

AGM5823 – Tópicos em Química atmosférica

Ozônio troposférico **Parte 1 – troposfera livre** **(processos sem interferência humana)**

Profa. Adalgiza Fornaro

São Paulo, agosto de 2022

Oxidação na troposfera

A oxidação de compostos na troposfera é alcançada por meio de uma série de reações em etapas que produzem ozônio e radicais e é dependente de fotólise (radiação solar), da concentração de $\text{OH}^\bullet$ e outros radicais e também de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

O que é oxidação?

Significado original: a oxidação é uma reação onde oxigênio é adicionado a uma substância, redução a reação onde o oxigênio é removido.

Significado ampliado: a oxidação é um processo onde um átomo está perdendo elétrons (mesmo parcialmente), redução é uma reação onde um átomo está ganhando elétrons (mesmo parcialmente).

Uma definição idêntica é que a oxidação é um aumento no número de oxidação.

Cada oxidação é acompanhada por uma redução!



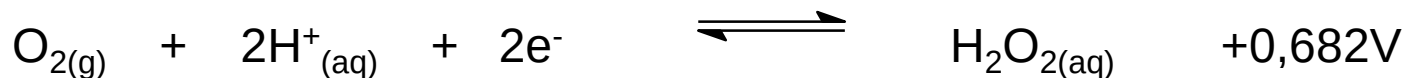
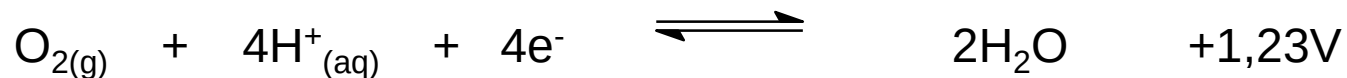
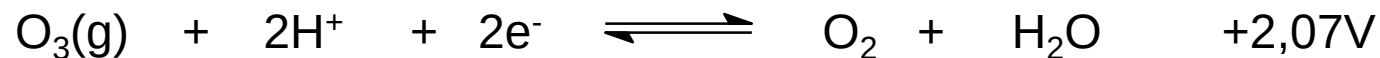
Transferência de elétrons!!!

(Obs.: ver também página 29 do livro Seinfeld & Pandis, 2006 e o material “Compostos atmosféricos”)

Compostos contendo enxofre, nitrogênio ou carbono com diferentes estados
(ou números) de oxidação.

Estado de oxidação	Espécies de enxofre	Espécies de nitrogênio	Espécies de carbono
+6	H_2SO_4 , SO_4^{2-}	-	-
+5	-	HNO_3 , NO_3^- , N_2O_5	-
+4	SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-}	NO_2	CO_2
+3	-	NO_2^-	COOHCOOH (ácido oxálico)
+2	-	NO	HCOOH (ácido fórmico)
+1	-	N_2O	HCOHCO (aldeído glicólico)
0	S , CH_3SOCH_3	N_2	HCHO (formaldeído)
-1	CH_3SSCH_3	-	H_3CCHO (acetaldeído), C_6H_6 (benzeno)
-2	H_2S , COS , CS_2 , CH_3SCH_3	-	H_3COH (metanol), C_6H_{12} (ciclo hexano)
-3	-	NH_3 , NH_4^+ , RNH_2	H_3CCH_3 (etano)
-4	-	-	CH_4 (metano)

Oxidantes atmosféricos

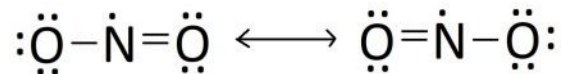


O que é um radical livre?

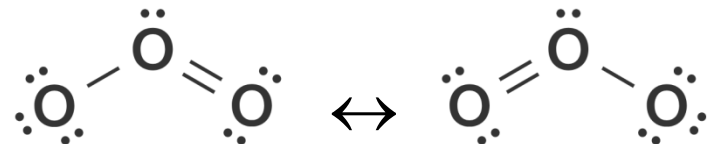
- Os radicais livres têm **um elétron externo desemparelhado**,
- Frequentemente são, identificados por um ponto: $\text{NO}_2^\bullet$ ou $\text{OH}^\bullet$,
- são muito reativos,
- frequentemente são formados por fotólise (quebra da molécula por interação com radiação solar),
- reação entre um radical e um não radical leva à formação de outro radical,
- a reação entre dois radicais leva a formação de um não radical.

Exemplos:

Dióxido de nitrogênio – NO_2



Ozônio – O_3 não é radical!!!



Oxigênio molecular no estado fundamental: $O_2 (^3\Sigma g^-)$

O_2 no estado fundamental (oxigênio triplete) é um radical livre, sendo dois elétrons desemparelhados e ambos com mesmo número quântico (spins paralelos).

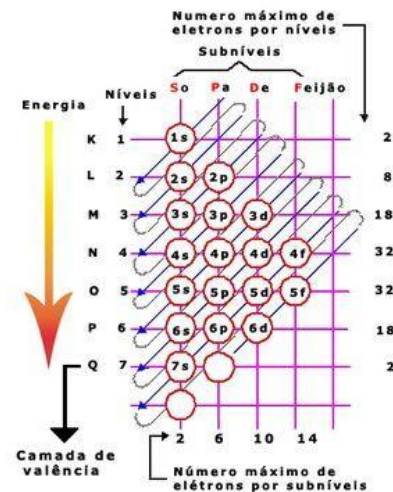
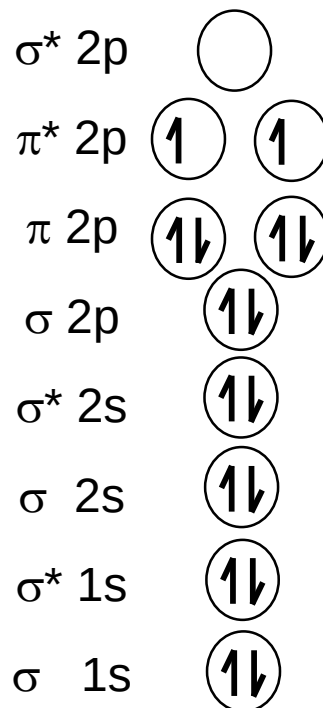


Para oxidar outro átomo ou molécula o $O_2 (^3\Sigma g^-)$ aceita um par de elétrons, sendo que ambos precisam ser spin antiparalelos para ocupar os espaços vacantes no orbital π^* .

Assim impondo restrição para acontecer a transferência de elétrons
→ Princípio de Pauli

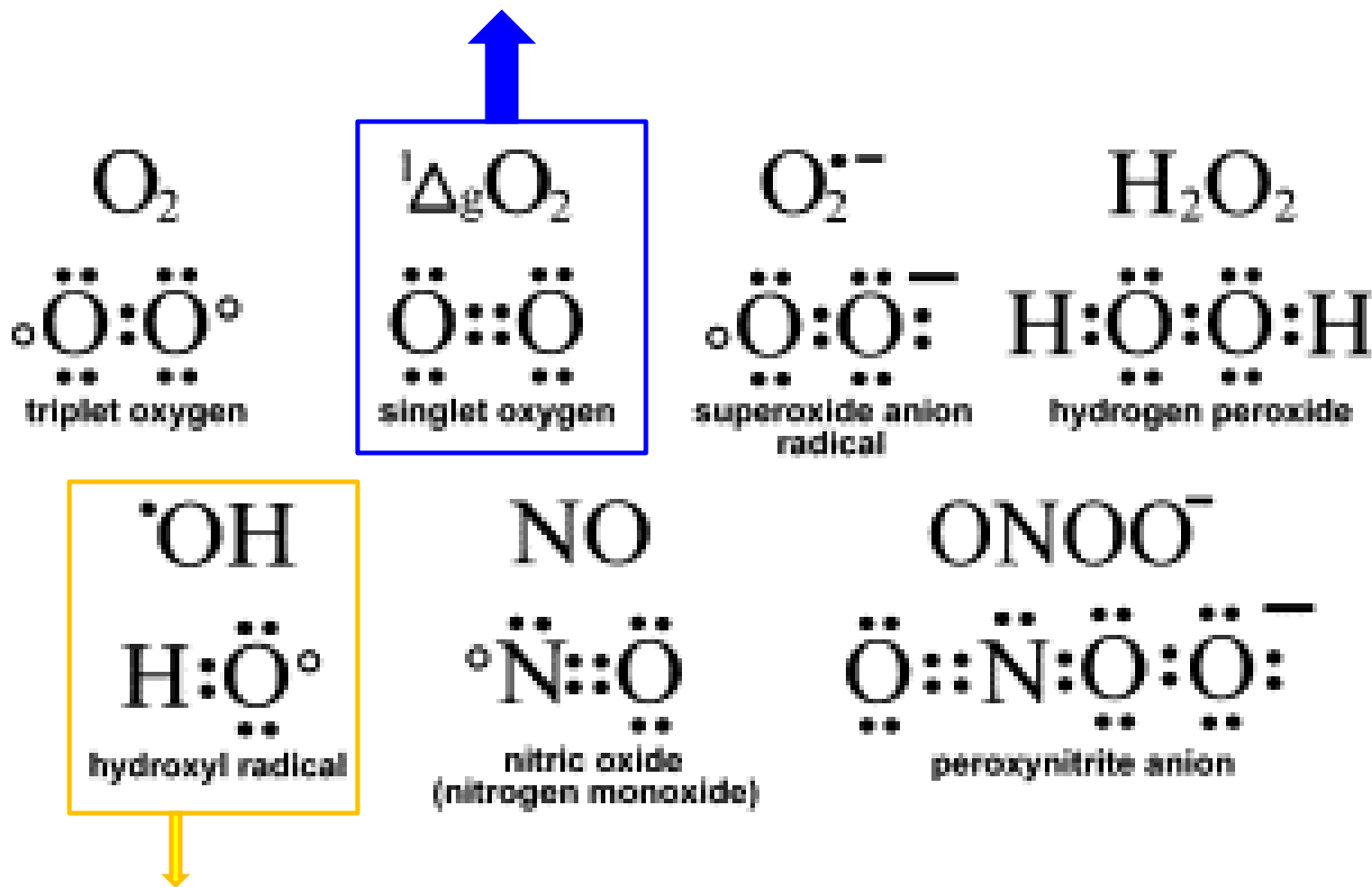
Essa restrição explica porque o O_2 reage lentamente com muitos não radicais.

21% da composição do ar seco



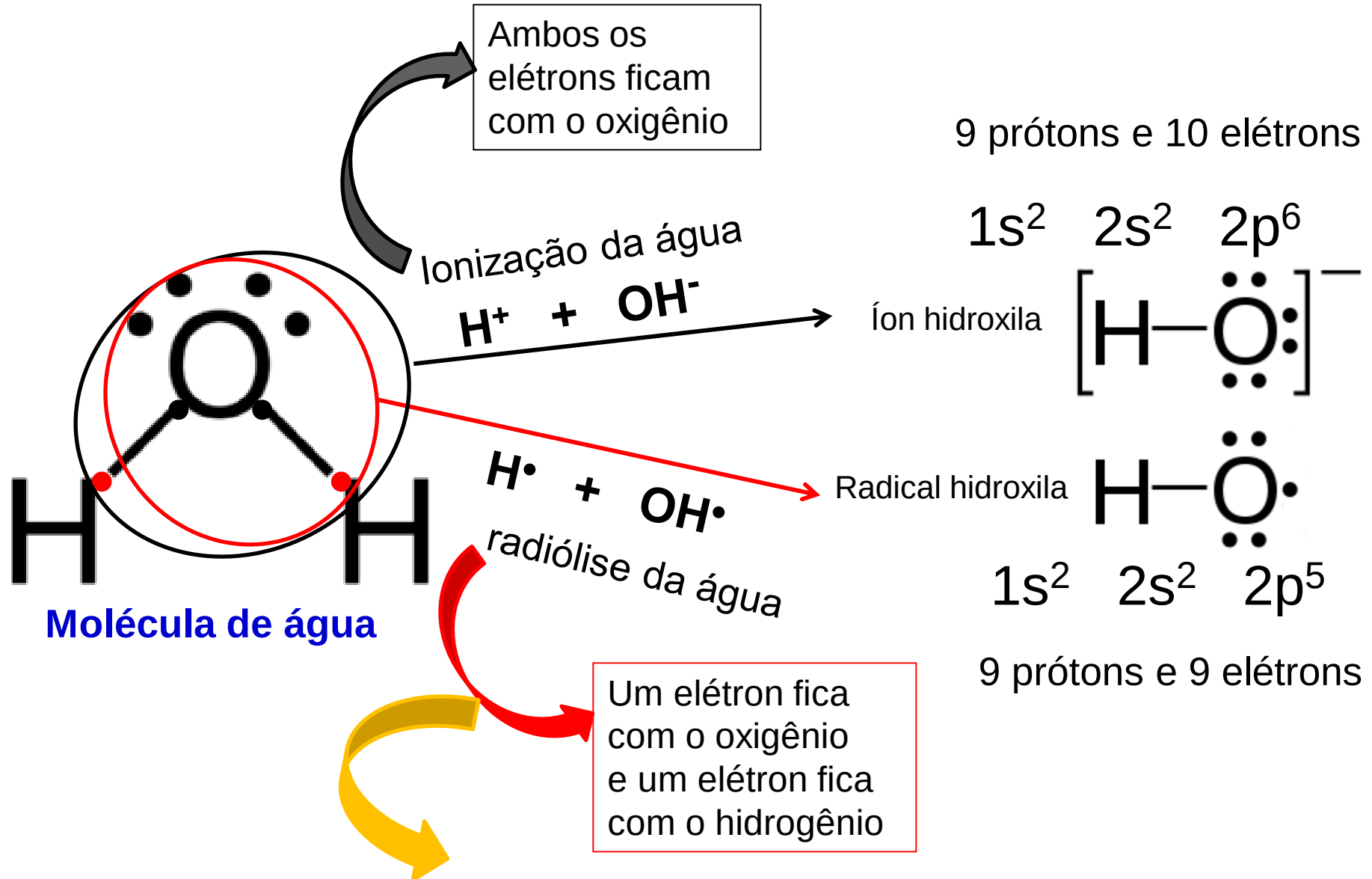
Oxigênio singleto: $O_2 (^1\Delta_g)$ $\pi^* 2p$ $\uparrow\downarrow$ $\circ$

Não é um radical e tem 93,6kJ ou 22,4 kcal acima do estado fundamental.



Principal oxidante atmosférico

Radical hidroxila produzido pela radiólise da água

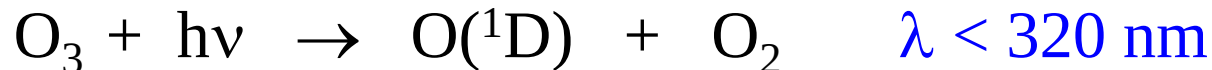
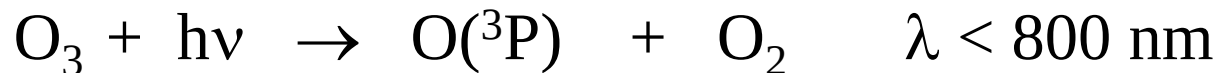


Precisa muita energia para ocorrer radiólise, por exemplo, **reação de água com O^1D**

O radical hidroxila na troposfera

- ✓ $\text{OH}^\bullet$ é o radical mais importante na troposfera,
- ✓ a maioria dos processos de decomposição na troposfera começa com ataque $\text{OH}^\bullet$,
- ✓ a vida útil do $\text{OH}^\bullet$ é de cerca de 1 s,
- ✓ as concentrações são muito pequenas (10^6 moléculas / cm^3),
- ✓ as concentrações variam muito, dependendo da fotólise e das concentrações de ozônio e outros radicais.

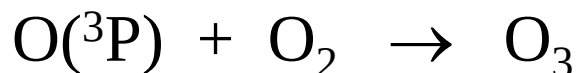
Fotólise do ozônio



A formação do oxigênio atômico, $\text{O}(^1\text{D})$, é importante para a formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que é o agente limpante da atmosfera:

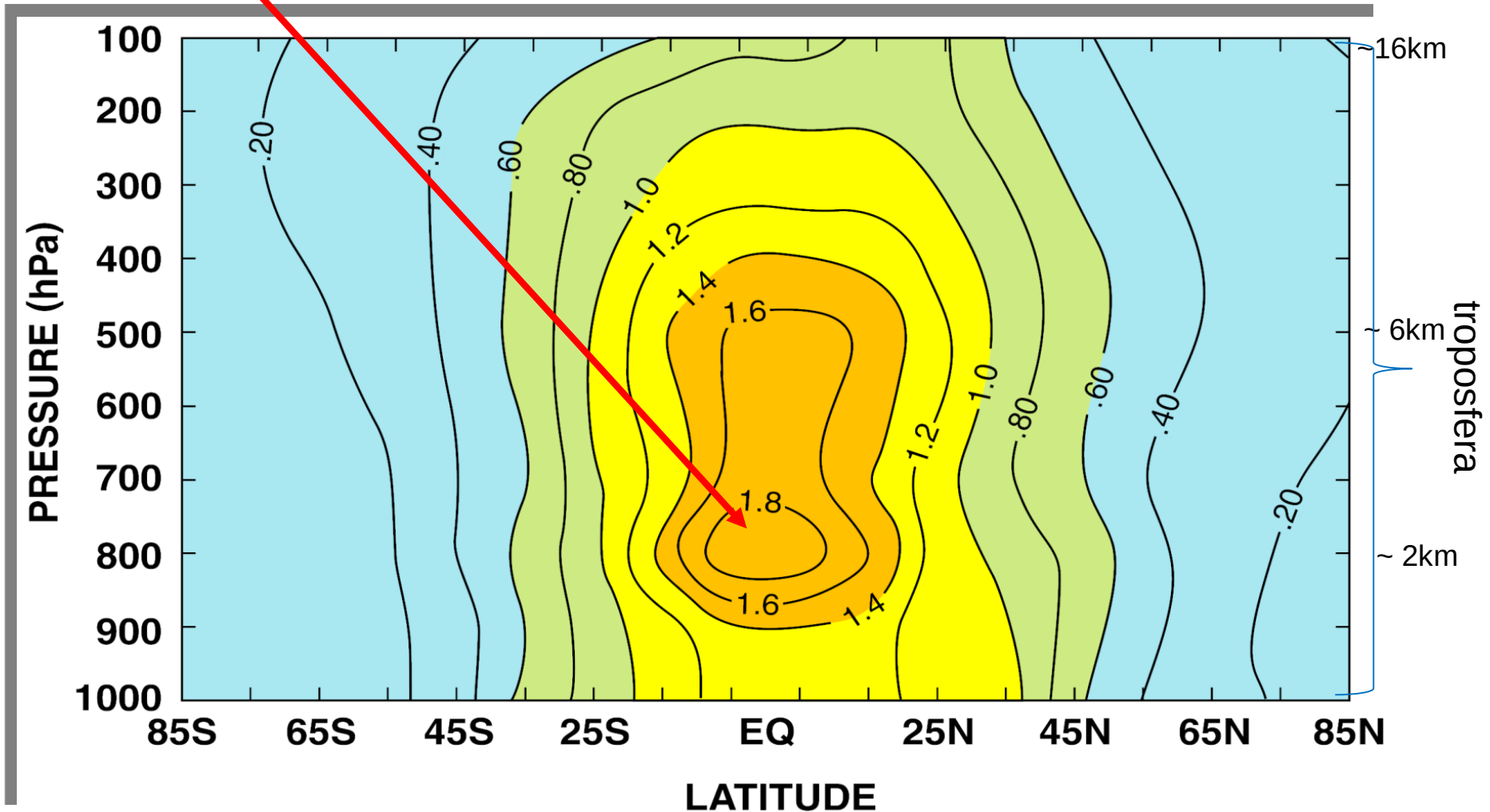


Somente uma fração dos radicais $\text{O}(^1\text{D})$ reagem com vapor de água, pois em mais de 90% das vezes ocorre:



Distribuição de radicais OH (ppt) na atmosfera:

Este é o lugar onde ocorre a maior auto-limpeza da atmosfera



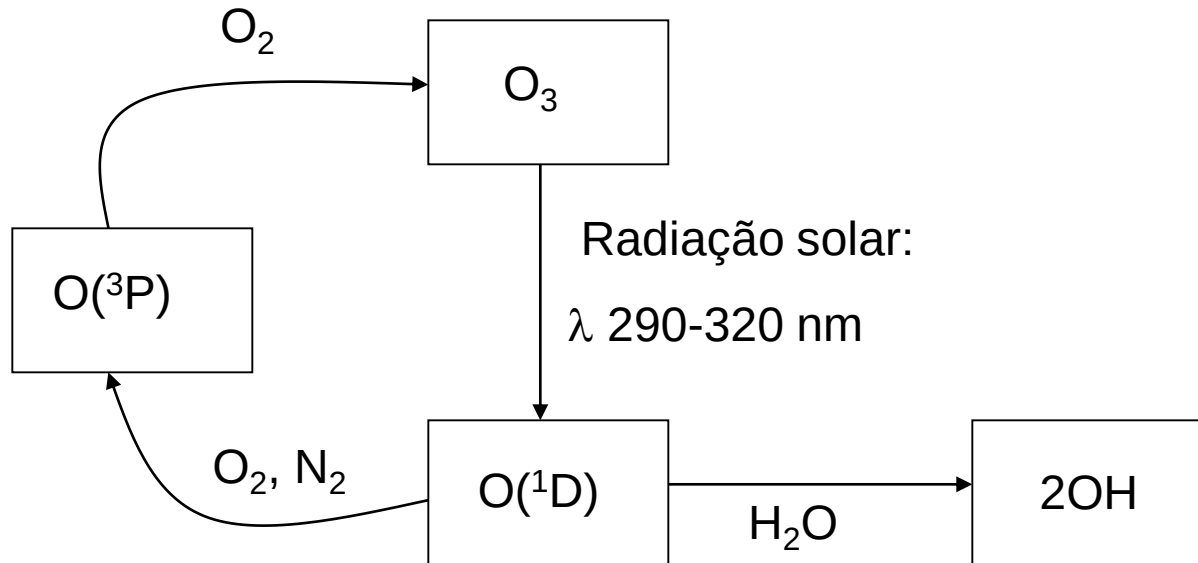
Oberve que este é um resultado de **saída de modelo** e não foi
ainda experimentalmente validado

Guy P. Brasseur

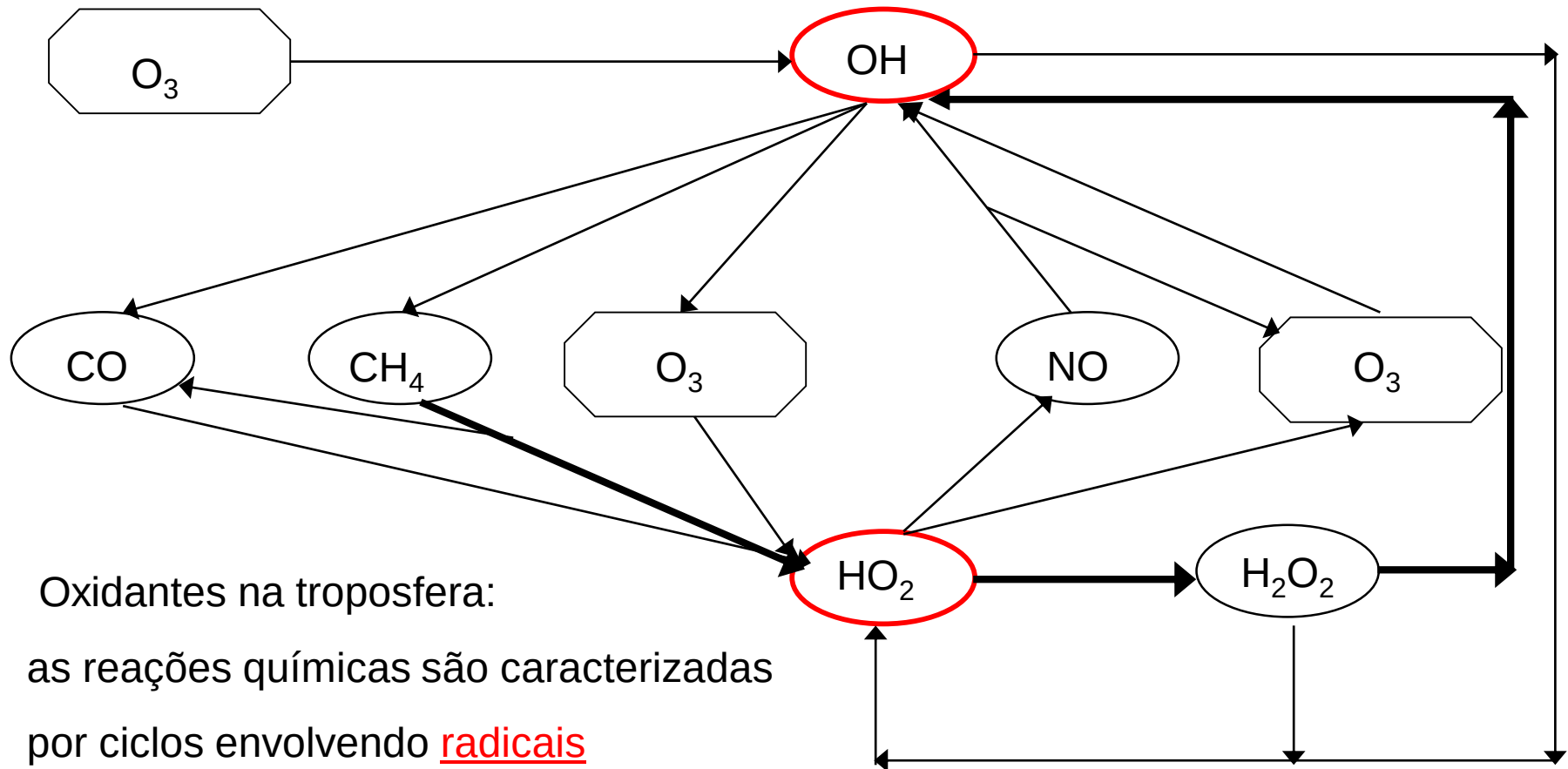
(Max Planck Institute for Meteorology and National Center for Atmospheric Research)

Principal fonte de OH troposférico:

fotólises de O_3 , seguido da reação de átomos $O(^1D)$ com vapor de água



Descrição geral da química oxidante na troposfera



Ozônio na troposfera



De onde vem este ozônio?

❖ Troca estratosfera / troposfera

❖ Produção fotoquímica



Para onde vai este ozônio?

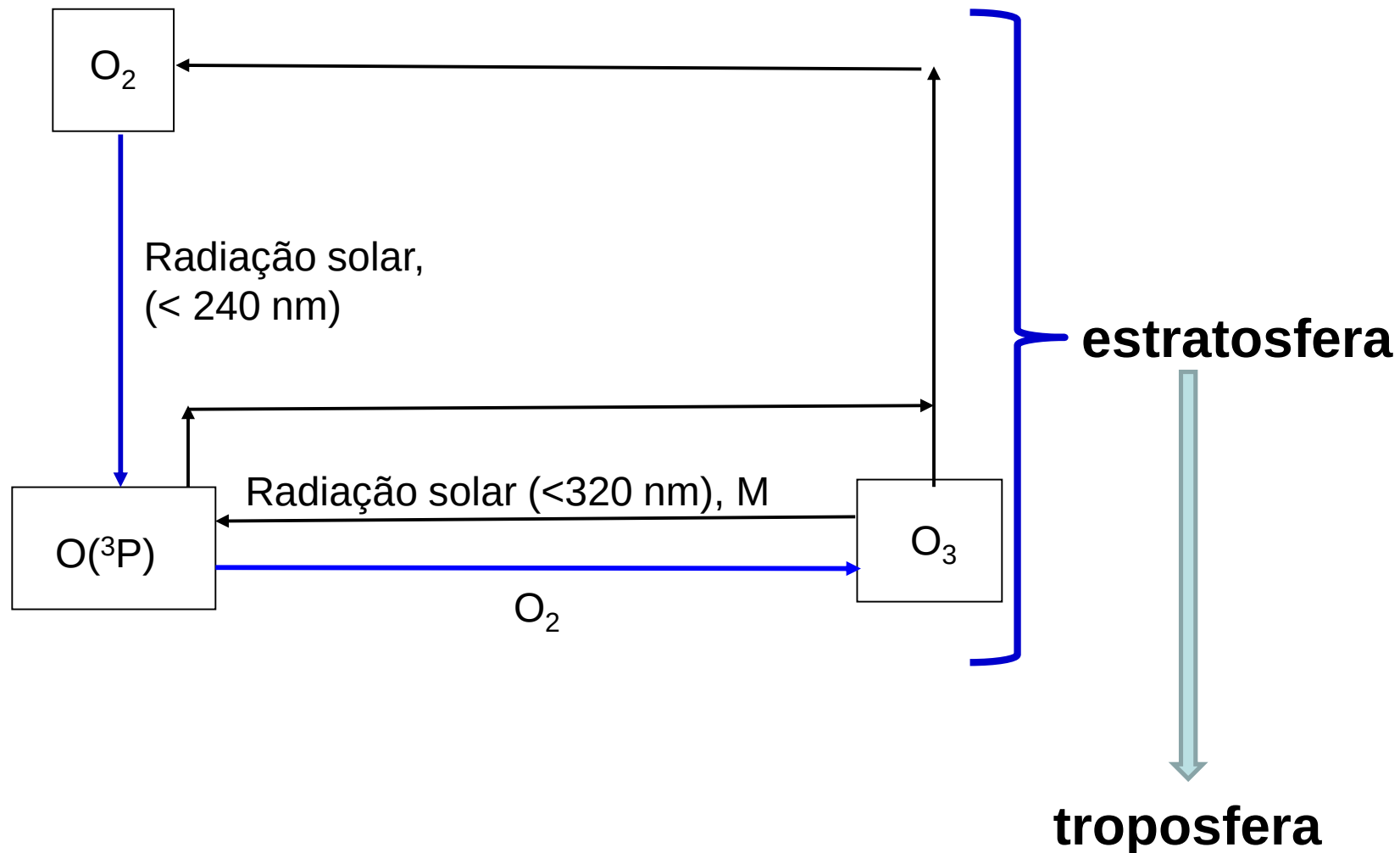
❖ Transporte e remoção na superfície

❖ Destruição química *in-situ*

Como ozônio é produzido na troposfera?

1º. Estratosfera como fonte de O_3 troposférico:

Produção química na estratosfera seguido de transporte para troposfera



Fluxo de O_3 da estratosfera para a troposfera

$\sim 1\text{-}2 \times 10^{13}$ moles ano^{-1}

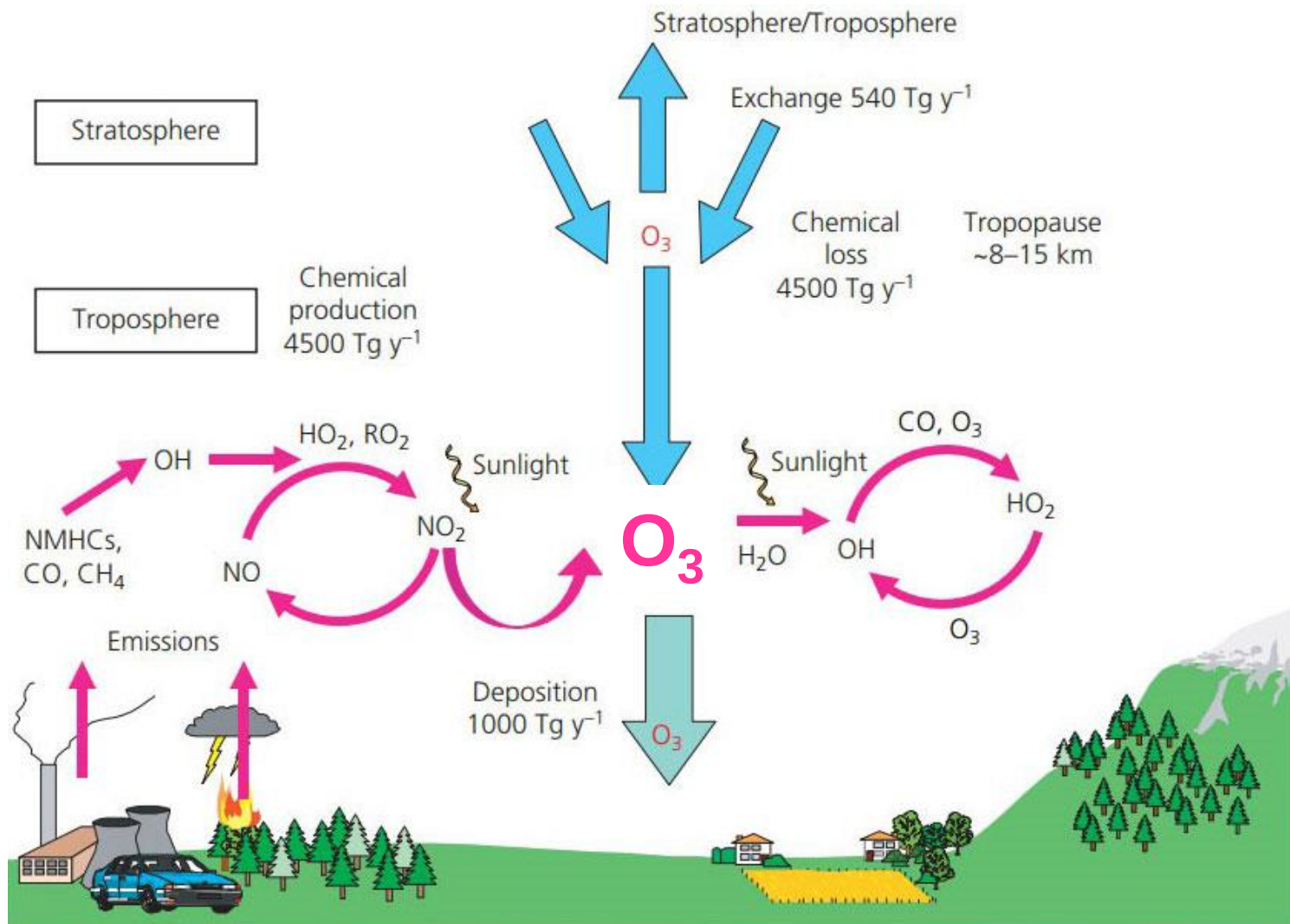
$\Rightarrow$ fonte max. OH $\sim 2\text{-}4 \times 10^{13}$ moles ano^{-1}

Fonte global CO $\sim 6\text{-}10 \times 10^{13}$ moles ano^{-1}

Fonte global CH_4 $\sim 3 \times 10^{13}$ moles ano^{-1}

Se não existe outras fontes, OH deve ser “titulado (= consumido)”

$\Rightarrow$ portanto, deve existir produção adicional de radical OH
por produção fotoquímica na troposfera a partir de O_3



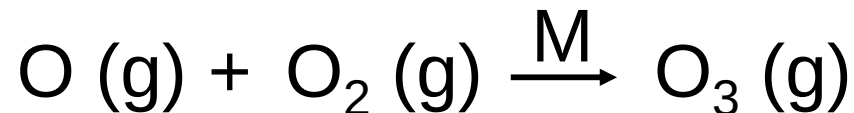
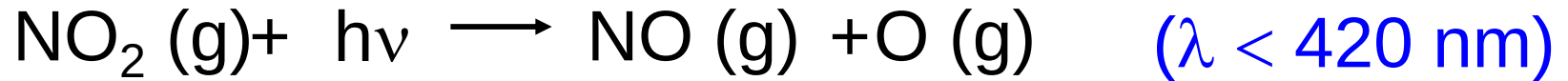
Esquema das fontes e sumidouros de O_3 na troposfera. Fluxos globais anuais de O_3 calculados usando um modelo químico-transporte global, incluindo as magnitudes dos termos individuais. Esses fluxos incluem a troca de estratosfera para troposfera, produção e perda de produtos químicos na troposfera e o fluxo de deposição para superfícies terrestres e marinhas.

IPCC Fourth Assessment Report Working Group I Report "The Physical Science Basis" (Denman et al. 2007).

2º. Produção fotoquímica de O₃ na troposfera:

Entre as primeiras inferências da presença do ozônio na troposfera seria a entrada de ar estratosférico rico neste composto. No slide anterior é possível observar que esta fonte de ozônio não explicaria o total de ozônio observado, além dos ciclos e reações que ocorrem em presença de radiação solar.

Assim, foi observado que a principal fonte de ozônio na troposfera são reações fotoquímicas, sendo a fotólise do NO₂ a fonte do oxigênio atômico que reage com O₂ (21% da composição do ar seco), formando O₃:

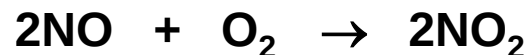


Produção NO₂

Uma reação simples que acontece **durante relâmpagos** ou no motor do carros:



Seguida de reações que ocorrem na atmosfera,



Velocidade de formação de NO₂

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k \underbrace{[\text{NO}]^2}_{\text{Segunda ordem para NO}} [\text{O}_2]$$

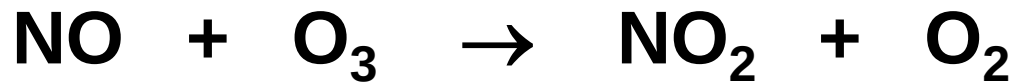
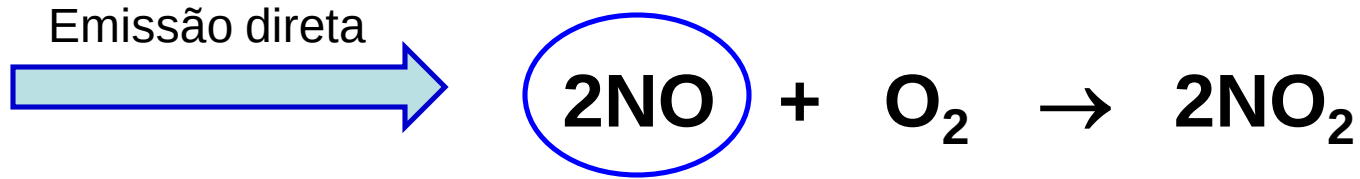
Constante de velocidade de 3^a. Ordem

$$k \sim 2 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ moléculas}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Lembrar que O₂
corresponde a 21% da
composição do ar seco

Segunda ordem para NO → oxidação de NO
aumenta por fator de 100 se quantidade de
[NO] aumenta por fator de 10.

Seguido das reações:

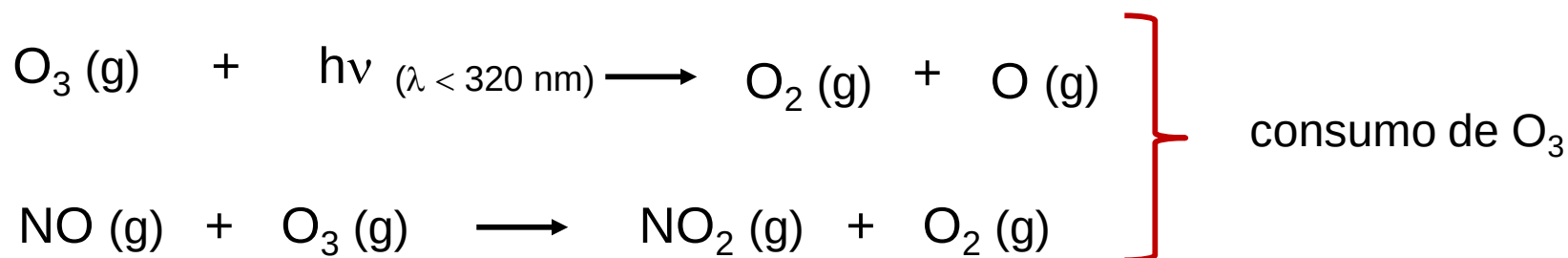
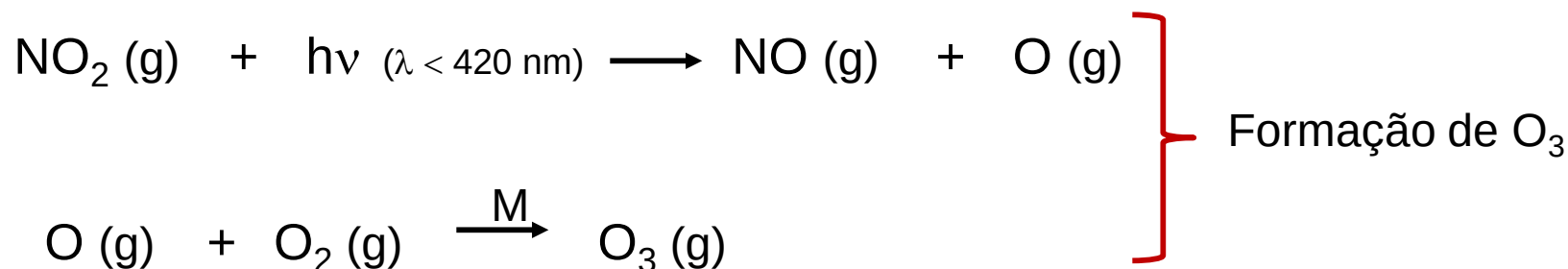


Velocidade de formação de ozônio (depende da fotólise de NO_2 e do consumo de O_3 por NO):

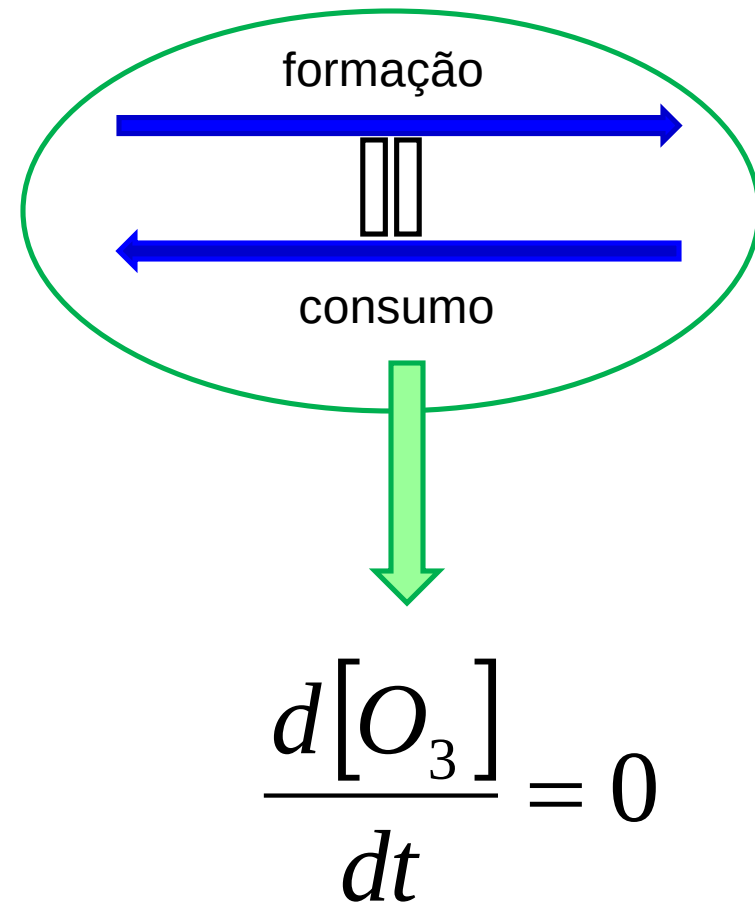
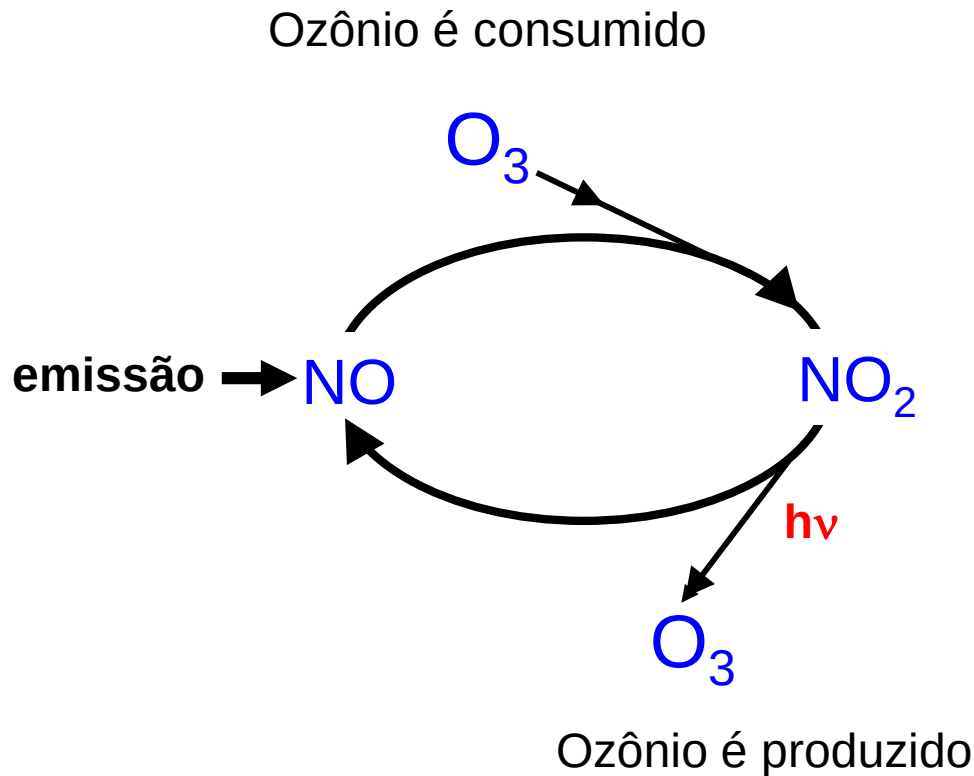
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_4 [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

Formação de ozônio troposférico:

NO_x (NO + NO₂)



Philip Leighton (1961):



Concentração do ozônio troposférico em condições de estado foto-estacionário.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 0 = J_{NO_2}[NO_2] - k_4[NO][O_3] \longrightarrow J_{NO_2}[NO_2] = k_4[NO][O_3]$$

Relação do estado foto-estacionário

$$\text{se } \frac{d[O_3]}{dt} = 0 \qquad \frac{d[O_3]}{dt} = J_{NO_2}[NO_2] - k_4[NO][O_3]$$

Se total de O_3 não varia com o tempo, significa que a produção é igual ao consumo


$$J_{NO_2}[NO_2] = k_4[NO][O_3] \qquad \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_4[NO][O_3]} = 1 = \phi$$

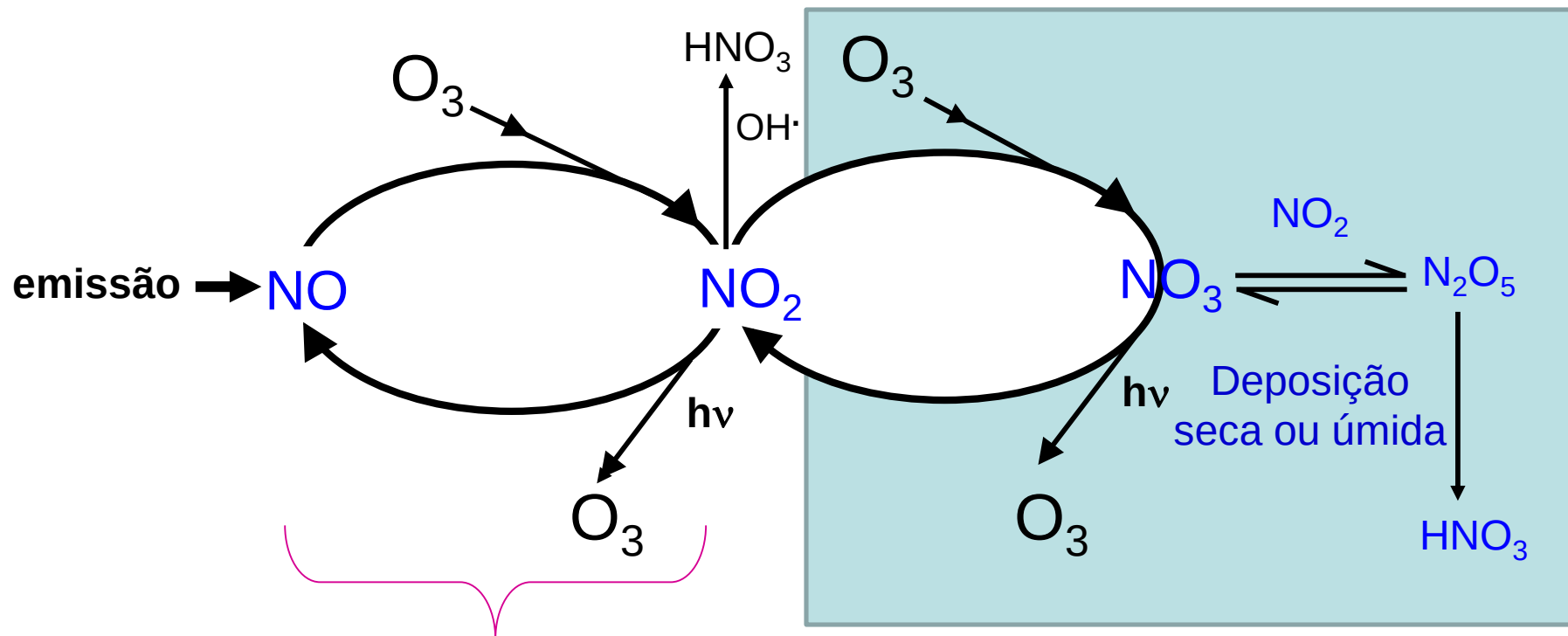
ou

$$\frac{[O_3][NO]}{[NO_2]} \approx \frac{J_{NO_2}}{k_4}$$

Constante do
estado foto-
estacionário



Óxidos de nitrogênio: reações cíclicas na troposfera.



Concentração do ozônio em condições de estado foto-estacionário.

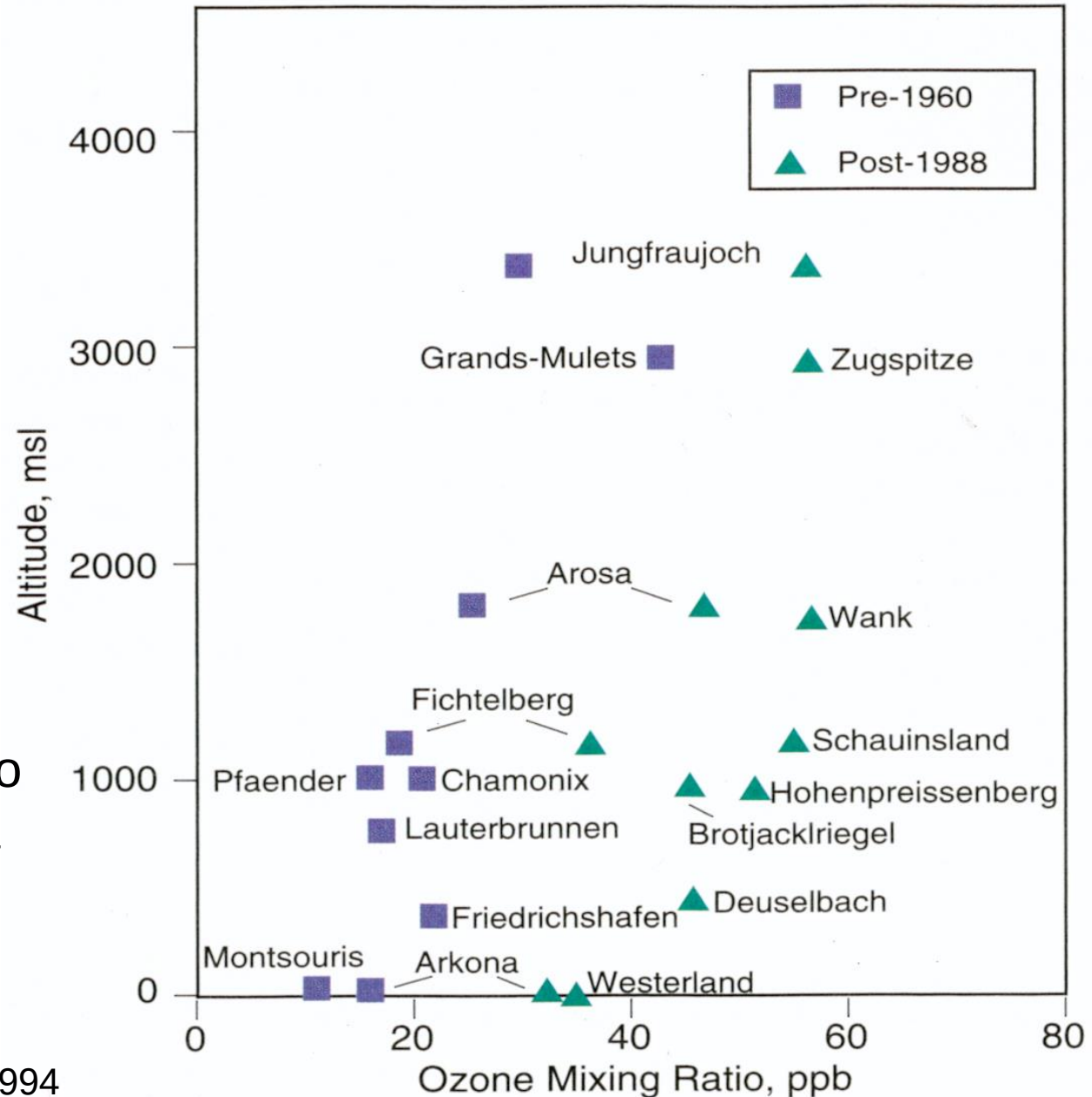
Remoção dos NO_x

É importante observar que reações cíclicas terminam com a remoção dos reagentes

Histórico de medidas de ozônio na troposfera

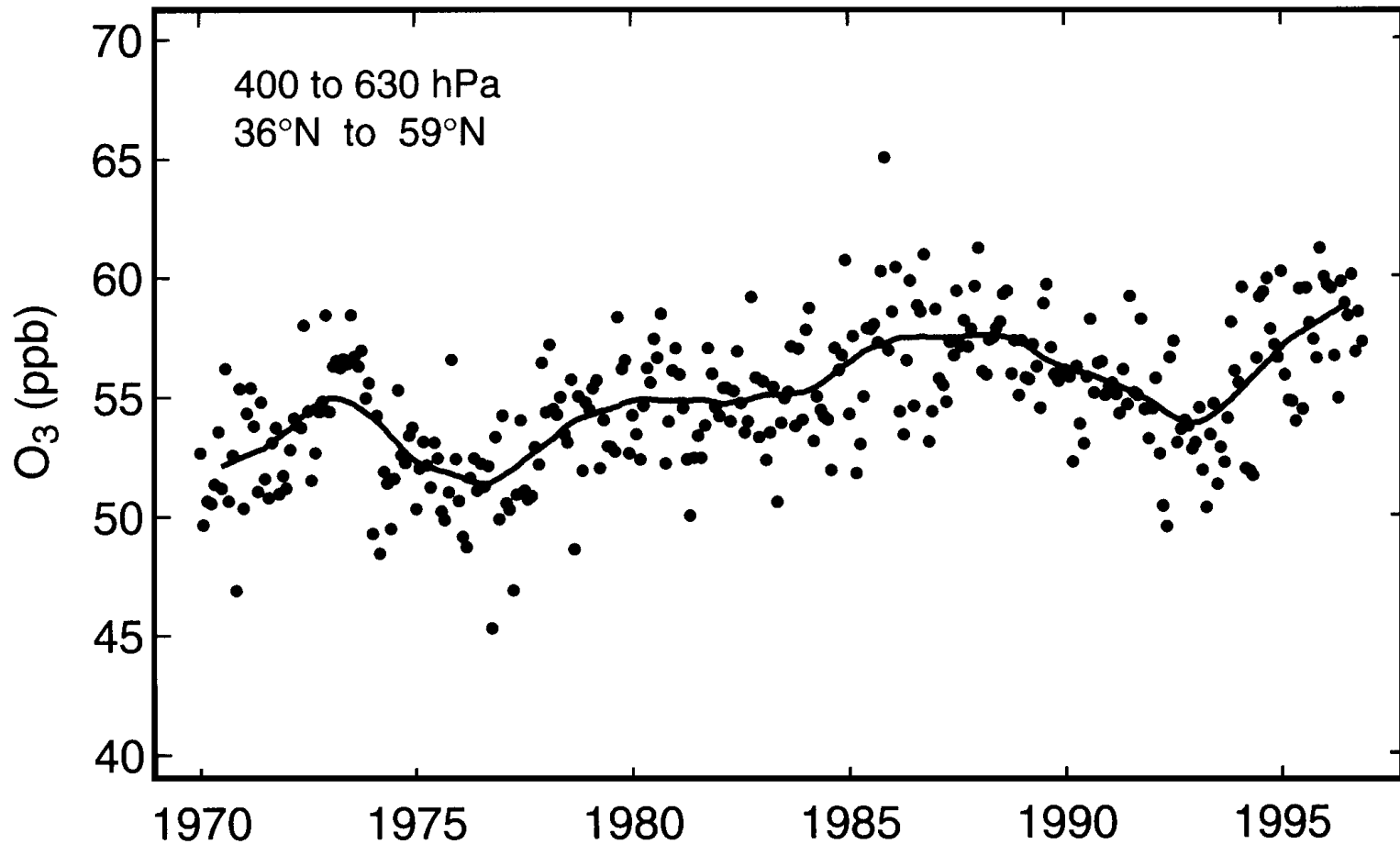
Poucas medidas disponíveis até os anos 1960. Registro mais antigo: Montsouris, 1760. Poucas medidas ópticas a partir do início do século 20.

A figura mostra que o ozônio tem aumentado através da troposfera (baixa).



from Staehelin et al., 1994

Variação do ozônio na troposfera livre (~3000-8000m de altitude) em latitudes médias (36°N – 59°N)

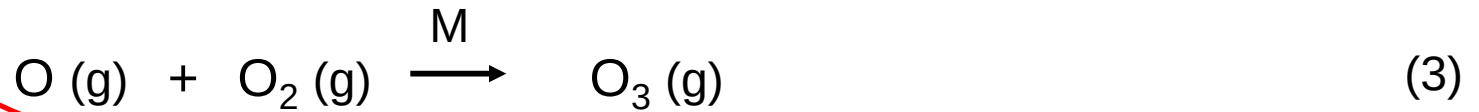
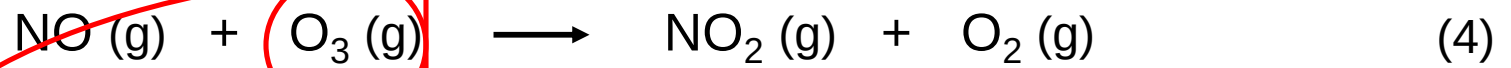


Data from 9 ozone sonde stations, following Logan, 1999, Figure from IPCC, 2001

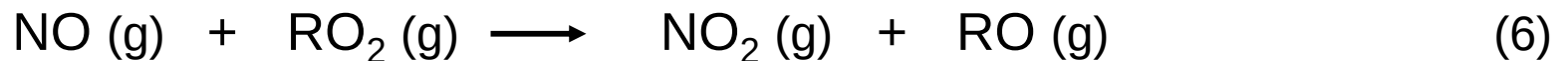
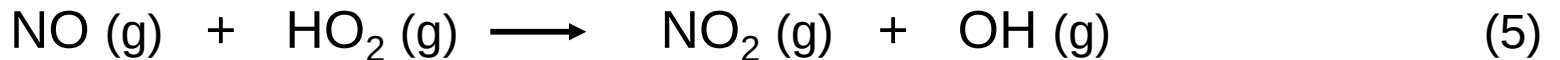
Quebra do estado foto-estacionário: a quantidade de O_3 aumenta ao longo do período de ocorrência de reações fotoquímicas:

Importância da presença dos compostos orgânicos voláteis (COVs)

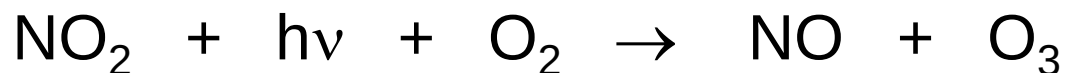
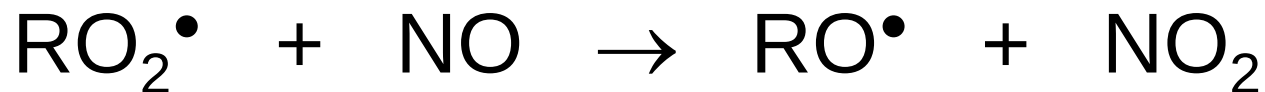
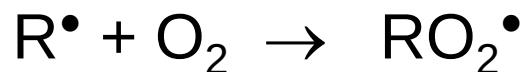
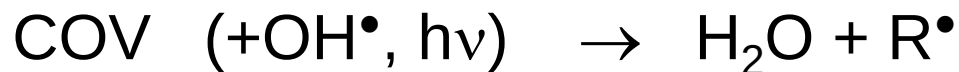
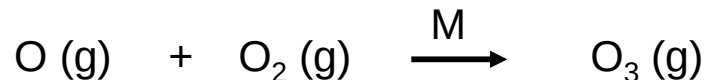
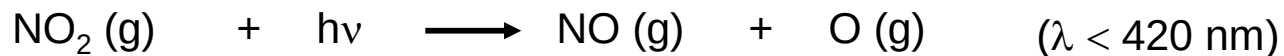
A partir das reações do estado foto-estacionário (produção = consumo), se mais O_3 está sendo formado, portanto se pode inferir que as reações de consumo não ocorrem (ou ocorrem menos) e / ou as reações de produção estão sendo favorecidas.



Essa reação pode acontecer com outros oxidantes do tipo radicais peroxila RO_2 , portanto sem consumo de O_3 .



$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_4 [\text{NO}] [\text{O}_3] + k_5 [\text{NO}] [\text{HO}_2] + k_6 [\text{NO}] [\text{RO}_2] + \dots$$

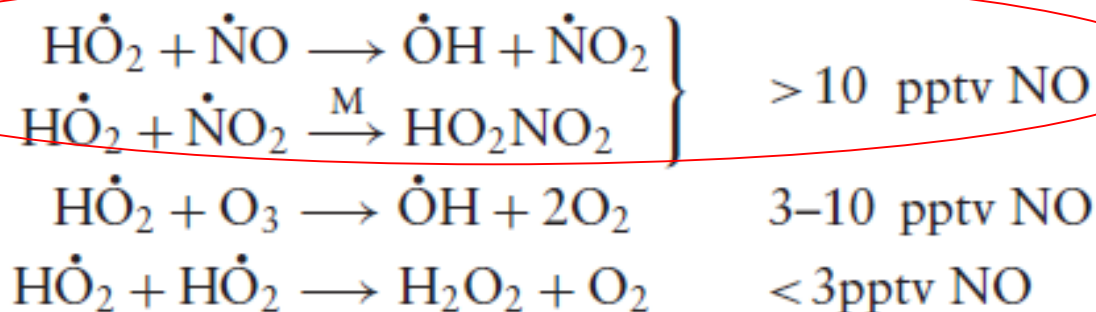


Uma representação para o ciclo completo (reação global) destas reações, considerando oxidação total dos COV's em condições de atmosfera com NOx seria:



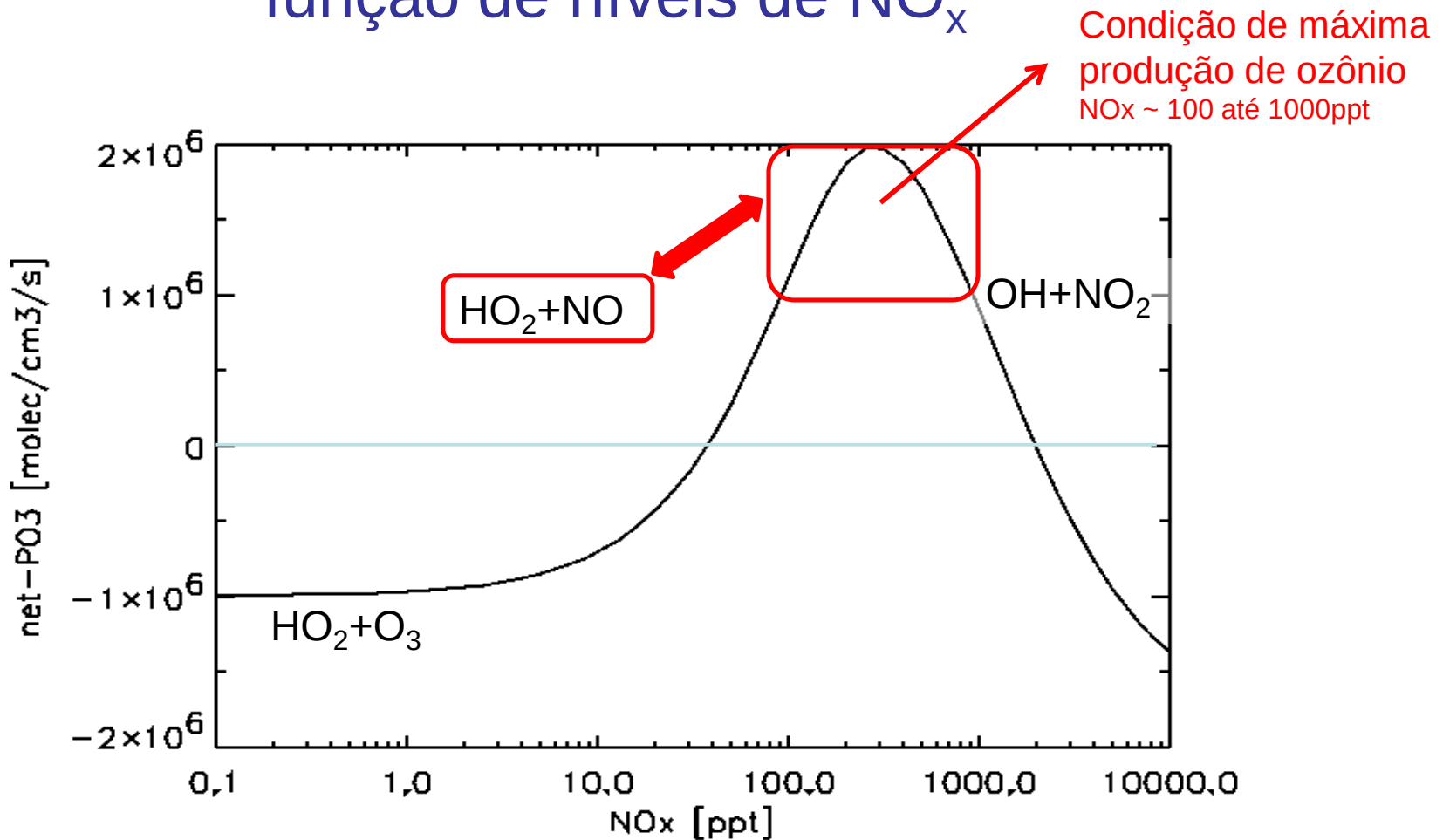
Mais ozônio e radicais são produzidos

Efeito da concentração de NO nas reações de radical hidroperoxila



Favorece formação de ozônio!!

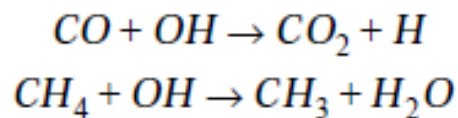
Velocidade de produção de ozônio como função de níveis de NO_x



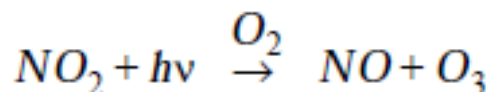
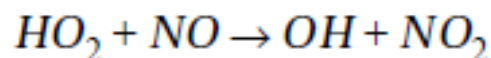
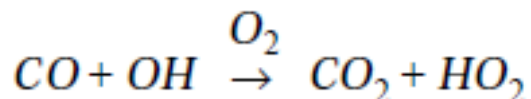
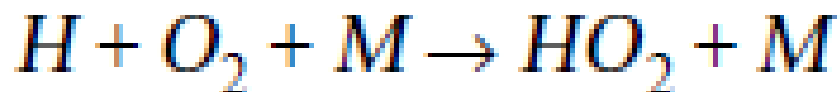
Condições de verão

Guy P. Brasseur

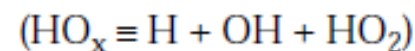
(Max Planck Institute for Meteorology and National Center for Atmospheric Research)



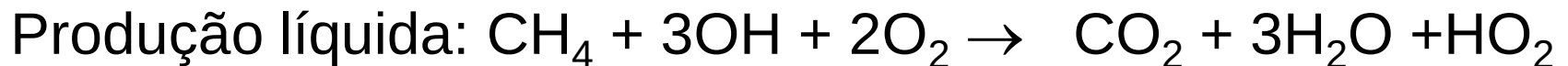
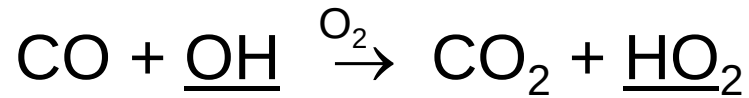
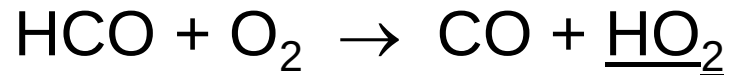
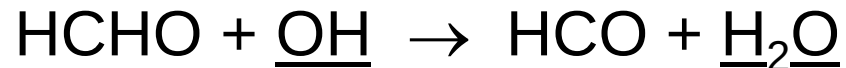
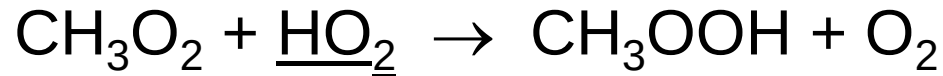
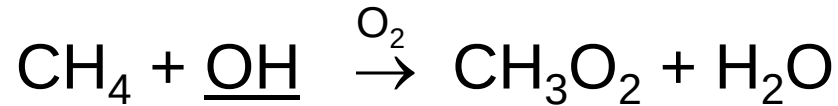
Reações importantes na troposfera livre, pois CO e CH₄ são espécies presentes na atmosfera para reagir com radical OH



Mecanismo de oxidação do **CO (monóxido de carbono)**, produzindo ozônio e catalisada por HO_x



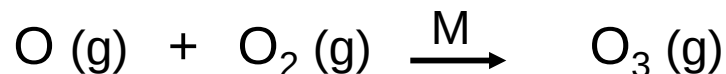
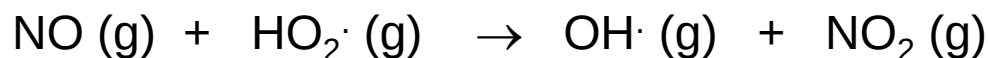
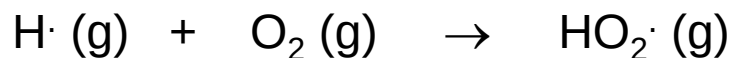
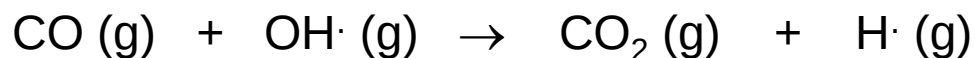
Ciclo de oxidação do metano (ausência de NO_x)



Nenhuma produção de O₃!!!!!!!!!!

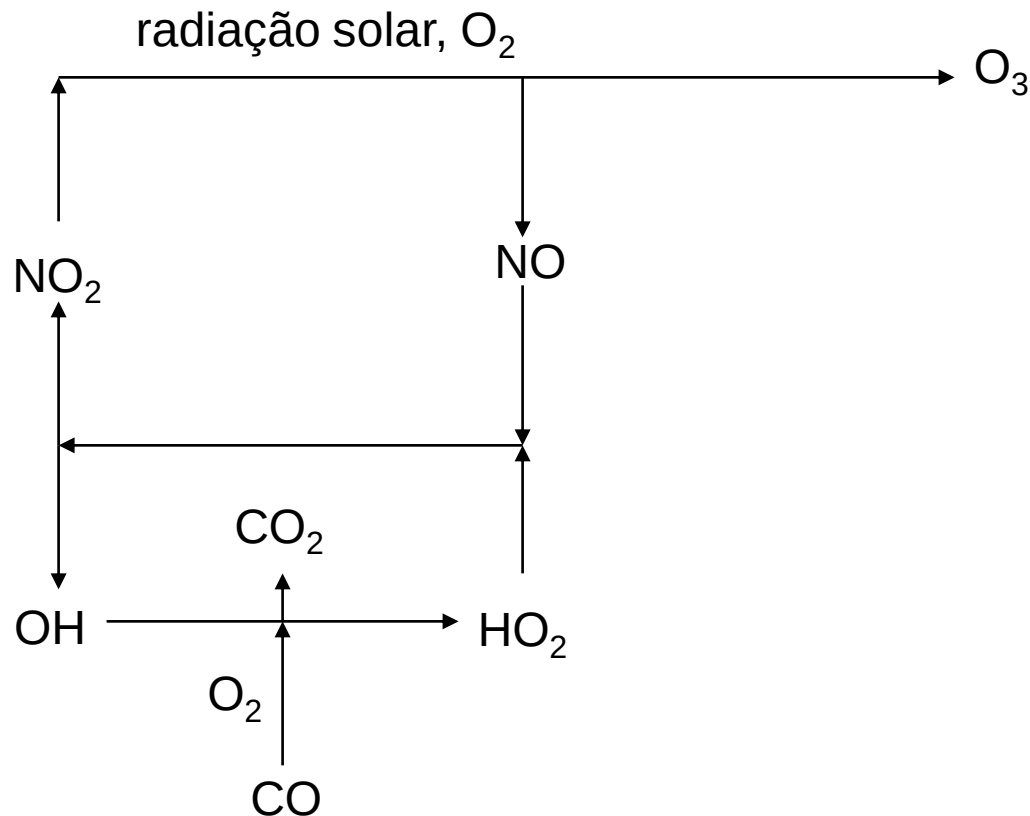
Reação do monóxido de carbono com radical hidroxila

(importante para produzir ozônio na troposfera remota ou livre).



Na troposfera livre a reação entre CO e OH $\cdot$ controla o tempo de vida do CO entre 28 e 110 dias.

Ciclo de oxidação do CO (monóxido de carbono)

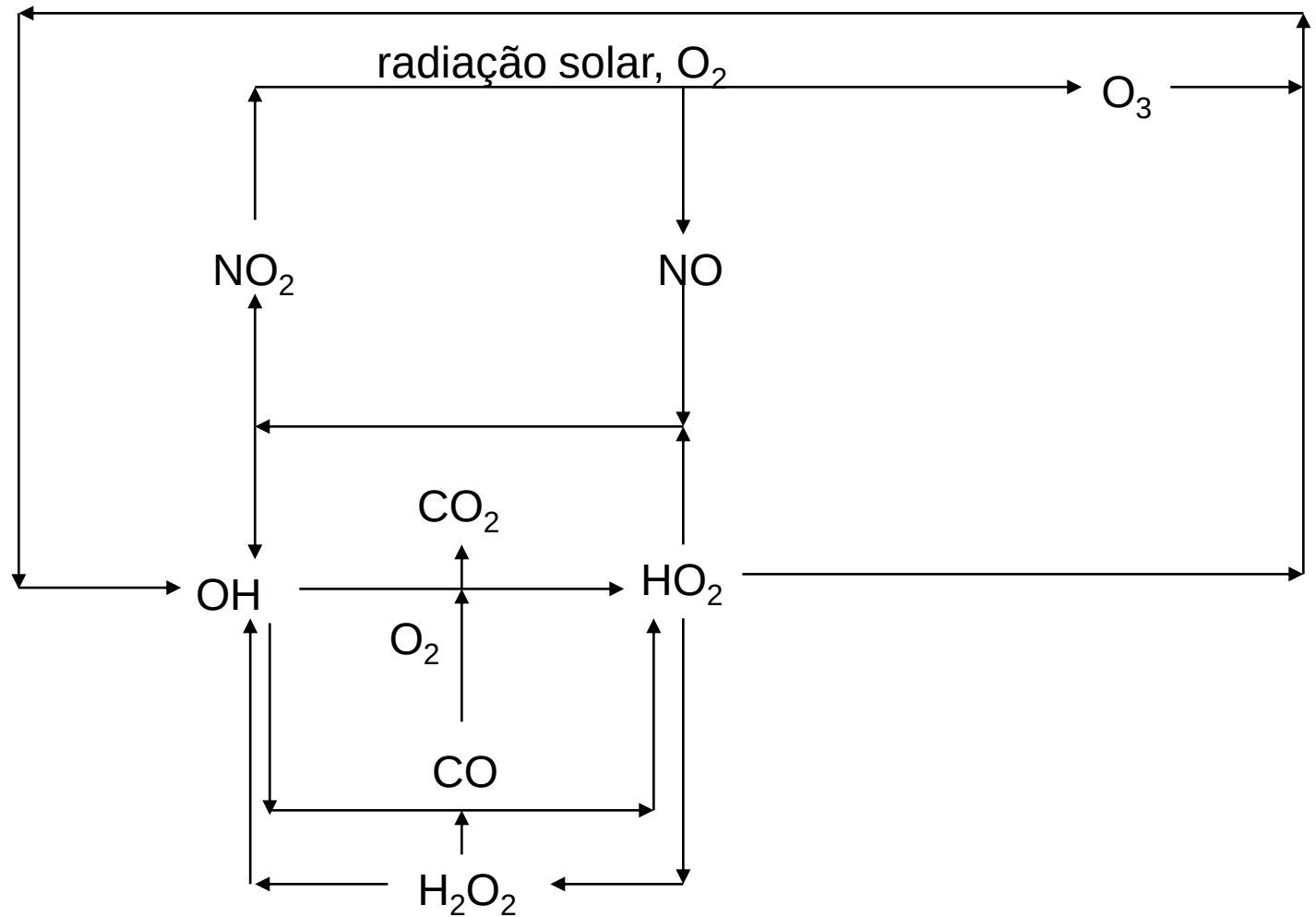


Reação global: $\text{CO} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$

função catalítica do NO_x (NO + NO₂) em reciclar HO₂ para OH

relação entre OH e HO₂ (HO_x)

Ciclo de oxidação do CO (monóxido de carbono)



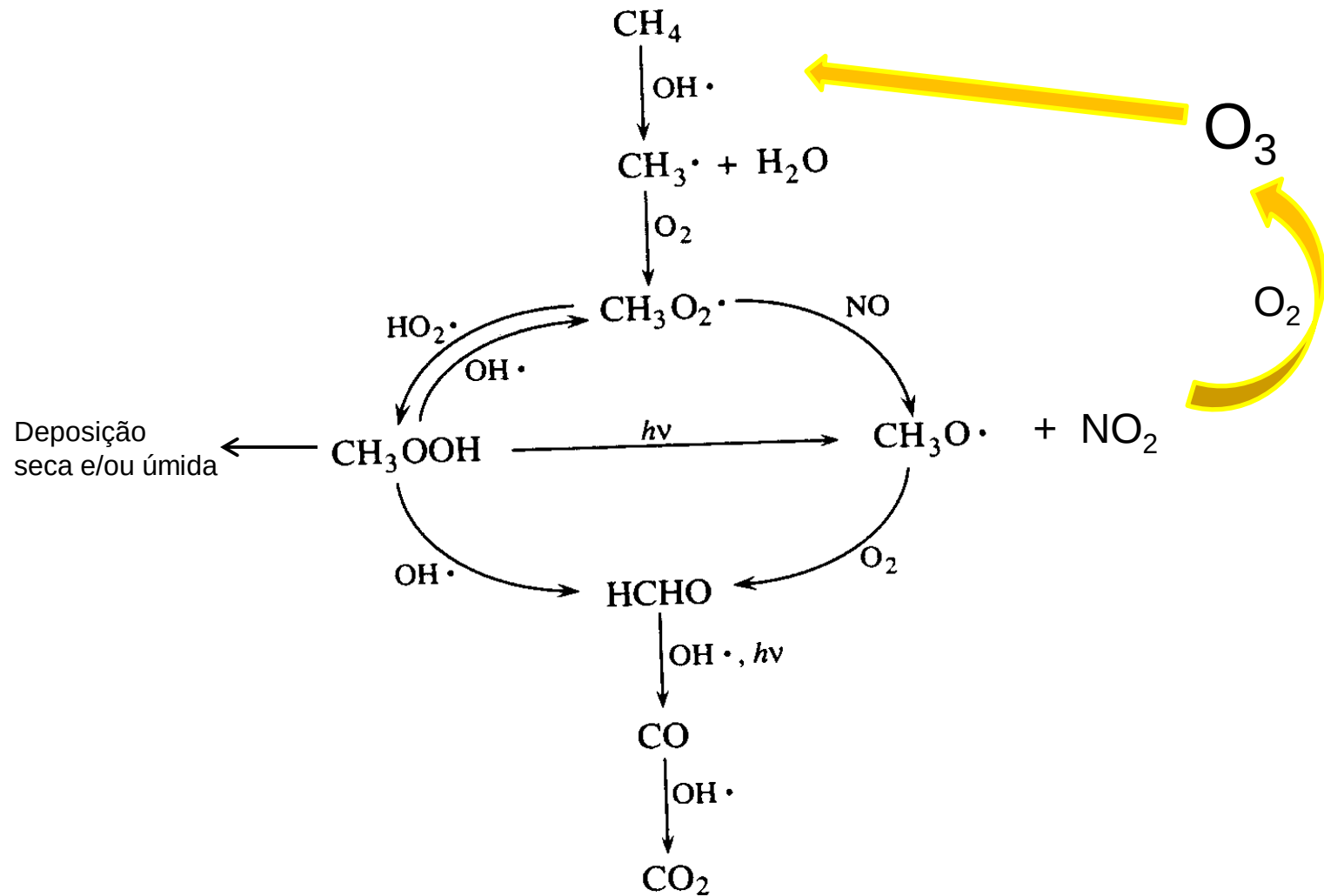
Rad. solar

$\text{HO}_2 + \text{O}_3$ também servem para reciclar HO_2 para OH

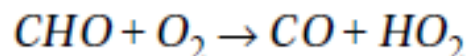
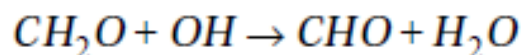
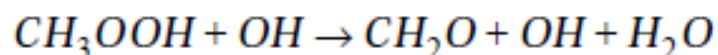
Formação e fotólise de H_2O_2 também serve para reciclar HO_2 para OH

Mas nem todo HO_2 é reciclado: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

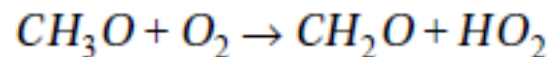
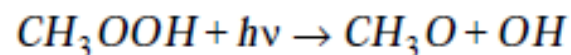
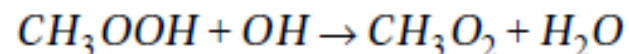
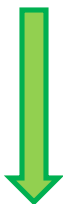
Ciclo de oxidação do metano



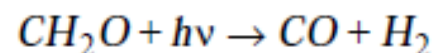
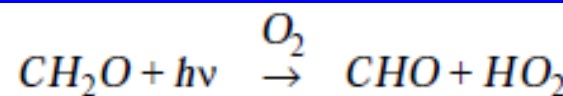
Mecanismo de oxidação do **CH₄** (metano)



Em condições de
“pouco” NO_x



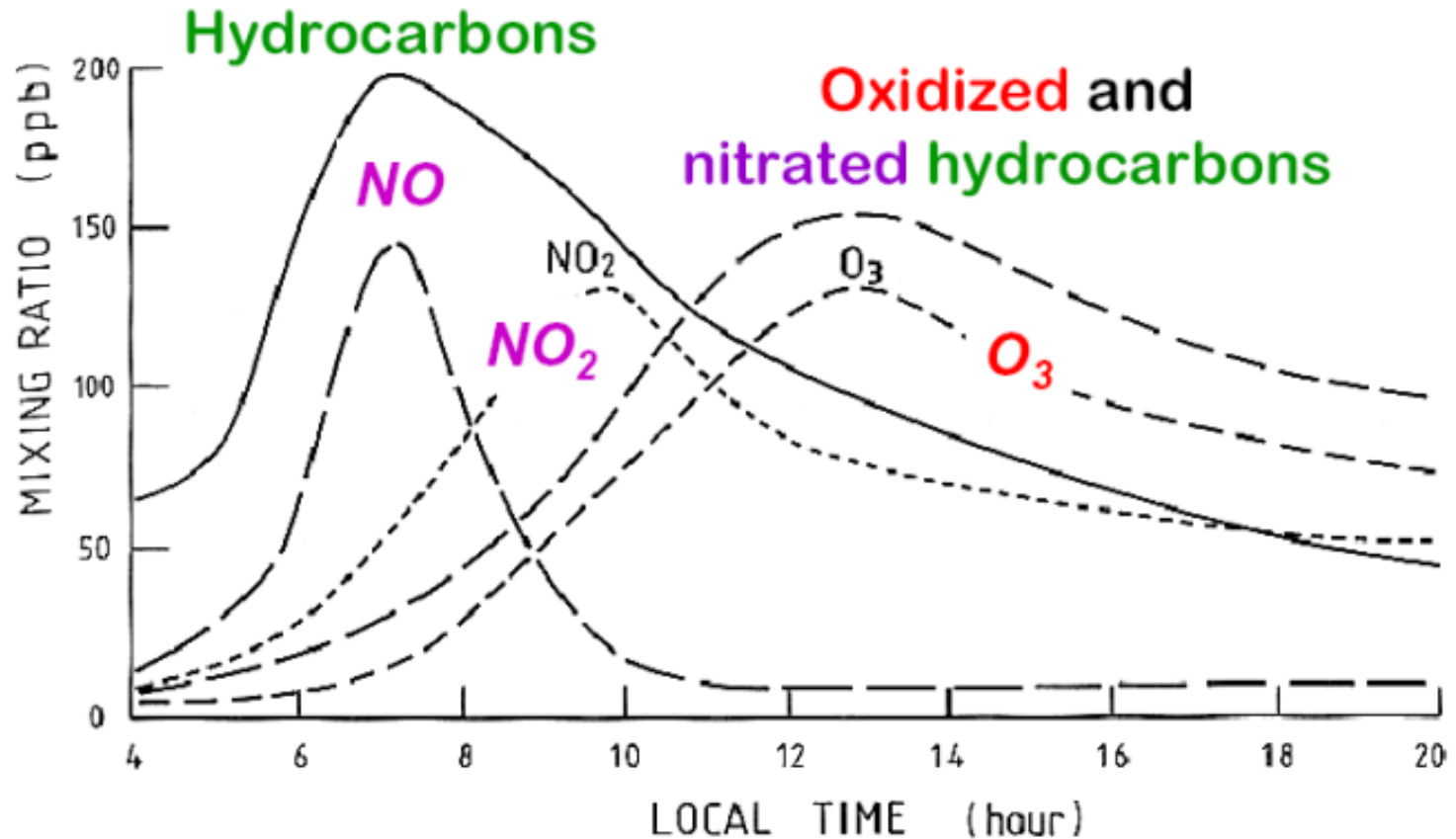
formaldeído



Em condições de
“muito” NO_x

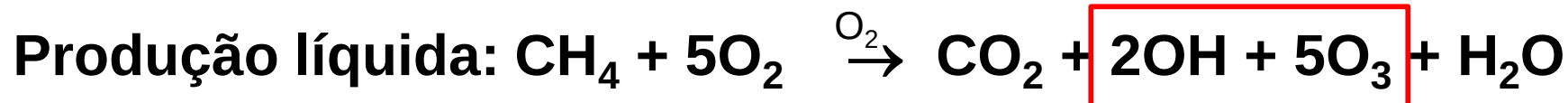
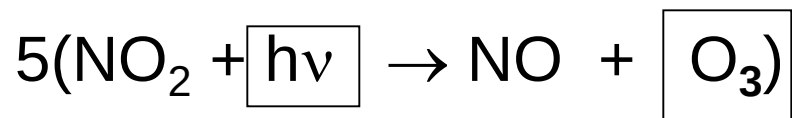
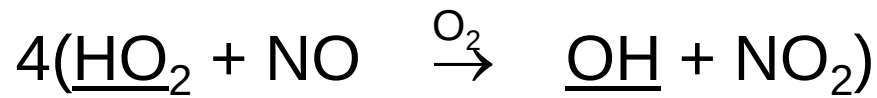
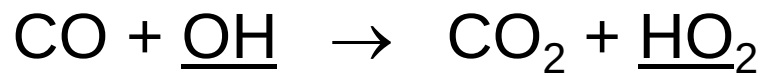
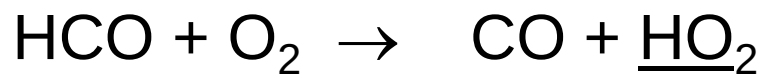
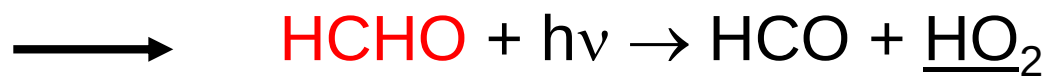
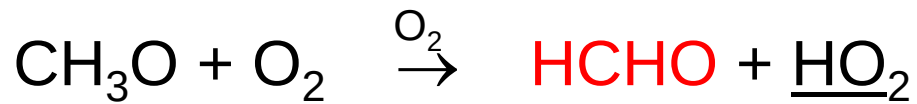
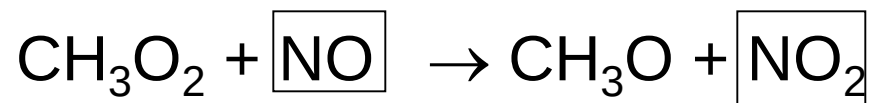
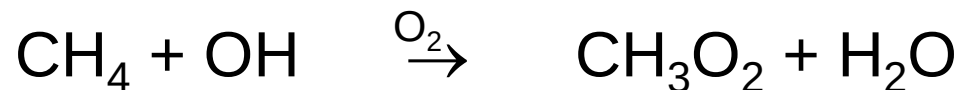


Para um dia típico de smog de ozônio, a variação diurna de poluentes seguem um certo padrão:

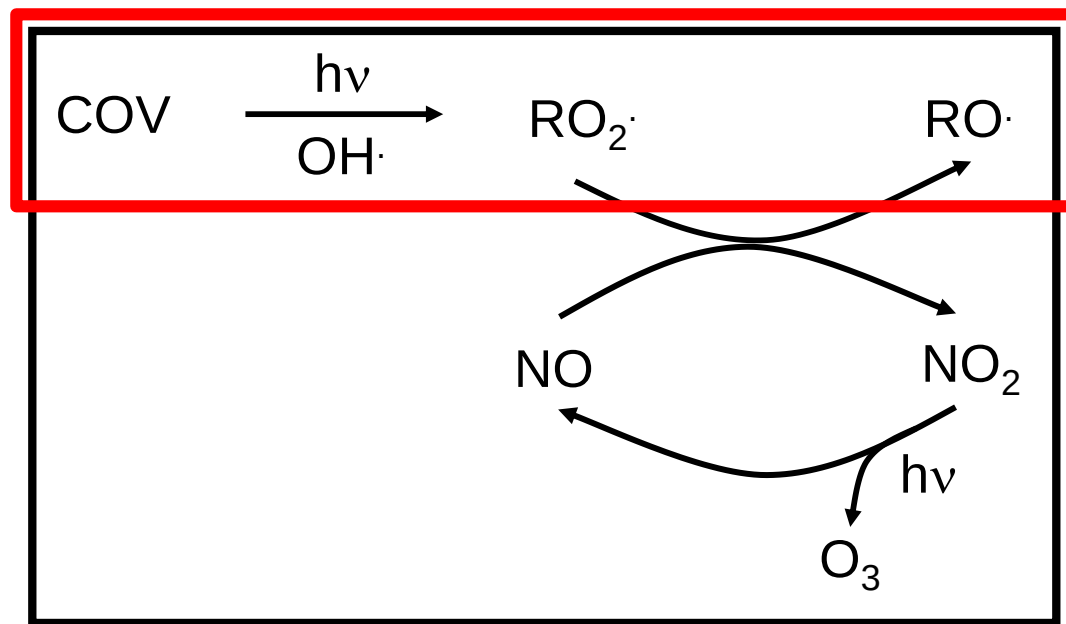
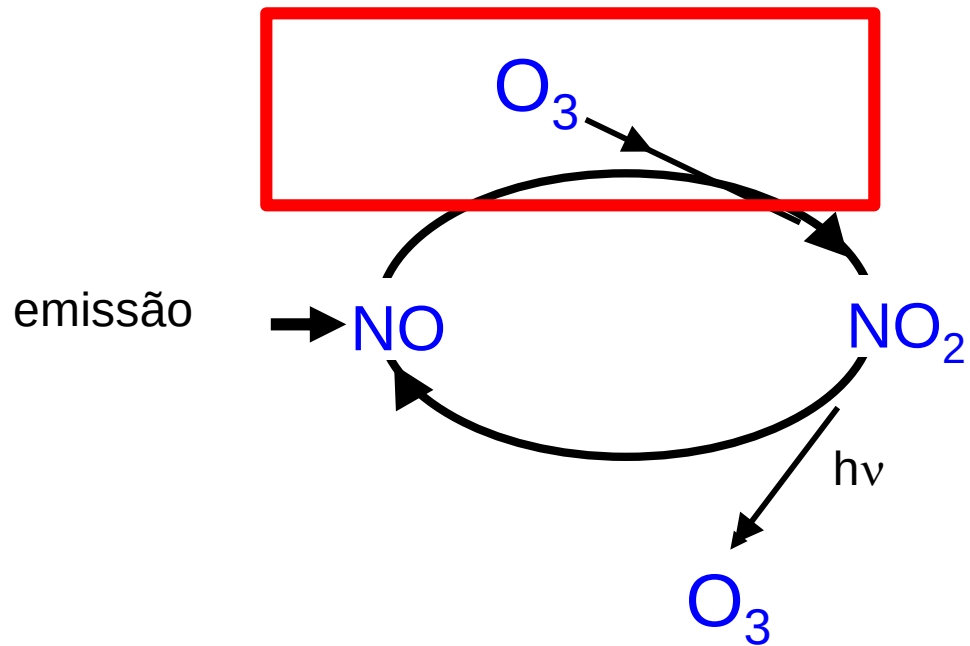


- picos de NO e hidrocarbonetos pela manhã
- formação de NO₂ às custas de NO
- formação de aldeídos às custas de hidrocarbonetos
- formação de ozônio
- redução das concentrações à noite

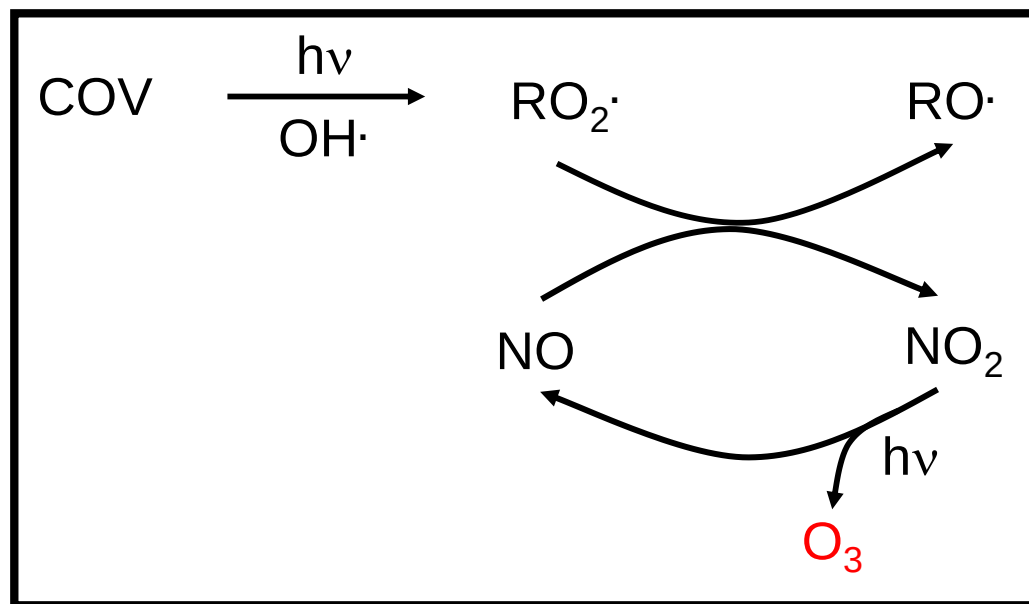
Ciclo de oxidação do metano (alto NO_x)



Produção de O₃ e HO_x



Etapas principais na produção de ozônio troposférico
(R = H ou radical alquila ou acila).

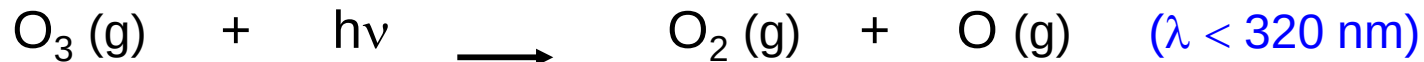
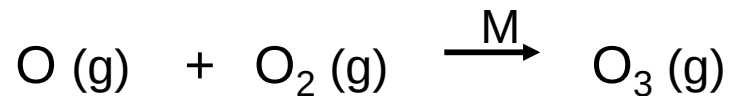
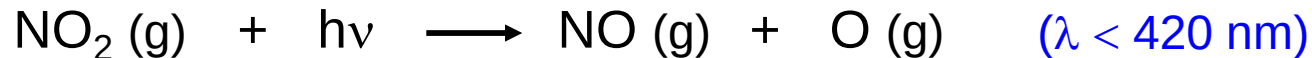
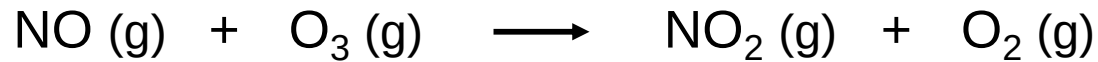


HO₂· = radical hidroperoxila

CH₃O₂· = radical metilperoxila

HO· = radical hidroxila

CH₃O· = radical metoxi



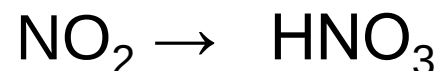
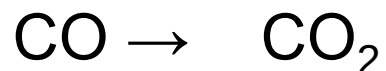
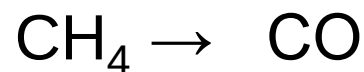
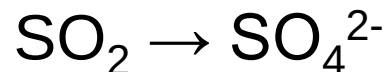
Para quebra do estado foto-estacionário ou seja máxima produção de ozônio:

Reação do NO com outras espécies e não com ozônio!!!!

Qual a importância do ozônio na troposfera?

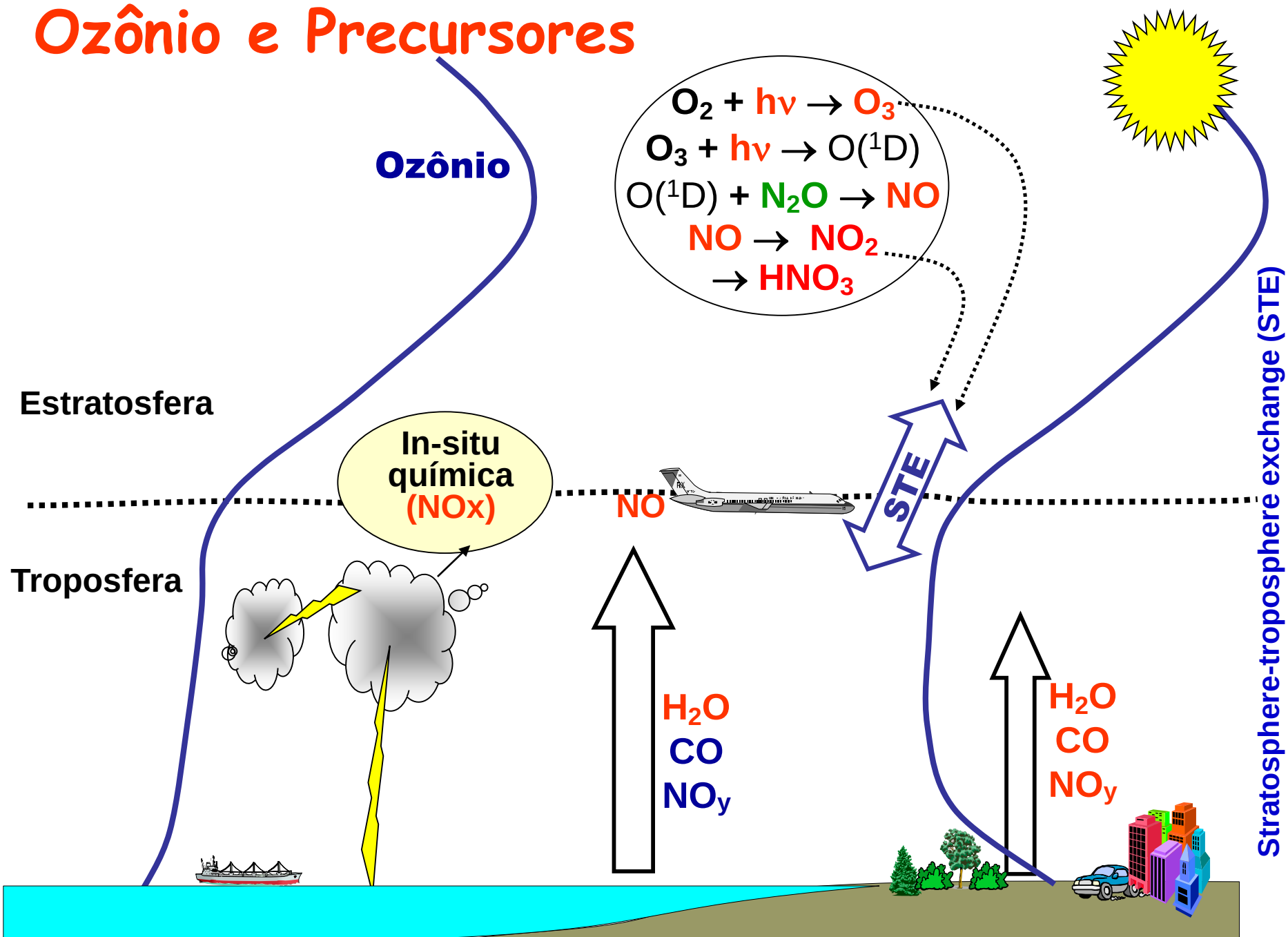
- Devido abundância de O_2 , a atmosfera da Terra é **oxidante**.

Ex.,



- Depois do O_2 , o O_3 é o **oxidante** mais abundante.
- Mas a **oxidação direta** de espécies não radicais por reações com O_2 and O_3 são **muito lentas**.
- O **radical OH** é o oxidante mais importante na troposfera (chamado detergente da atmosfera).
- Outros oxidantes atmosféricos incluem NO_3 , radicais halogenados (Cl e Br) e H_2O_2 (em fase aquosa)

Ozônio e Precursores



Produção e consumo fotoquímico

- **Produção:** $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$

seguido por $\text{NO}_2 + \text{luz} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$



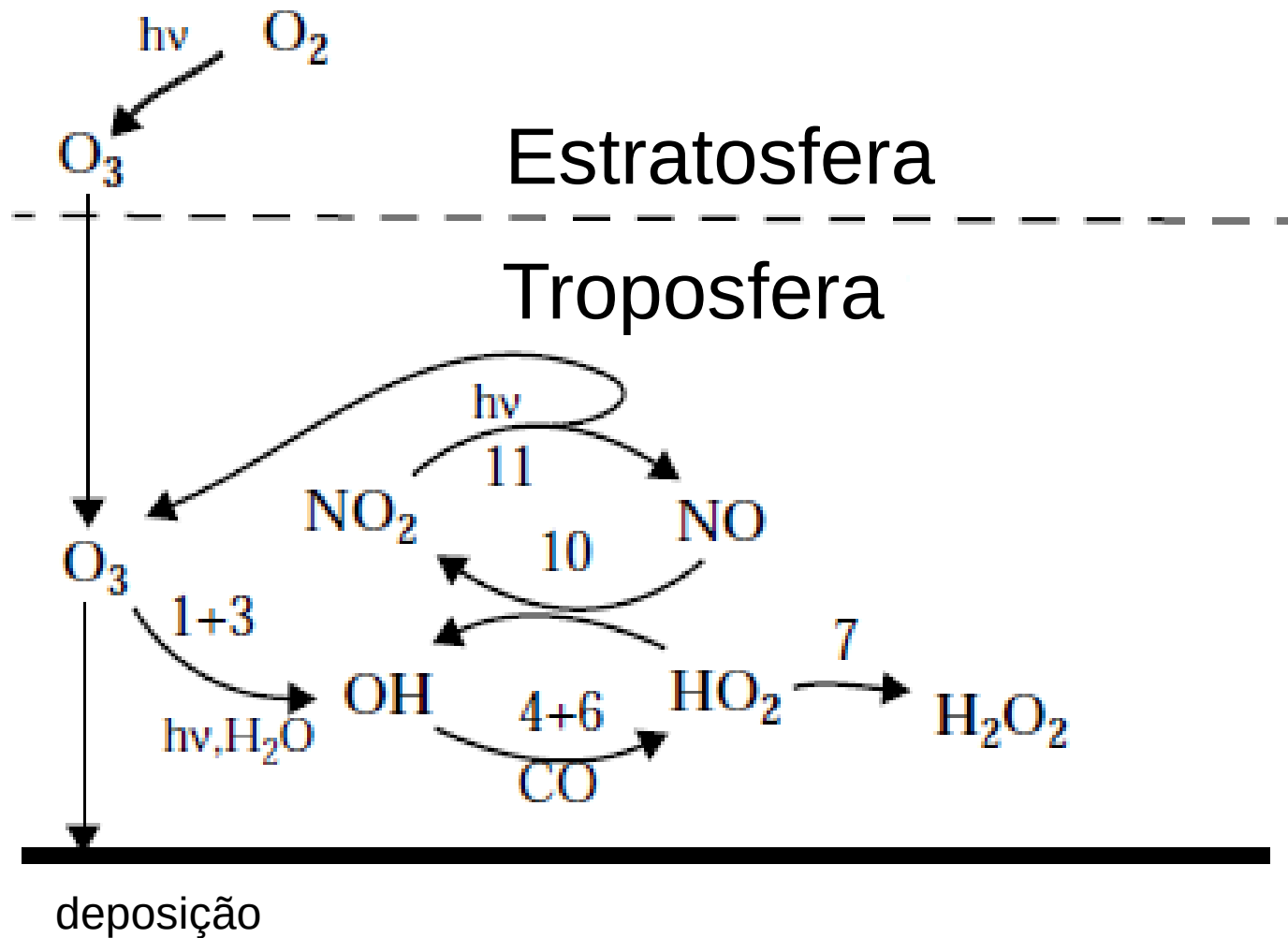
→ HO_2 é produzido por oxidação de CO , CH_4 , NMHC

- **Consumo:**



seguido por





Mecanismo para reações químicas dos compostos
O₃ – HO_x – NO_x – CO na troposfera

Níveis de ozônio são expressos tipicamente em parte por bilhão por volume (**ppbv ou ppb**), que representam a fração de moléculas de ozônio no total de moléculas de ar. Níveis típicos de ozônio (razões de mistura):

background natural (pré-industrial):	10-20 ppb
Regiões remotas no Hemisfério Norte:	20-40 ppb (variando por estação e latitude)
Áreas rurais durante eventos de poluição	80-100 ppb
Pico de O ₃ em áreas urbanas durante eventos de poluição	120-200 ppb
Máximo urbano de O ₃ (Los Angeles, Mexico City)	490 ppb
Camada de ozônio estratosférico	15000 ppb
USEPA padrão para a saúde de ozônio	125 ppb, 1-hora exposição
(proposta de revisão):	85 ppb, 8 horas de exposição
CONAMA (Brasil	80 ppb, 1 hora de exposição

Bibliografia:

https://personal.ems.psu.edu/~brune/m532/m532_ch4_troposphere.htm

C. Baird. “Química Ambiental”, 2a.ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

D.J. Jacob, “Introduction to Atmospheric Chemistry”, Princeton University Press, Princeton, 1999.

Wallace & Hobbs, cap 5.

Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press, New York, 1999.

J.H. Seinfeld e S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change", John Wiley & Sons, New York, 1998.

Master Chemical Mechanism - MCM

<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/project.htm>

Jenkin et al., [1997](#), [2003](#); Saunders et al., [2003](#); Bloss et al., [2005](#)

