

# AGM5823 – Introdução à Química atmosférica

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

Profa. Adalgiza Fornaro

São Paulo, outubro 2023

# Ozônio na troposfera



De onde vem este ozônio?

- ❖ Troca estratosfera / troposfera
- ❖ Produção fotoquímica



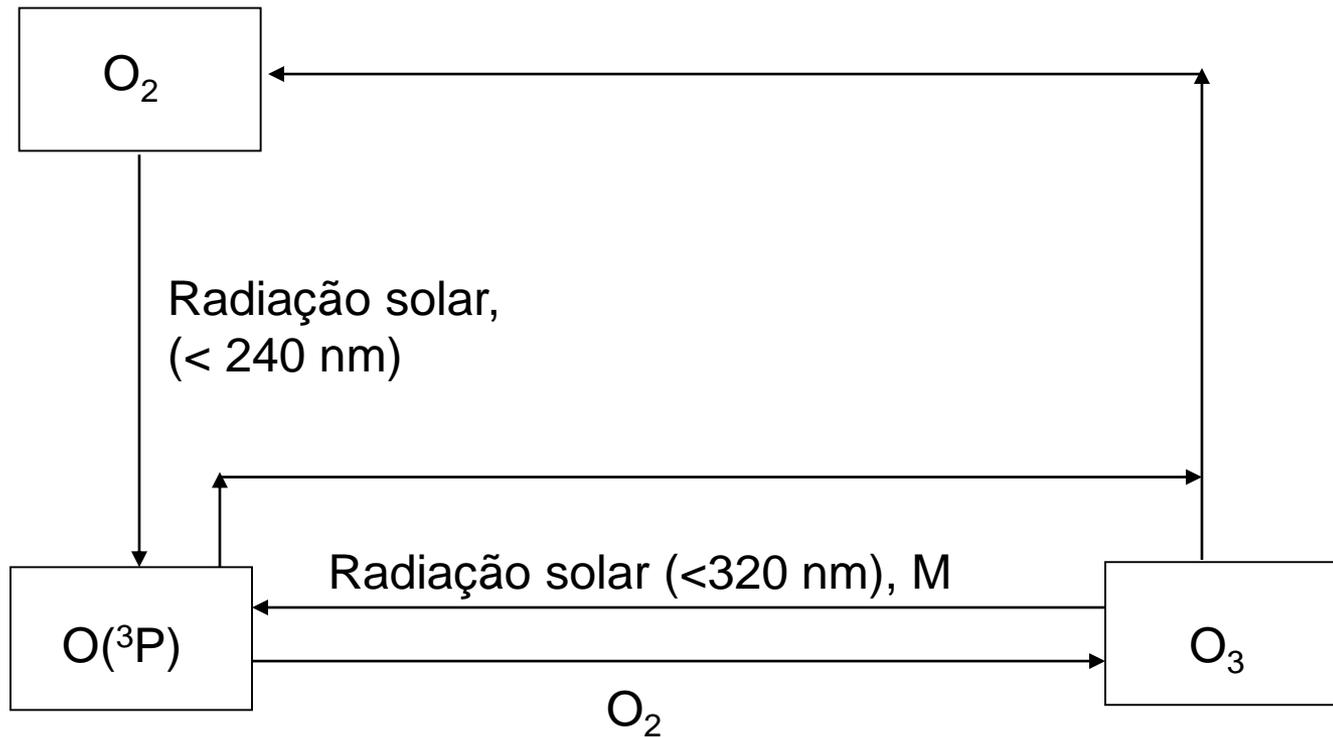
Para onde vai este ozônio?

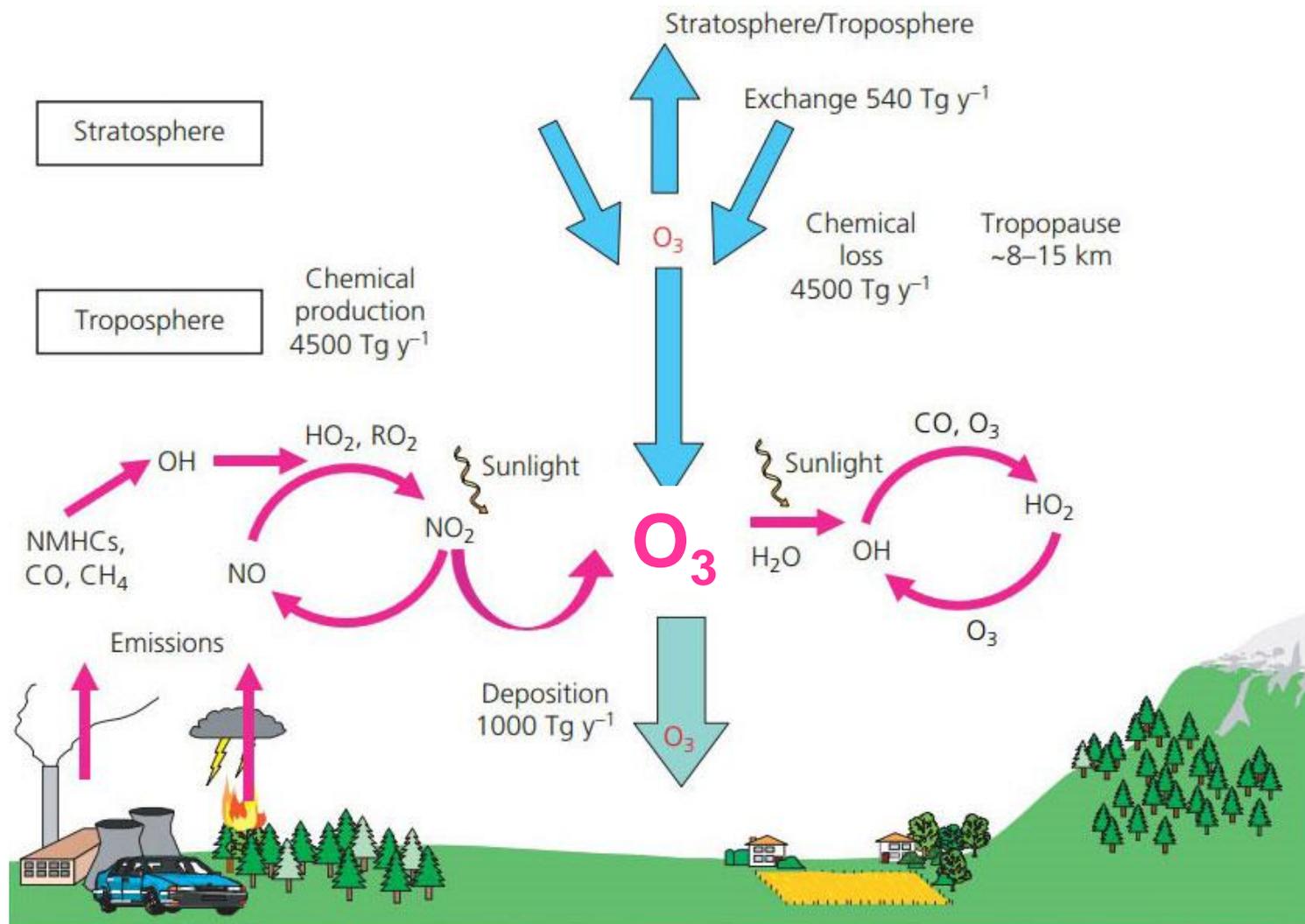
- ❖ Transporte e remoção na superfície
- ❖ Destruição química *in-situ*

Como ozônio é produzido na troposfera?

# 1º. Estratosfera como fonte de O<sub>3</sub> troposférico:

Produção química na estratosfera seguido de transporte para troposfera





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).

Fluxo de  $O_3$  da estratosfera para a troposfera

$\sim 1-2 \times 10^{13}$  moles ano<sup>-1</sup>

==> fonte max. OH  $\sim 2-4 \times 10^{13}$  moles ano<sup>-1</sup>

Fonte global CO  $\sim 6-10 \times 10^{13}$  moles ano<sup>-1</sup>

Fonte global CH<sub>4</sub>  $\sim 3 \times 10^{13}$  moles ano<sup>-1</sup>

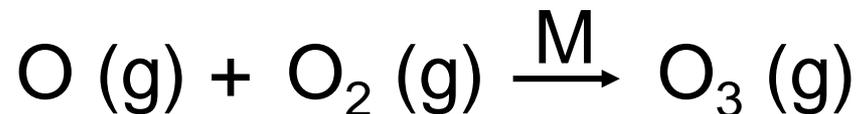
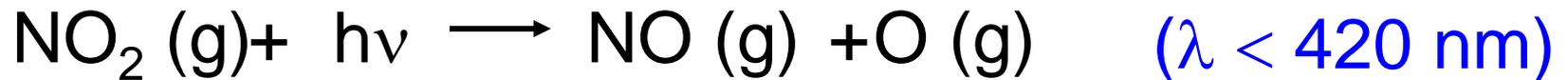
Se não existe outras fontes, OH deve ser “titulado (= consumido)”

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

## 2º. Produção fotoquímica de O<sub>3</sub> 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 NO<sub>2</sub> a fonte do oxigênio atômico que reage com O<sub>2</sub> (21% da composição do ar seco), formando O<sub>3</sub>:



# Produção NO<sub>2</sub>

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



Seguida de reações que ocorrem na atmosfera,



Velocidade de formação de NO<sub>2</sub>

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

Constante de velocidade de 3<sup>a</sup>. Ordem

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

Lembrar que O<sub>2</sub>  
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.

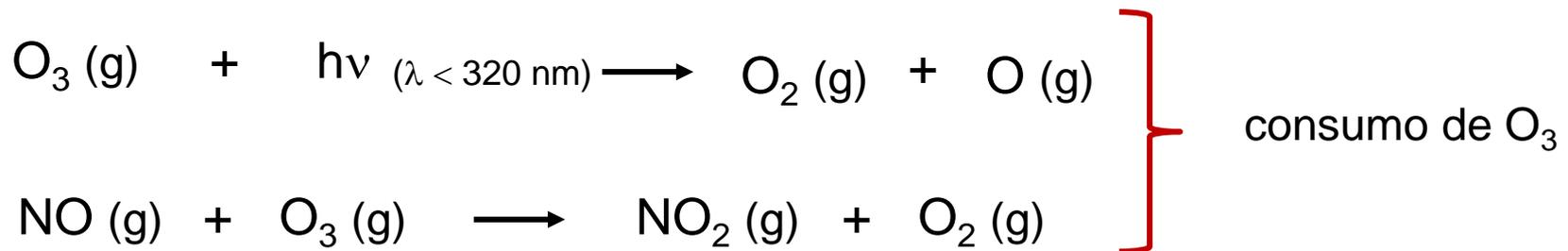
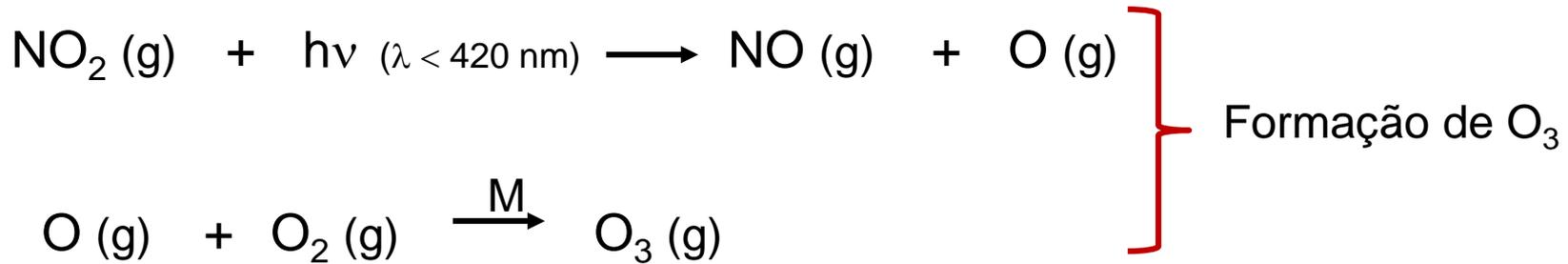
Seguido das reações:



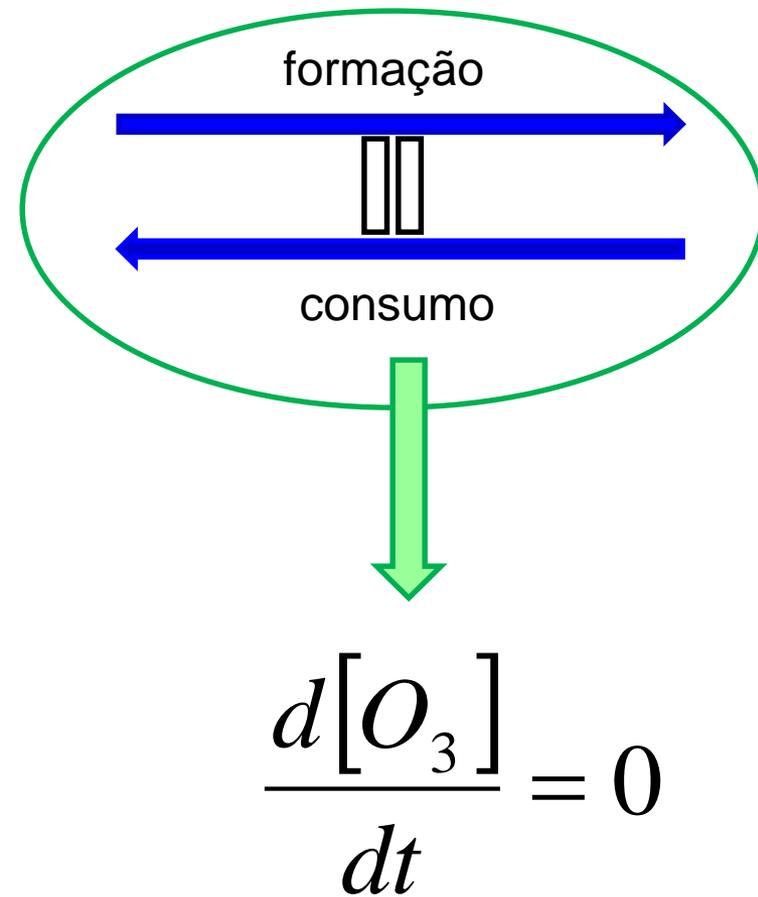
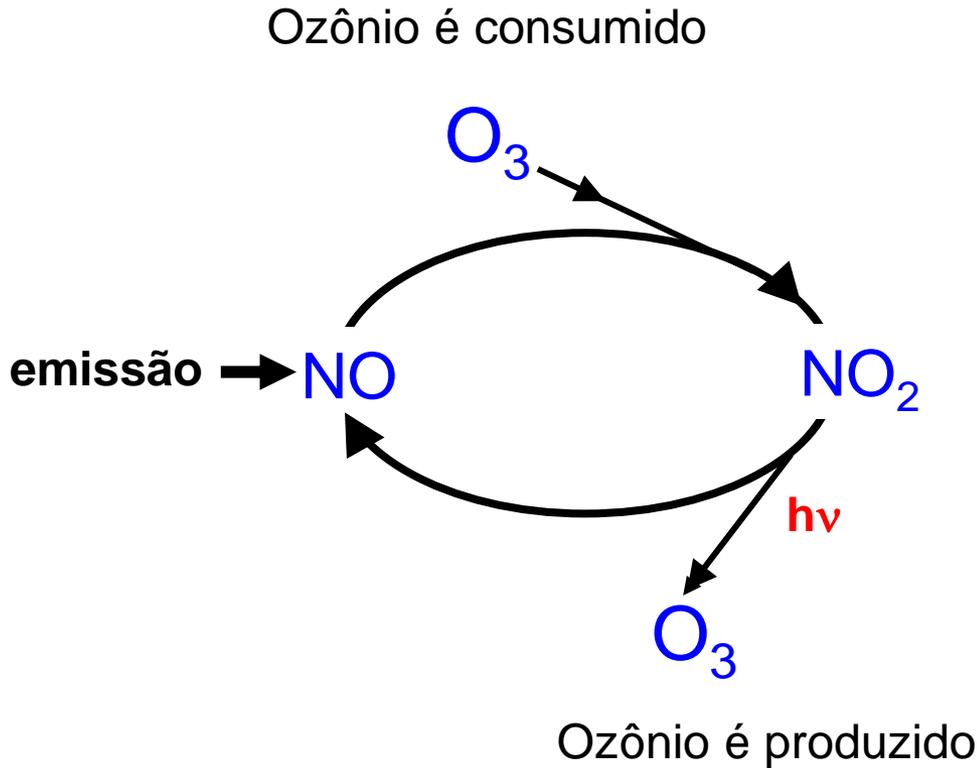
Velocidade de formação de ozônio (depende da fotólise de  $\text{NO}_2$  e do consumo de  $\text{O}_3$  por  $\text{NO}$ ):

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

# Formação de ozônio troposférico: NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>)



Philip Leighton (1961):



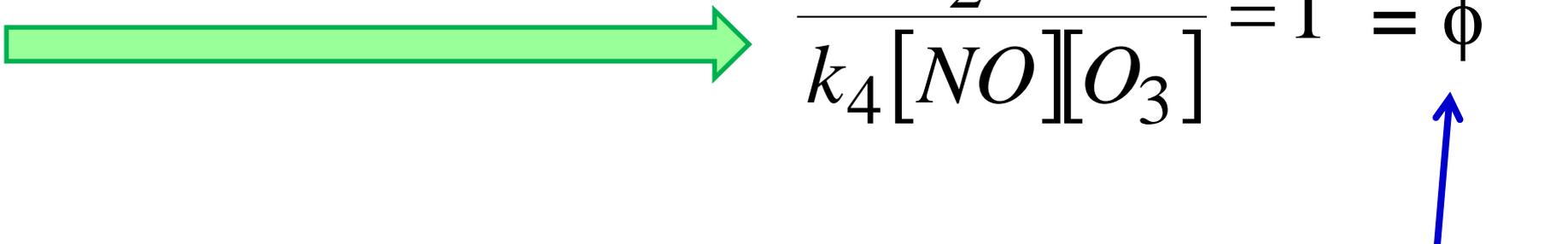
Concentração do ozônio troposférico em condições de estado foto-estacionário.

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

## Relação do estado foto-estacionário

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

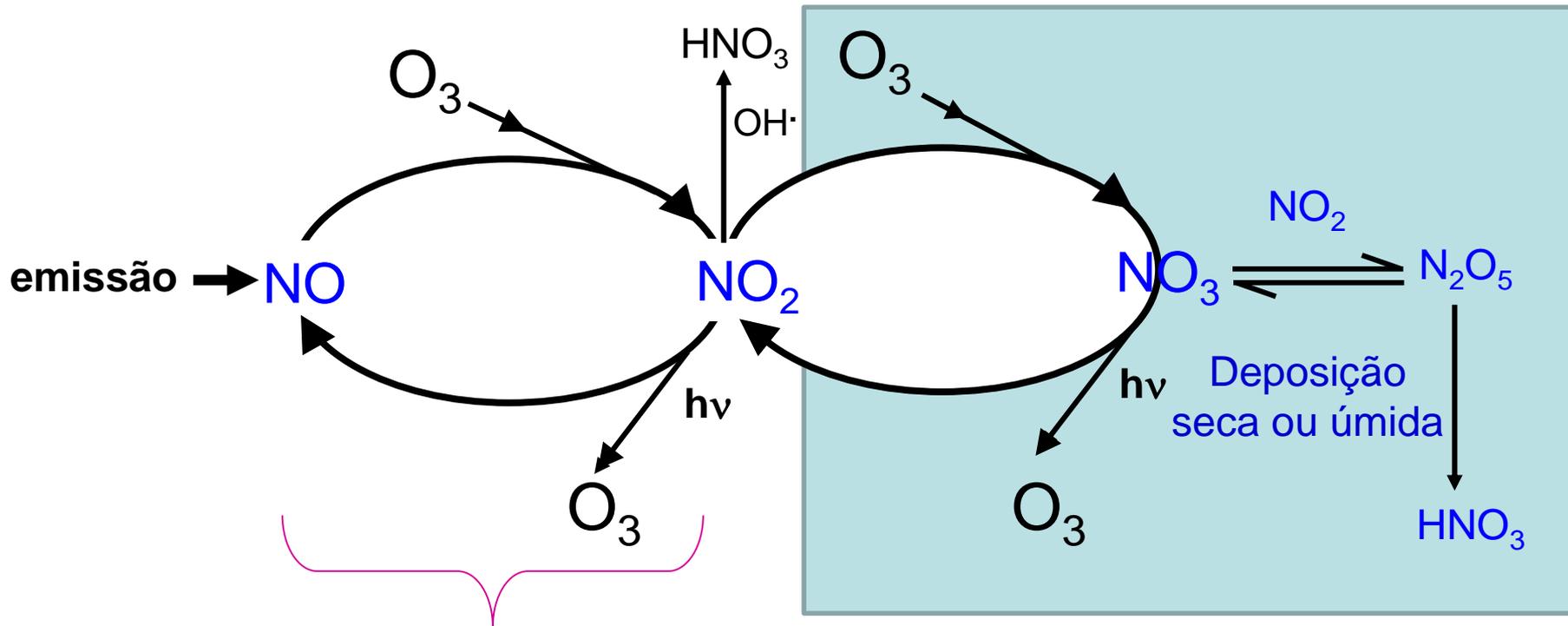
Se total de  $O_3$  não varia com o tempo, significa que a produção é igual ao consumo

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


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

Constante do estado foto-estacionário

# Óxidos de nitrogênio: reações cíclicas na troposfera.



Concentração do ozônio em condições de estado foto-estacionário.

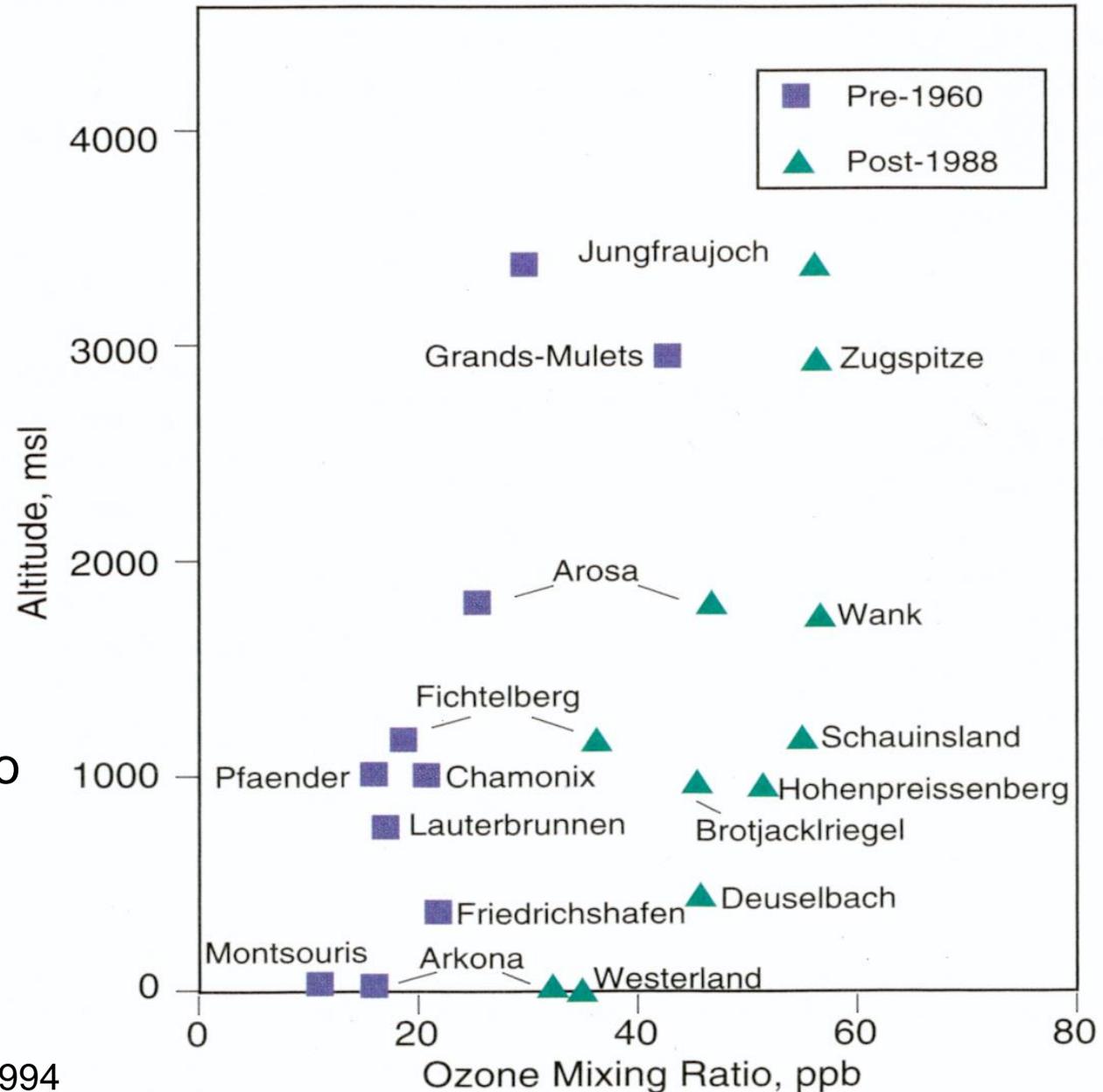
Remoção dos NO<sub>x</sub>

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

# Histórico de medidas de ozônio na troposfera

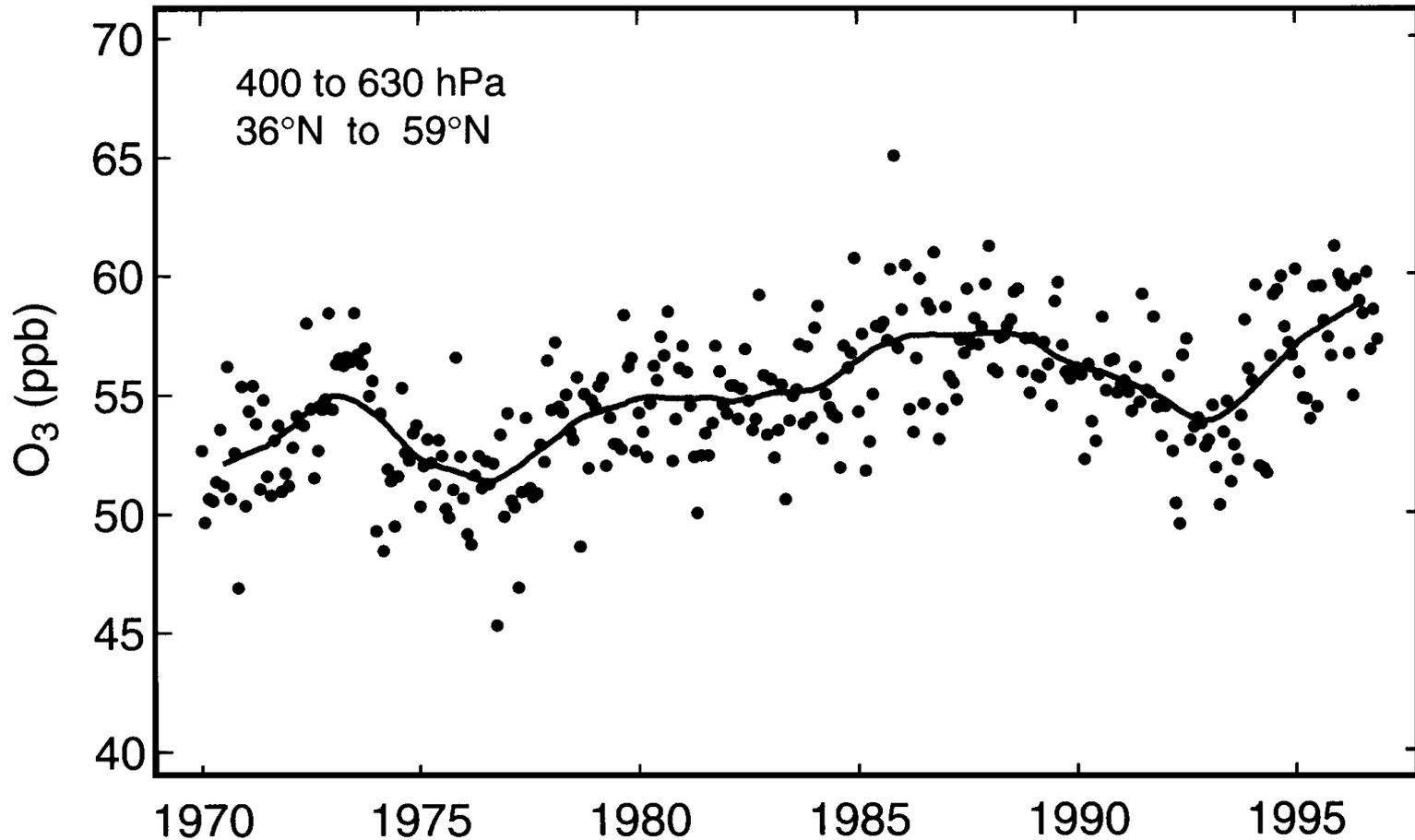
Poucas medidas disponíveis até os anos 1960. Registro mais antigo: Montsouris, 1760. Poucas medidas ópticas a partir do início do século 20.

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



from Staehelin et al., 1994

# Variacão do ozônio na troposfera livre (~3000-8000m de altitude) em latitudes mdias (36°N – 59°N)

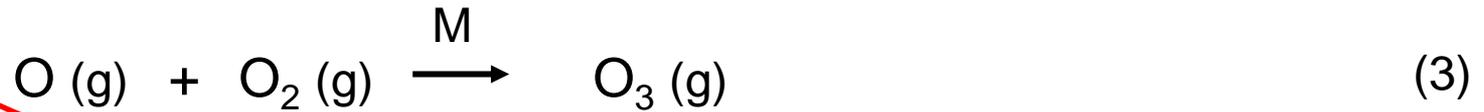
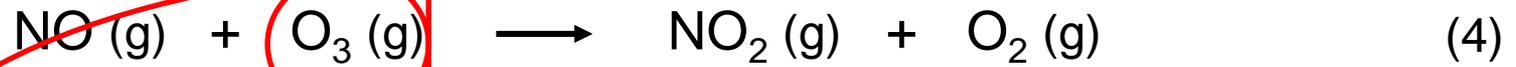


*Data from 9 ozone sonde stations, following Logan, 1999, Figure from IPCC, 2001*

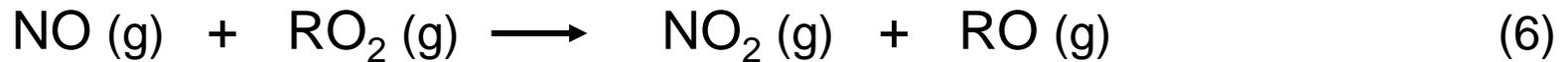
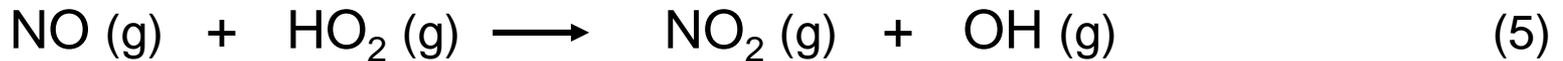
Quebra do estado foto-estacionário: a quantidade de  $O_3$  aumenta ao longo dos horários de ocorrência de reações fotoquímicas:

### **Importância da presença dos compostos orgânicos voláteis (COVs)**

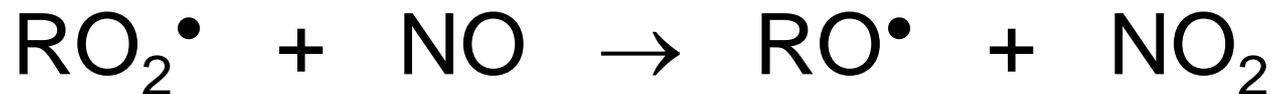
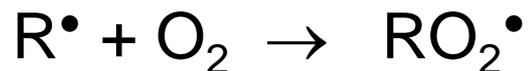
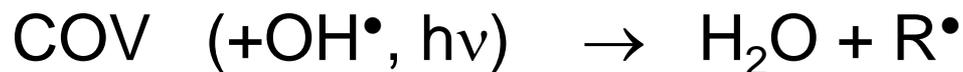
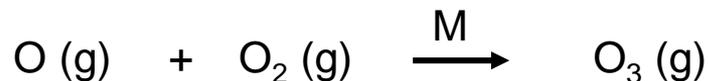
A partir das reações do estado foto-estacionário (produção = consumo), se mais  $O_3$  está sendo formado, portanto se pode inferir que as reações de consumo não ocorrem (ou ocorrem menos) e / ou as reações de produção estão sendo favorecidas.



Essa reação pode acontecer com outros oxidantes do tipo radicais peroxila  $\text{RO}_2$ , portanto sem consumo de  $\text{O}_3$ .



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

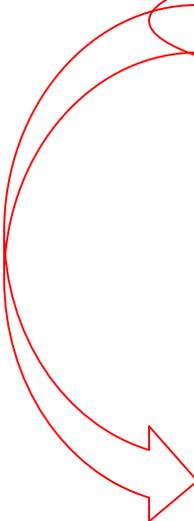
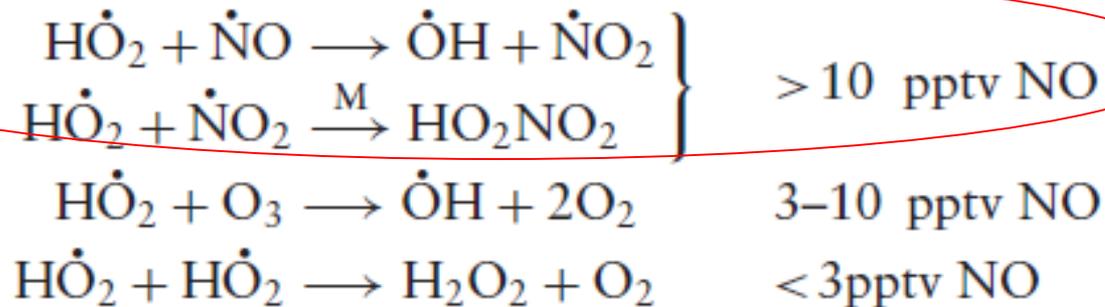


Uma representação para o ciclo completo (reação global) destas reações, considerando oxidação total dos COV's em condições de atmosfera com NOx seria:



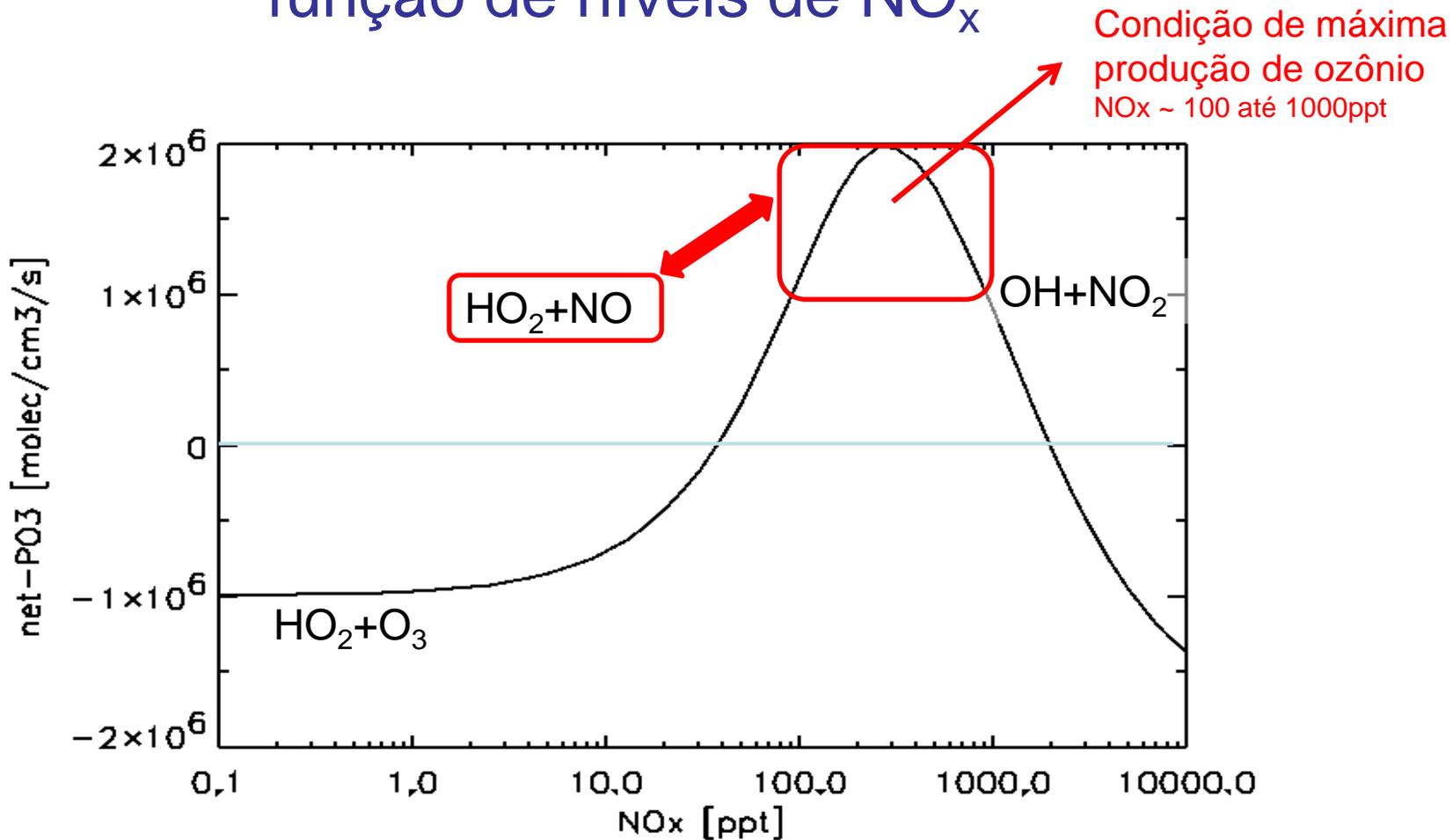
Mais ozônio e radicais são produzidos

Efeito da concentração de NO nas reações de radical hidroperoxila



**Favorece formação de ozônio!!**

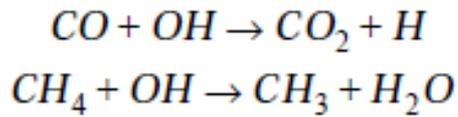
# Velocidade de produção de ozônio como função de níveis de $\text{NO}_x$



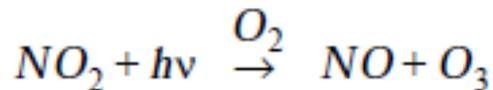
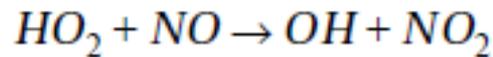
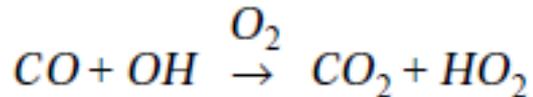
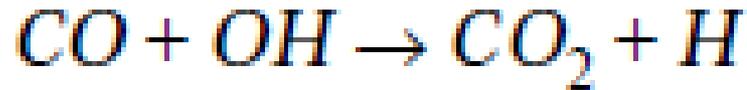
Condições de verão

Guy P. Brasseur

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



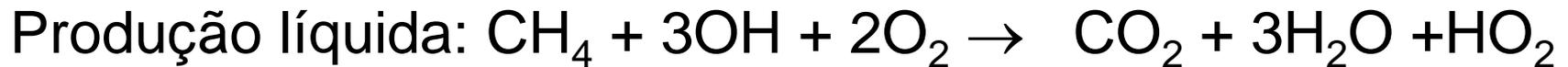
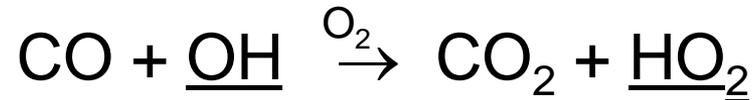
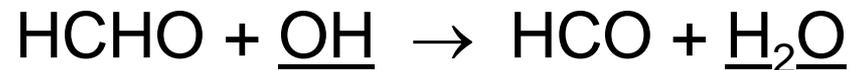
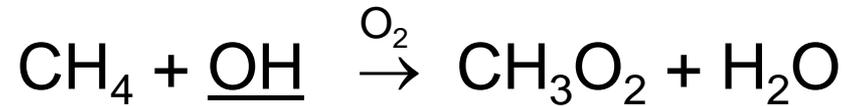
Reações importantes na troposfera livre, pois CO e CH<sub>4</sub> são espécies presentes na atmosfera para reagir com radical OH



Mecanismo de oxidação do **CO (monóxido de carbono)**, produzindo ozônio e catalisada por HO<sub>x</sub>

(HO<sub>x</sub> ≡ H + OH + HO<sub>2</sub>)

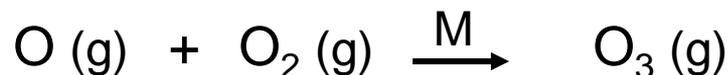
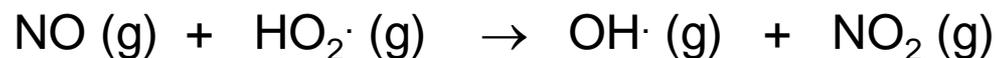
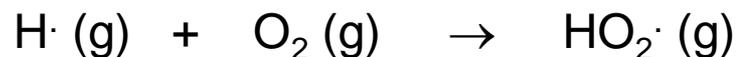
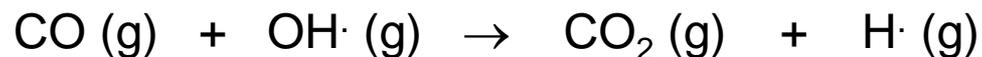
## Ciclo de oxidação do metano (ausência de NO<sub>x</sub>)



**Nenhuma produção de O<sub>3</sub>!!!!!!!!!!!!**

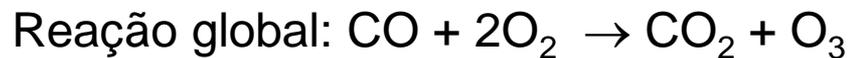
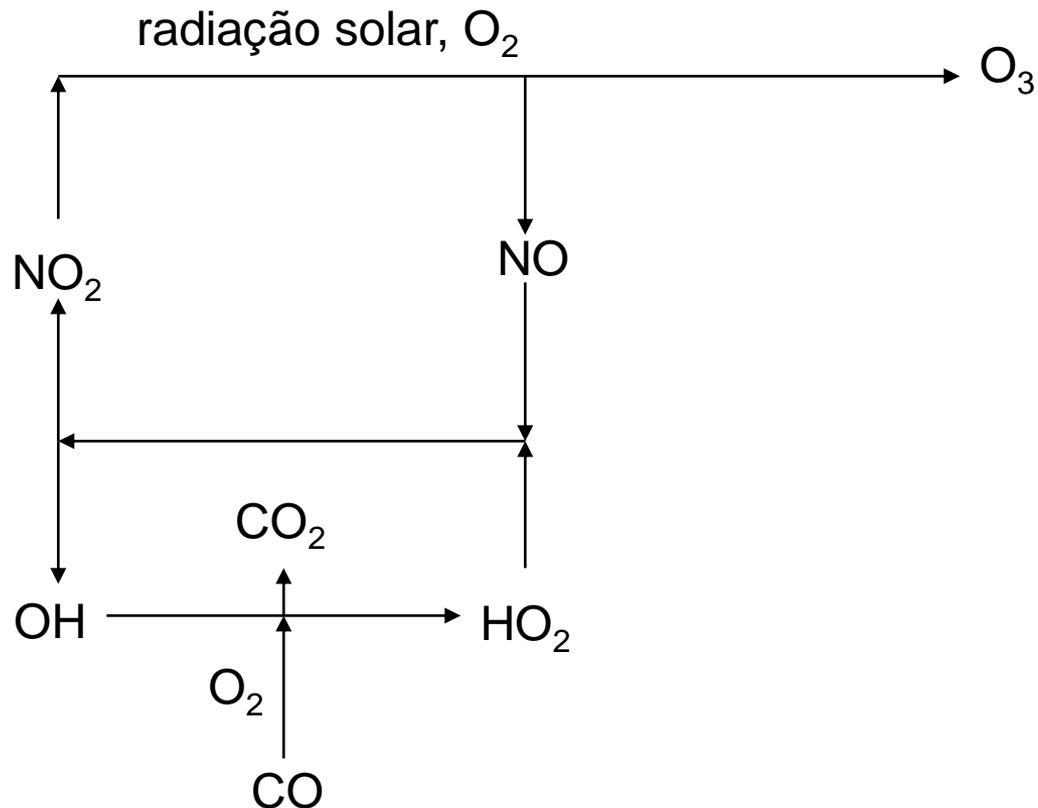
# Reação do monóxido de carbono com radical hidroxila

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



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

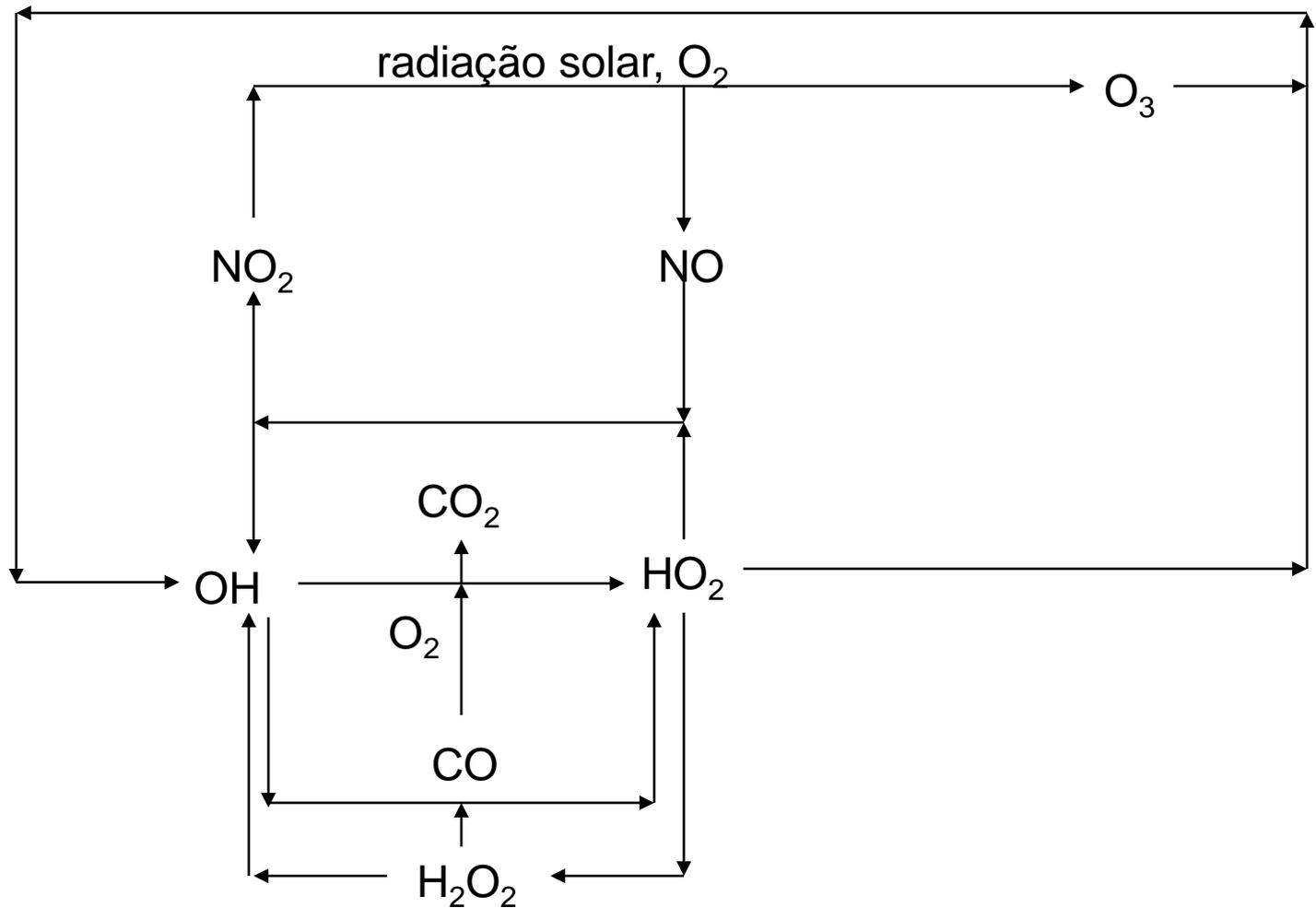
# Ciclo de oxidação do CO (monóxido de carbono)



função catalítica do NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) em reciclar HO<sub>2</sub> para OH

relação entre OH e HO<sub>2</sub> (HO<sub>x</sub>)

# Ciclo de oxidação do CO (monóxido de carbono)



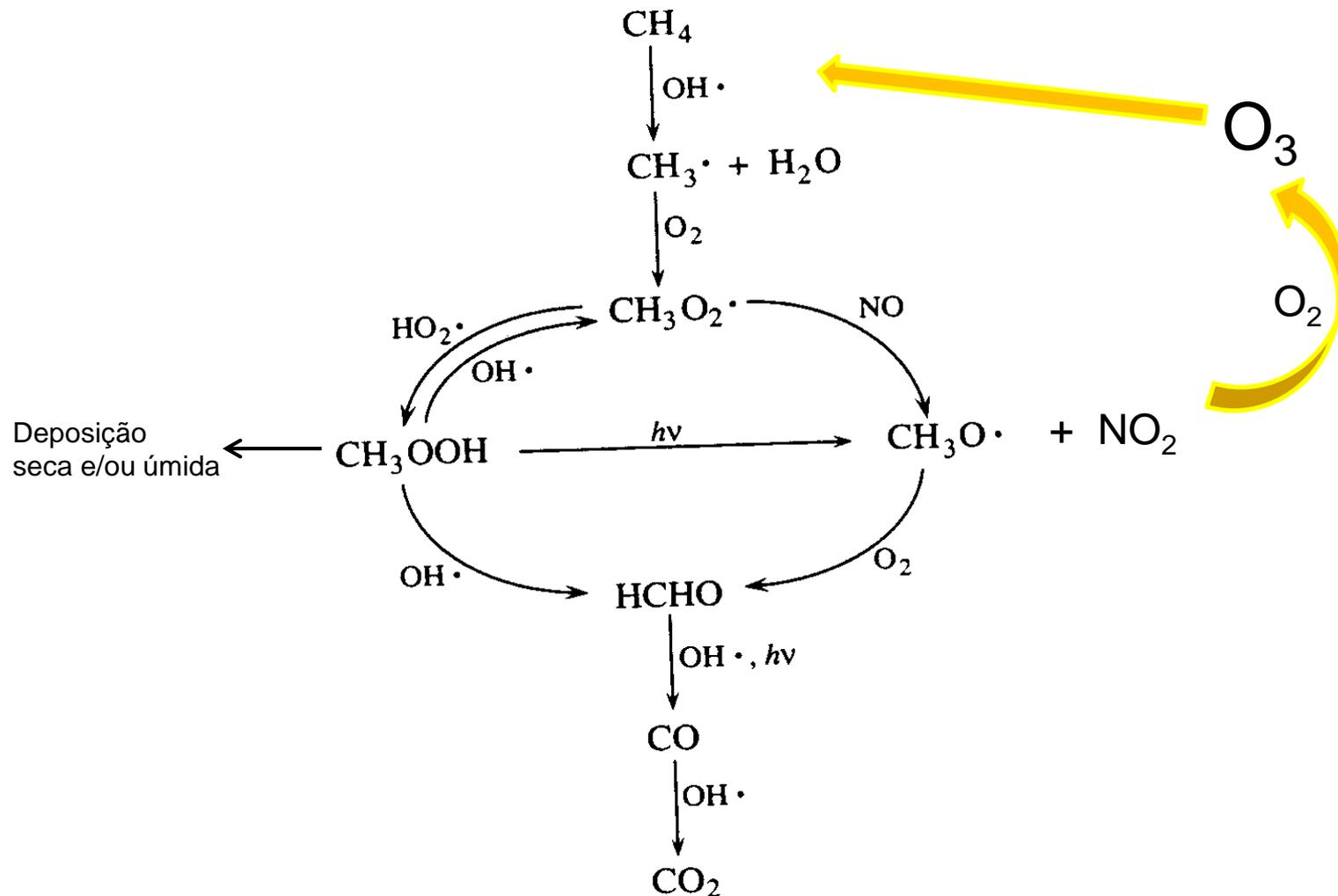
Rad. solar

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

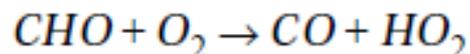
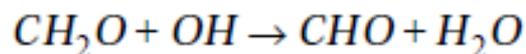
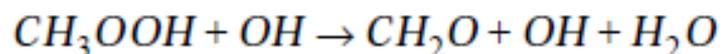
Formação e fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também serve para reciclar  $\text{HO}_2$  para  $\text{OH}$

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

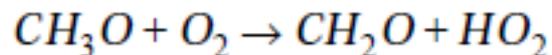
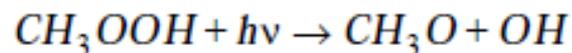
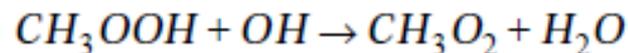
# Ciclo de oxidação do metano



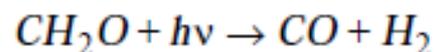
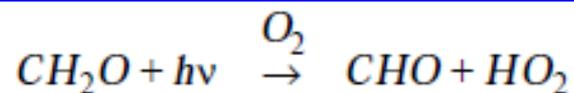
# Mecanismo de oxidação do $\text{CH}_4$ (metano)



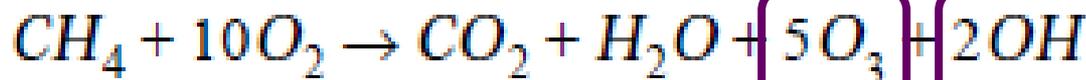
Em condições de  
“pouco”  $\text{NO}_x$



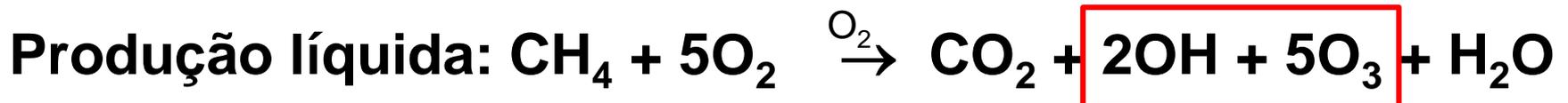
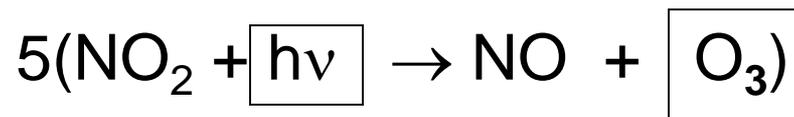
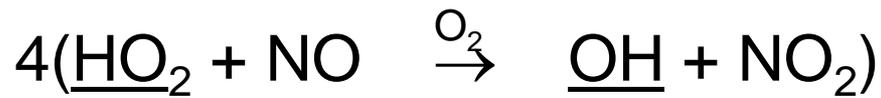
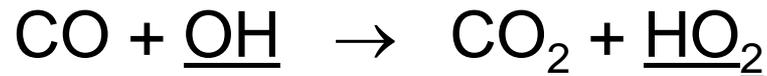
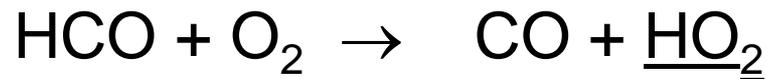
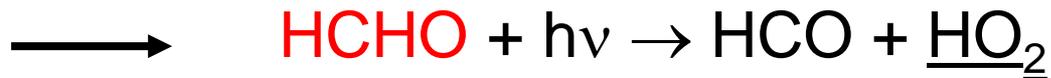
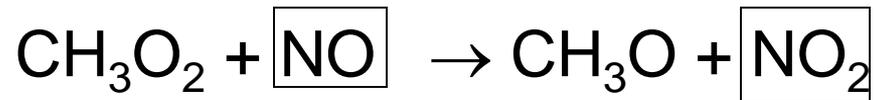
formaldeído



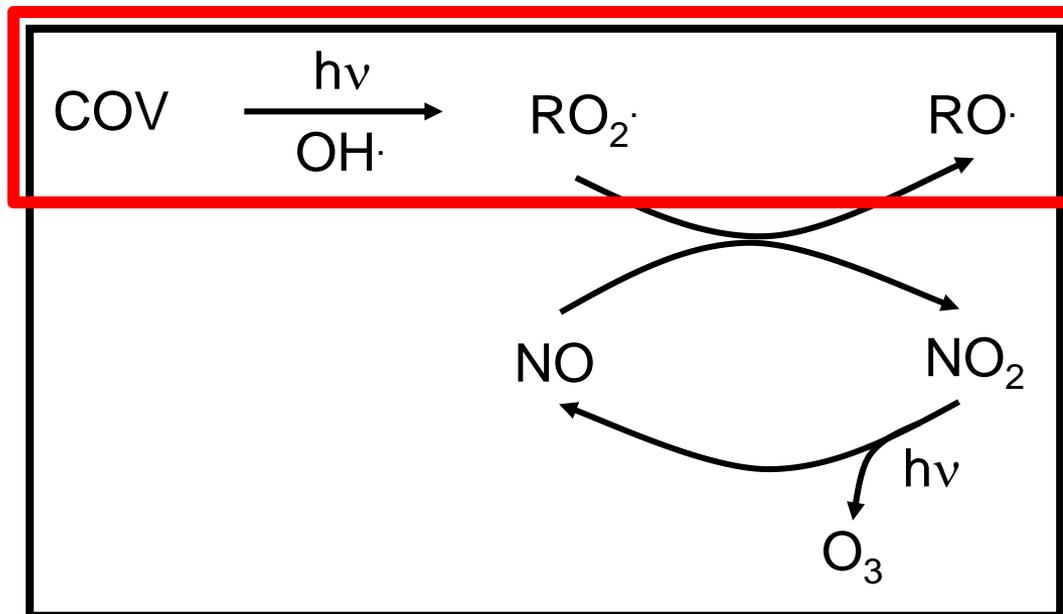
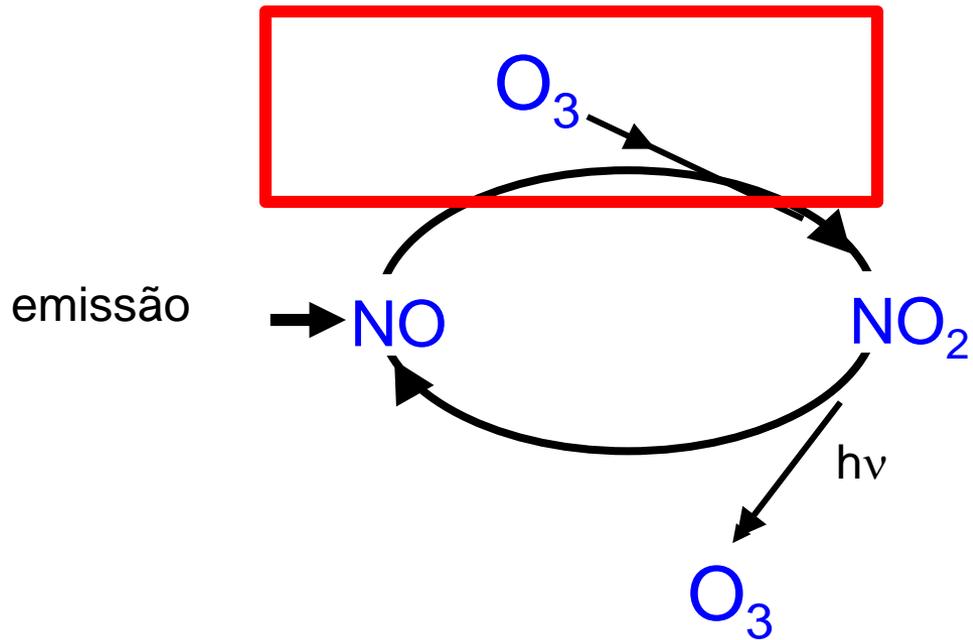
Em condições de  
“muito”  $\text{NO}_x$



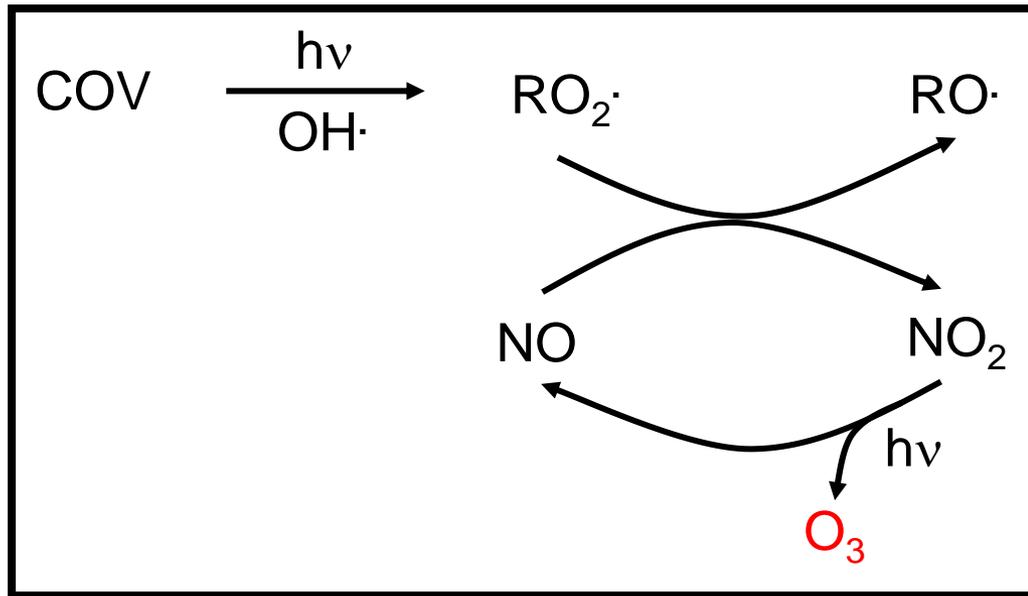
## Ciclo de oxidação do metano (alto NO<sub>x</sub>)



Produção de O<sub>3</sub> e HO<sub>x</sub>



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

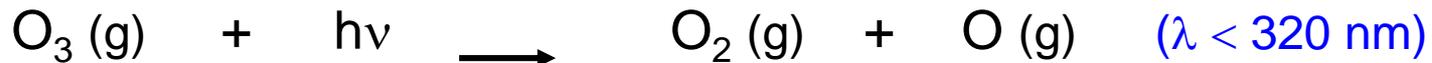
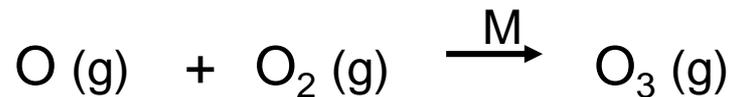


HO<sub>2</sub>· = radical hidroperoxila

CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>· = radical metilperoxila

HO· = radical hidroxila

CH<sub>3</sub>O· = radical metoxi



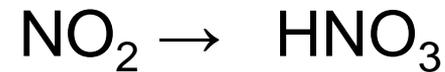
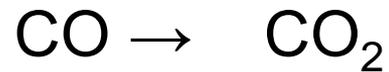
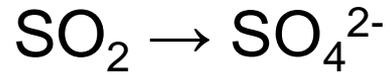
Para quebra do estado foto-estacionário ou seja máxima produção de ozônio:

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)

# 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 OH e outros radicais e também de NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>).

## 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!



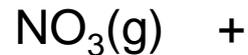
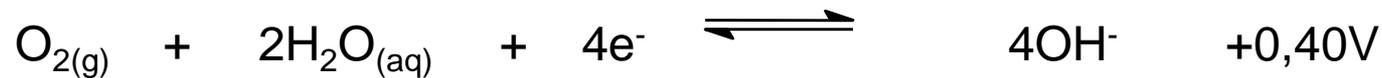
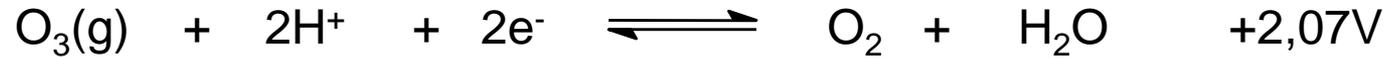
Transferência de elétrons!!!

(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	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{SO}_4^{2-}$	-	-
+5	-	$\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-, \text{N}_2\text{O}_5$	-
+4	$\text{SO}_2, \text{HSO}_3^-, \text{SO}_3^{2-}$	$\text{NO}_2$	$\text{CO}_2$
+3	-	$\text{NO}_2^-$	$\text{COOHCOOH}$ (ácido oxálico)
+2	-	$\text{NO}$	$\text{HCOOH}$ (ácido fórmico)
+1	-	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{HCOHCO}$ (aldeído glicólico)
0	$\text{S}, \text{CH}_3\text{SOCH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{HCHO}$ (formaldeído)
-1	$\text{CH}_3\text{SSCH}_3$	-	$\text{H}_3\text{CCHO}$ (acetaldeído), $\text{C}_6\text{H}_6$ (benzeno)
-2	$\text{H}_2\text{S}, \text{COS}, \text{CS}_2,$ $\text{CH}_3\text{SCH}_3$	-	$\text{H}_3\text{COH}$ (metanol), $\text{C}_6\text{H}_{12}$ (ciclo hexano)
-3	-	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{RNH}_2$	$\text{H}_3\text{CCH}_3$ (etano)
-4	-	-	$\text{CH}_4$ (metano)

## Oxidantes atmosféricos



Halogenados Cl e Br

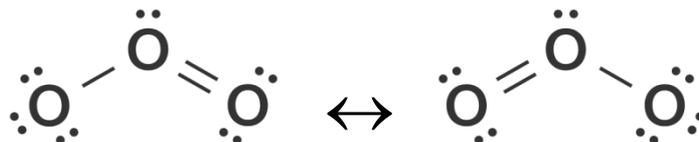
# O que é um radical livre?

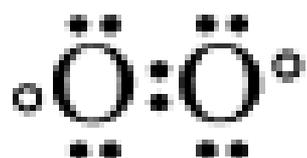
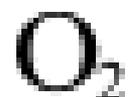
- Os radicais livres têm **um elétron externo desemparelhado**,
- Frequentemente são, identificados por um ponto:  $\text{NO}_2^\bullet$  ou  $\text{OH}^\bullet$ ,
- são muito reativos,
- frequentemente são formados por fotólise,
- reação entre um radical e um não radical leva à formação de outro radical,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

Exemplos:

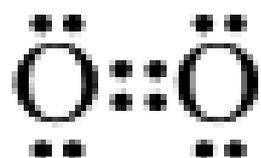


**Ozônio –  $\text{O}_3$  não é radical!!!**

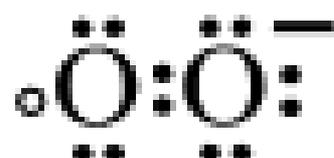




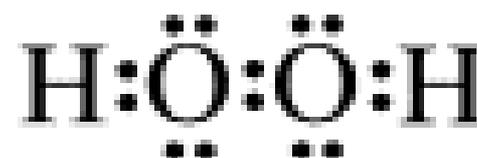
triplet oxygen



singlet oxygen



superoxide anion  
radical



hydrogen peroxide



hydroxyl radical

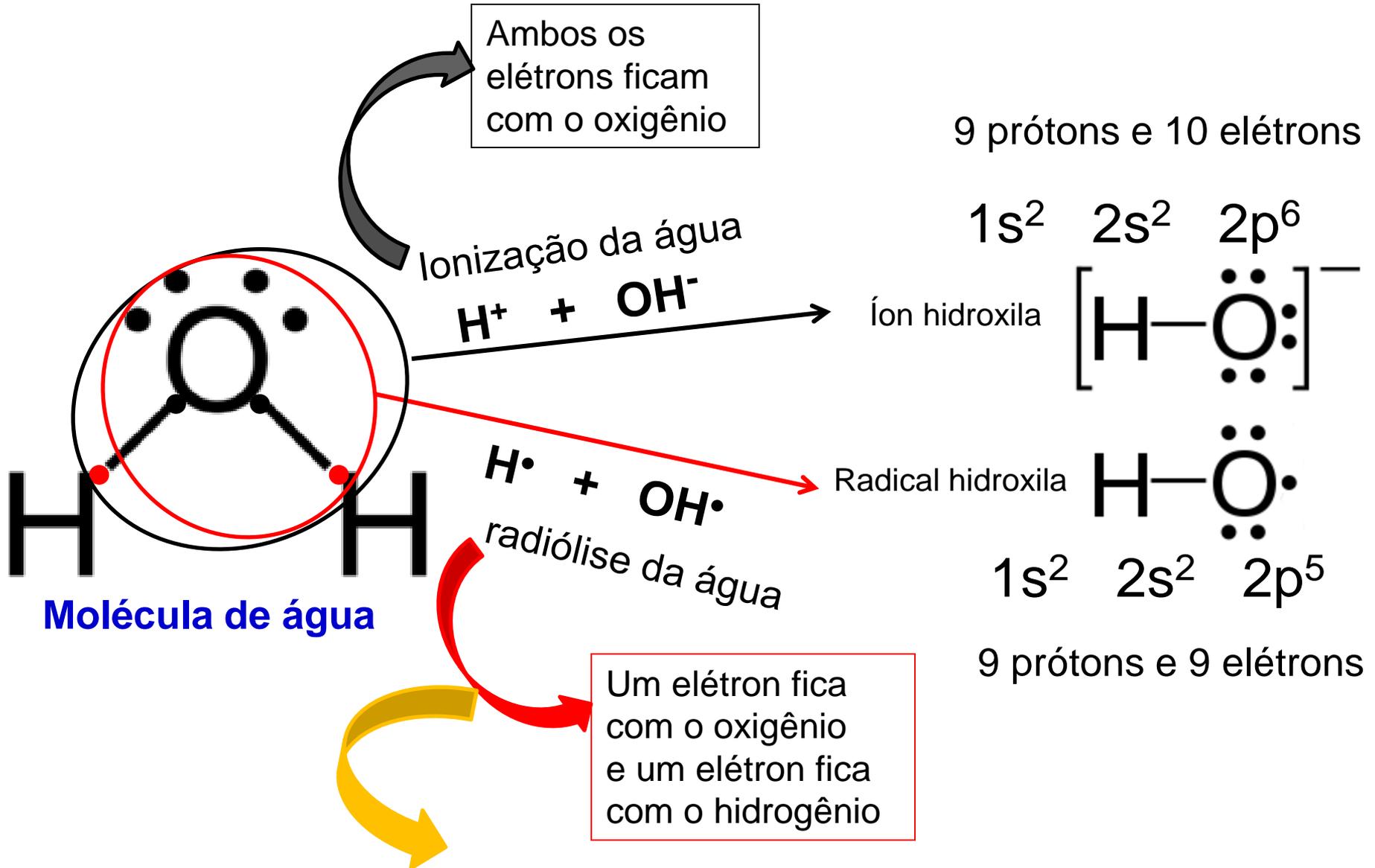


nitric oxide  
(nitrogen monoxide)

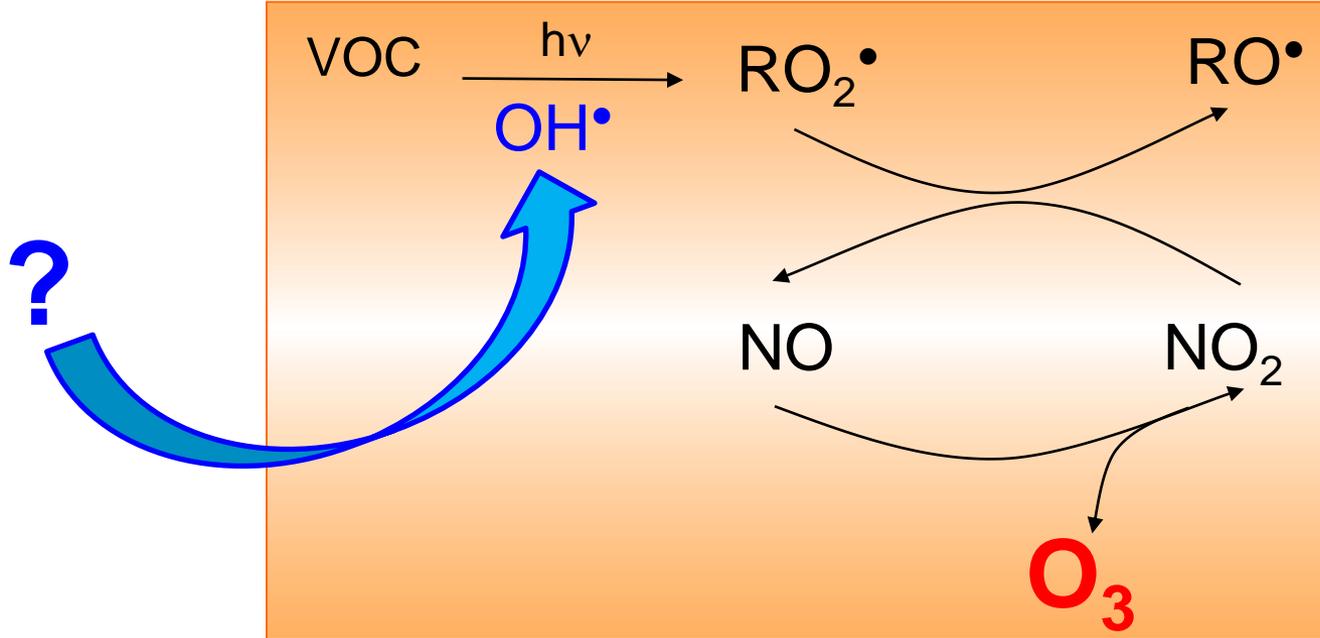


peroxynitrite anion

# Radical hidroxila produzido pela radiólise da água



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

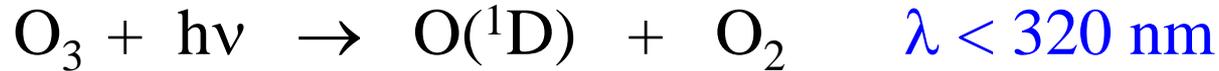
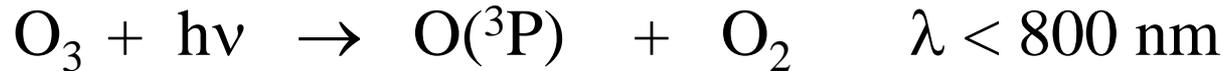


Reações entre compostos orgânicos voláteis (COVs) e NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) na presença de radiação solar, produzindo ozônio.

## 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 /  $\text{cm}^3$ ),
- ✓ 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:

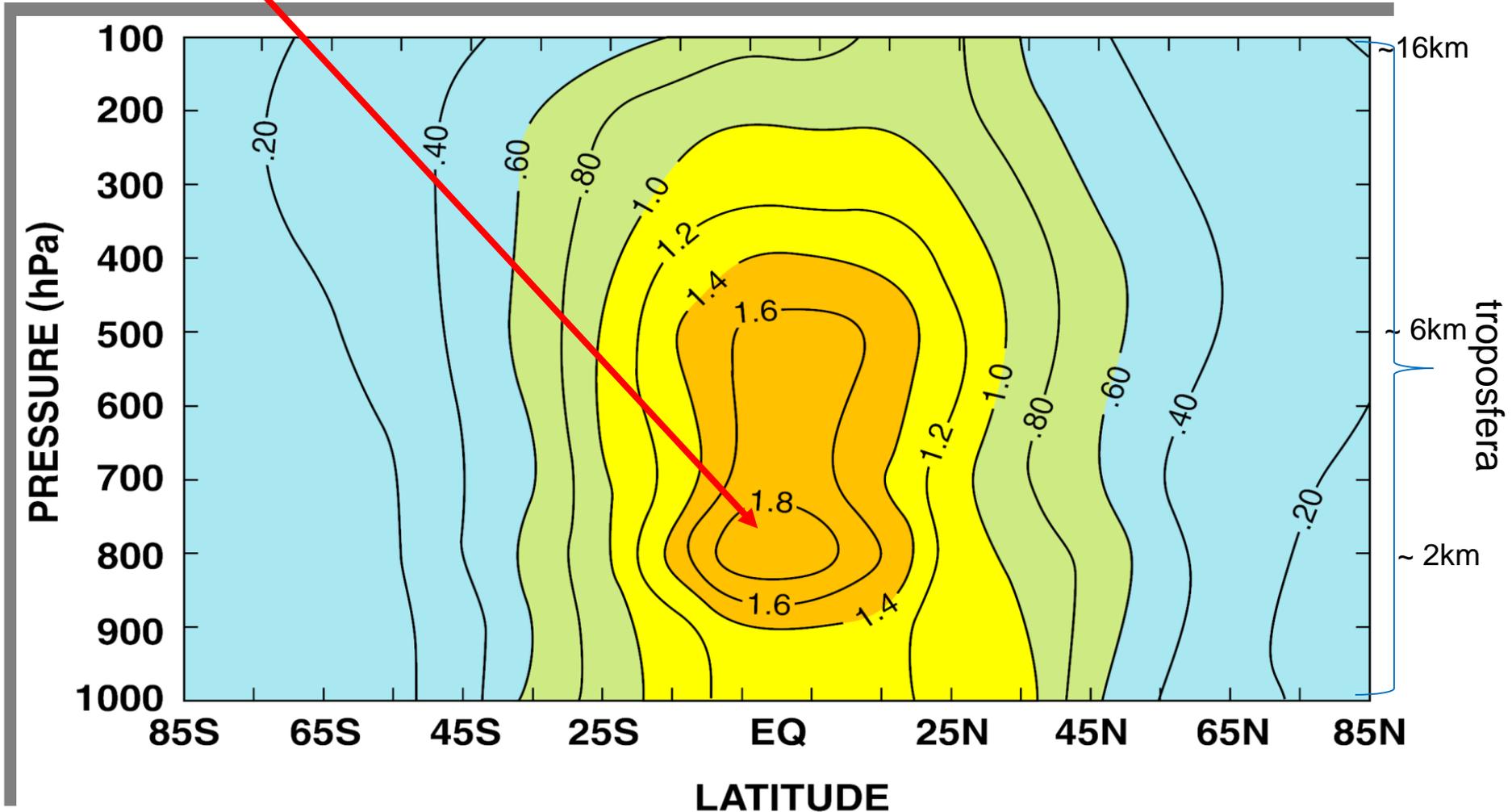


Somente uma fração dos radicais  $\text{O}({}^1\text{D})$  reagem com vapor de água, pois em mais de 90% das vezes ocorre:



# Distribuição de radicais OH (ppt) na atmosfera:

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



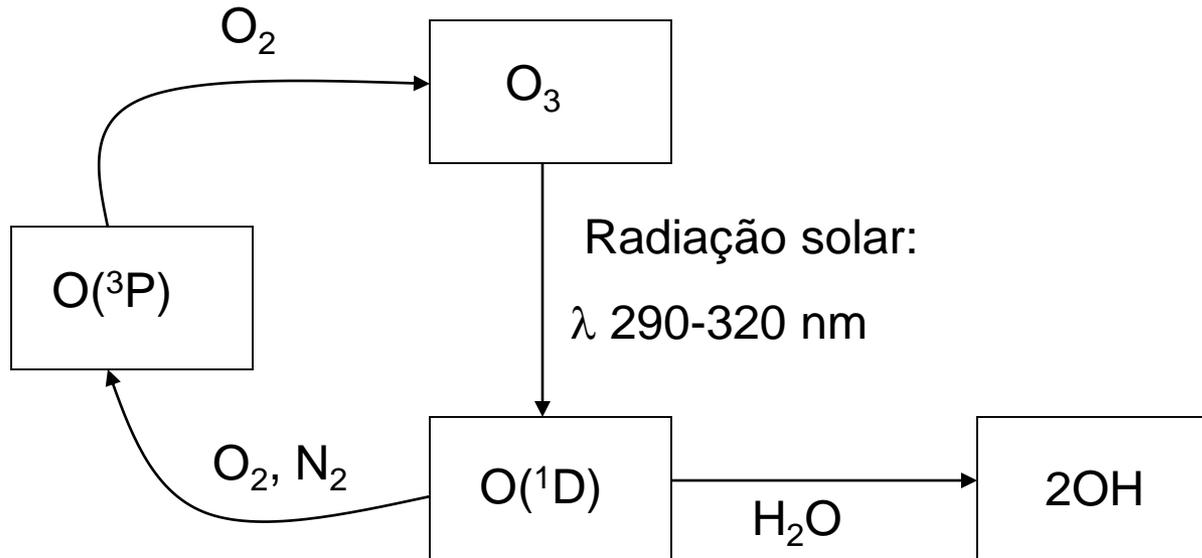
Oberve que este é um resultado de **saída de modelo e não foi** ainda experimentalmente validado

Guy P. Brasseur

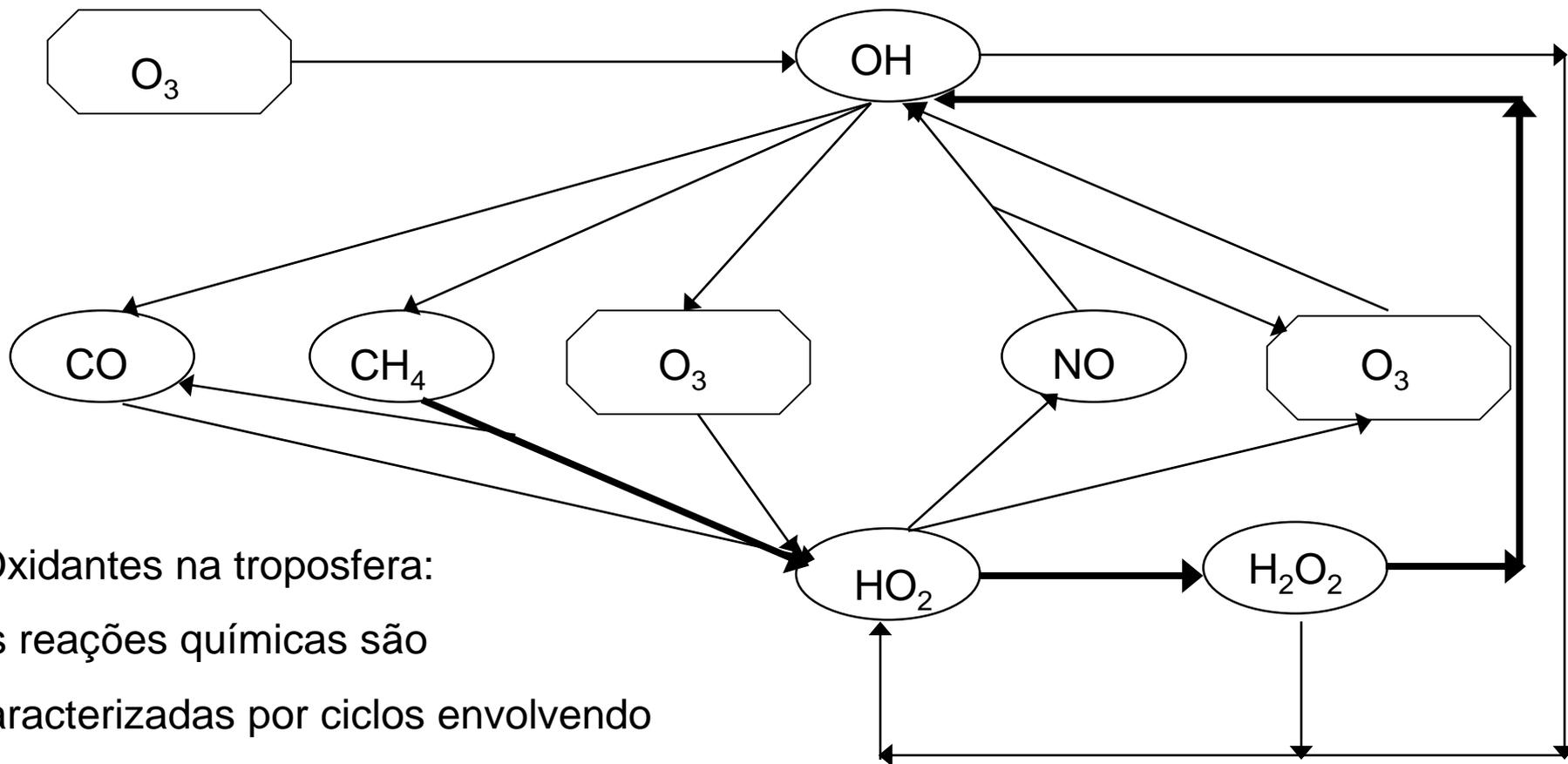
(Max Planck Institute for Meteorology and National Center for Atmospheric Research)

# Principal fonte de OH troposférico:

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



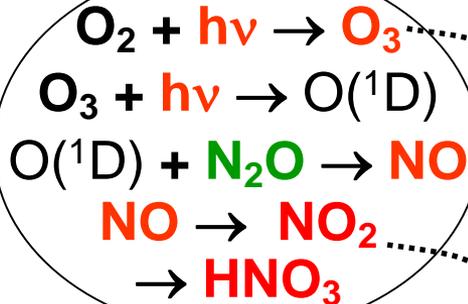
# Descrição geral da química oxidante na troposfera



Oxidantes na troposfera:  
as reações químicas são  
caracterizadas por ciclos envolvendo  
radicais

# Ozônio e Precursores

**Ozônio**



Estratosfera

Troposfera

In-situ química  
(NO<sub>x</sub>)

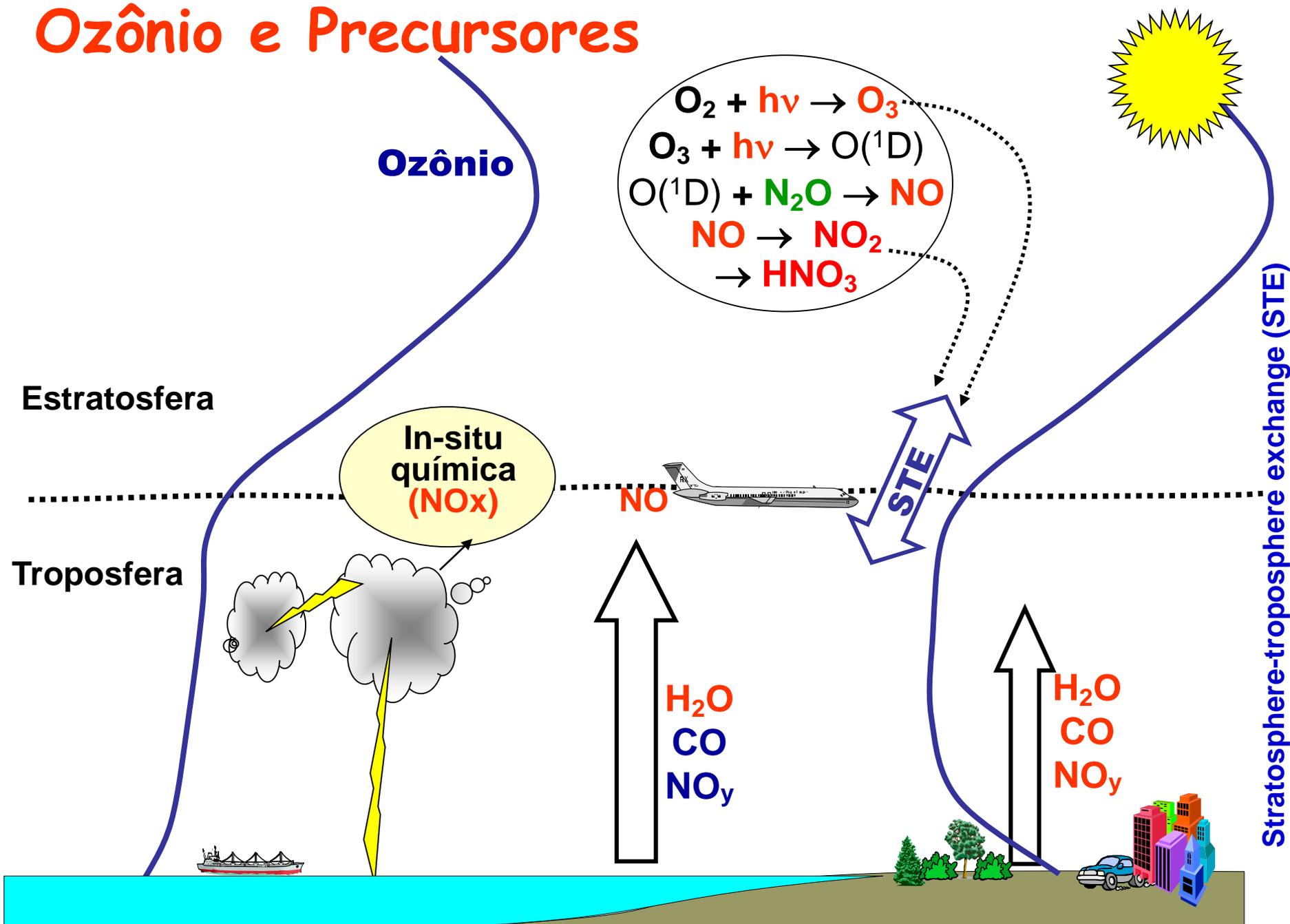
NO

H<sub>2</sub>O  
CO  
NO<sub>y</sub>

H<sub>2</sub>O  
CO  
NO<sub>y</sub>

STE

Stratosphere-troposphere exchange (STE)



# Produção e consumo fotoquímico

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

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



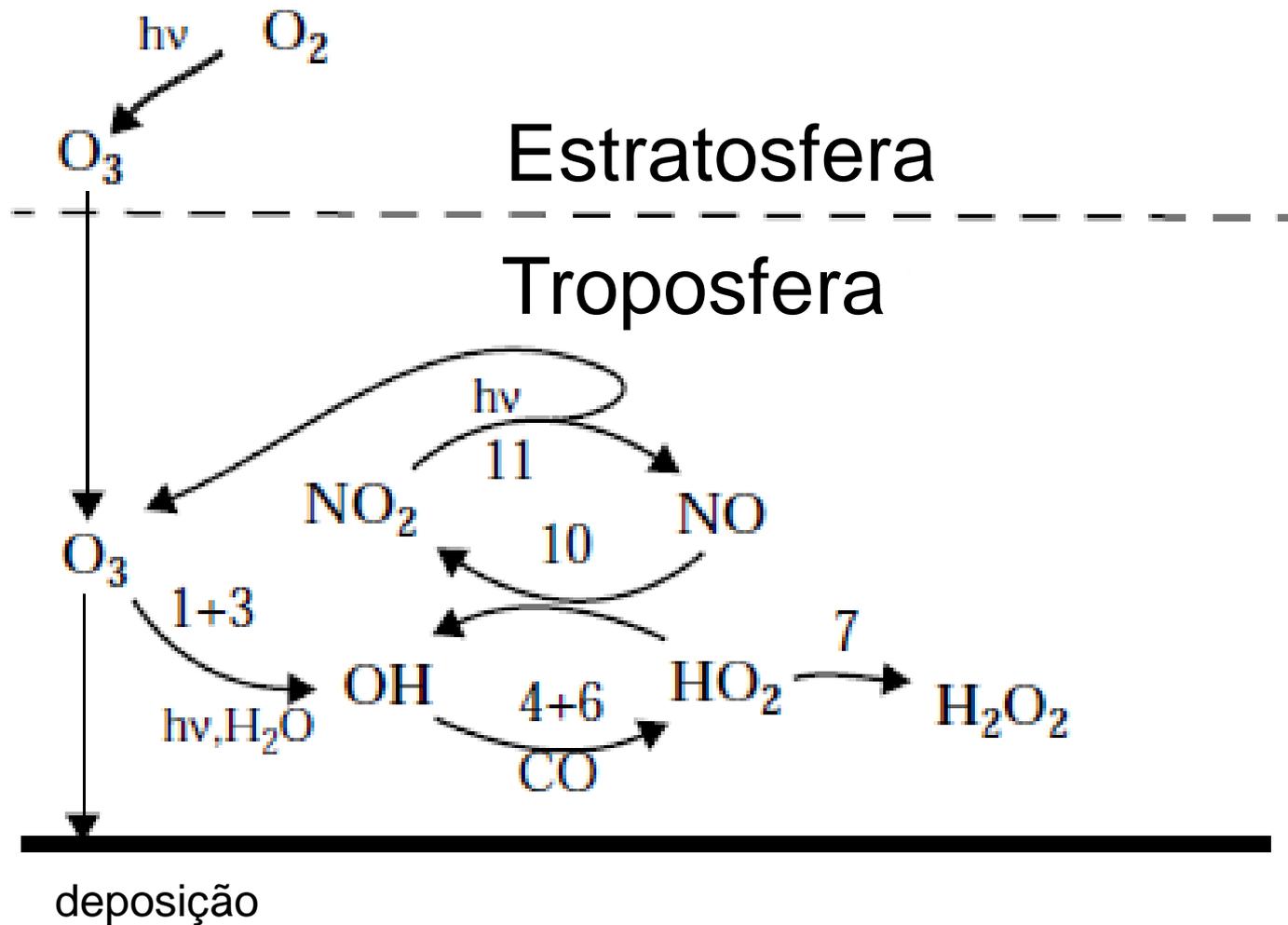
→  $\text{HO}_2$  é produzido por oxidação de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , NMHC

- **Consumo:**



seguido por





Mecanismo para reações químicas dos compostos  $O_3 - HO_x - NO_x - CO$  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):	<b>10-20 ppb</b>
Regiões remotas no Hemisfério Norte:	<b>20-40 ppb (variando por estação e latitude)</b>
Áreas rurais durante eventos de poluição	<b>80-100 ppb</b>
Pico de O <sub>3</sub> em áreas urbanas durante eventos de poluição	<b>120-200 ppb</b>
Máximo urbano de O <sub>3</sub> (Los Angeles, Mexico City)	<b>490 ppb</b>
Camada de ozônio estratosférico	<b>15000 ppb</b>
USEPA padrão para a saúde de ozônio	<b>125 ppb, 1-hora exposição</b>
(proposta de revisão):	<b>85 ppb, 8 horas de exposição</b>
CONAMA (Brasil)	<b>80 ppb, médias 8 horas de exposição</b>

## **Bibliografia:**

[https://personal.ems.psu.edu/~brune/m532/m532\\_ch4\\_troposphere.htm](https://personal.ems.psu.edu/~brune/m532/m532_ch4_troposphere.htm)

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

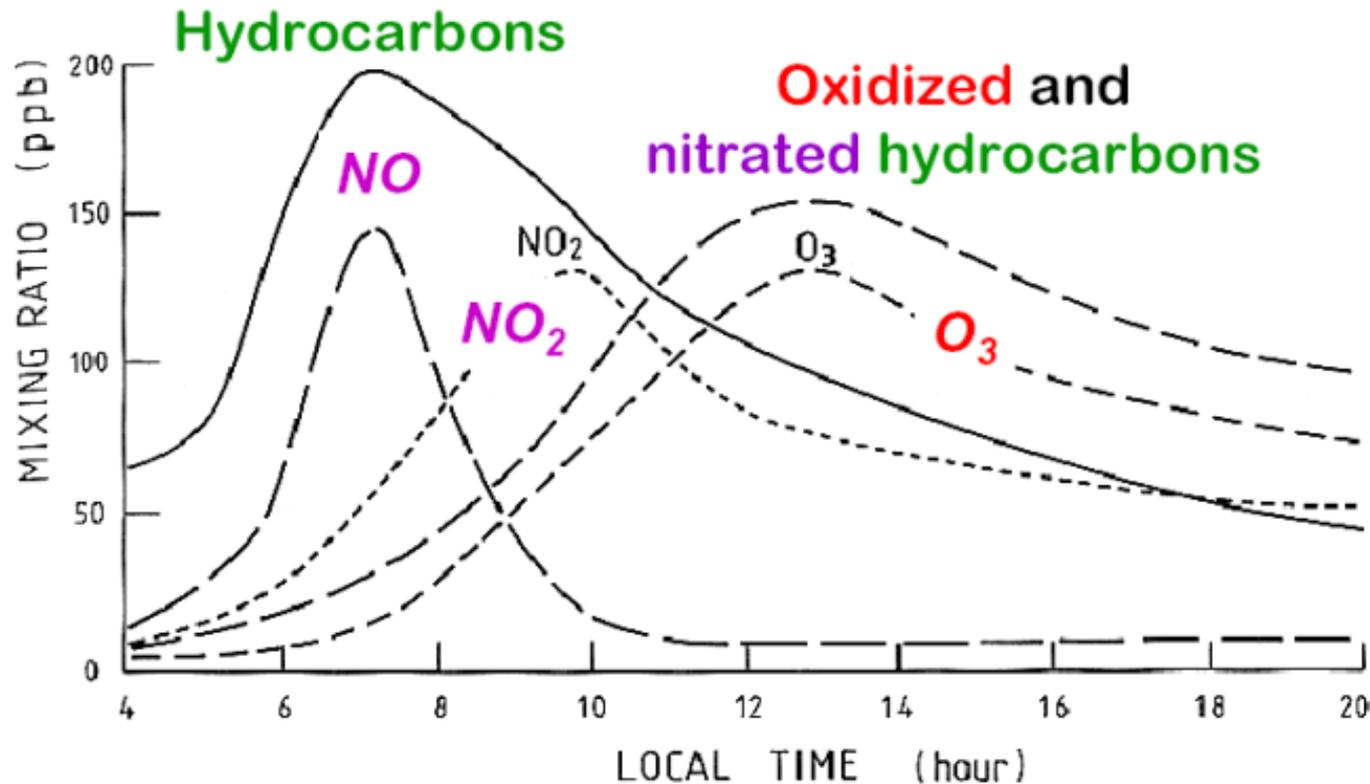
D.J. Jacob, “Introduction to Atmospheric Chemistry”, Princeton University Press, Princeton, 1999.

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.

Para um dia típico de *smog* de ozônio (evento de poluição do ar em centros urbanos), a variação diurna de poluentes seguem um certo padrão:



- picos de NO e hidrocarbonetos pela manhã
- formação de  $\text{NO}_2$  às custas de NO
- formação de aldeídos às custas de hidrocarbonetos
- formação de ozônio
- redução das concentrações à noite

Aplicação importante das reações químicas envolvendo ozônio troposférico são os modelos de qualidade do ar:

# 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](#)

