



Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas
DCA/IAG/USP

AGM5823 – Tópicos em química atmosférica

Profa. Responsável: Adalgiza Fornaro

**Composição química da
atmosfera**

17 de agosto de 2023

Atmosfera é a camada de ar que envolve a Terra

do grego *atmos* = vapor
do latim *sphaera* = invólucro.

Assim, a palavra atmosfera pode significar: invólucro de vapor.

Química - O estudo das interações das substâncias químicas e destas com a energia, baseado nas estruturas dos átomos, moléculas e outros tipos de agregações.

Química da atmosfera.....

Química da atmosfera é o estudo de como moléculas introduzidas na atmosfera são alteradas pelo meio oxidante da atmosfera e como esta alteração afeta a composição e propriedades da atmosfera.

A.R. Ravishankara

Química da atmosfera

1- Qual a composição química da atmosfera natural e atual (interferência das atividades antrópicas)?

2- O que determina a composição química da atmosfera natural e atual (interferência das atividades antrópicas)?

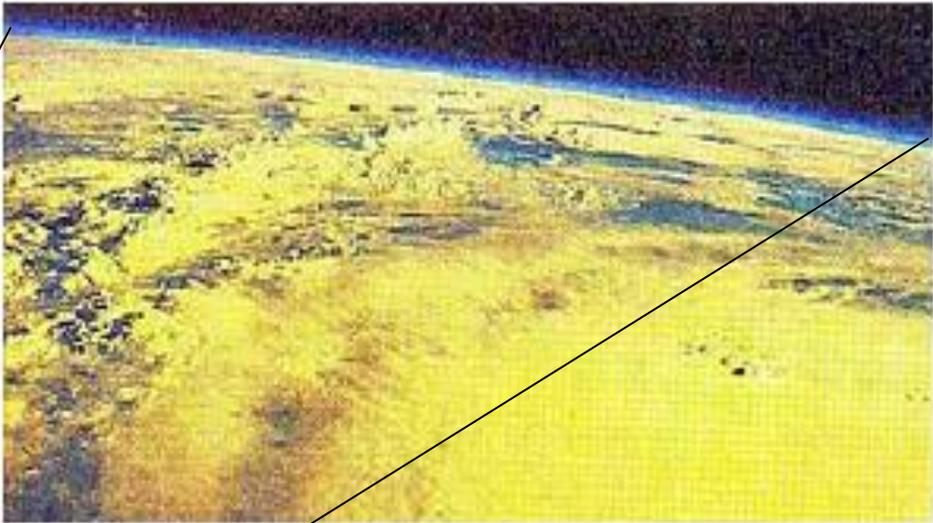
Algumas perguntas em Química atmosférica:

- ❖ quais espécies são relevantes para a atmosfera?
- ❖ quais são as concentrações / razões de mistura para essas espécies em diferentes locais, altitudes e tempos?
- ❖ quais reações são, em princípio, possíveis entre os constituintes atmosféricos?
- ❖ com que rapidez essas reações ocorrem?
- ❖ quais são as dependências da pressão e temperatura?
- ❖ qual é o impacto da luz do sol sobre estas reações?
- ❖ quais são os tempos de vida das espécies na atmosfera?
- ❖ quais são as fontes e sumidouros da espécie
- ❖ qual o impacto das atividades humanas?

Espessura da atmosfera

Atmosfera ~30 km
~90% do peso da atmosfera em ~15 km

Fina camada que mantém toda a VIDA do Planeta



Meteorology Today

Raio da Terra ~6400 km

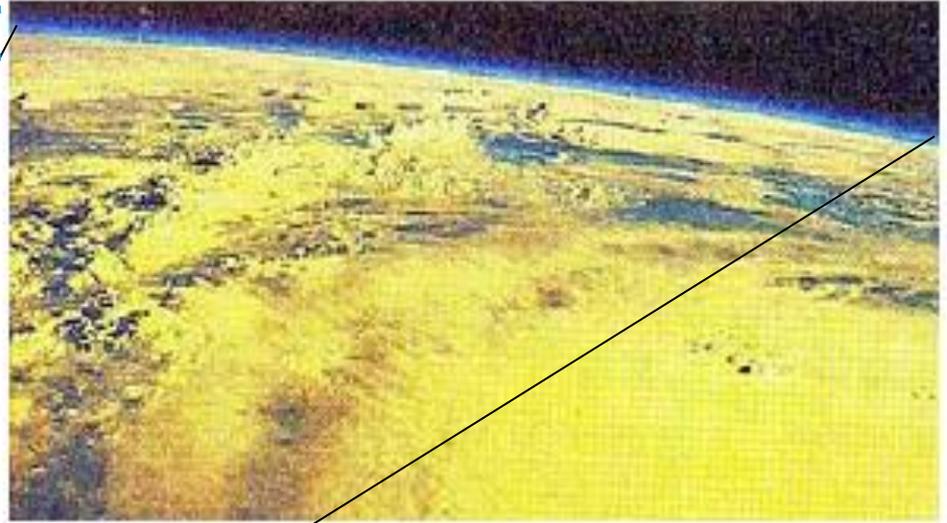


Espessura da atmosfera

Atmosfera ~30 km

~90% do peso da atmosfera em ~15 km

Fina camada que mantém toda a VIDA do Planeta



Meteorology Today

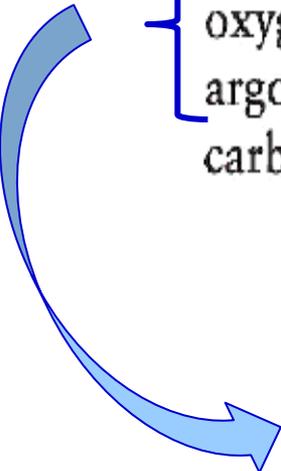
Raio da Terra ~6400 km



Região de estudo da química atmosférica

Composição do ar seco ao nível do mar

Constituent	Molar mass* (g·mol ⁻¹)	Composition (%)	
		Volume	Mass
nitrogen, N ₂	28.02	78.09	75.52
oxygen, O ₂	32.00	20.95	23.14
argon, Ar	39.95	0.93	1.29
carbon dioxide, CO ₂	44.01	0.03	0.05



99,97% da composição em volume
99,95% da composição em massa

Atmosfera terrestre:

- porque falamos em composição do ar seco?

Gas	Símbolo	Quantidade				
Nitrogênio	N ₂	78.08%	77.30%	76.52%	75.74%	74.96%
Oxigênio	O ₂	20.95%	20.74%	20.53%	20.32%	20.11%
vapor de água	H₂O	0%	1%	2%	3%	4%
Argônio	Ar	0.93%	0.92%	0.91%	0.90%	0.89%

Ar seco

Obs.: Também veja perfil vertical do vapor de água no slide 20.

Composição do ar seco ao nível do mar.

Atmosfera terrestre

Gases
majoritários

99,999%

Gás		% volume
Nitrogênio	N ₂	78,084
Oxigênio	O ₂	20,948
Argônio	Ar	0,934
<u>Dióxido de carbono</u>	CO ₂	0,033*
Neônio	Ne	0,00182
Hidrogênio	H ₂	0,0010
Hélio	He	0,00052
<u>Metano</u>	CH ₄	0,0002*
Criptônio	Kr	0,0001
Monóxido de carbono	CO	0,00001*
Xenônio	Xe	0,000008
<u>Ozônio</u>	O ₃	0,000002*
Amônia	NH ₃	0,000001
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	0,0000001*
Dióxido de enxofre	SO ₂	0,00000002*
<u>Óxido nítrico</u>	N ₂ O	0,00003*

Gases
traço

vapor de água - H₂O 0-5%

Material particulado 0,01 ppm

~ 10-20 µg m⁻³



Composição química da atmosfera

<i>Constituent</i>	<i>Chemical Formula</i>	<i>Volume Mixing Ratio in Dry Air</i>	<i>Major Sources and Remarks</i>
Nitrogen	N ₂	78.084%	Biological
Oxygen	O ₂	20.948%	Biological
Argon	Ar	0.934%	Inert
Carbon dioxide	CO ₂	360 ppmv	Combustion, ocean, biosphere
Neon	Ne	18.18 ppmv	Inert
Helium	He	5.24 ppmv	Inert
Methane	CH ₄	1.7 ppmv	Biogenic and anthropogenic
Hydrogen	H ₂	0.55 ppmv	Biogenic, anthropogenic, and photochemical
Nitrous oxide	N ₂ O	0.31 ppmv	Biogenic and anthropogenic
Carbon monoxide	CO	50-200 ppbv	Photochemical and anthropogenic
Ozone (troposphere)	O ₃	10-500 ppbv	Photochemical
Ozone (stratosphere)	O ₃	0.5-10 ppm	Photochemical
Nonmethane hydrocarbons		5-20 ppbv	Biogenic and anthropogenic
Halocarbons (as chlorine)		3.8 ppbv	85% anthropogenic
Nitrogen species	NO _y	10 ppt-1 ppm	Soils, lightning, anthropogenic
Ammonia	NH ₃	10 ppt-1 ppb	Biogenic
Particulate nitrate	NO ₃ ⁻	1 ppt-10 ppb	Photochemical, anthropogenic
Particulate ammonium	NH ₄ ⁺	10 ppt-10 ppb	Photochemical, anthropogenic
Hydroxyl	OH	0.1 ppt-10 ppt	Photochemical
Peroxyl	HO ₂	0.1 ppt-10 ppt	Photochemical
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	0.1 ppb-10ppb	Photochemical
Formaldehyde	CH ₂ O	0.1-1 ppb	Photochemical
Sulfur dioxide	SO ₂	10 ppt-1 ppb	Photochemical, volcanic, anthropogenic
Dimethyl sulfide	CH ₃ SCH ₃	10 ppt-100 ppt	Biogenic
Carbon disulfide	CS ₂	1 ppt-300 ppt	Biogenic, anthropogenic
Carbonyl sulfide	OCS	500 pptv	Biogenic, volcanic, anthropogenic
Hydrogen sulfide	H ₂ S	5 ppt-500 ppt	Biogenic, volcanic
Particulate sulfate	SO ₄ ²⁻	10 ppt-10 ppb	Photochemical, anthropogenic

Gases atmosféricos

Átomos	Moléculas			Radicais
He Ar	N ₂ O ₂	CO ₂ O ₃	CH ₂ O CCl ₂ F ₂	OH• HO ₂ •
monatômicos	diatômicos	triatômicos	poliatômicos	

UNIDADES de CONCENTRAÇÃO

Fração molar – para um gás ideal é o mesmo que fração por volume. Também chamado **razão de mistura**, ou razão de mistura por volume.

fração

$$[O_2] = 1/5$$

porcentagem

$$[Ar] = 1\%$$

$$[H_2O] = \text{up to } 4\%$$

partes por milhão (10⁶)

$$[CH_4] = 1,7 \text{ ppm}$$

partes por bilhão (10⁹)

$$[O_3] = 30 \text{ ppb}$$

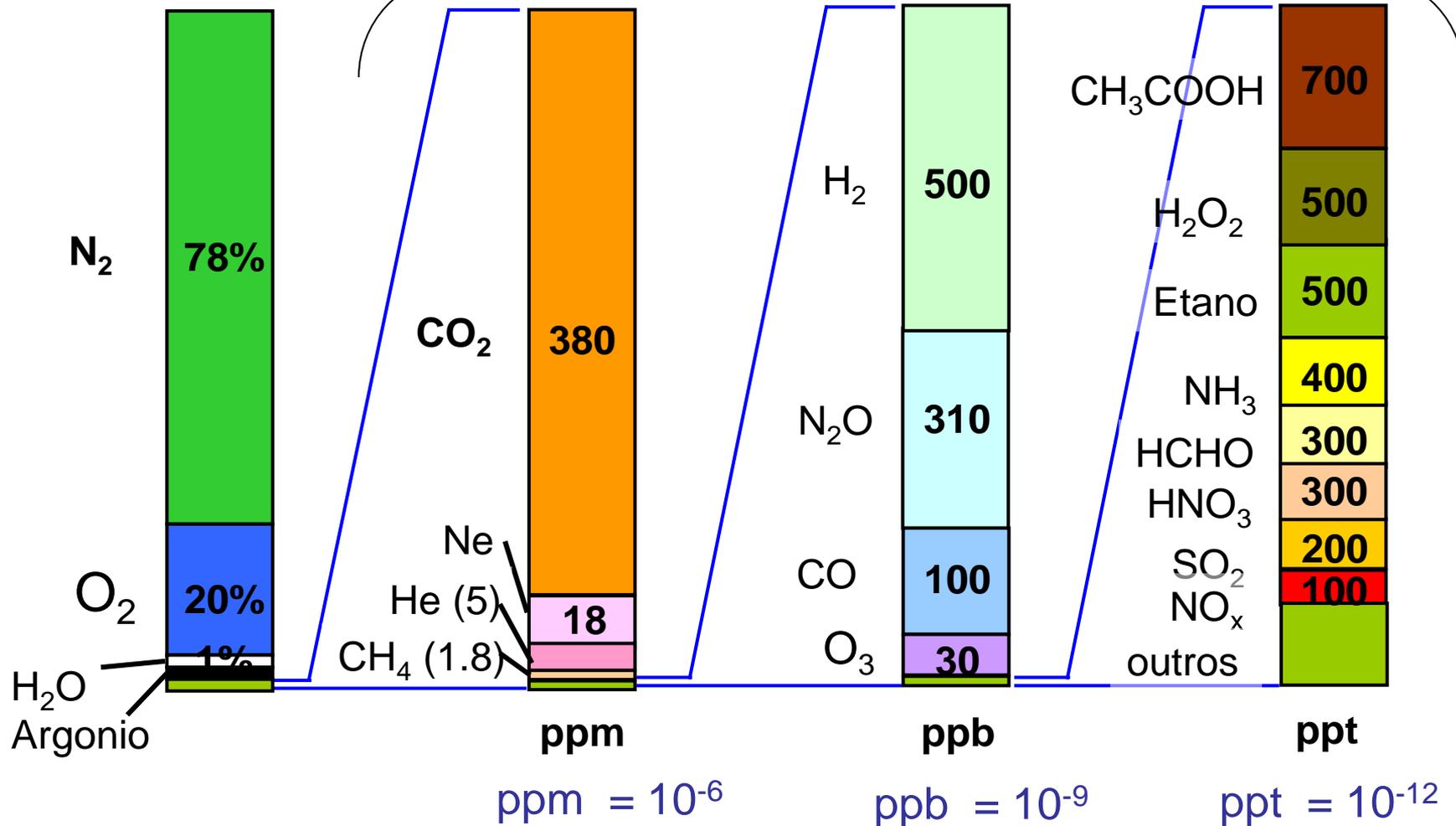
partes por trilhão (10¹²)

$$[CCl_2F_2] = 100 \text{ ppt}$$

Razão de mistura é definida como a razão quantitativa do número de mols da espécie *i* (n_i) de uma espécie *i* (analito) num dado volume, *V*, pela quantidade total de mols (número total de mols n_T) de todos os constituintes do mesmo volume, *V* (concomitantes + analito).

Composição química da atmosfera: ar seco

Gases traço



Composição da atmosfera

- A atmosfera terrestre é afetada pela temperatura e pela pressão, bem como pela gravidade.
- As moléculas e os átomos mais leves são encontrados em altitudes maiores.
- Os dois componentes mais importantes da atmosfera são o nitrogênio, N_2 , e o oxigênio, O_2 .

- Os gases são altamente compressíveis e ocupam o volume total de seus recipientes.
- Quando um gás é submetido à pressão, seu volume diminui.
- Os gases sempre formam misturas homogêneas com outros gases.
- Os gases ocupam somente cerca de 0,1 % do volume de seus recipientes.

Atmosfera terrestre **permanente**: Composição do ar seco

Constituent	Formula	Percent by Volume	Molecular Weight
Nitrogen	N ₂	78.08	28.01
Oxygen	O ₂	20.95	32.00
Argon	Ar	0.93	39.95
Neon	Ne	0.002	20.18
Helium	He	0.0005	4.00
Krypton	Kr	0.0001	83.8
Xenon	Xe	0.00009	131.3
Hydrogen	H ₂	0.00005	2.02

Gases nobres Apresentam baixa reatividade, sendo até pouco tempo considerados inertes.

Gases permanentes representam a maior parte da massa atmosférica (99,999 %) e ocorrem em **proporção constante** em toda a atmosfera abaixo de 80 km.

Por causa de sua homogeneidade química, nesta região até cerca de 80 km da superfície da terra é chamada de **HOMOSFERA**.

Acima da homosfera está a

HETEROSFERA, onde gases leves

(como hidrogênio e hélio) tornam-se

predominante com o aumento da altitude.

Devido variação de sua composição com a altitude, a heterosfera não contém nenhum gás verdadeiramente permanente.

Divisão química

Do ponto de vista da concentração relativa dos gases, a atmosfera pode ser dividida em duas camadas: ***homosfera e heterosfera***.

A homosfera até ~100 km da atmosfera, onde predominam o nitrogênio e oxigênio. Acima de 100 km, localiza-se a heterosfera.

Existe ainda, uma camada intermediária entre a homosfera e heterosfera que é denominada de turbopausa.

No limite superior da heterosfera, em torno de 500 km de altitude, está localizado o limite superior da atmosfera. A partir deste nível encontramos a *exosfera*.

Os gases que escapam continuamente da atmosfera ocupam a parte superior da heterosfera e, portanto, apresentam menor peso molecular: hidrogênio e hélio. Assim, a exosfera é a região de escape dos gases atmosféricos.

GASES VARIÁVEIS são aqueles cuja distribuição na atmosfera varia no tempo e no espaço.

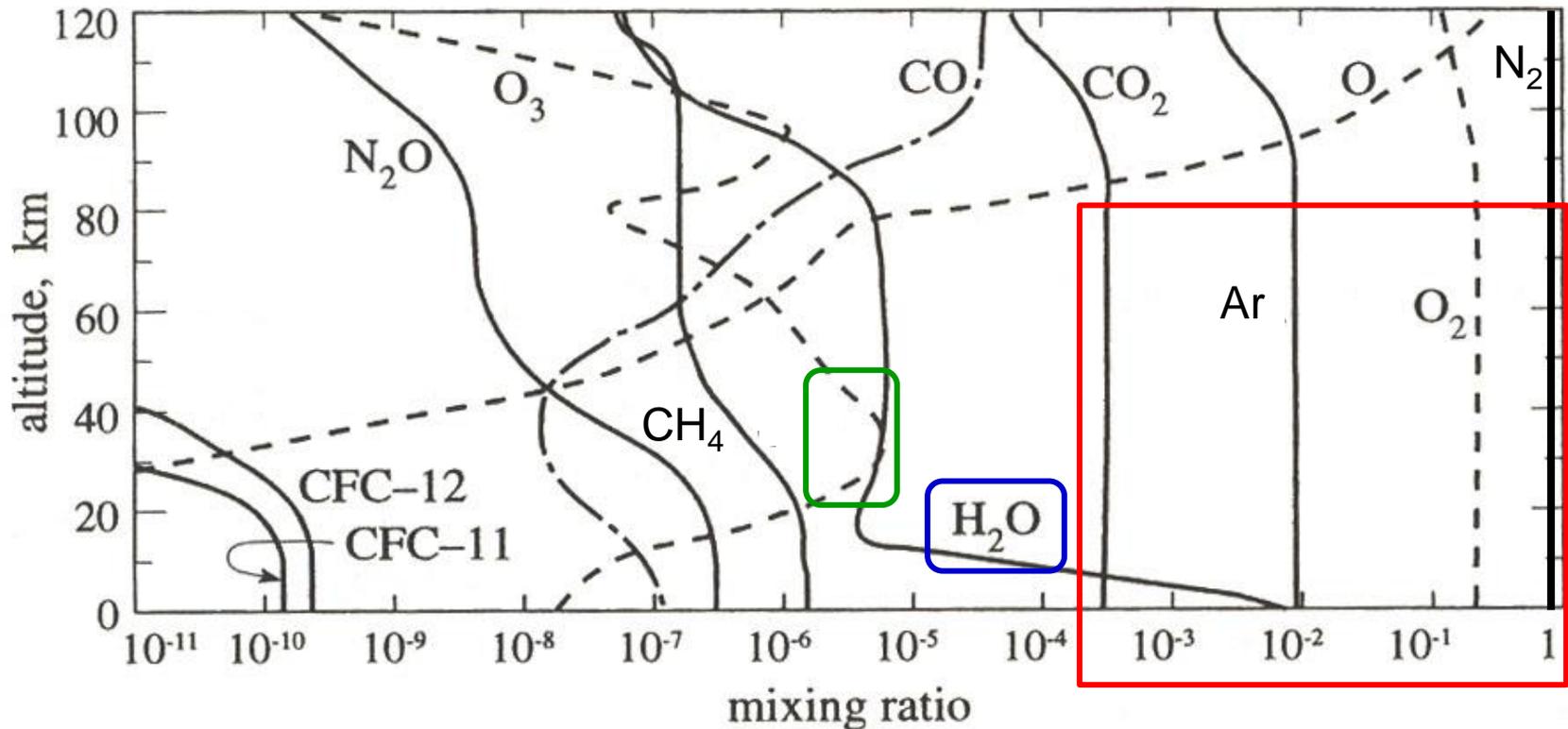
O mais abundante dos gases variáveis, vapor de água, ocupa até cerca de 0,25% da massa total da atmosfera (abaixo de 80 km). O vapor de água é encontrado em maior abundância até 5 km da atmosfera, enquanto que o ozônio apresenta maiores concentrações entre 25 a 35 km de altitude.

Constituent	Formula	Percent by Volume	Molecular Weight
Water Vapor	H ₂ O	0.25	18.01
Carbon Dioxide	CO ₂	0.036	44.01
Ozone	O ₃	0.01	48.00



Observe que é maior do que o apresentado na tabela do slide 9, pois aqui está incluída a camada de ozônio na estratosfera.

Perfil de variação da razão de mistura de alguns gases atmosféricos com a altitude



Região da
camada
de ozônio

Gases majoritários e/ou
permanentes
(homosfera até ~100km)

Substância no estado gasoso é definida por 4 qualidades:

- Volume

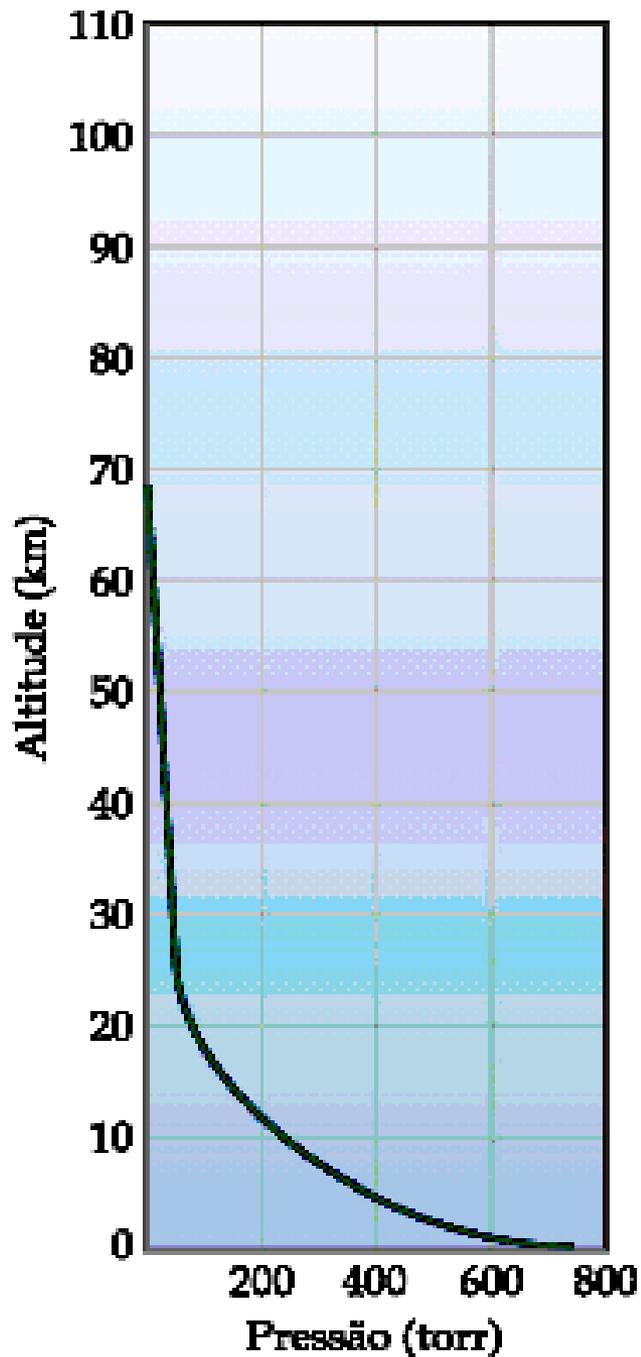
- Quantidade de matéria (mol)

- Temperatura

- Pressão

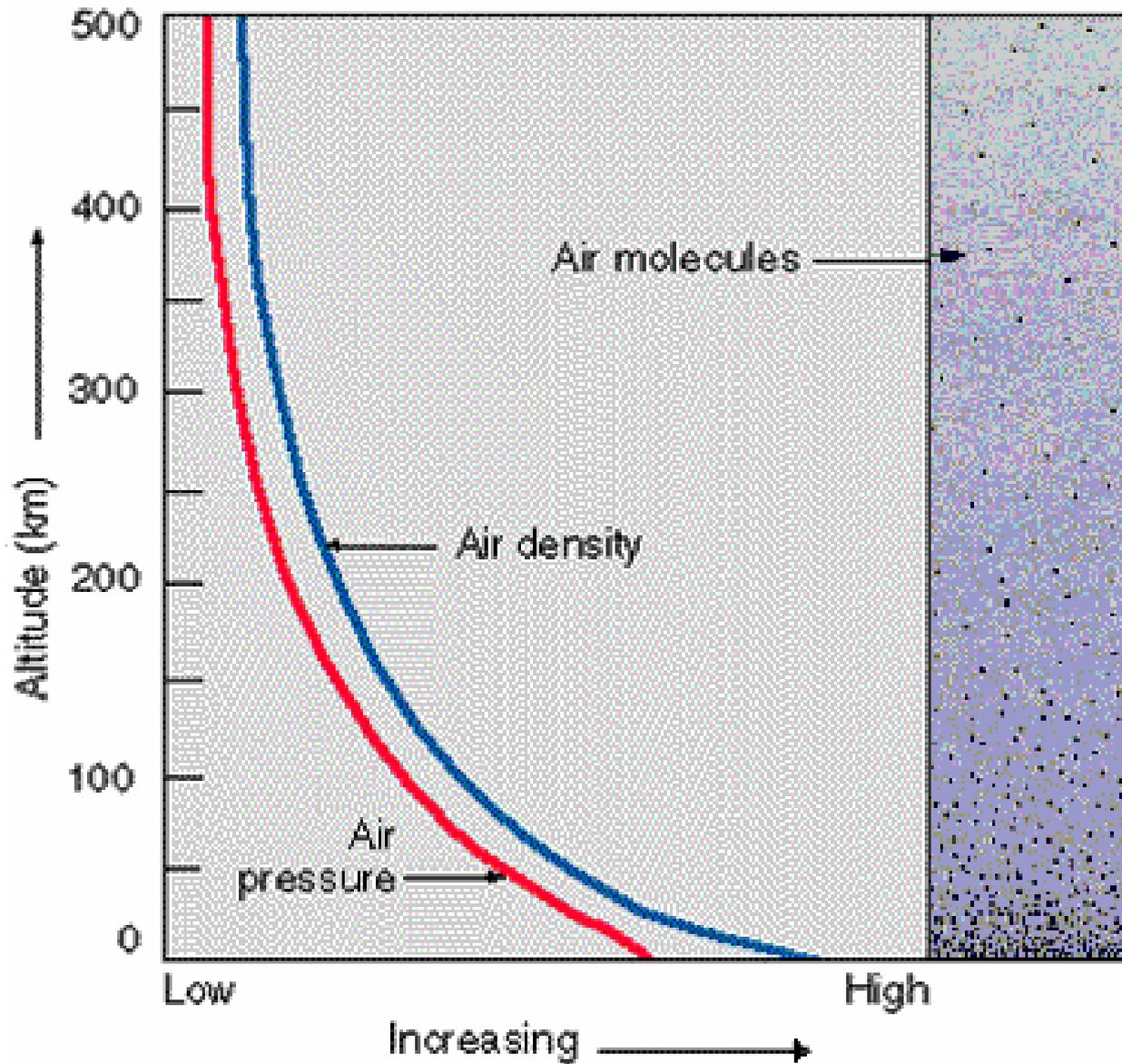


Na atmosfera?

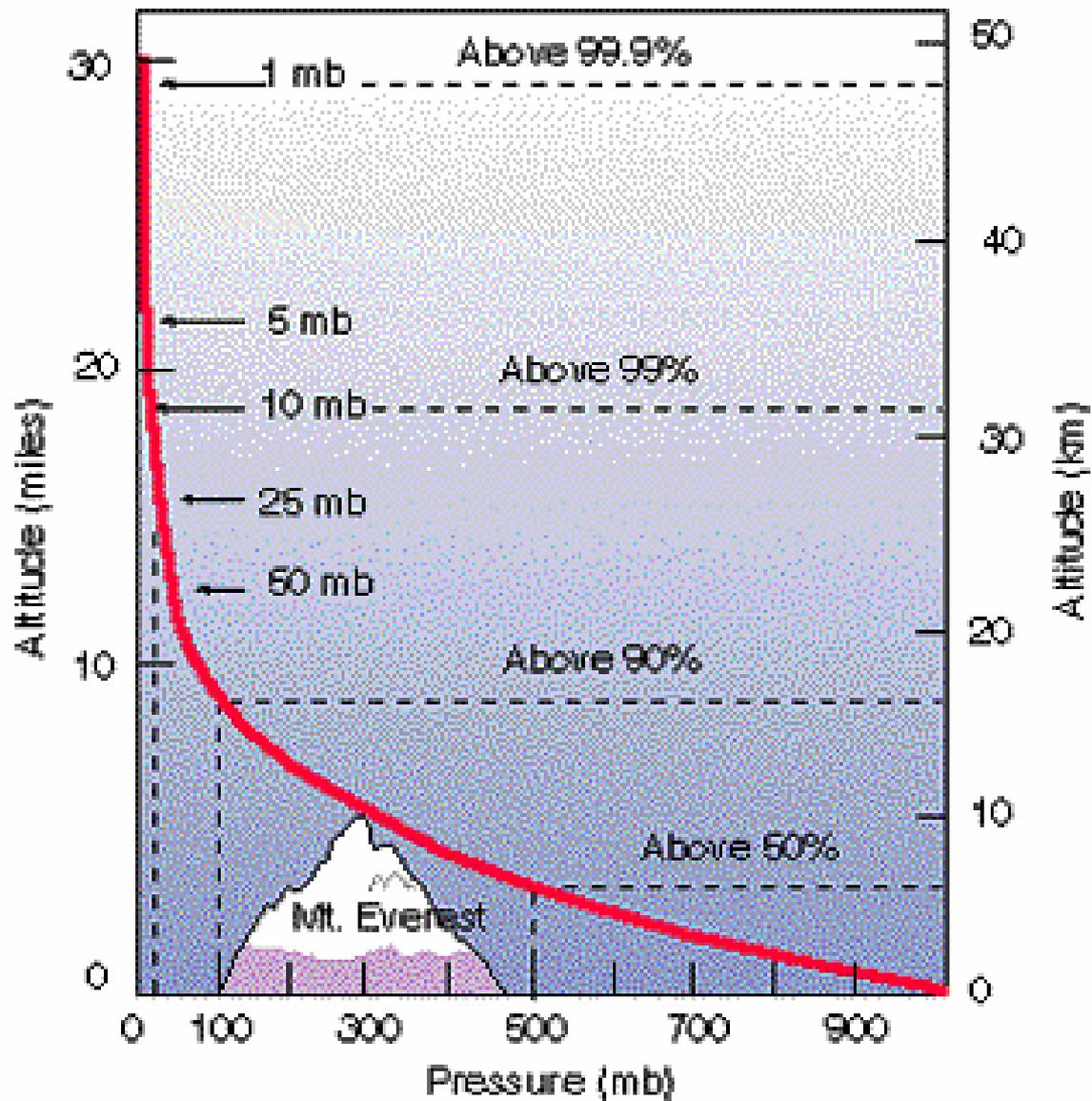


A pressão atmosférica diminui enquanto a altitude aumenta.

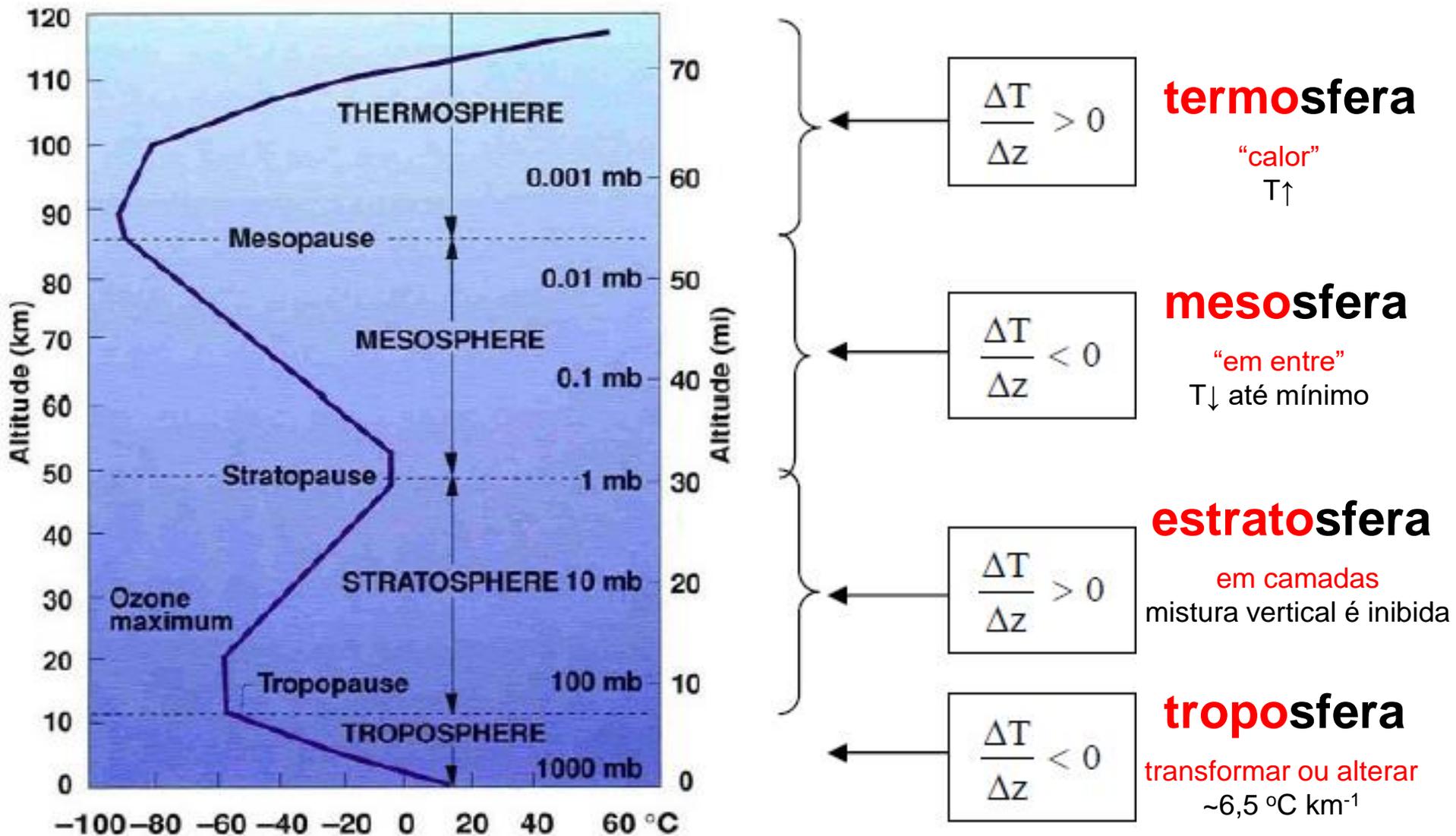
As quantidades relativas dos gases atmosféricos majoritários permanecem constantes até ~80Km mas, como indicado pela diminuição da pressão com o aumento da altitude (figura ao lado), a quantidade absoluta de cada gás diminui.



Distribuição vertical de massa na atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)



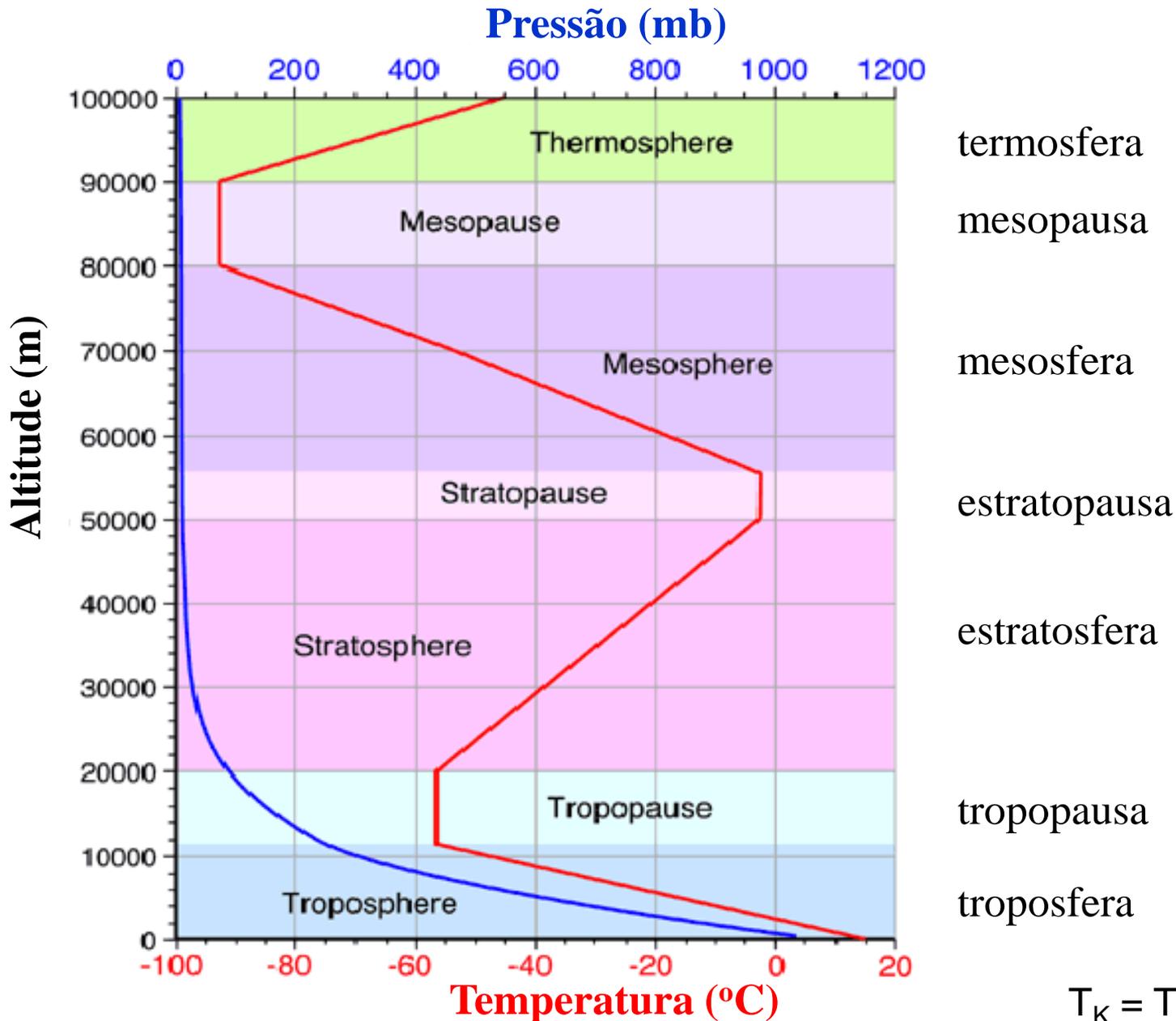
Variação da pressão do ar na atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)



Perfil vertical de temperatura na atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)

- Abaixo de uma altitude de 10 km (troposfera) a temperatura diminui de 290 K ($\sim 17^\circ\text{C}$) para 215 K ($\sim -58^\circ\text{C}$) enquanto a altitude aumenta.
- Na estratosfera (10 km - 50 km) a temperatura aumenta de 215 K para 275 K.
- Na mesosfera (50 km - 85 km) a temperatura diminui 275 K ($\sim -58^\circ\text{C}$) para 190 K ($\sim -83^\circ\text{C}$) e na termosfera (> 85 km) a temperatura aumenta.
 - Aos limites entre as regiões são dados o sufixo *-pausa*.
- Há lenta mistura de gases entre as diferentes regiões na atmosfera.

Estrutura vertical da temperatura e da pressão



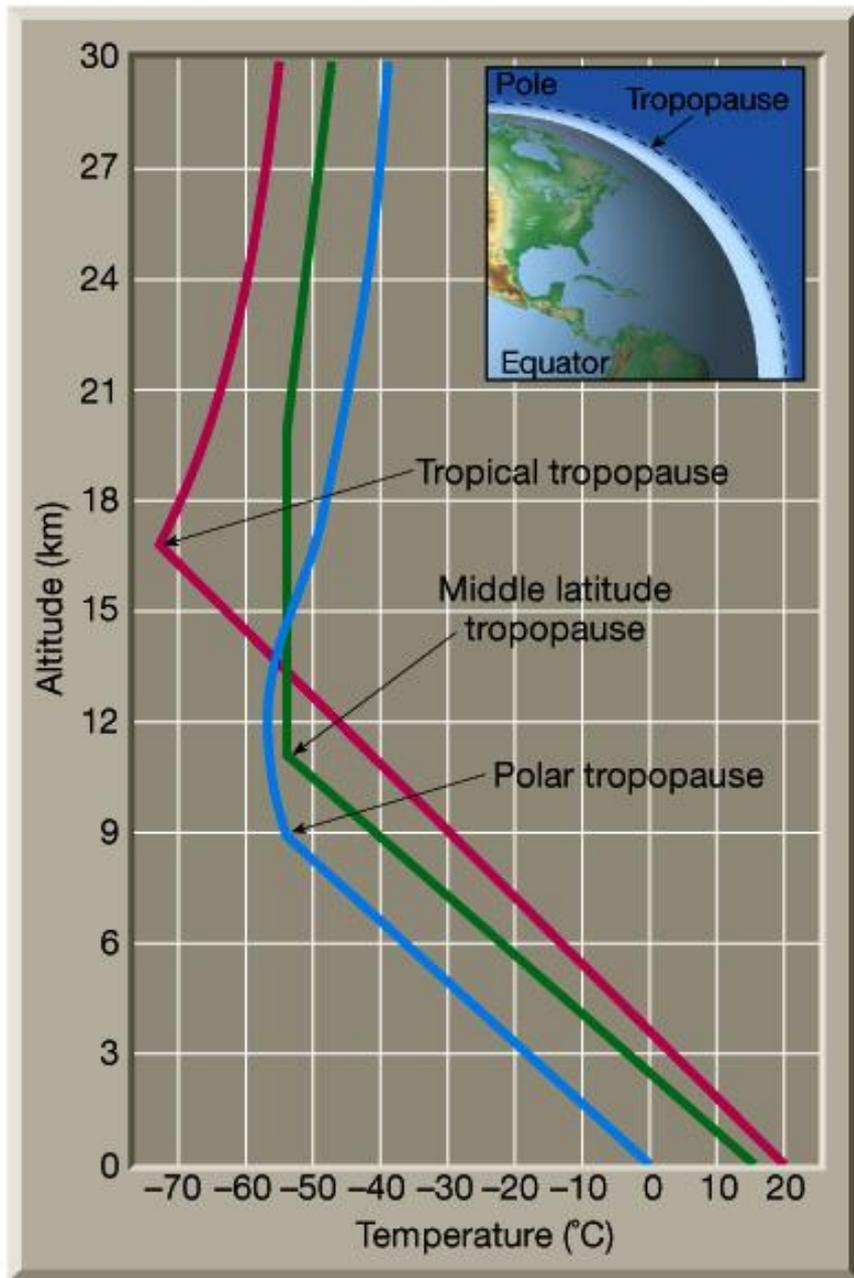
$$T_K = T_C + 273,15$$

Razões para o perfil de temperatura:

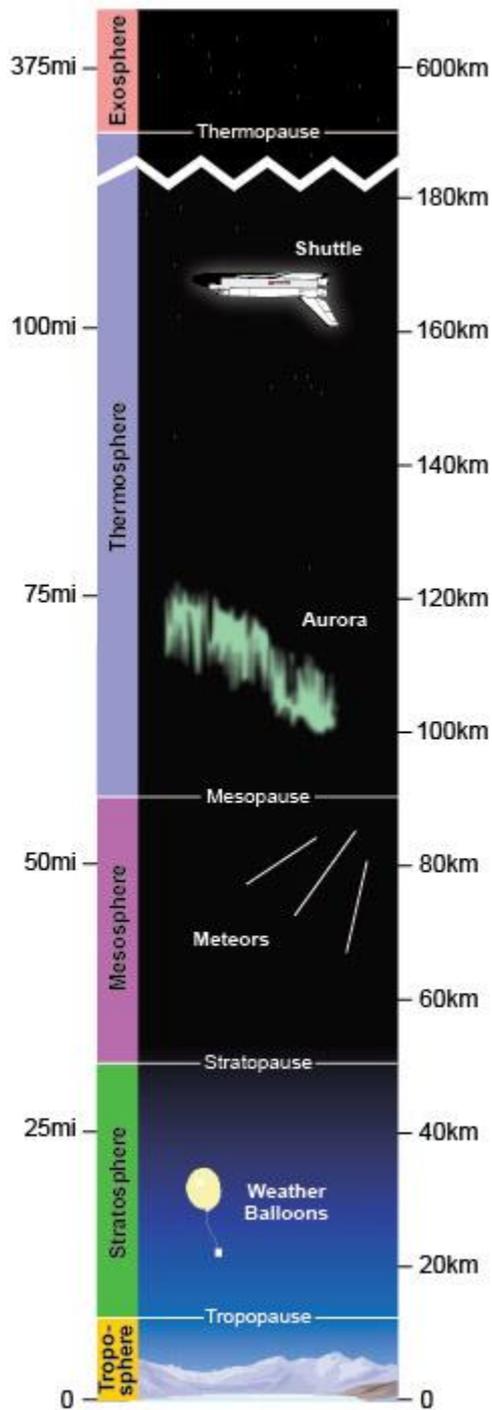
- transporte vertical adiabático
- resfriamento radiativo por vapor d'água
- absorção na camada de ozônio
- absorção de oxigênio na termosfera

Consequências do perfil de temperatura:

- ✓ forte mistura na troposfera
- ✓ baixa mistura vertical na estratosfera
- ✓ umidade muito baixa na estratosfera (a tropopausa atua como uma “armadilha de resfriamento”)

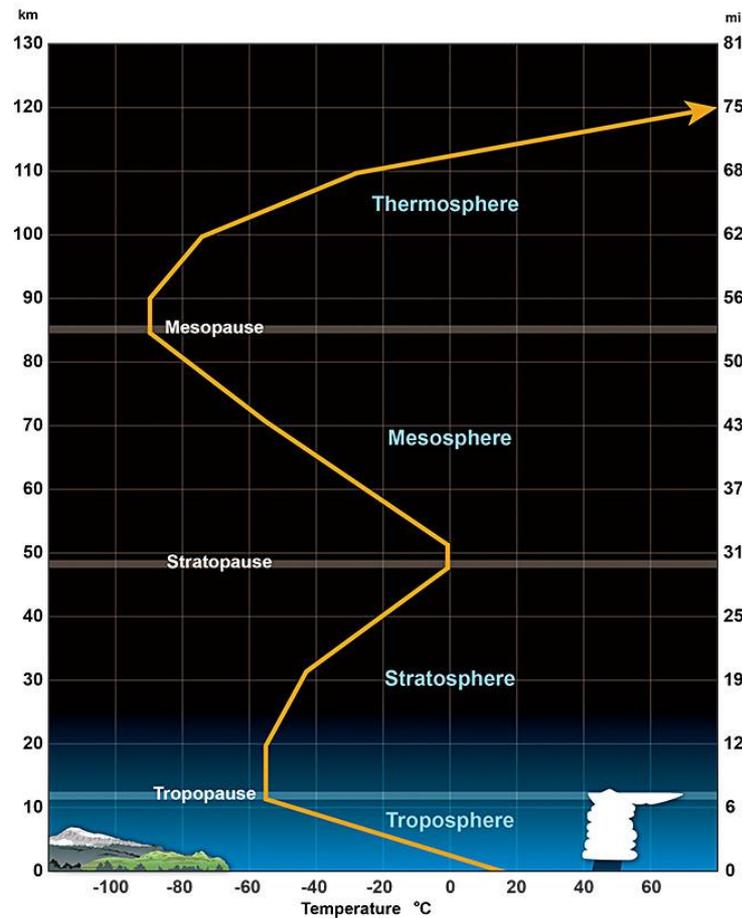


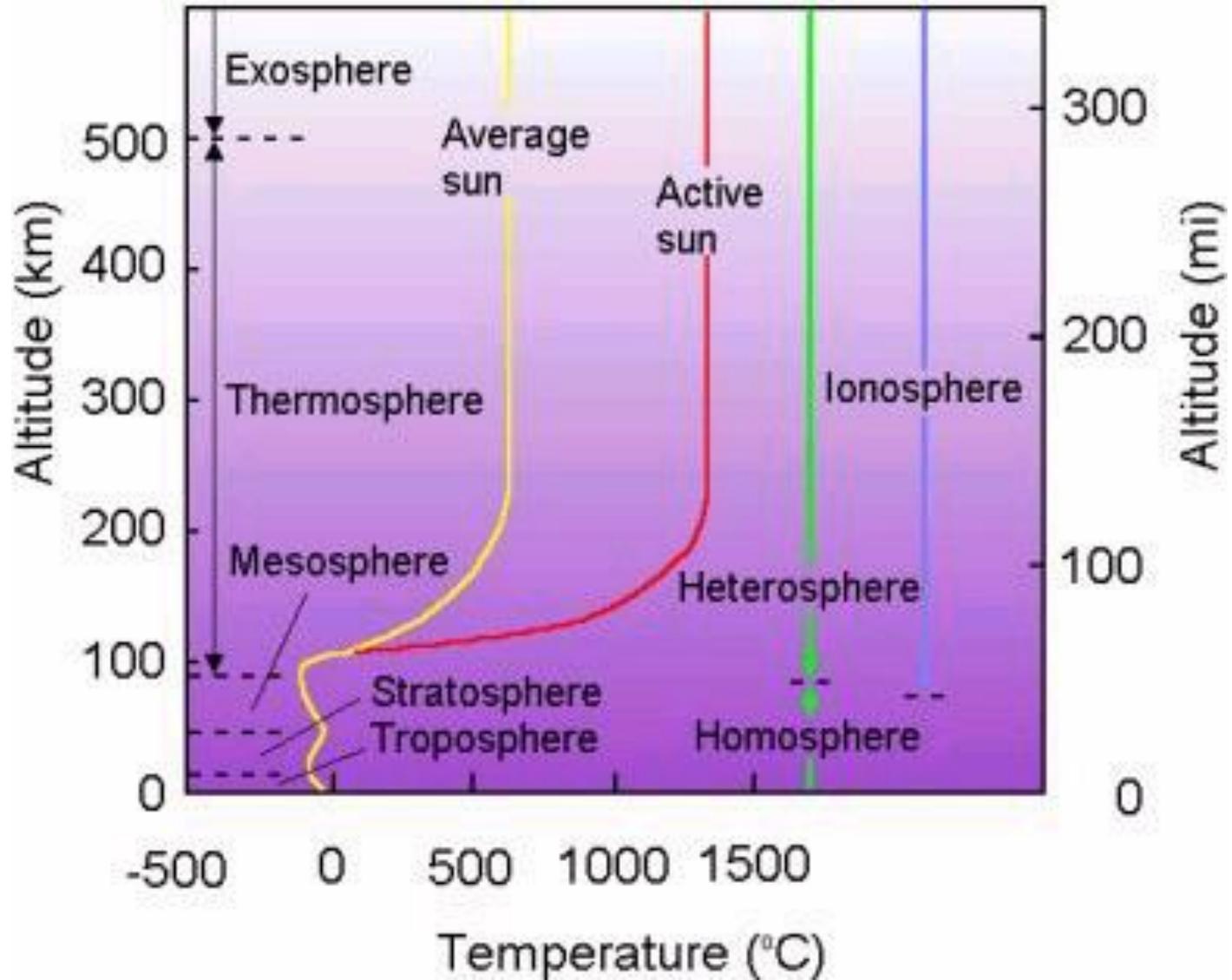
Estrutura atmosférica:
variação do perfil da
temperatura em
diferentes latitudes



Camadas da atmosfera: perfil de temperatura

<http://www.srh.noaa.gov/jetstream/atmos/layers.htm#ion>





Camadas da atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)

Ionosfera

Altitude	densidade eletrônica
Abaixo 90km	D
90-140 km	E
Acima de 140 km	F



Entre essas regiões não existe necessariamente um mínimo, nem mudanças acentuadas de gradiente no perfil da concentração eletrônica

A natureza dos íons positivos na ionosfera variam com altitude. Região entre 80 e 110km, existe relativamente grandes concentrações de hidrogênio e oxigênio atômicos, juntamente com espécies reativas OH, NO e O₃.

ionosfera



Airglow in Allier (FRANCE) during the night of 13 August 2015

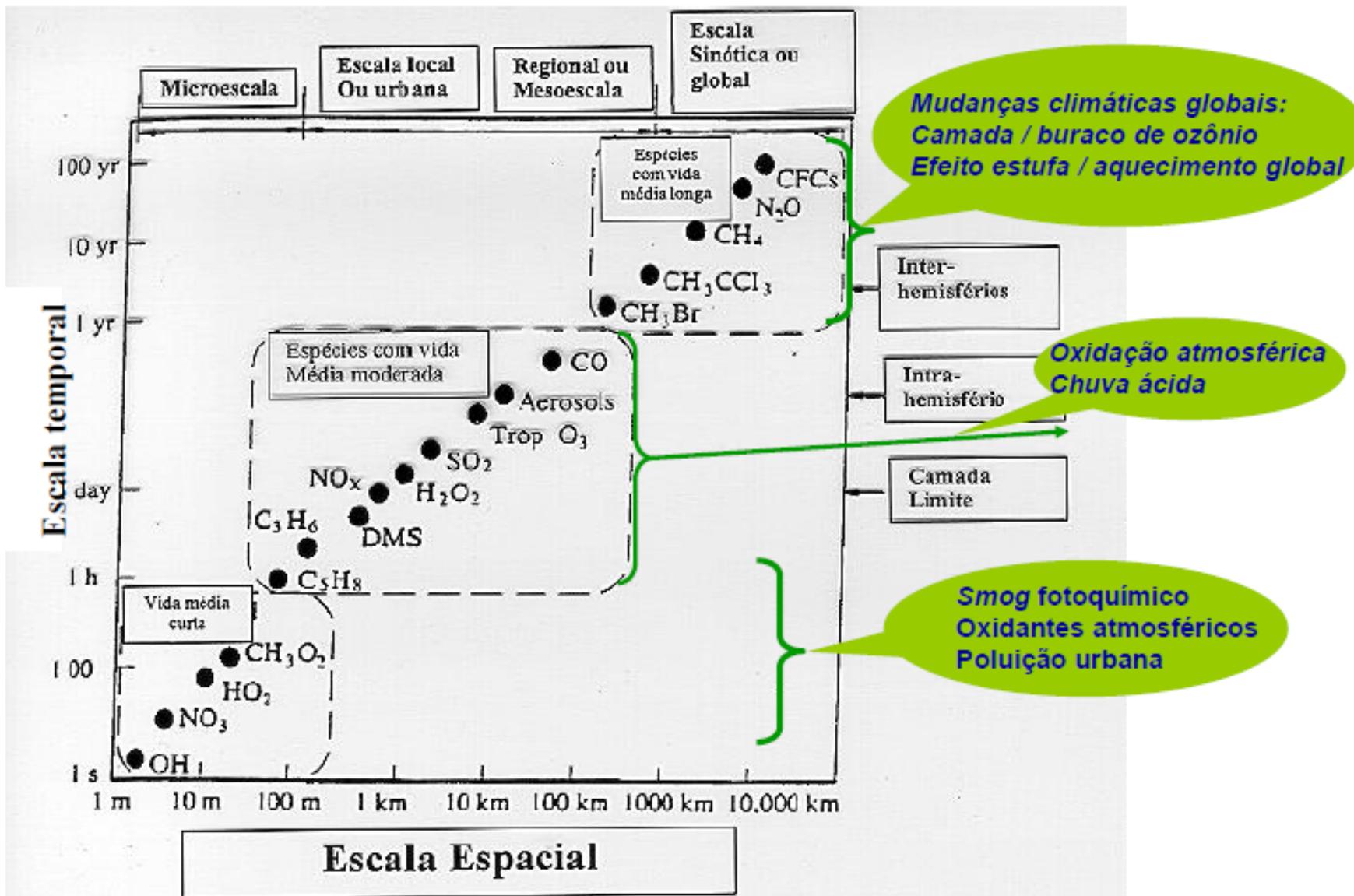
Essas espécies reativas participam de grande variedade de processos químicos, que levam a formação de produtos em estados excitados, com consequente emissão de fraca mas detectável luminescência \Rightarrow principal componente do **AIRGLOW**, luz emitida para atmosfera como resultado de processos fotoquímicos.



Airglow over the Very Large Telescope (VLT) platform, European Southern Observatory.

\neq **AURORA** \Rightarrow emissão muito mais intensa, resultado do bombeamento da atmosfera por elétrons e prótons provenientes do Sol. Ocorre principalmente nos polos magnéticos.





Escalas temporal e espacial da variabilidade dos constituintes atmosféricos (Seinfeld e Pandis, 1998)

Exemplos de compostos presentes nas diferentes fases atmosféricas

Fase gasosa

NO óxido de nitrogênio

NO₂ dióxido de nitrogênio

NH₃ amônia

N₂O₅ pentóxido de dinitrogênio

HNO₃ ácido nítrico (vapor)

SO₂ dióxido de enxofre

MOP (POM) matéria orgânica policíclica

HPA (PAH) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Hg²⁺ íon mercúrio

Hg⁰ mercúrio elementar

PCBs bifenilas policlorinadas (pesticidas em geral)

D/F dioxinas/furanos

Exemplos de compostos presentes nas diferentes fases atmosféricas

Fase particulada (poeiras, aerossóis)

NH_4^+ íon amônio

NO_3^- íon nitrato

Compostos nitrogenados orgânicos

H_2SO_4 ácido sulfúrico

SO_4^{2-} íon sulfato

Hg^{2+} íon mercúrio

HgCl_2 cloreto de mercúrio

HgO óxido de mercúrio

Hg^0 mercúrio elementar

Pb chumbo

Cd cádmio

PCBs bifenilas policlorinadas

D/F dioxinas/furanos

MOP (POM) matéria orgânica policíclica

Fase aquosa

NO_3^- íon nitrato

NH_4^+ íon amônio

Compostos nitrogenados orgânicos

SO_4^{2-} sulfato

HSO_3^- bisulfeto

SO_3^{2-} sulfeto

Atrazina, alaclor,

cianazina (herbicidas) e produtos de degradação

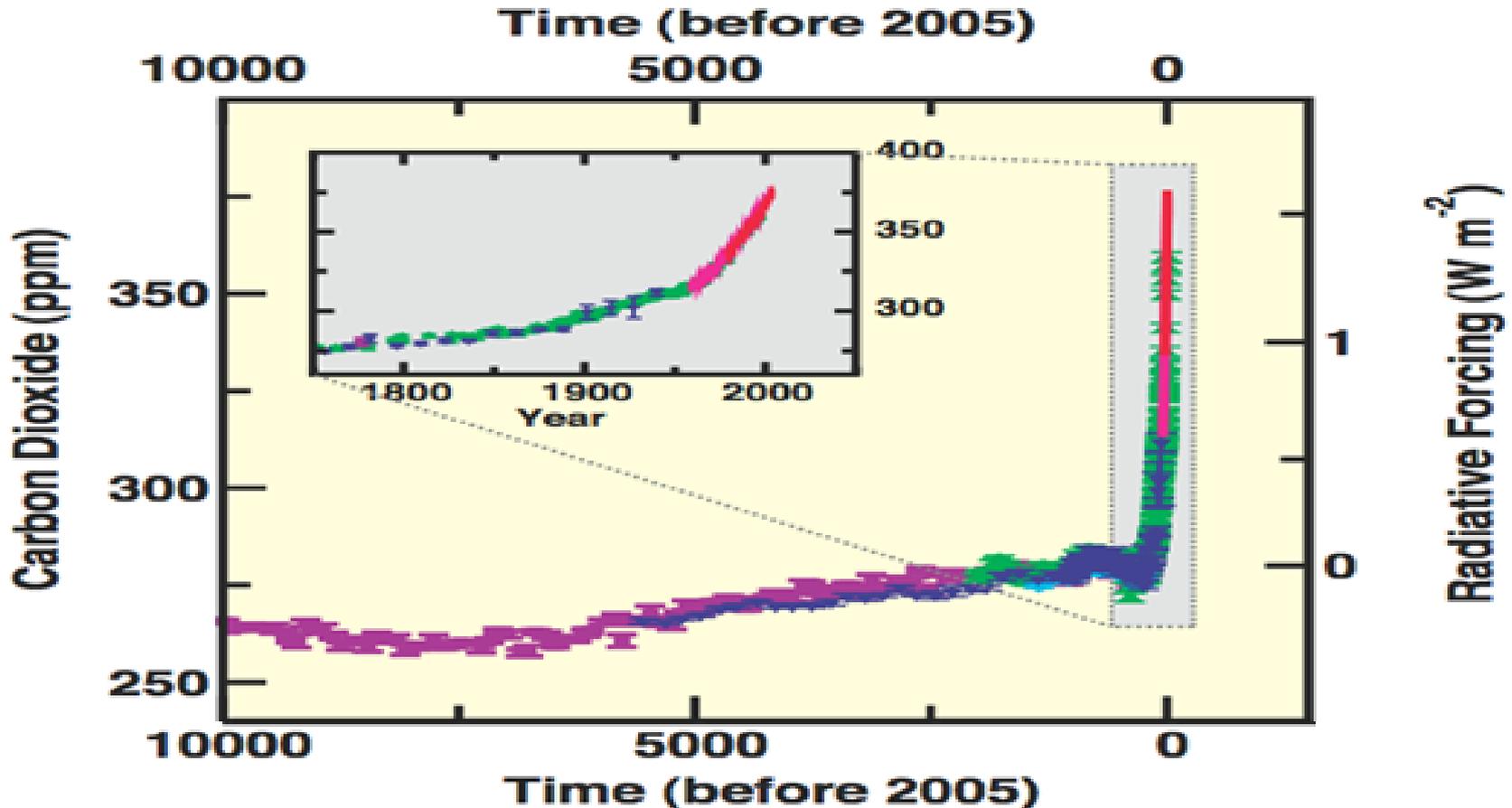
PCBs bifenilas policlorinadas

Referências:

- Ynoue, R.Y., Reboita, M.S., Ambrizzi, T., Silva, G.A.M. Meteorologia – noções básicas, Oficina de Textos, 2017.
- Tolentino, M., Rocha-Filho, R.C. A química no efeito estufa, Química Nova na Escola, 8, 10-14, 1998.
- Jardim, W.F., A evolução da atmosfera terrestre, Química Nova na Escola, Edição especial, 5-8, maio 2001.
- Martins, C.R., Pereira, P.A.P., Lopes, W.A., Andrade, J.B., Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a importância na química da atmosfera, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 28-41, 2003.
- Fornaro, A., Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil? REVISTA USP, 70, 78-87, 2006.
- Mozeto, A.A., Química atmosférica: a química sobre nossas cabeças, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial, 41-49, maio 2001.
- Rocha-Filho, Camada de ozônio dá Nobel, Química Nova Escola, 10-11, 1995.
- John M. Wallace, Peter V. Hobbs, Atmospheric Science: An Introductory Survey, 2nd Ed., Academic Press, 2006.
- J.H. Seinfeld e S. N. Pandis, "**Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change**", John Wiley & Sons, New York, 1998.
- B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., "**Chemistry of the upper and lower atmosphere – theory, experiments and applications**", Academic Press, San Diego, 1998.
- G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S. Tyndall, **Atmospheric Chemistry and global change**, Oxford University Press, New York, 1999.
- P.V. Hobbs, "Introduction to Atmospheric Chemistry", Cambridge University Press, 2000.
- J.E. Andrews, P. Brimblecombe, T.D. Jickells, P.S. Liss, "An Introduction to Environmental Chemistry", Blackwell Science, London, 1996.
- D.J. Jacob, "Introduction to Atmospheric Chemistry", Princeton University Press, Princeton, 1999.
- C. Baird. "Química Ambiental", 2a.ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

Aumento da concentração atmosférica do CO₂ nos últimos 1000 anos

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) document, 2007

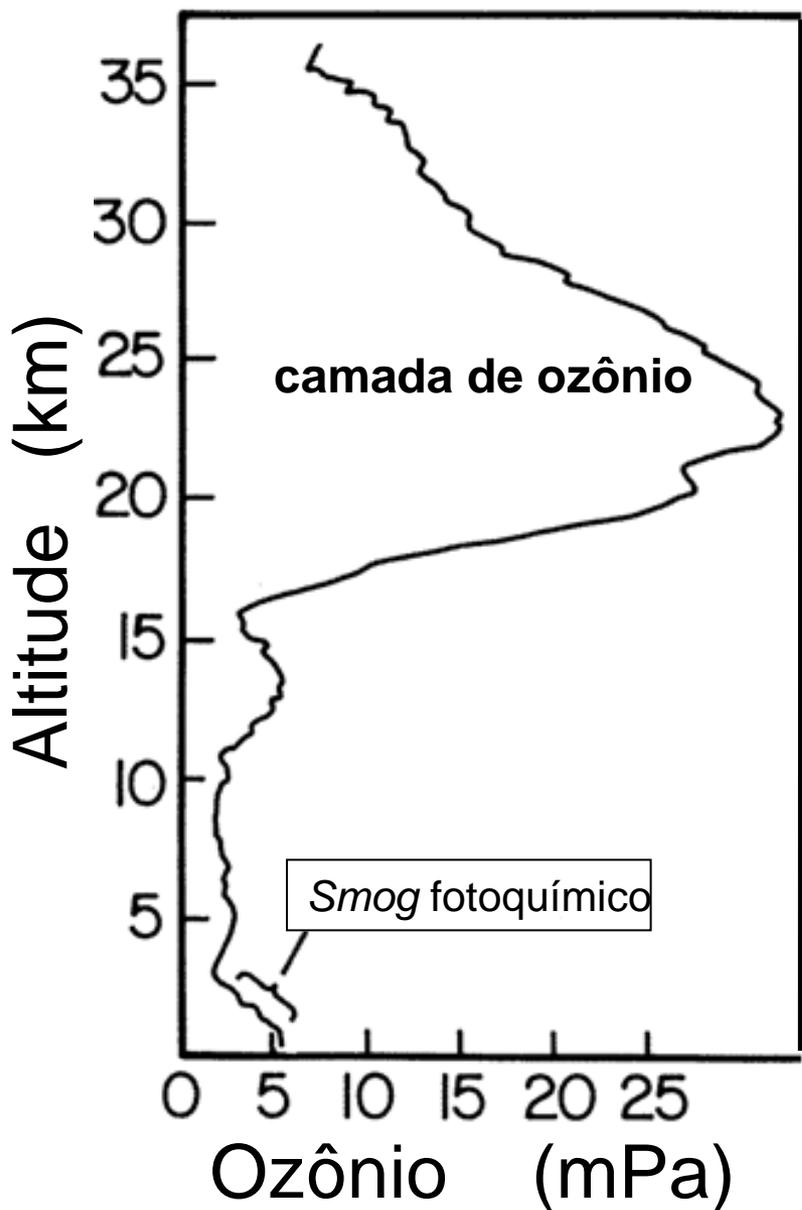


Unidades de concentração: partes por milhão (ppm)

Número de moléculas de CO₂ por um milhão de moléculas de ar

Concentração de CO₂ é medida como razão de mistura

Ozônio atmosférico



Ozônio estratosférico

- ❑ 90% do ozônio atmosférico
- ❑ Papel benéfico: age como filtro de radiação UV
- ❑ Assuntos atuais:
 - Tendência global de diminuição
 - Buraco de ozônio todo ano na primavera na Antártica
 - Anos recentes perda de ozônio na primavera no Ártico

Ozônio troposférico

- ❑ Contém 10% do ozônio atmosférico
- ❑ Impacto negativo: efeitos tóxicos em humanos e vegetação
- ❑ Assuntos atuais:
 - Episódios de altas concentrações de ozônio em atmosfera urbana e rural