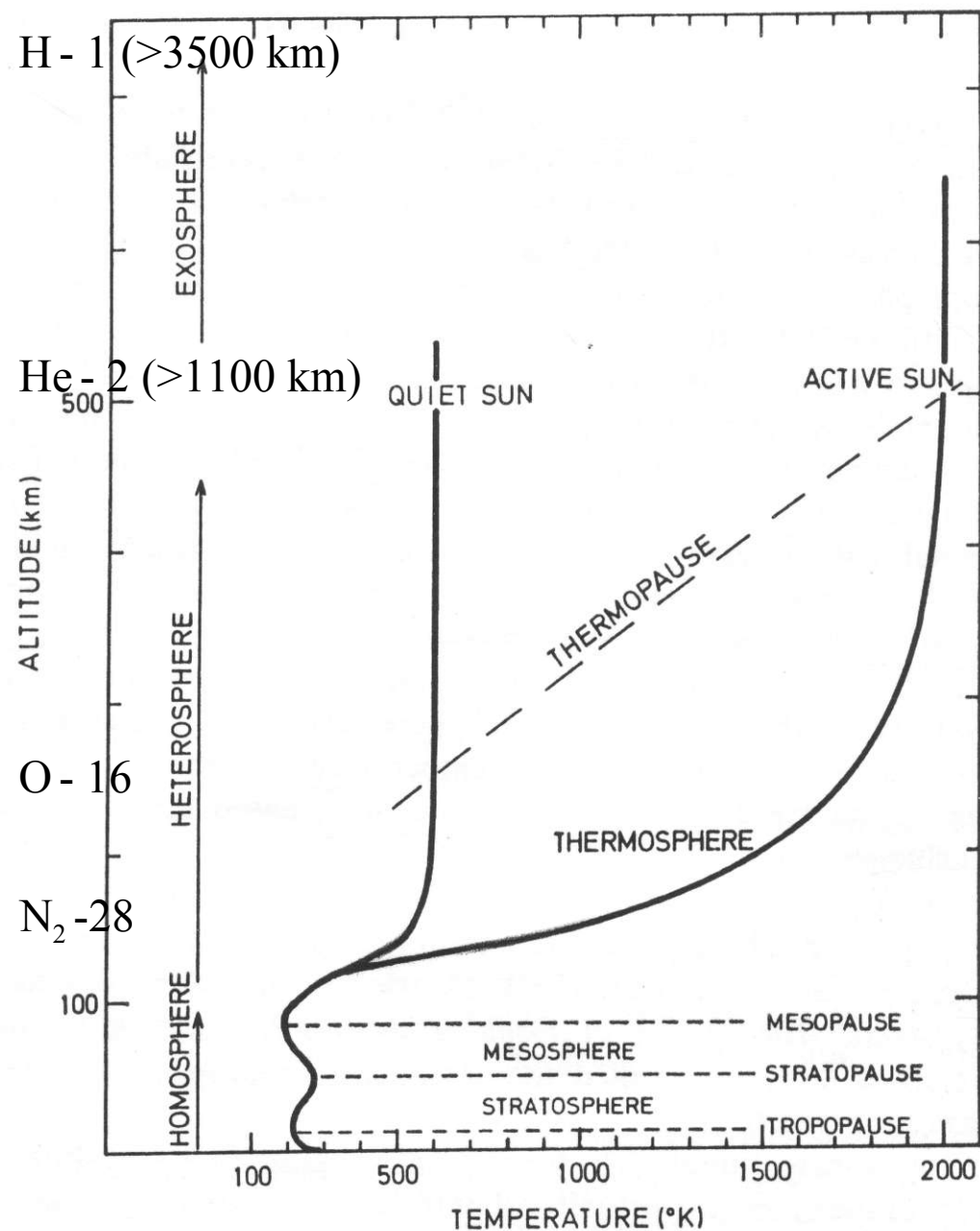


Reações Fotoquímicas

O que é e qual a origem de:

- Camada de O_3
- O_3 troposférico
- Chuva ácida
- Buraco de O_3
- Smog fotoquímico (smoke+fog)

Atmosfera Terrestre



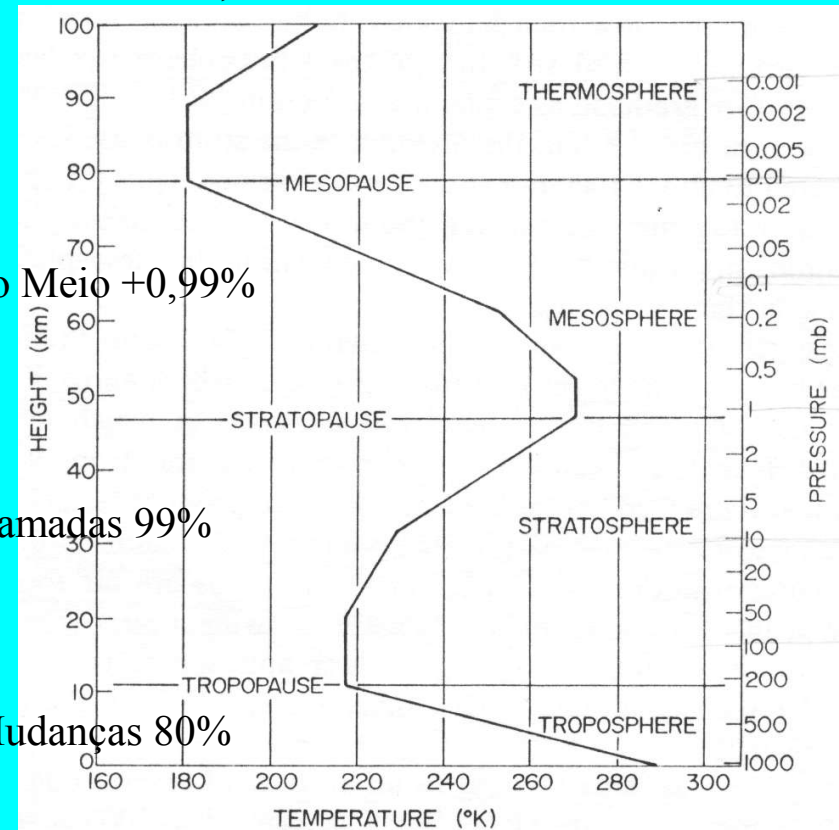
- Onde está a Camada de Ozônio?
- Porque esse perfil de temperatura?

Termosfera +0,01%

do Meio +0,99%

Camadas 99%

Mudanças 80%



Composição da Atmosfera

- Idade estimada do Universo: 15 bilhões de anos - universo em expansão
- Idade estimada da terra: 4 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?

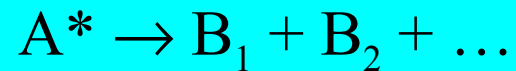
- constante solar, estação do ano, latitude terrestre, hora do dia, estado da atmosfera (núvens, aerossóis etc)

Início da Reação (ativação):



Tipos de Reações:

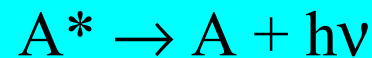
Dissociação:



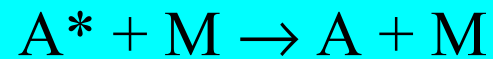
Reação Direta:



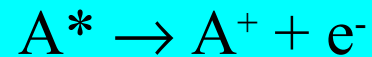
Fluorescência:



Desativação por Cessão:



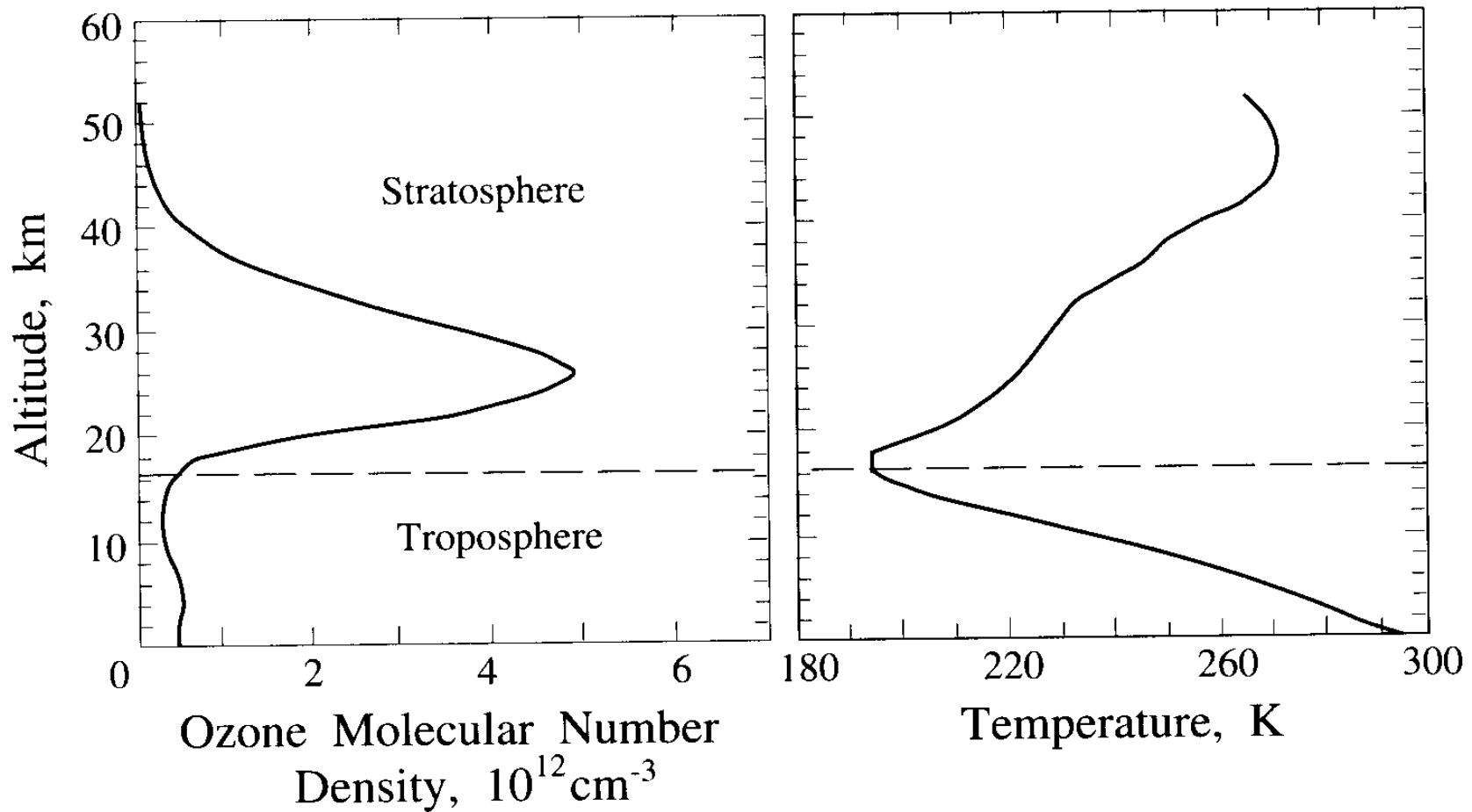
Ionização:



Casos mais conhecidos:

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

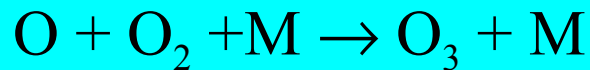
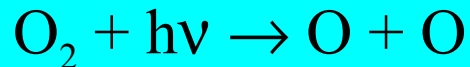
CAMADA DE OZÔNIO



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

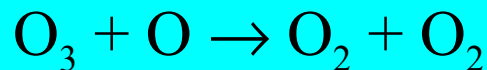
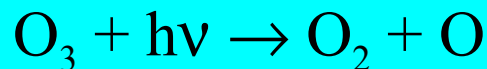
Chapman, em 1930, propôs:

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.

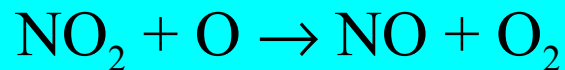
Absorvem UV-B e UV-C

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

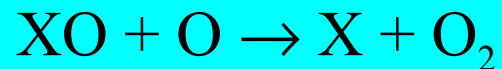
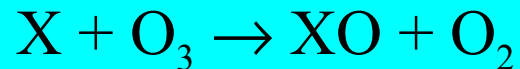
Destruição da Camada de O₃

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.

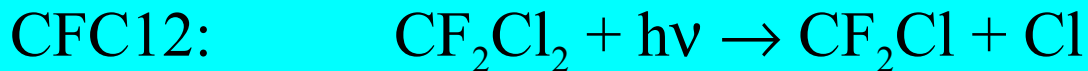
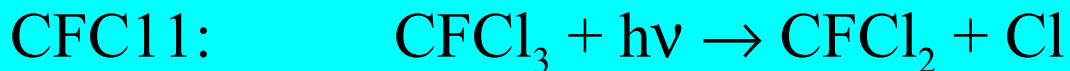
Como chega lá?

[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

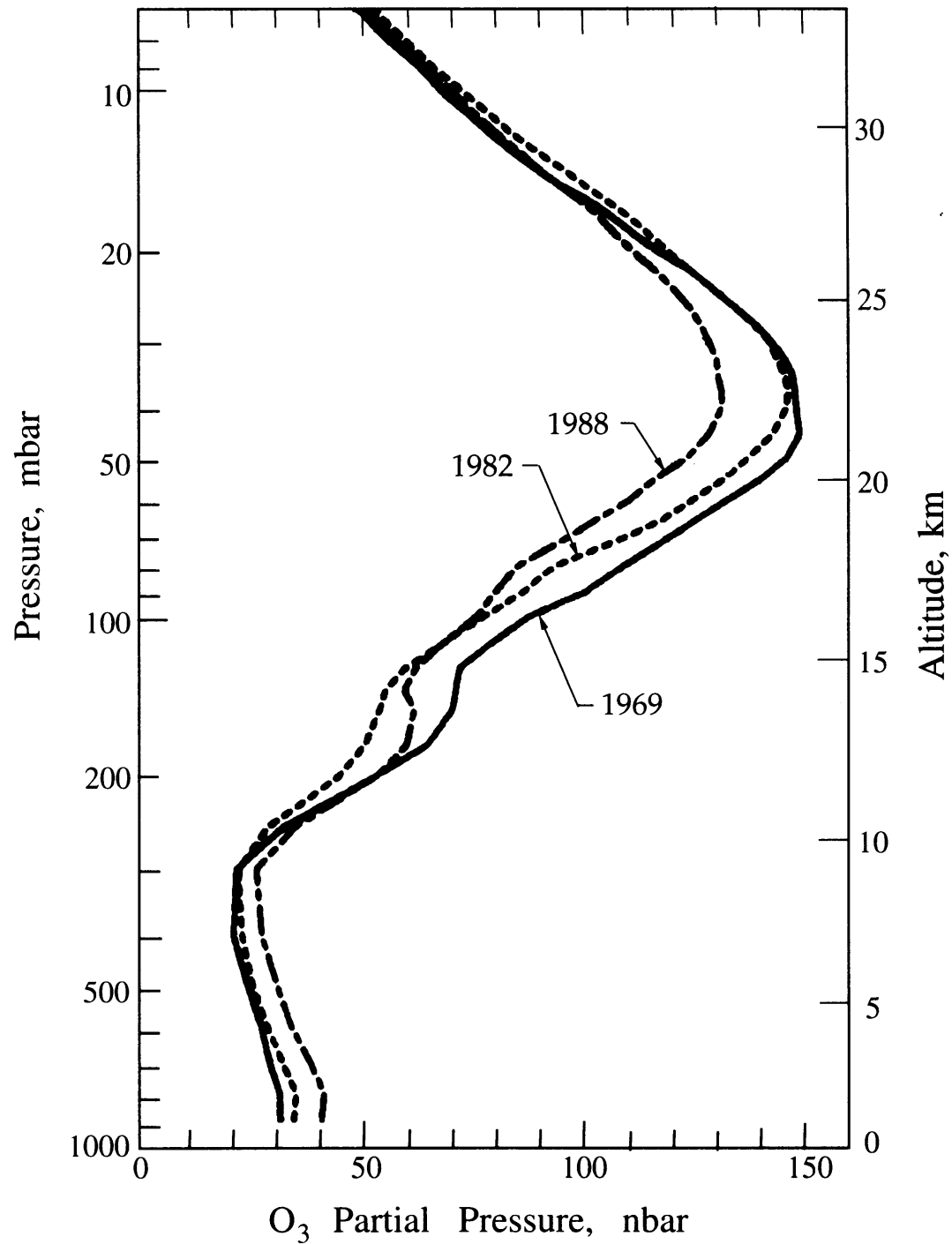
Cl de Oceanos, e outras fontes naturais são removidos antes de chegar à estratosfera.

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, melanoma

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

Meteorologia-I

Circulação Atmosférica

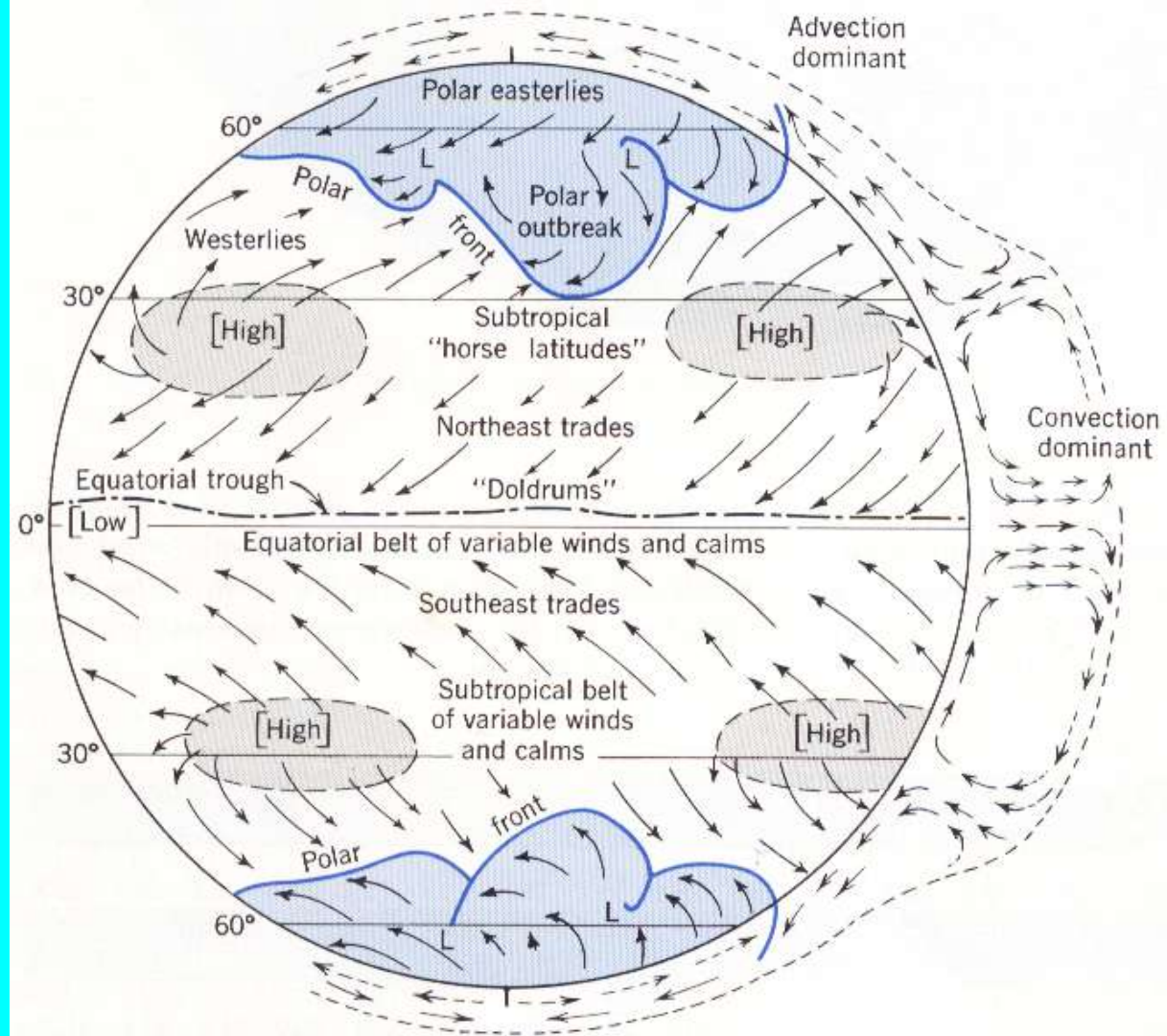
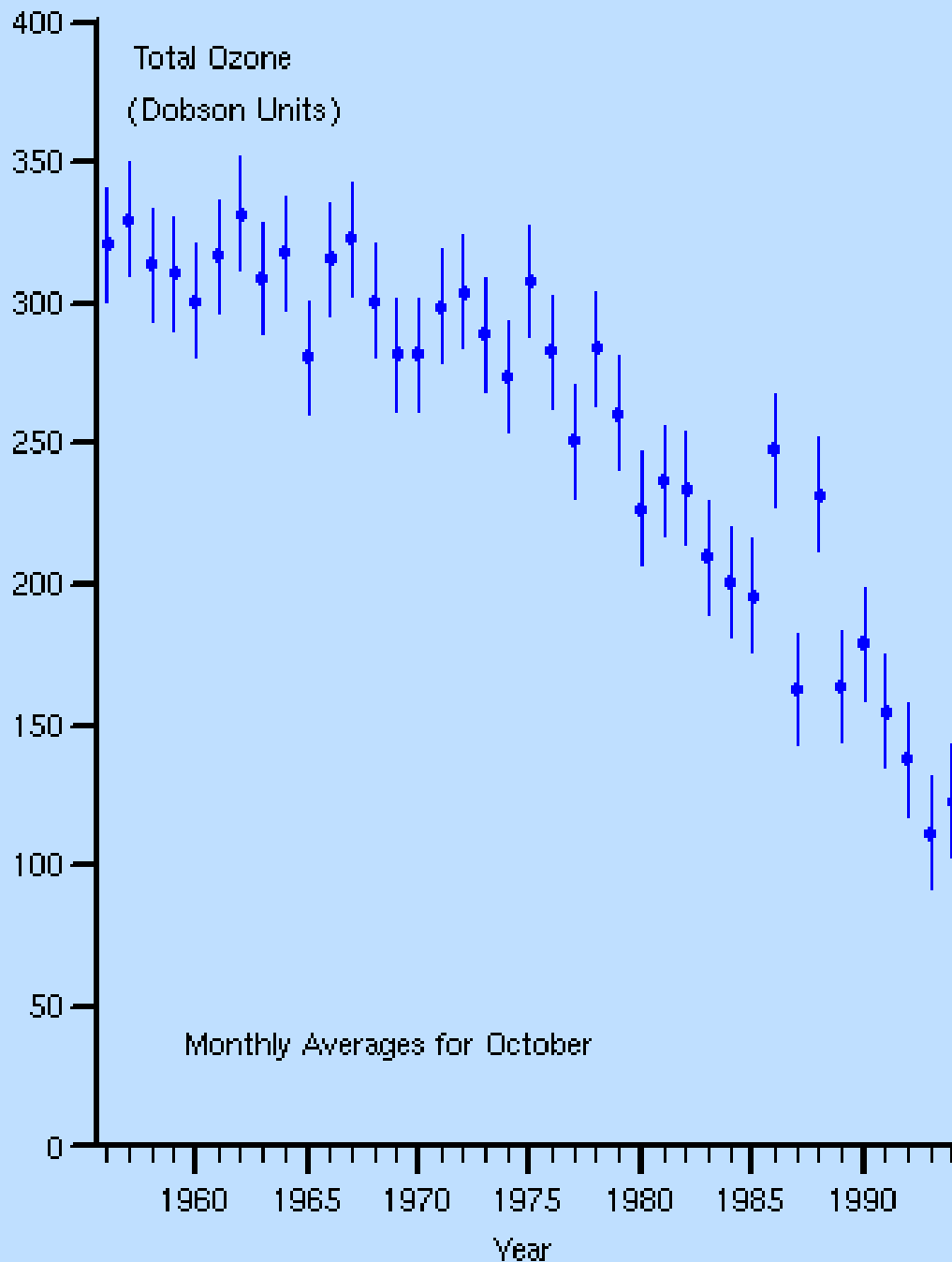


Figure 4.26 Idealized diagram of global surface winds.

Compartimento	Faixa (anos)	Média (anos)
troposfera norte-sul	0,7 – 1,8	1,0
troposfera-estratosfera	0,8 – 2,0	1,4
trop. norte –estrat. sul	3 - 6	4,0

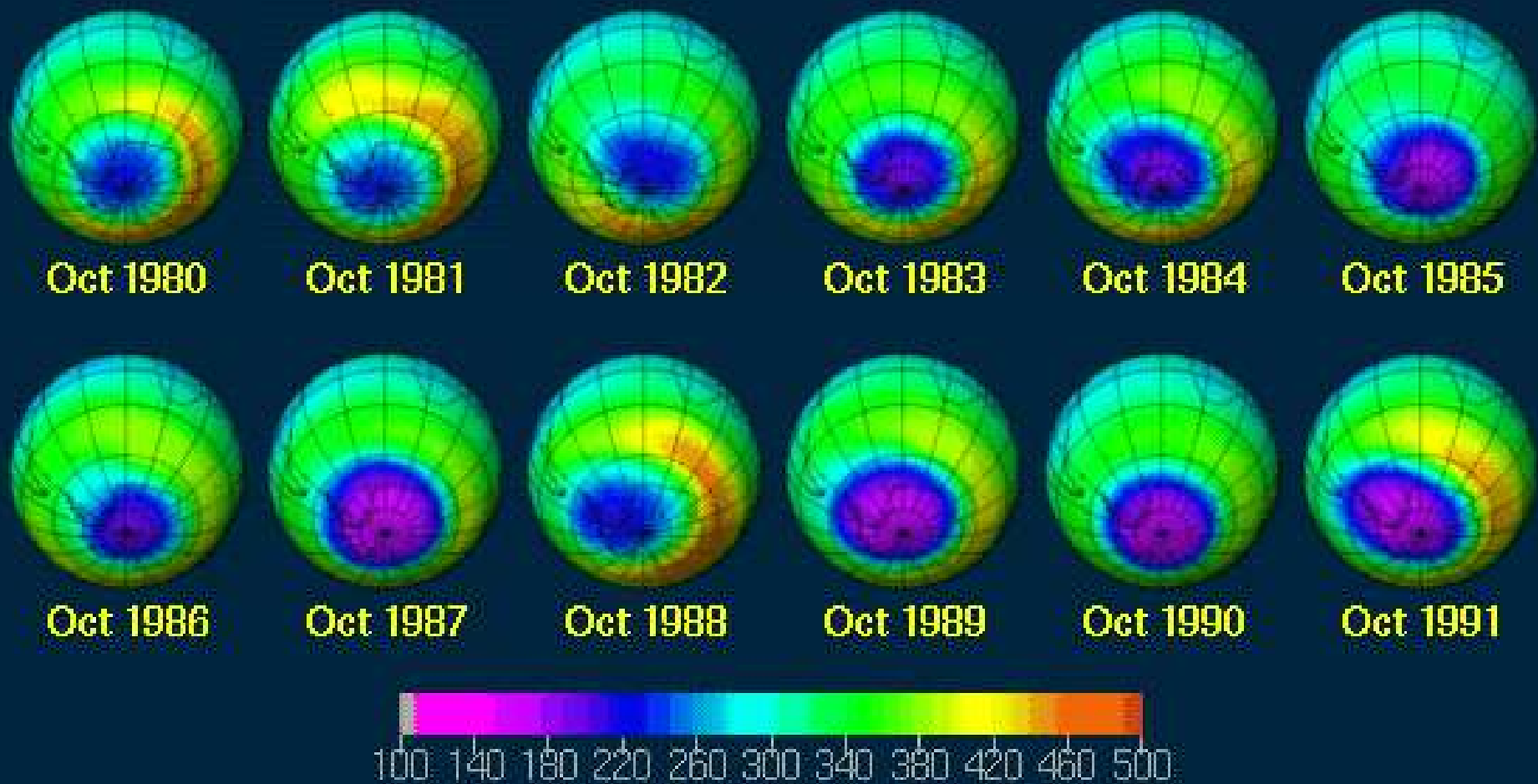
Buraco de Ozônio



Medidas da
espessura da camada
de O₃ feita por
lançamento de balão

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 núvens polares estratosféricas
15 a 20 km de altura, -90°C

3) Substâncias reservatório de Cl : HCl; ClONO₂

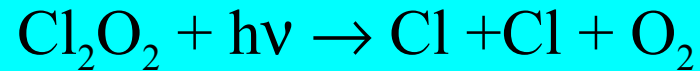
Com luz, no início da primavera :



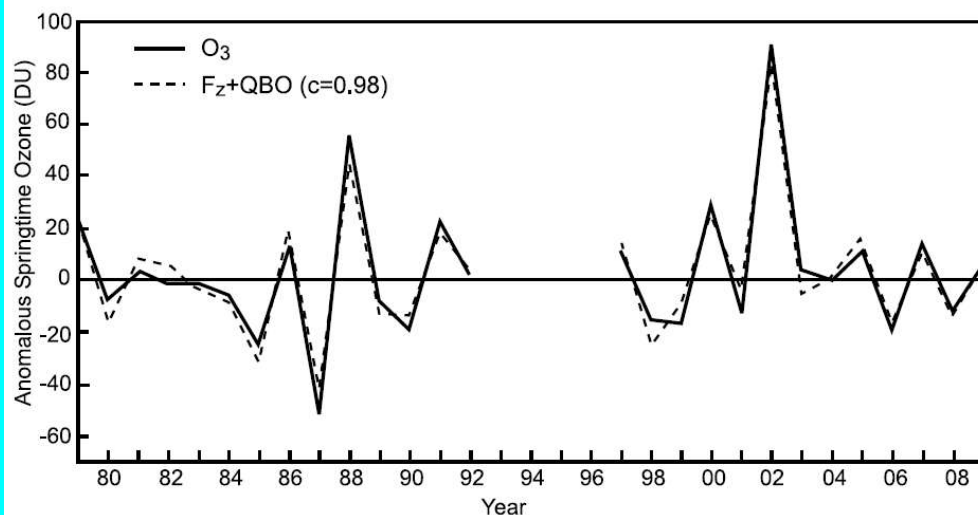
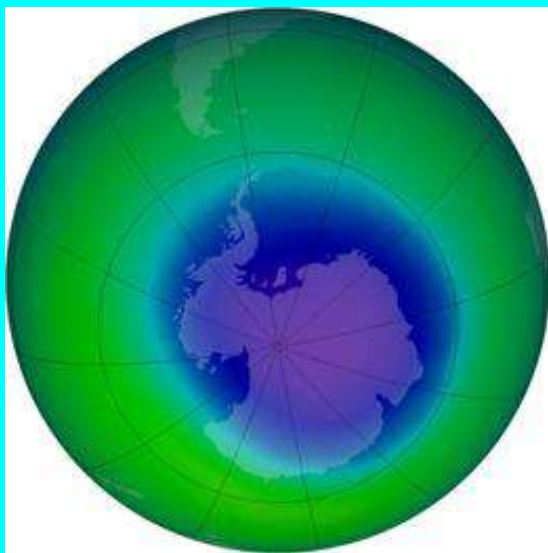
vortex ainda permanece isolando a região

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

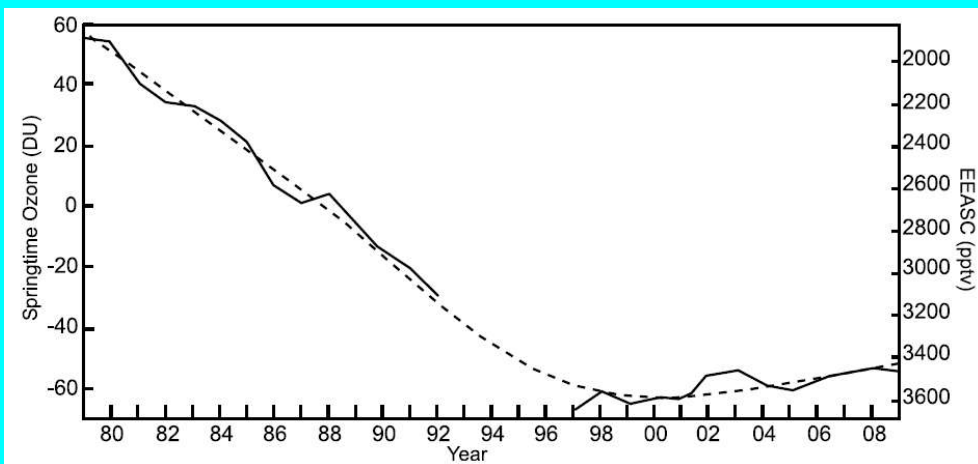
5) Com ClO ocorrem reações mais intensas de destruição do O_3 :



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.



O_3 anômalo, de primavera, que é independente das mudanças induzidas pela dinâmica atmosférica local.

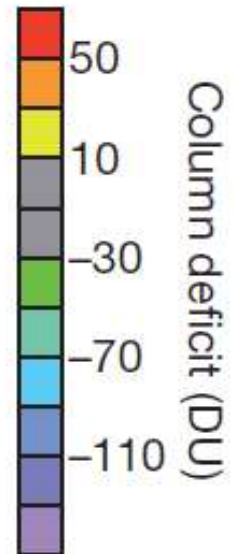
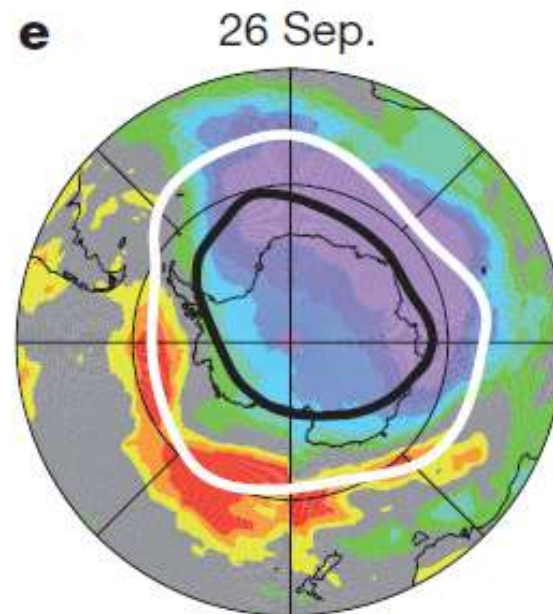
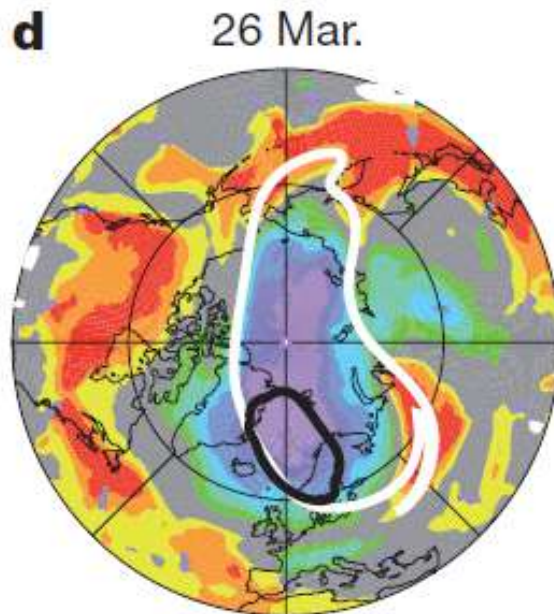
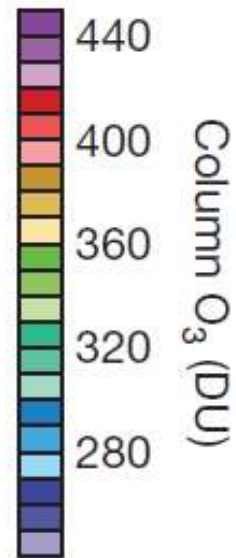
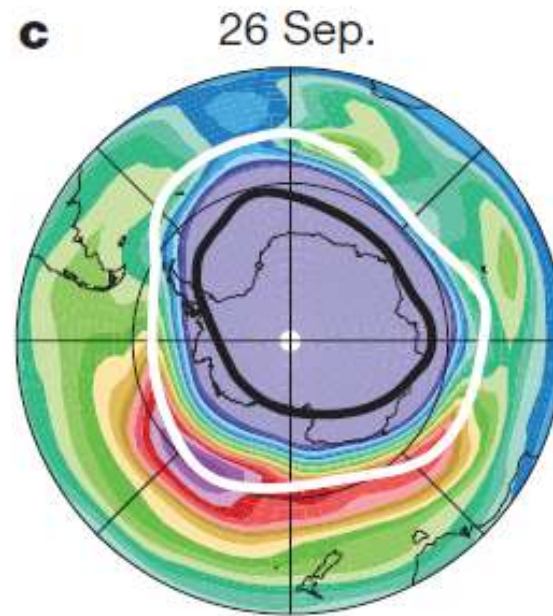
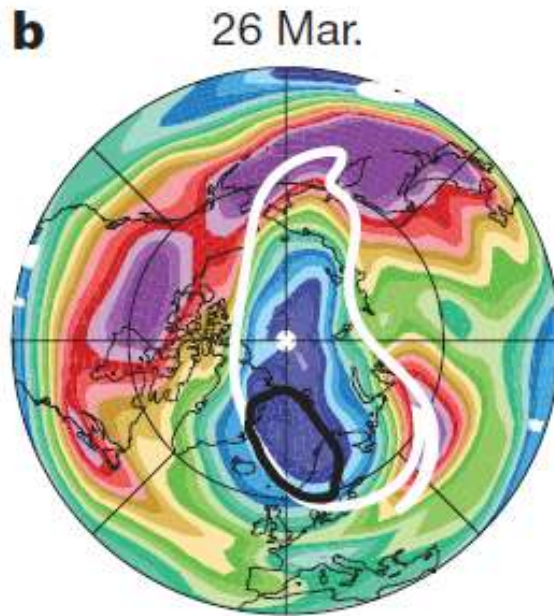
Crescimento após 1996 tem 99,5% de significância.

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.

James Mitchell Crow, Published online 16 May 2011 | Nature | doi:10.1038/news.2011.293.

Ártico(2011)

Antártica (2010)

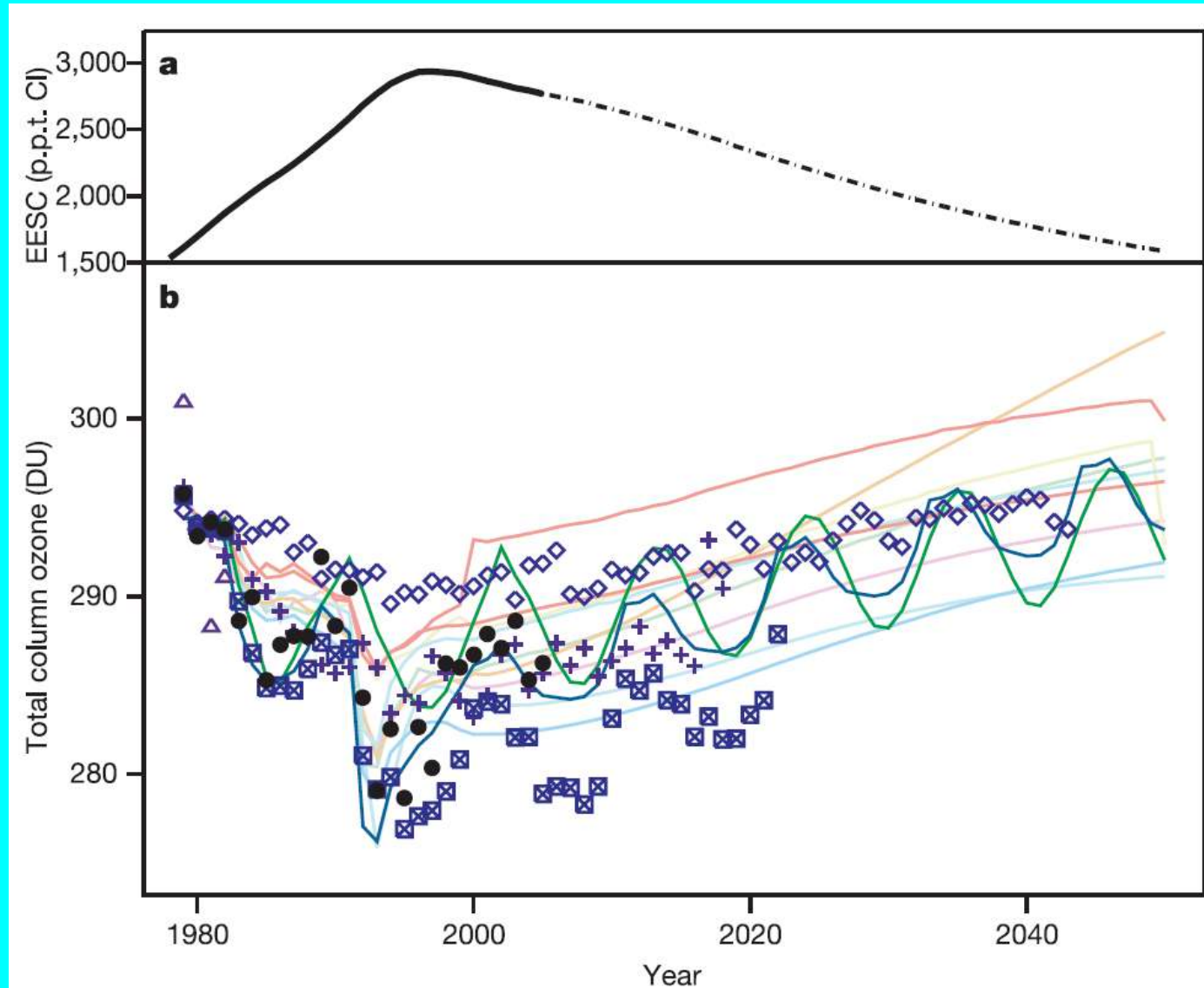


1º Registro de Redução Expressiva da Camada de Ozônio no Ártico

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

Previsão de redução da concentração do Cl e de recuperação do O_3 na estratosfera

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

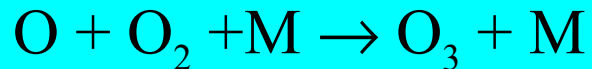
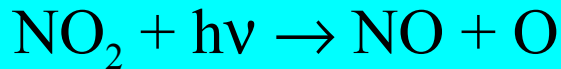


Ozônio na Troposfera

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

Porque tem aumentado o O₃ na troposfera?

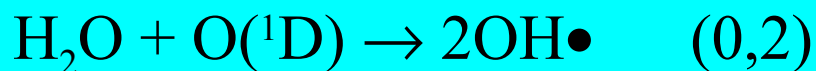
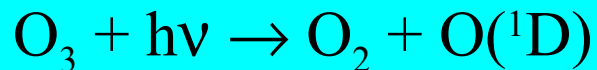
Com $\lambda < 424$ nm,



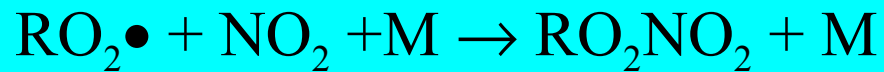
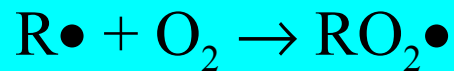
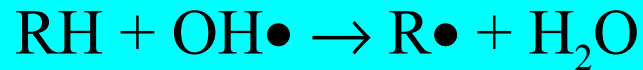
E um caminho possível para a destruição:



Mas O₃ pode sofrer foto-dissociação:



Smog fotoquímico - oxidação de compostos orgânicos



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

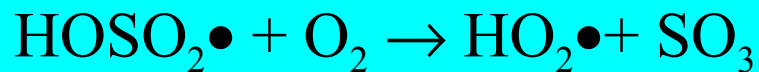
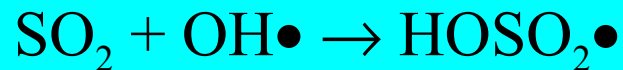


Chuvas Ácidas

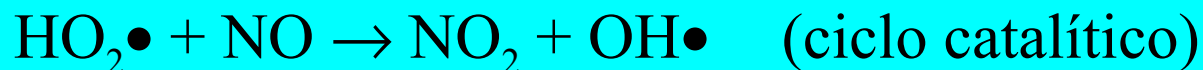
Ácido Sulfúrico



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

raizes

solo - libera Al dos silicatos de alumínio

Materiais

construções, obras de arte - mármore

estruturas metálicas

Cursos de água e Lagos (mais grave)

Tamponamento por calcários pode reduzir efeito.

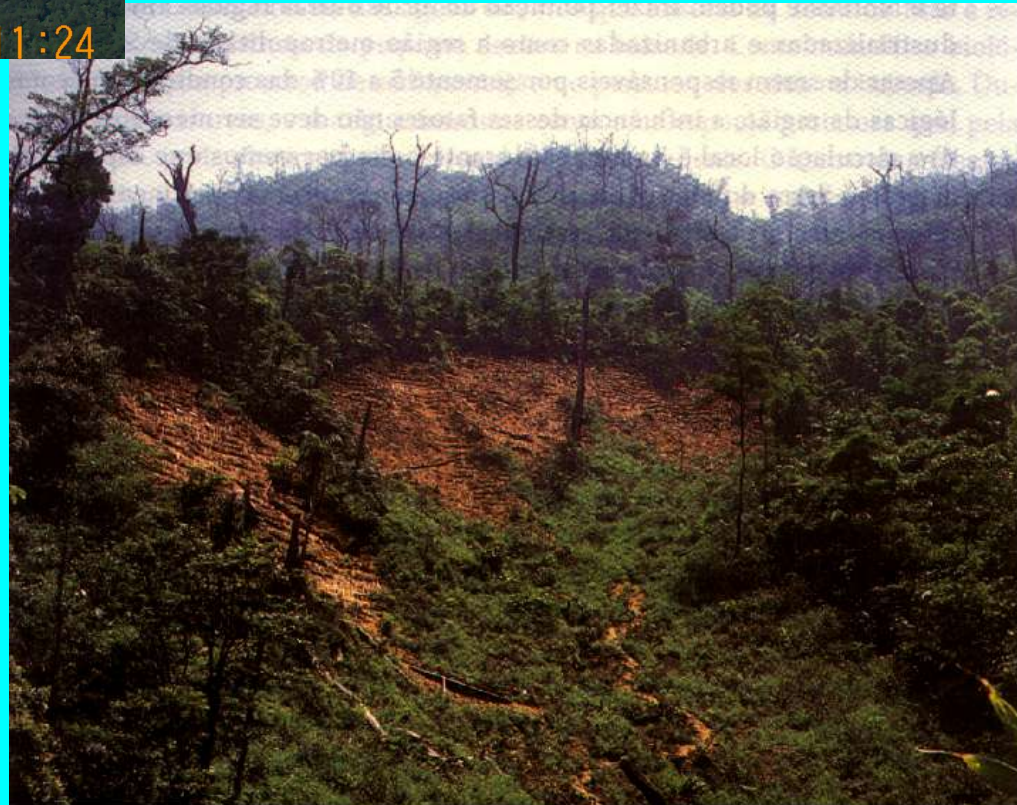
Acidificando água causa danos à vida:

vegetais, larvas, ovos, guelras, pele de anfíbios

Smog fotoquímico . São Paulo



13. 6. 2001 11:24



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

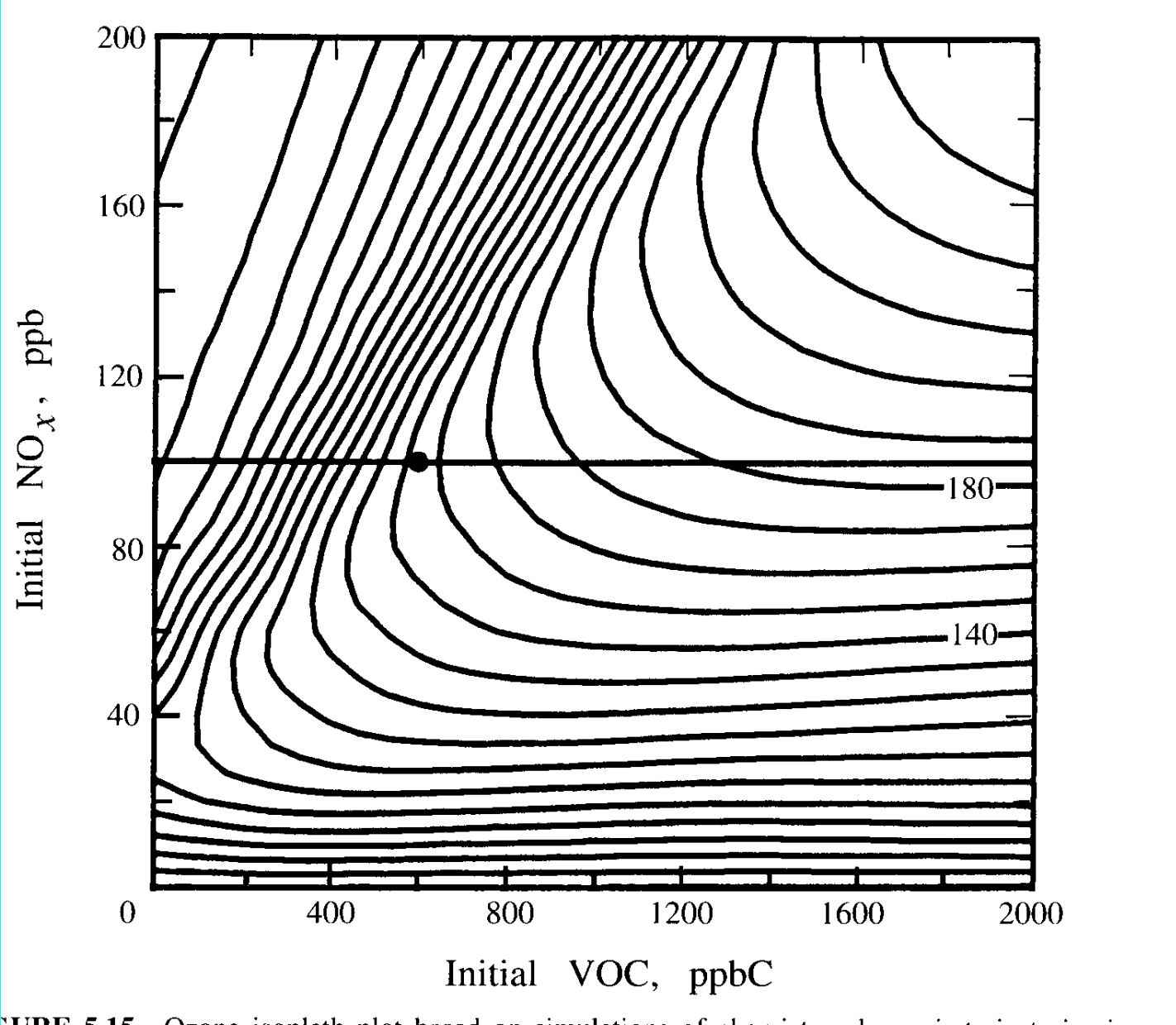


FIGURE 5.15 Ozone isopleth plot based on simulations of Atlanta, Georgia, using the model described in Figure 5.14.