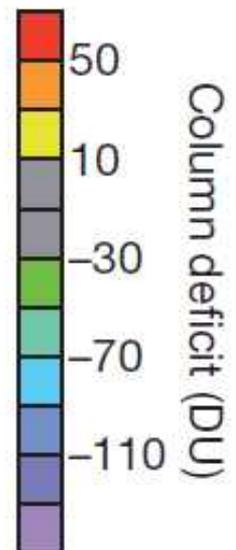
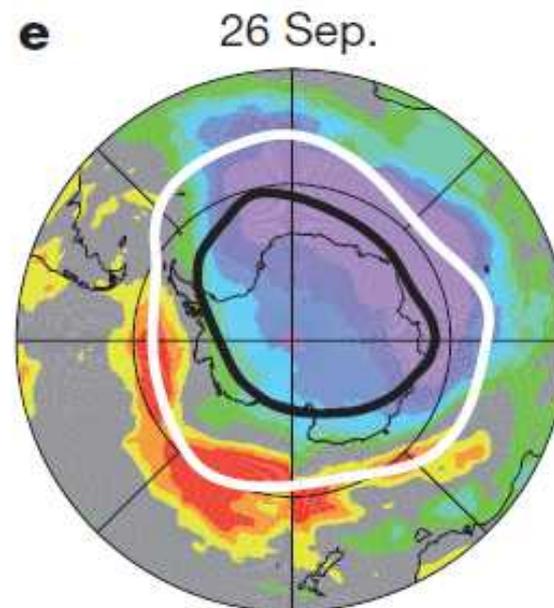
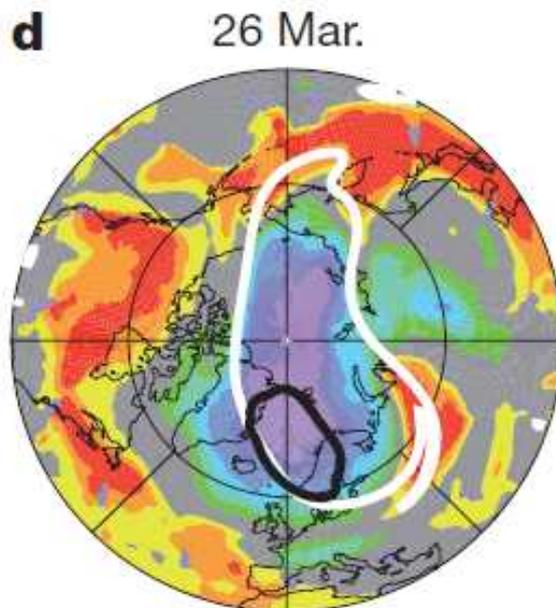
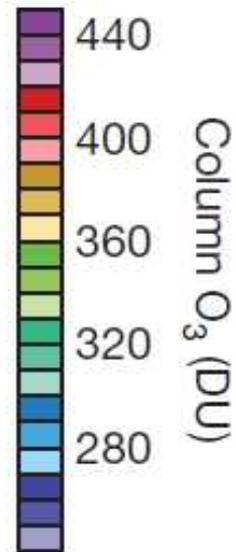
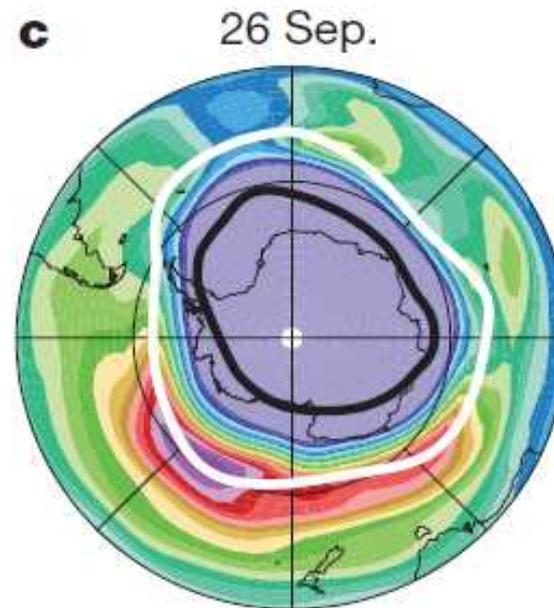
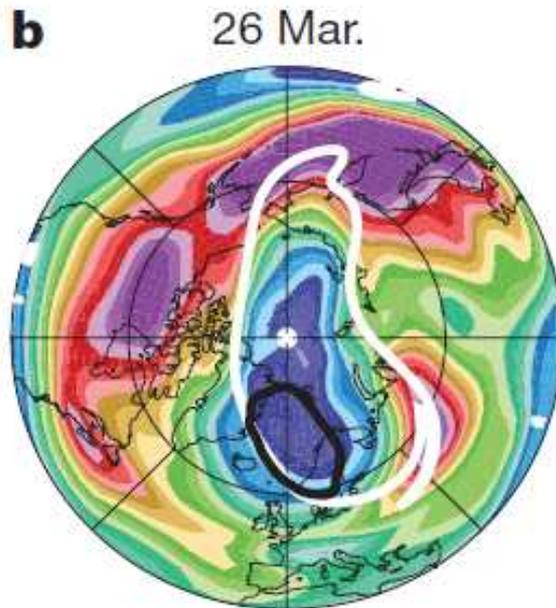


$O_3$  anômalo, de primavera (sólido), que é independente das mudanças induzidas pela dinâmica atmosférica local. Crescimento após 1996 tem 99,5% de significância. Equivalent Effective Stratospheric Chlorine (EESC) – pontilhado.

1. Oscilações da espessura na primavera são grandes. Mas recuperação após 1996 é significativa.
2. Prevê-se a possibilidade de recuperar os níveis que havia em 1980, por volta de 2085. Mas a dinâmica da estratosfera também pode mudar até lá.
3. Pode interferir acelerando o derretimento do gelo na Antártida. Mas é uma análise complexa e incerta.

Ártico(2011)

Antártica (2010)



# 1º Registro de Redução Expressiva da Camada de Ozônio no Ártico

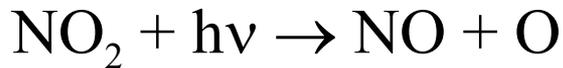
Manney, Gloria L. et al., 2011, Unprecedented Arctic ozone loss in 2011, Nature.

# Ozônio na Troposfera

95 a 99% do UV solar é barrado pela camada de Ozônio

Porque tem aumentado o O<sub>3</sub> na troposfera?

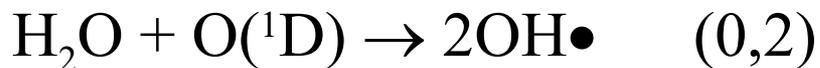
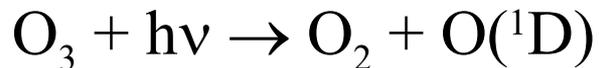
Com  $\lambda < 424$  nm,



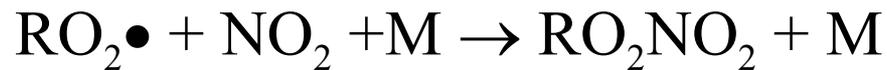
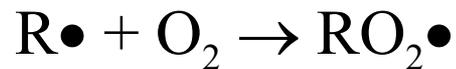
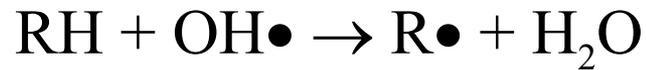
E um caminho possível para a destruição:



Mas O<sub>3</sub> pode sofrer foto-dissociação:



# Smog fotoquímico - oxidação de compostos orgânicos



PAN-Peroxi-acetil-nitrato, quando R é CH<sub>3</sub>CHO (acetoaldeído):

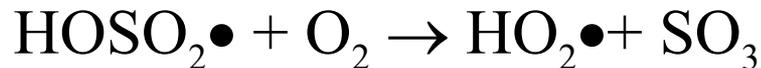
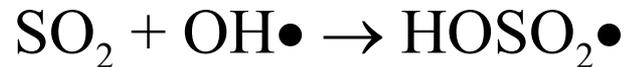


# Chuvas Ácidas

## Ácido Sulfúrico



OH acelera formação de  $\text{SO}_3$



subsequentemente:



## Ácido Nítrico



Que consome o radical hidroxila.

Ácidos podem ser núcleos de condensação de chuva

pH neutro: 7 [ácido < 7 < básico]

Gota de água  $\longleftrightarrow$  CO<sub>2</sub> (350ppm)  $\Rightarrow$  pH 5,6

Esse seria pH “normal” da chuva

Chuva ácida  $\Rightarrow$  pH < 5

# Danos

## **Vegetais:**

partes aéreas

raizes

solo - libera Al dos silicatos de alumínio

## **Materiais**

construções, obras de arte - mármore

estruturas metálicas

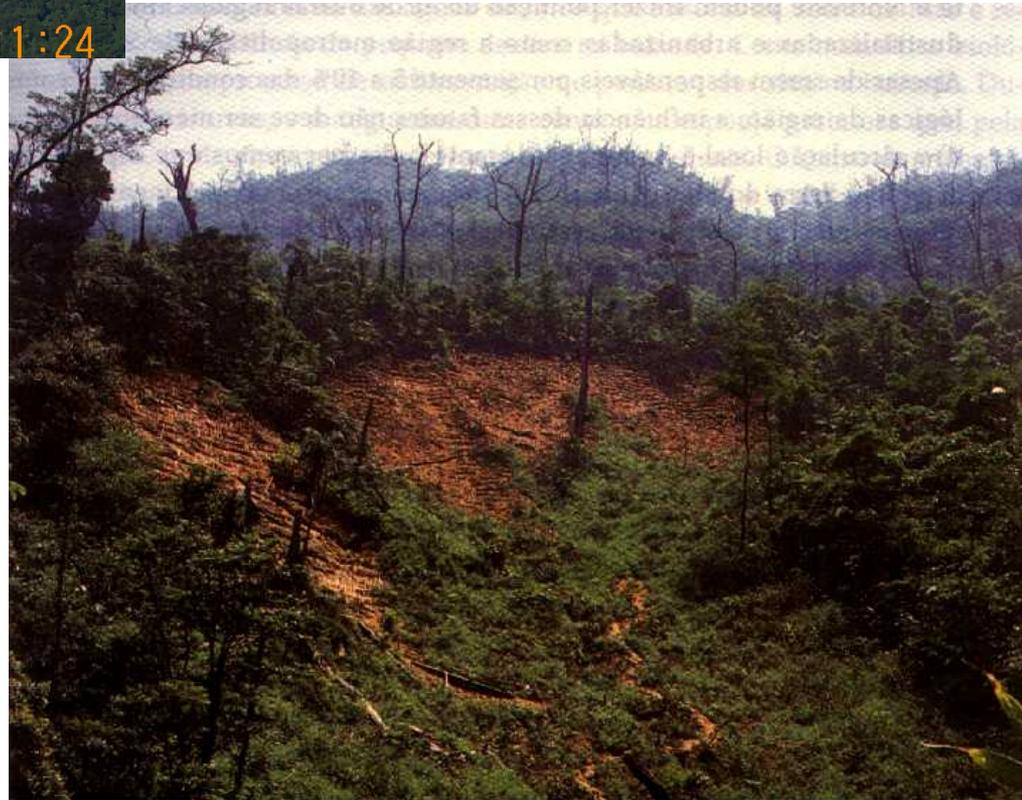
## **Cursos de água e Lagos (mais grave)**

Tamponamento por calcários pode reduzir efeito.

Acidificando água causa danos à vida:

vegetais, larvas, ovos, guelras, pele de anfíbios

Smog fotoquímico .  
São Paulo



Vegetação atacada por poluentes.  
Cubatão, 1984, Serra do Mar

**Chuva Ácida,**  
**Catedral de São Pedro -Vaticano**  
foto de estátua em 1996 e, a outra, após  
reconstituição em 1999



Isopletas de O<sub>3</sub> (ppb),  
em Atlanta/EUA).

Resposta não  
linear à produção  
de ozônio

