

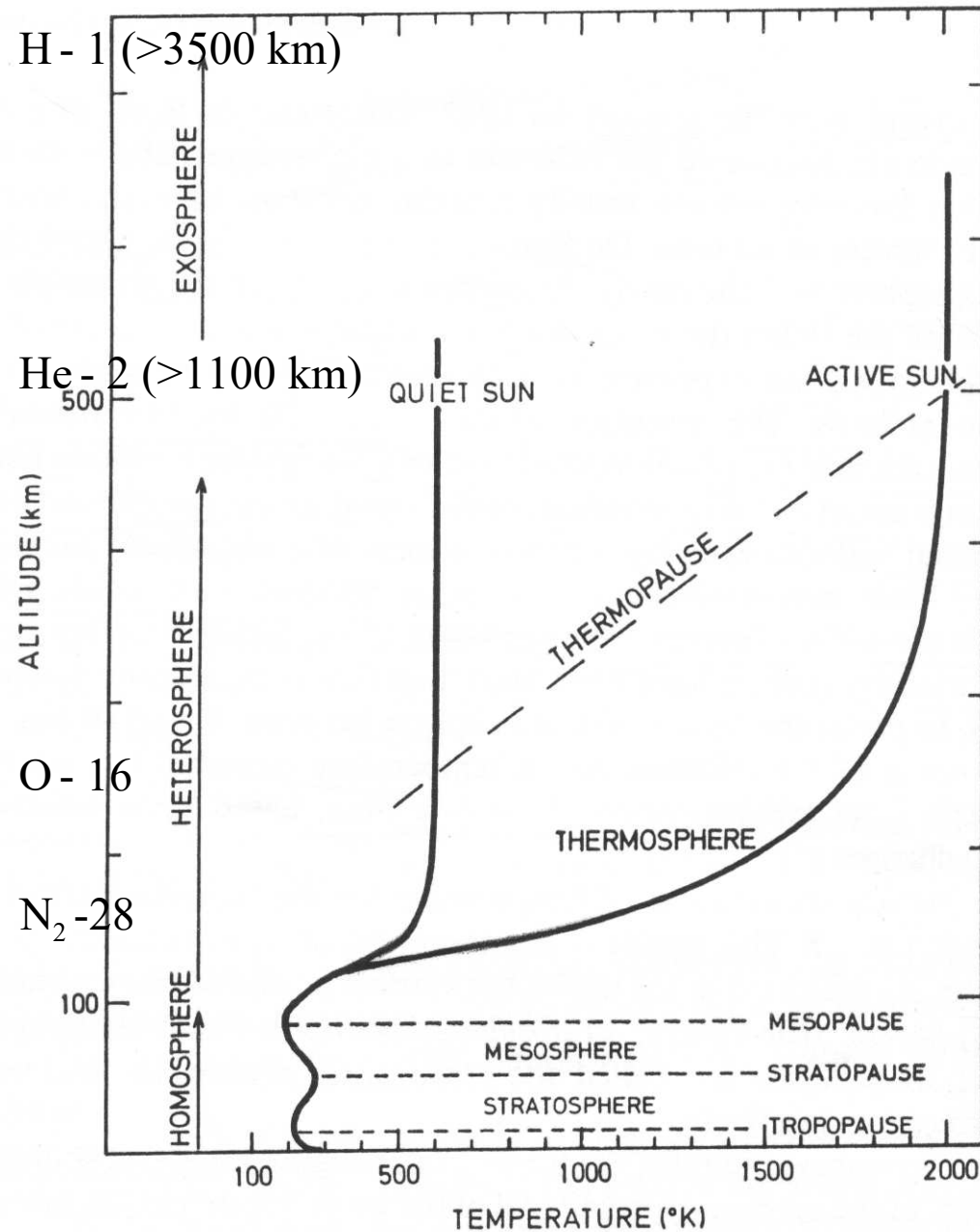
Reações Fotoquímicas

O que é e qual a origem de:

- Camada de O₃
- O₃ troposférico
- Chuva ácida
- Buraco de O₃
- Smog fotoquímico (smoke+fog)

?

Atmosfera Terrestre



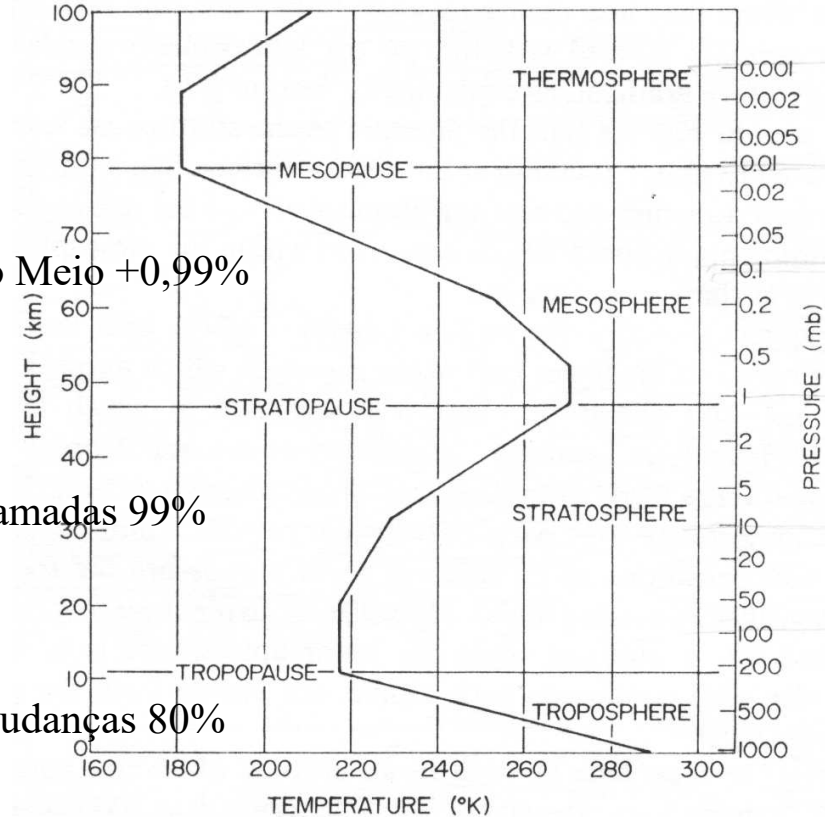
- Onde está a Camada de Ozônio?
- Porque esse perfil de temperatura?

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:

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 O₂?

- Fotodissociação - não havia camada de O₃, comprimentos de onda curtos quebrariam H₂O, 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 O₂ possibilitou camada de O₃, 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?

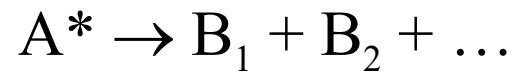
- constante solar, estação do ano, latitude terrestre, hora do dia, estado da atmosfera (nuvens, aerossóis etc)

Início da Reação (ativação):



Tipos de Reações:

Dissociação:



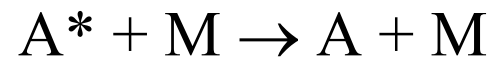
Reação Direta:



Fluorescência:



Desativação por Cessão:



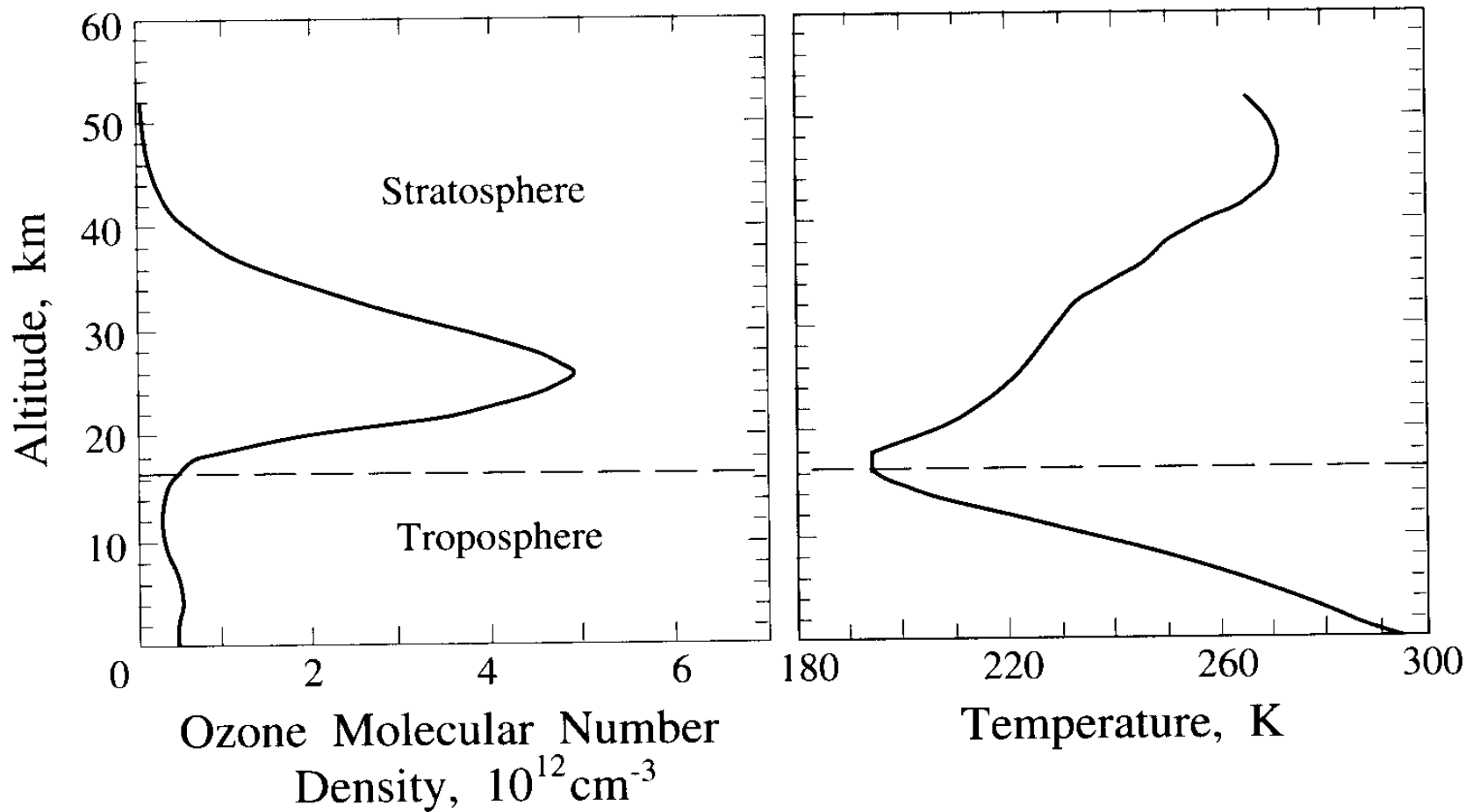
Ionização:



Casos mais conhecidos:

- Camada de O₃
- O₃ troposférico
- Chuva ácida
- Buraco de O₃
- Smog fotoquímico (smoke+fog)

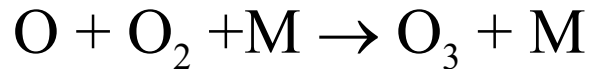
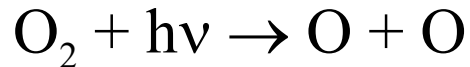
CAMADA DE OZÔNIO



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

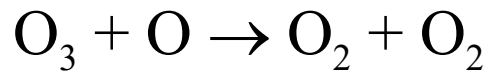
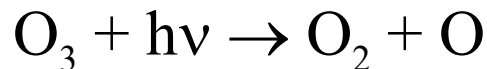
Chapman, em 1930, propôs:

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 O_3 estratosférico.

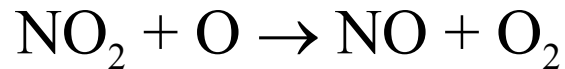
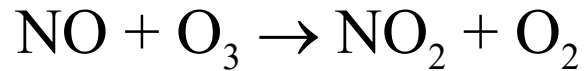
Absorvem UV-B e UV-C

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

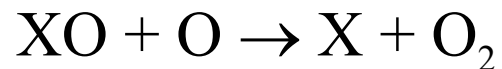
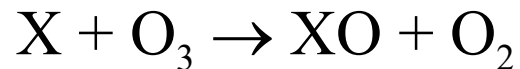
Destruição da Camada de O₃

O₃ 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.

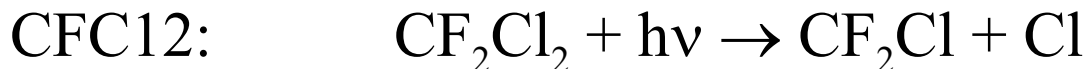
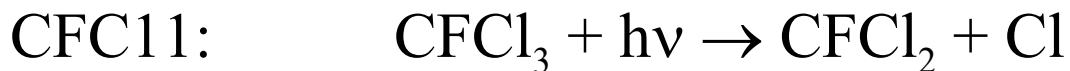
Como chega lá?

[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 O_3 antes de ser eliminado

Há os que questionam a associação da destruição da camada de O₃ 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

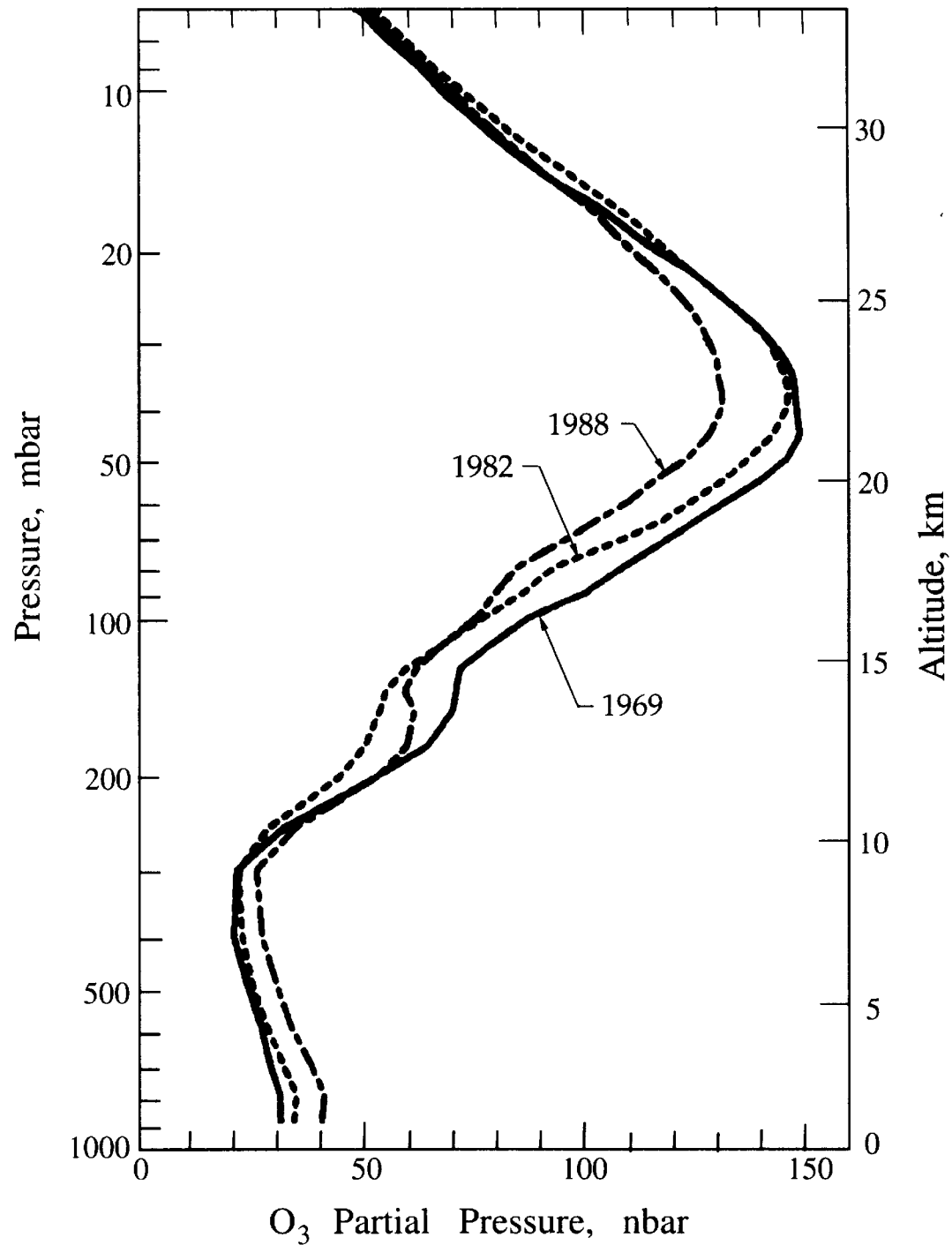
Cl de Oceanos, e outras fontes naturais são removidos antes de chegar à estratosfera.

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 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

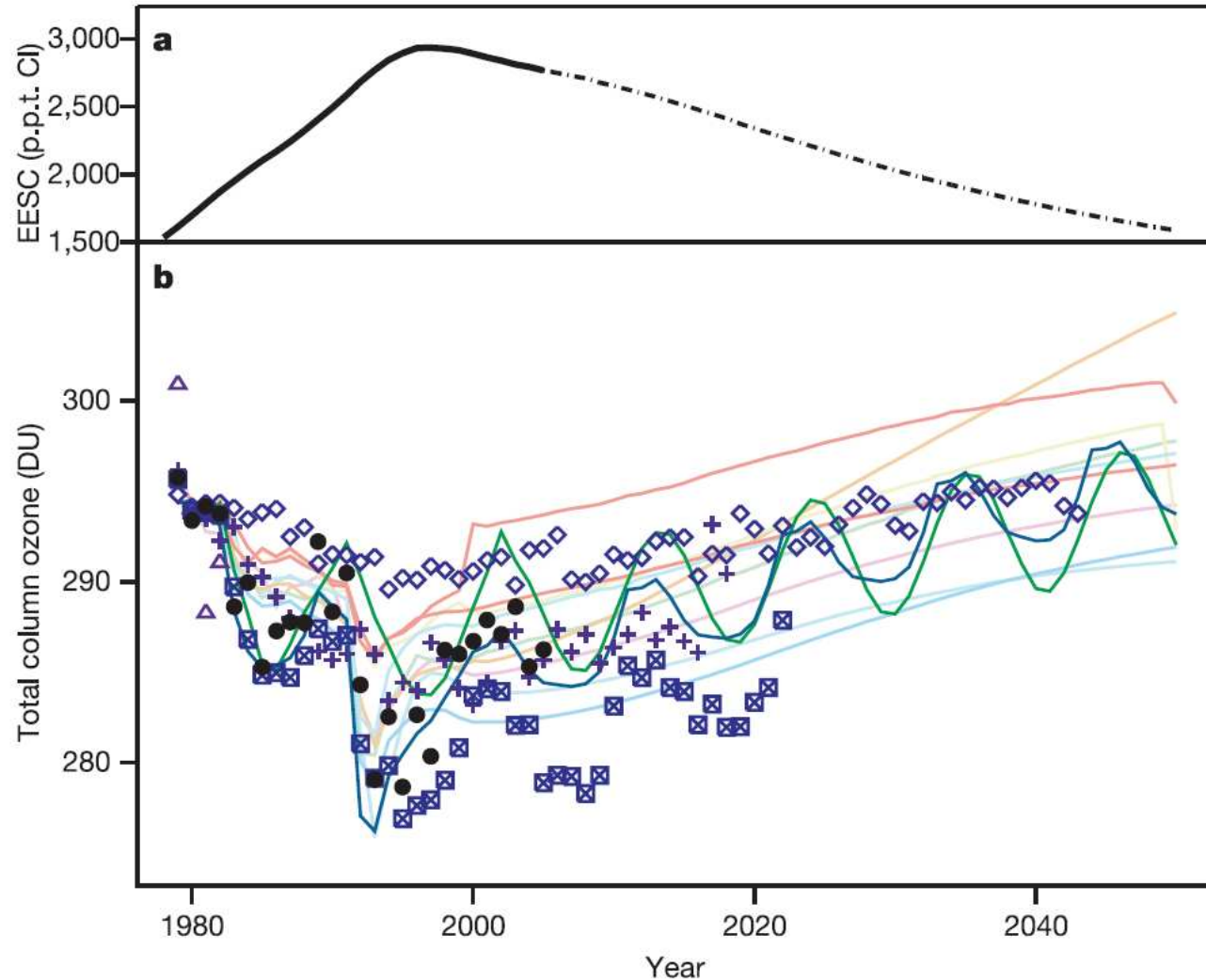
Tratamento de psoríase

Tratamento de icterícia em bebês

Previsão de redução da concentração do Cl e de recuperação do O₃ na estratosfera (Protocolo de Montreal - 1987)

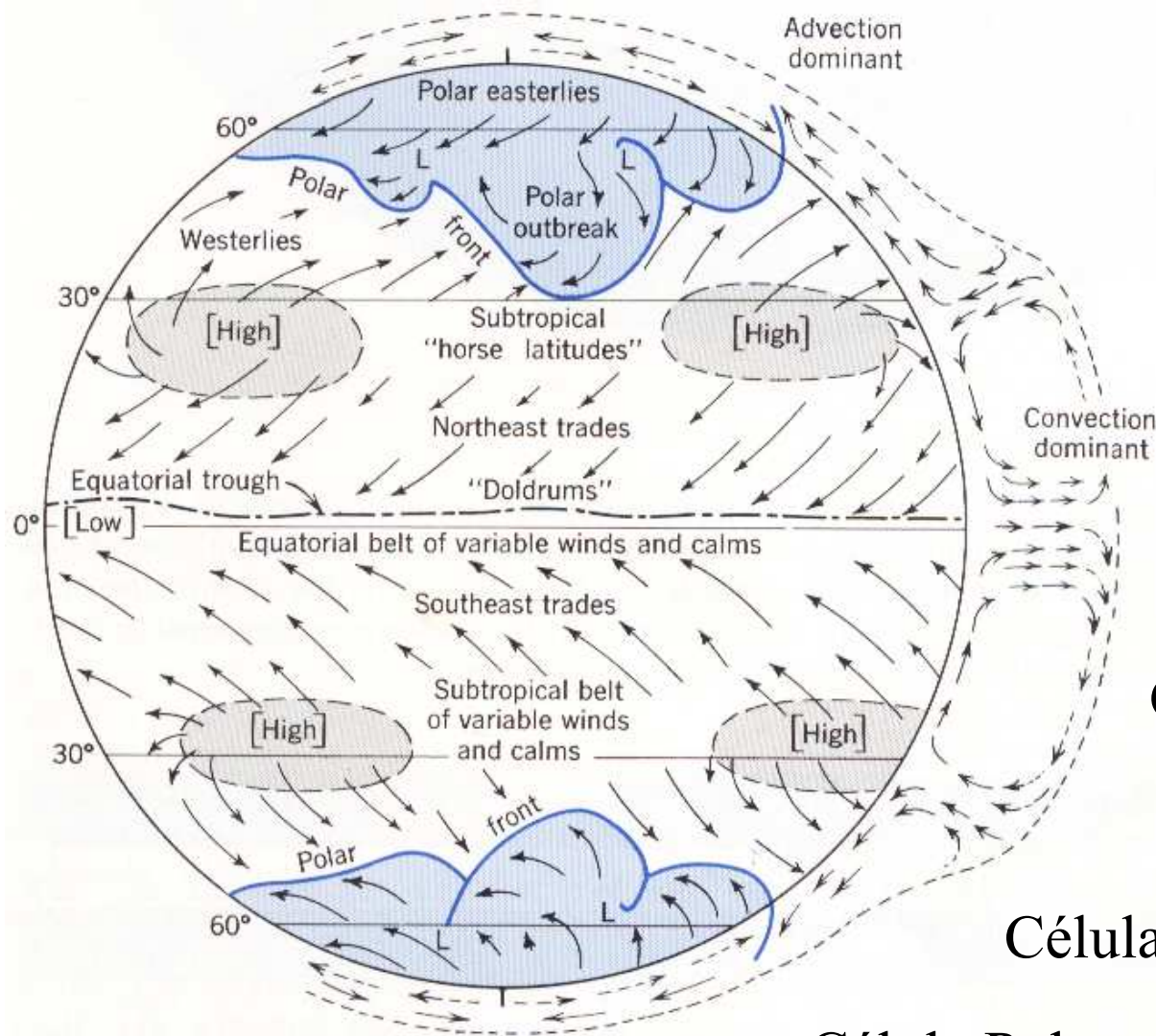
(Elizabeth C. Weatherhead & Signe Bech Andersen, 2006. The search for signs of recovery of the ozone layer, Nature v.44)

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



Meteorologia-I

Circulação Atmosférica



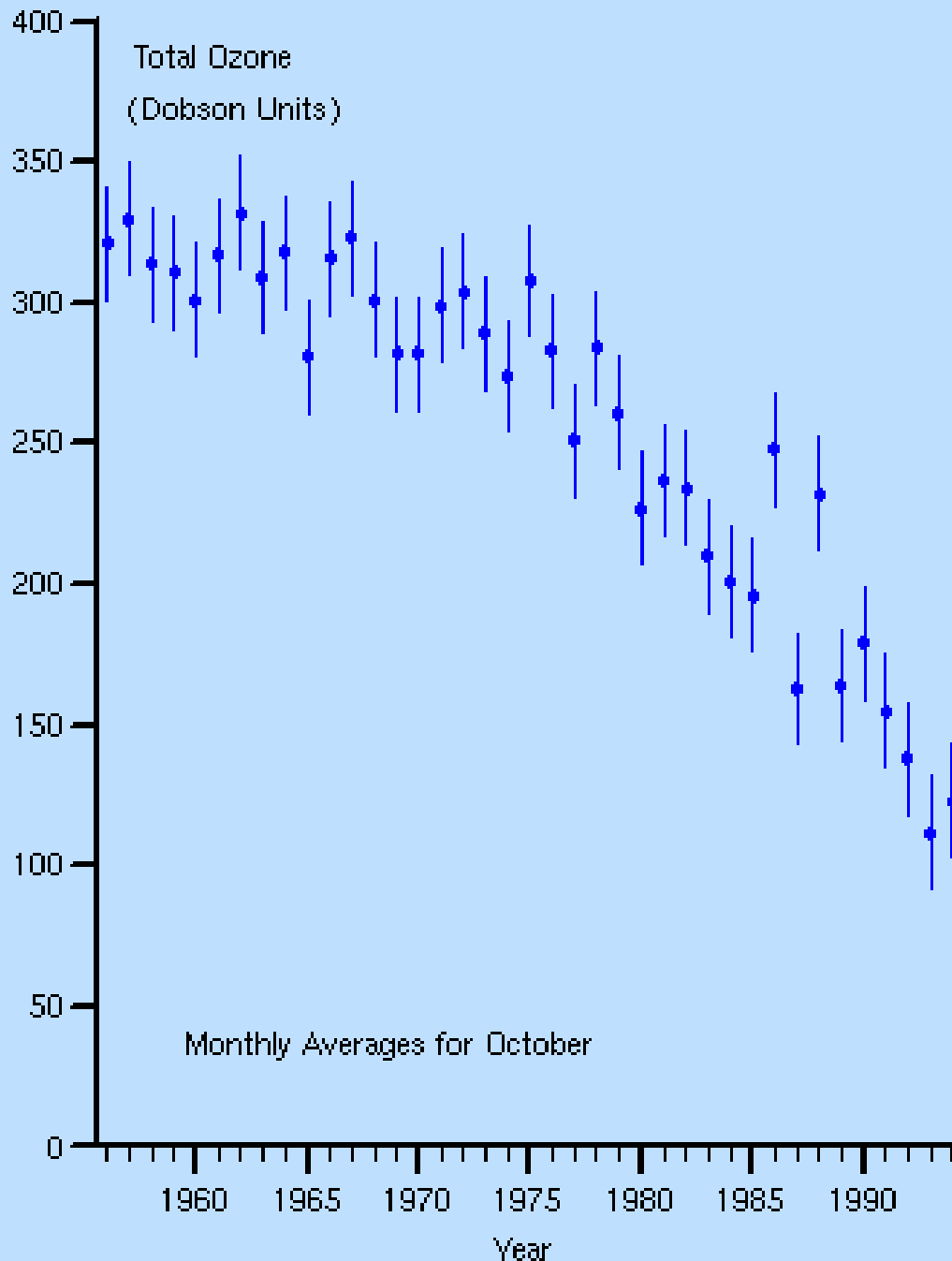
Célula de Hadley

Célula de Ferrel

Célula Polar

Figure 4.26 Idealized diagram of global surface winds.

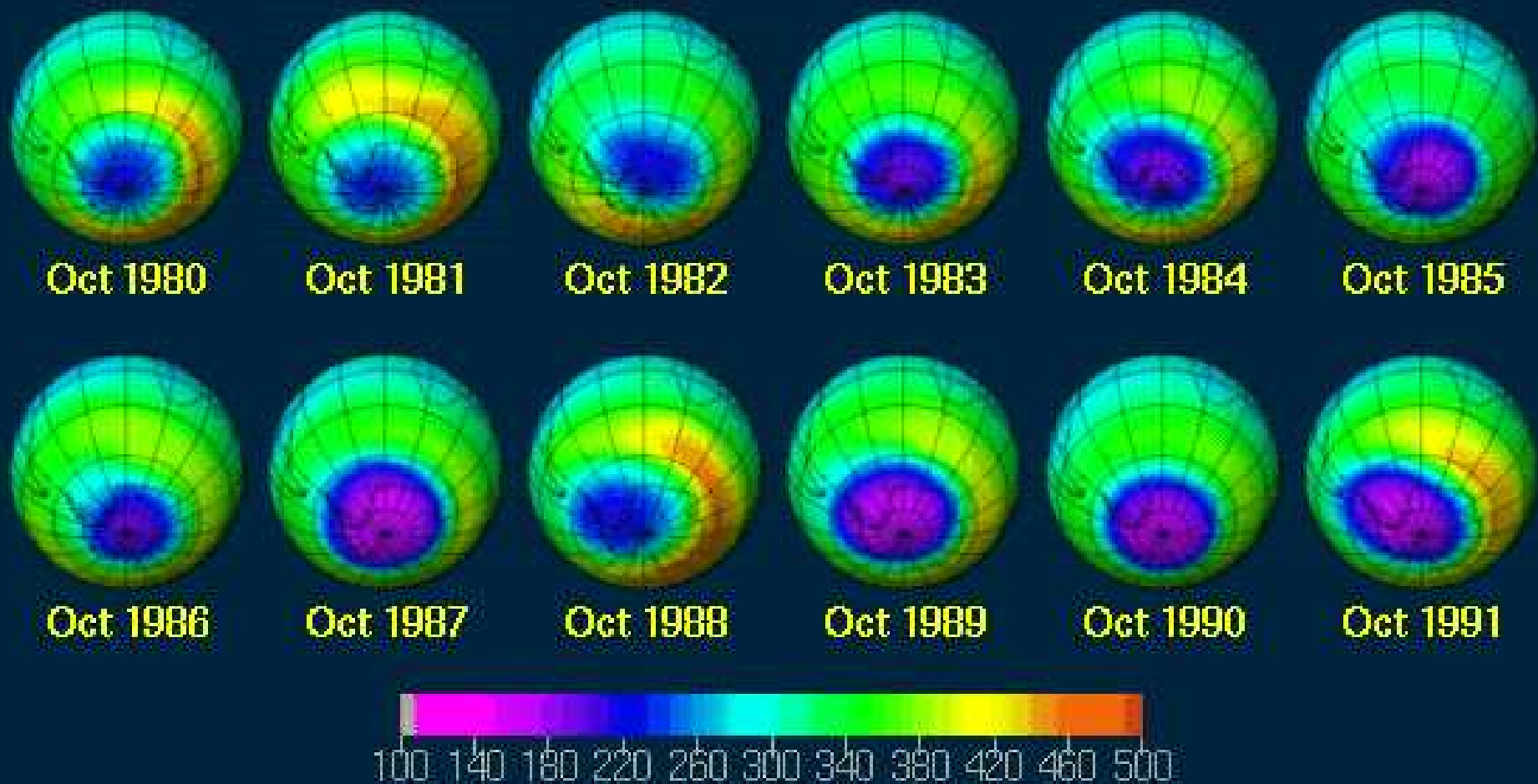
Buraco de Ozônio



Medidas da
espessura da camada
de O₃ feita com um
espectrofotômetro
fixo no solo.

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

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



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°C

3) Substâncias reservatório de Cl : HCl; ClONO₂

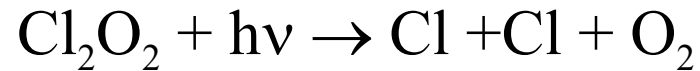
Com luz, no início da primavera, :



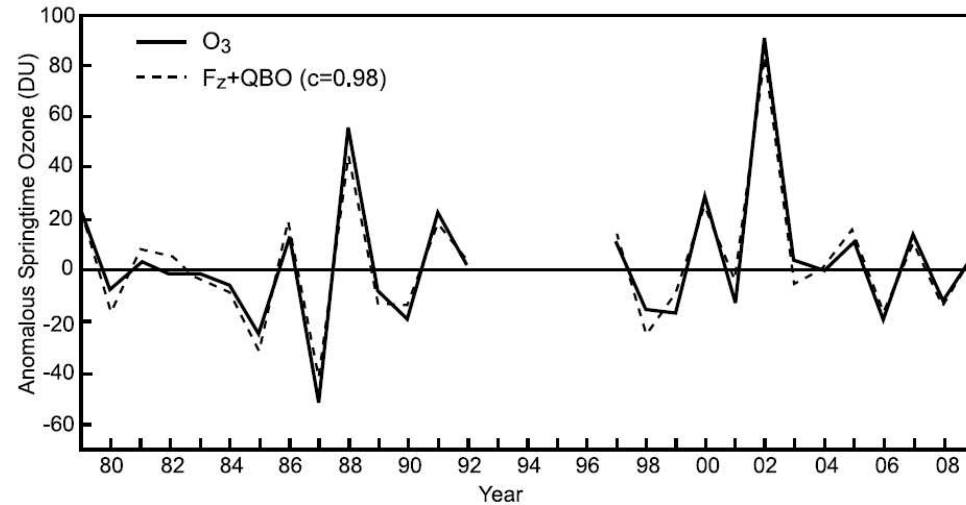
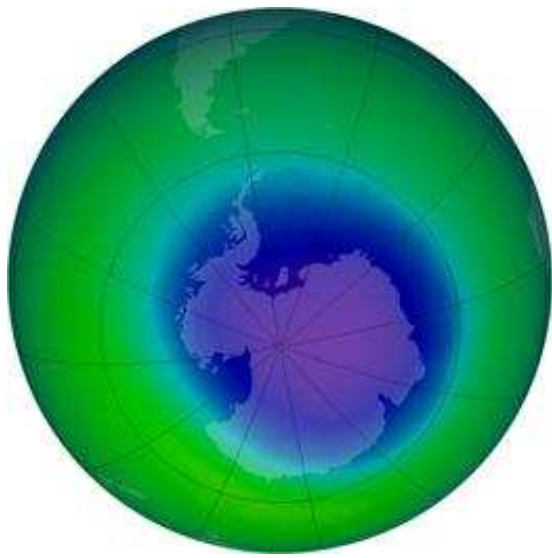
vortex ainda permanece isolando a região

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

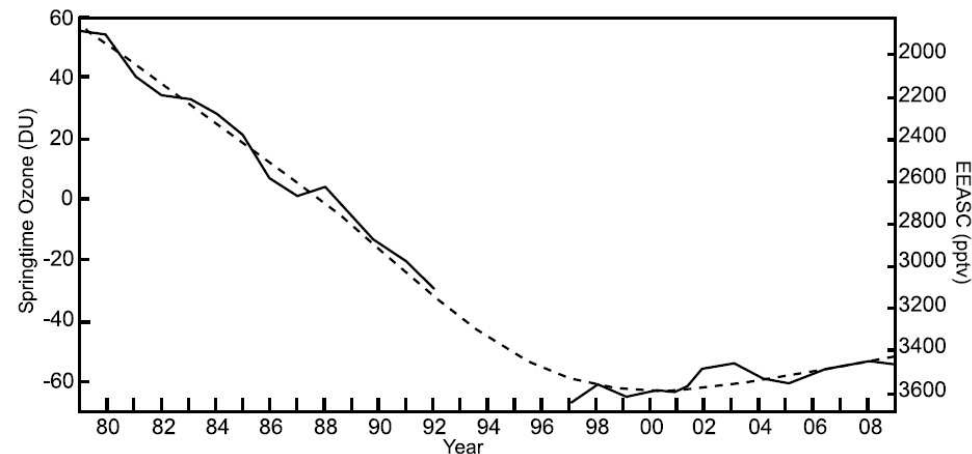
5) Com ClO ocorrem reações mais intensas de destruição do O_3 :



Avançando a primavera, desfaz-se o vortex e O_3 é repostado.



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

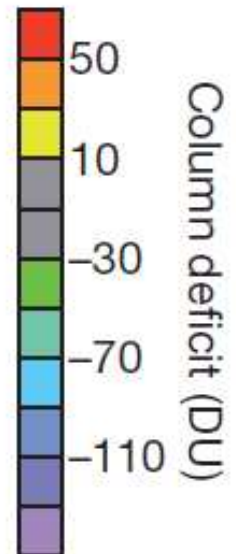
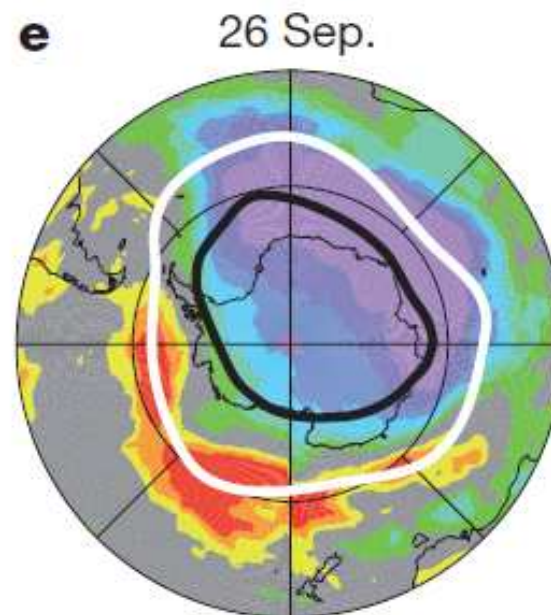
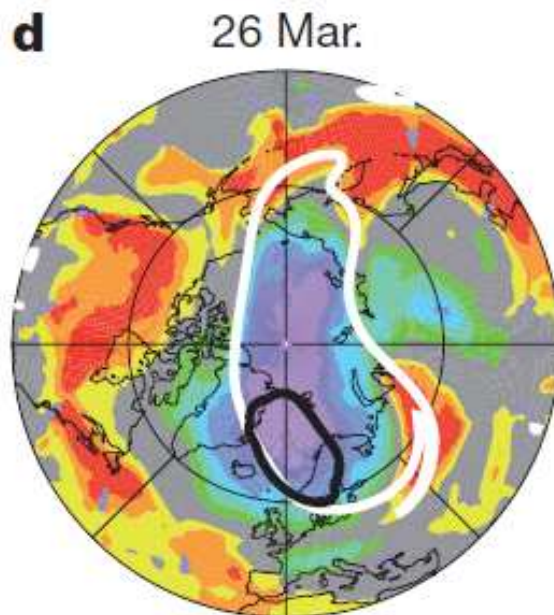
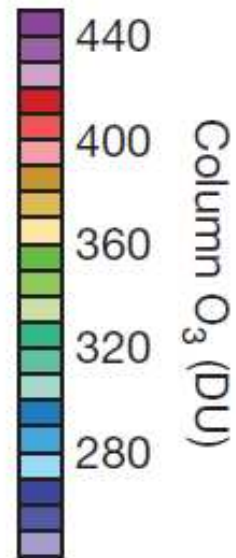
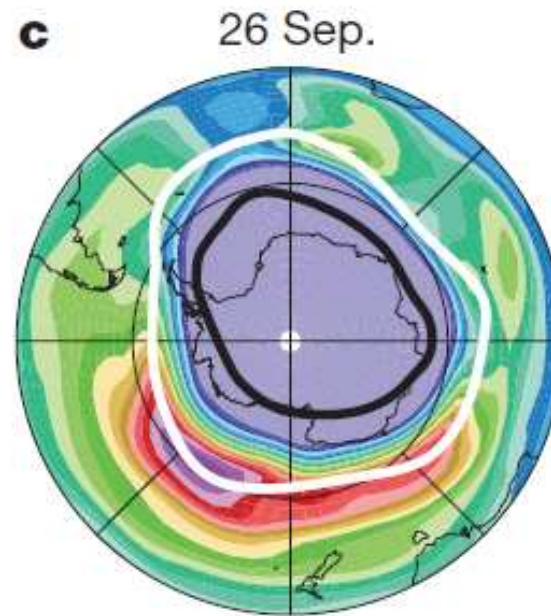
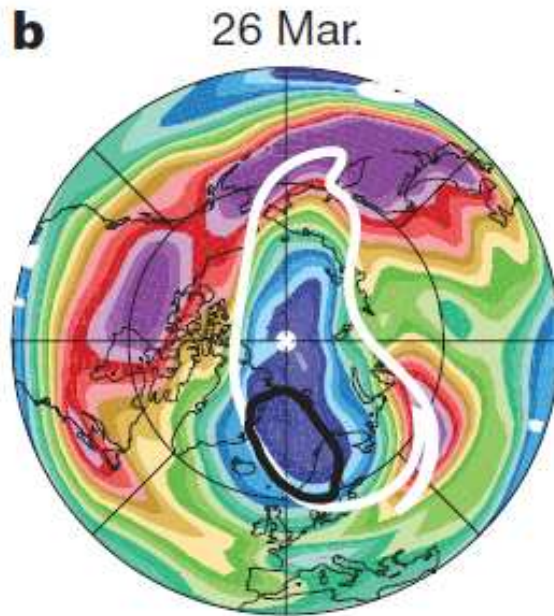


O_3 anômalo, de primavera (sólido), que é independente das mudanças induzidas pela dinâmica atmosférica local. Crescimento após 1996 tem 99,5% de significância. Equivalent Effective Stratospheric Chlorine (EESC) – pontilhado.

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

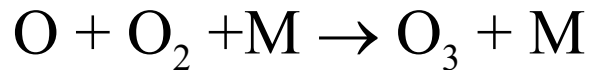
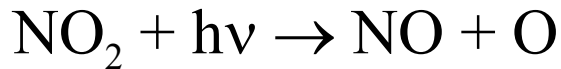
Manney, Gloria L. et al., 2011, Unprecedented Arctic ozone loss in 2011, Nature.

Ozônio na Troposfera

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

Porque tem aumentado o O₃ na troposfera?

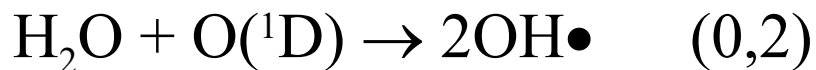
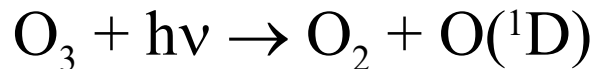
Com $\lambda < 424$ nm,



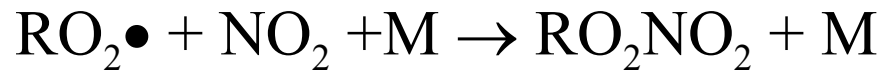
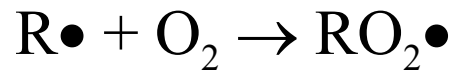
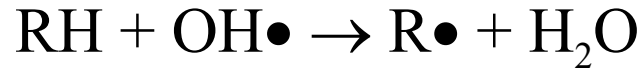
E um caminho possível para a destruição:



Mas O₃ pode sofrer foto-dissociação:



Smog fotoquímico - oxidação de compostos orgânicos



PAN-Peroxi-acetil-nitrato, quando R é CH₃CHO (acetoaldeído):

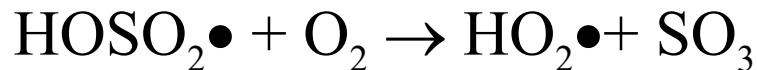
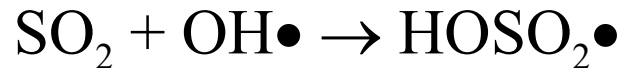


Chuvas Ácidas

Ácido Sulfúrico



OH acelera formação de 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 CO₂ (350ppm) \Rightarrow pH 5,6

Esse seria pH “normal” da chuva

Chuva ácida \Rightarrow pH < 5

Danos

Vegetais:

partes aéreas

raízes

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.

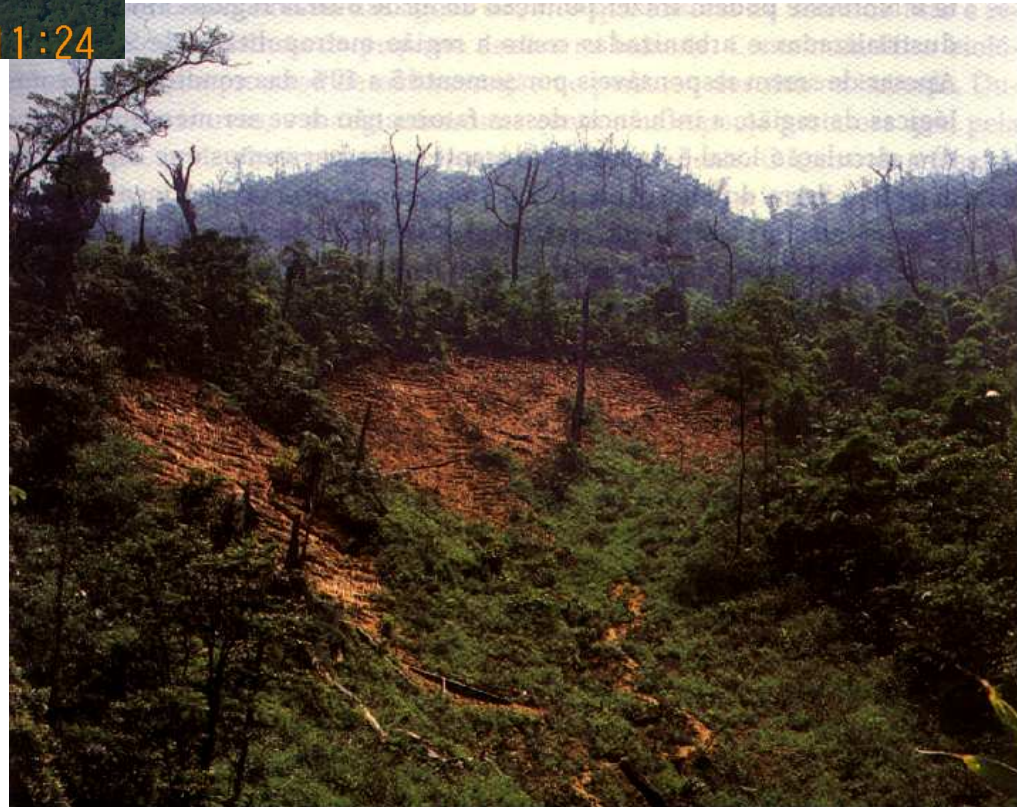
Acidificando água causa danos à vida:

vegetais, larvas, ovos, guelras, pele de anfíbios

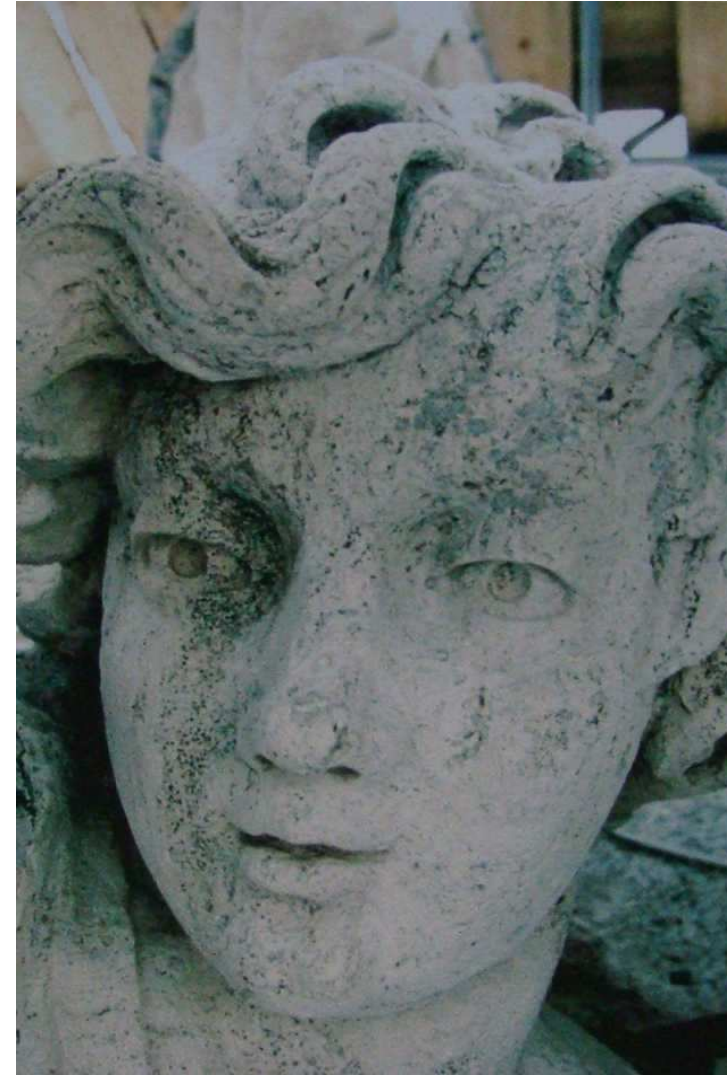
Smog fotoquímico .
São Paulo



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 O₃ (ppb, em Atlanta/EUA)
Resposta não linear à produção de ozônio

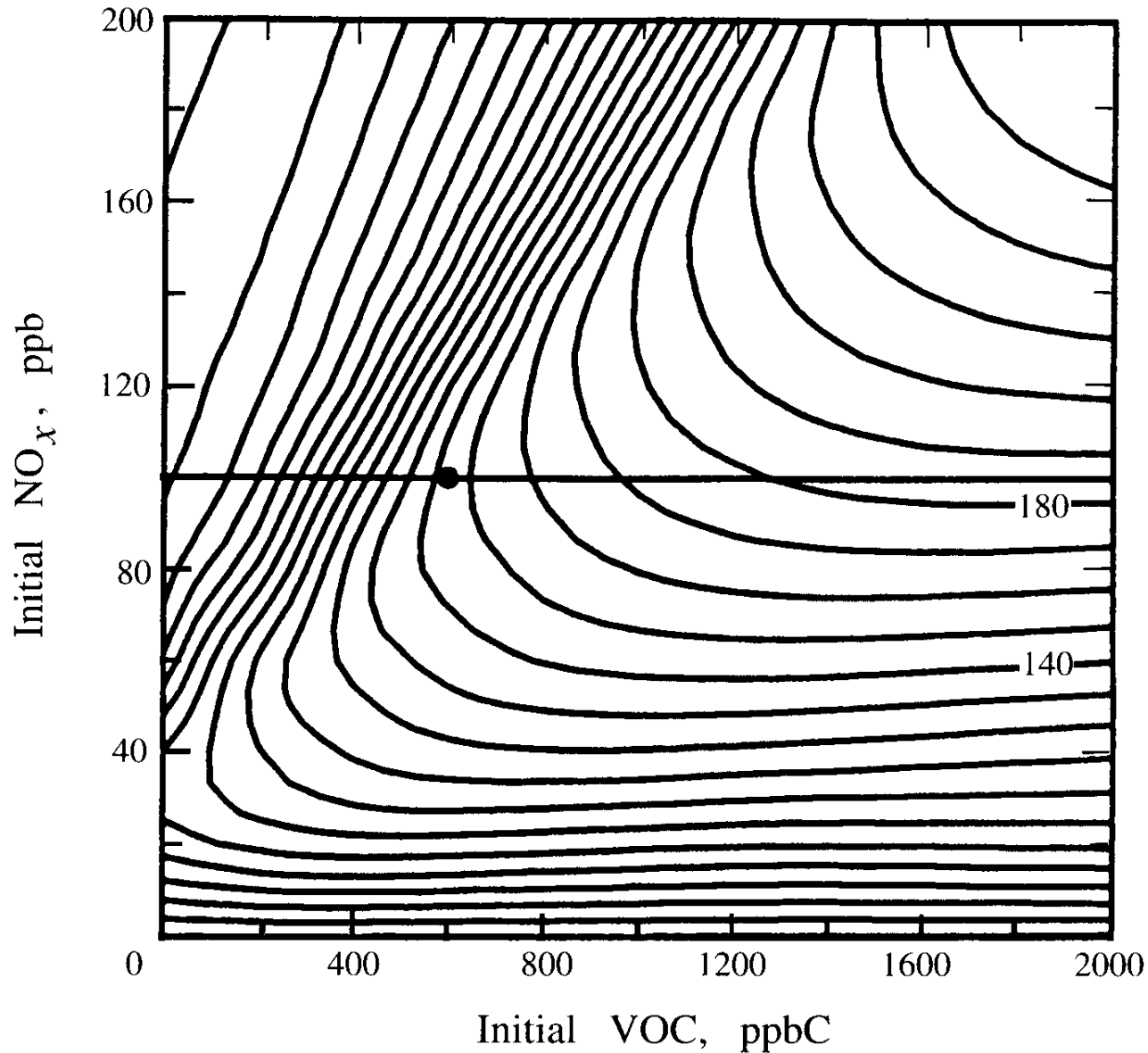


FIGURE 5.15 Ozone isopleths based on simulation of Atlanta, Georgia, ozone production.