



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

ACA0410 – Introdução à Química atmosférica

Ciclos biogeoquímicas *e* *inventários atmosféricos*

Profa. Adalgiza Fornaro

São Paulo, junho-julho de 2023

O que está na atmosfera?

Anos 1950:

Atmosfera é 99,999% composta de N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , He, Ar, Ne
Todos são inertes! (sem química).

O_3 na estratosfera. Traços CH_4 , N_2O

Década de 60:

Reconhece-se que compostos reativos na atmosfera são importantes mesmo em níveis extremamente baixos.

Anos 1970: a qualidade do ar regional torna-se um importante tema de pesquisa.

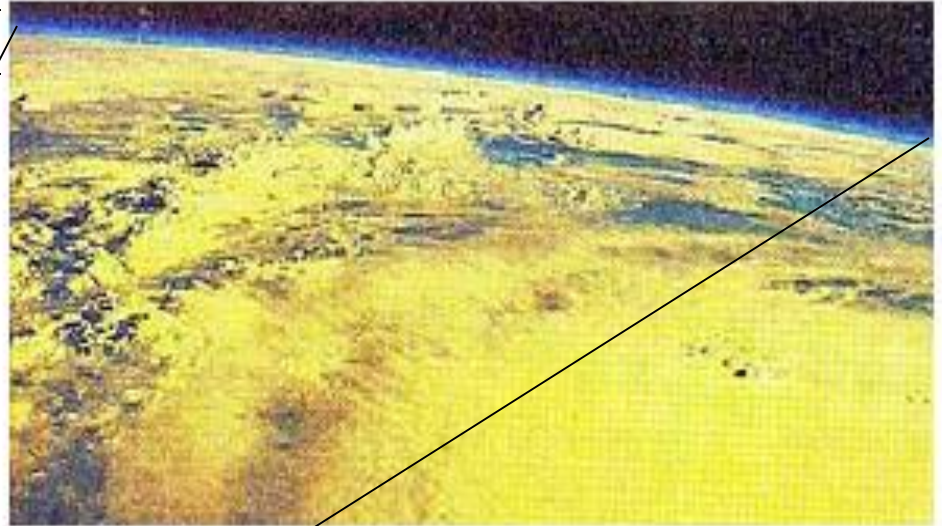
Década de 1980: A química atmosférica global torna-se um importante tópico de pesquisa.

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

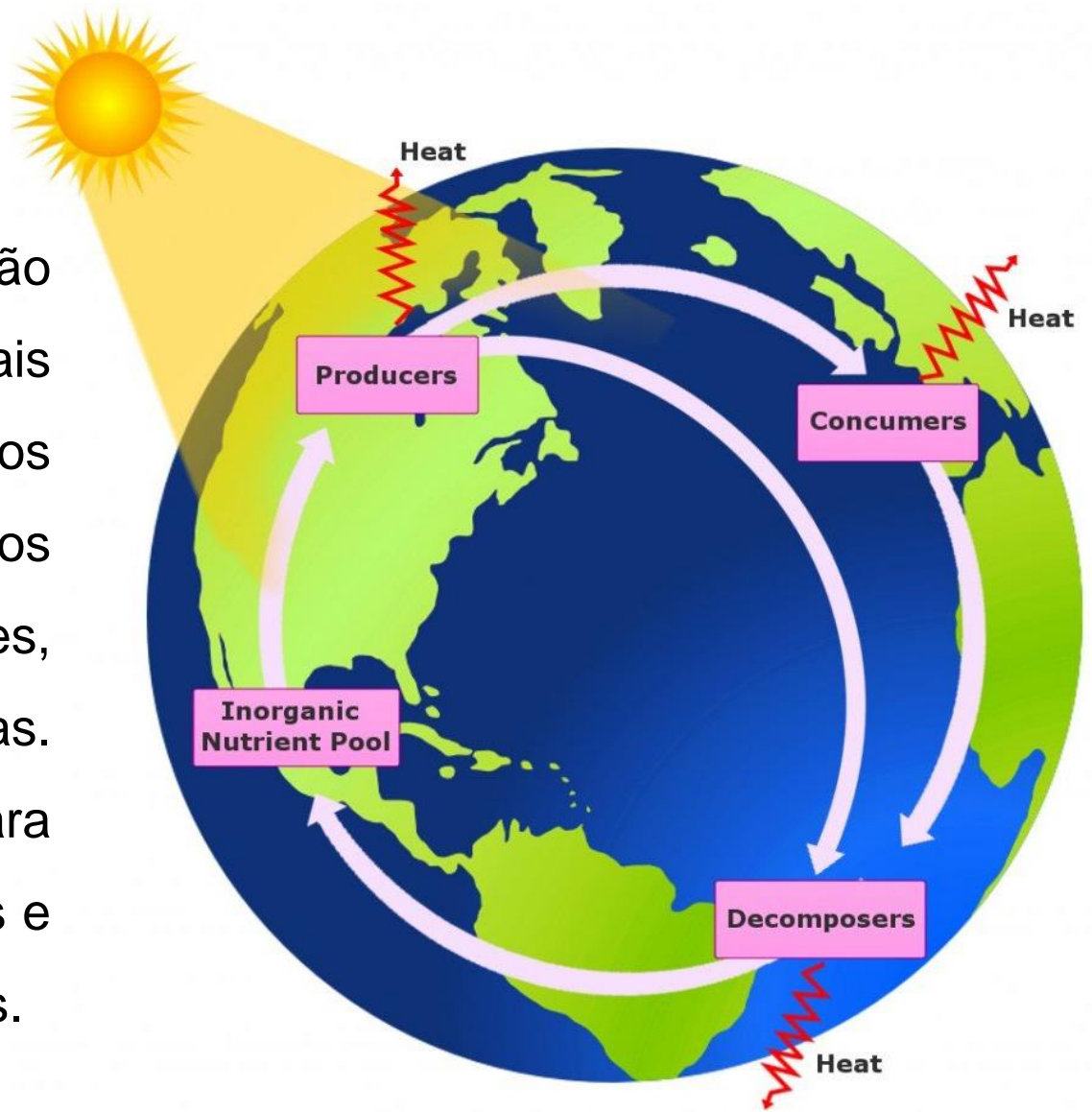


Raio da Terra ~6400 km

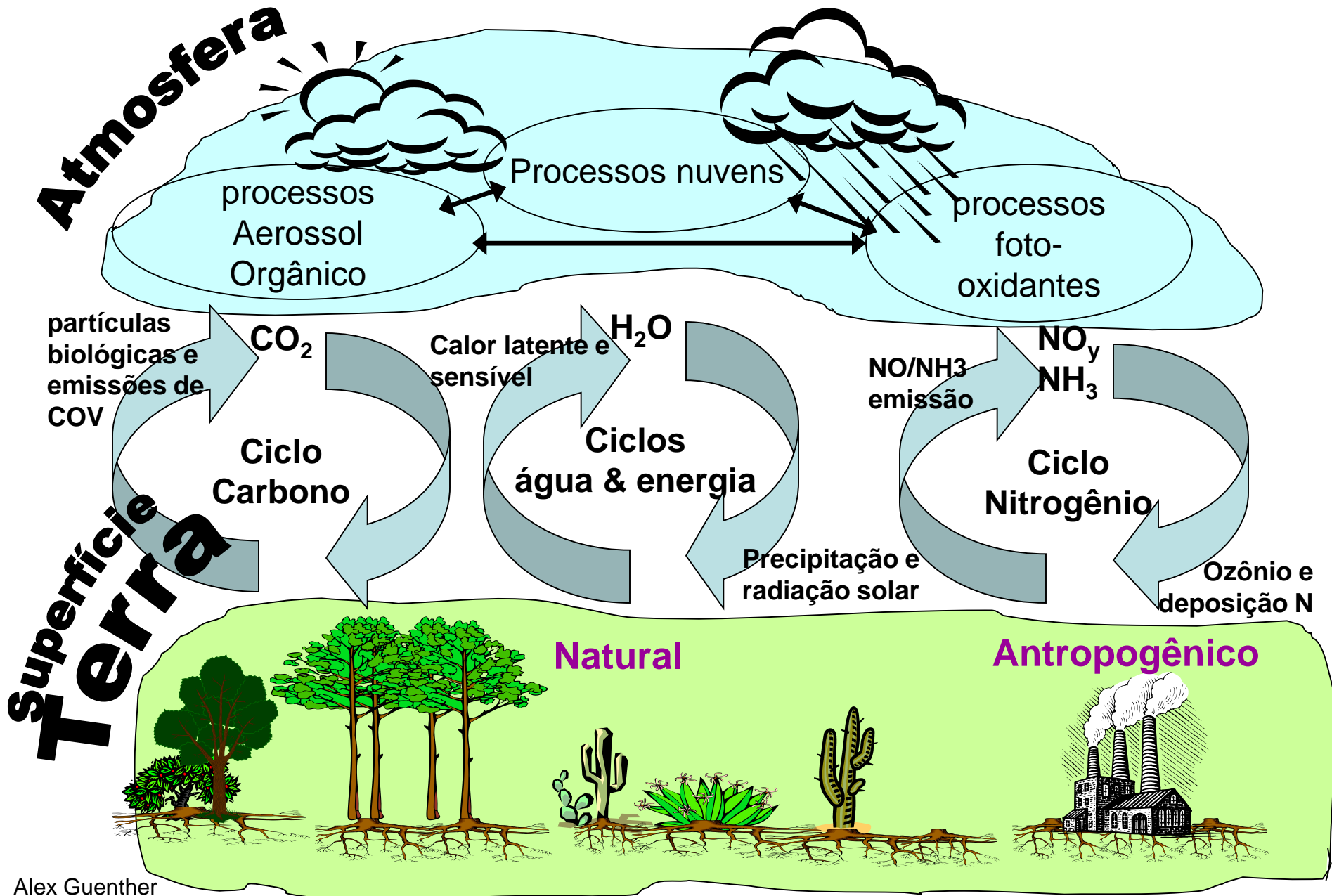
Atmosfera é o menor reservatório geológico da Terra.

porém muito dinâmico, considerado um sistema aberto em termos de energia e massa (matéria)

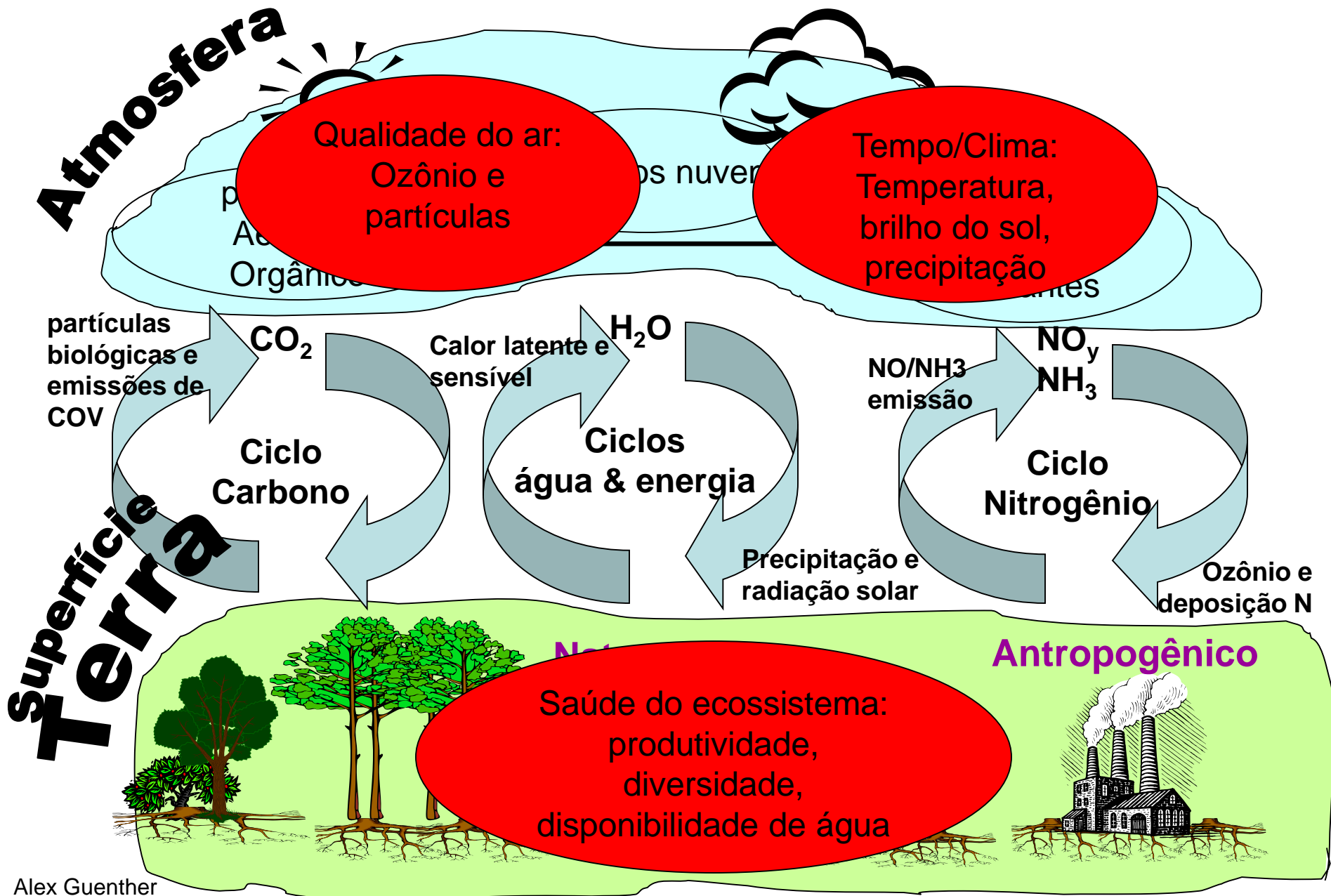
Ciclos Biogeoquímicos são os mecanismos pelas quais os elementos ou compostos viajam através de vários compartimentos terrestres, incluindo as formas vivas. Eles são essenciais para todos os organismos vivos e ajudam a reciclar materiais.



Ciclos Biogeoquímicos Globais



Ciclos Biogeoquímicos Globais



Definições e conceitos:

Ciclo biogeoquímico - O processo pelo qual um elemento ou composto passa pela atmosfera, biosfera, e geosfera (oceanos e crosta).

Inventário global - O inventário total atmosférico de uma substância e as taxas de sua produção e destruição (consumo), ou as intensidades das fontes e sorvedouros.

Reservatório – é o domínio (local, ou espaço), como a atmosfera, ou a biosfera, etc., onde a espécie de interesse (ou o poluente) pode residir por algum tempo, ou para sempre.

Carga (compostos naturais ou poluentes) (*burden*) é a quantidade do composto no reservatório. Expresso em múltiplos (ou submúltiplos) de $1,00 \times 10^{12}\text{g}$ = um teragrama = $1,00 \times 10^6$ toneladas.

Fluxo – é a velocidade com que um composto (ou poluente) é transferido de um domínio (reservatório) para outro. Em geral, é expressada em teragramas por ano (Tg a^{-1})

As concentrações das espécies químicas na atmosfera são controladas por 4 tipos de processos:

- ✓ emissões
- ✓ transformações químicas
- ✓ transporte
- ✓ deposição

Emissão (fontes)

naturais

- biogênicas
- não-biogênicas

antrópicas (antropogênicas):

- Industrias, agricultura, queima de combustíveis

Deposição (Sorvedouros)

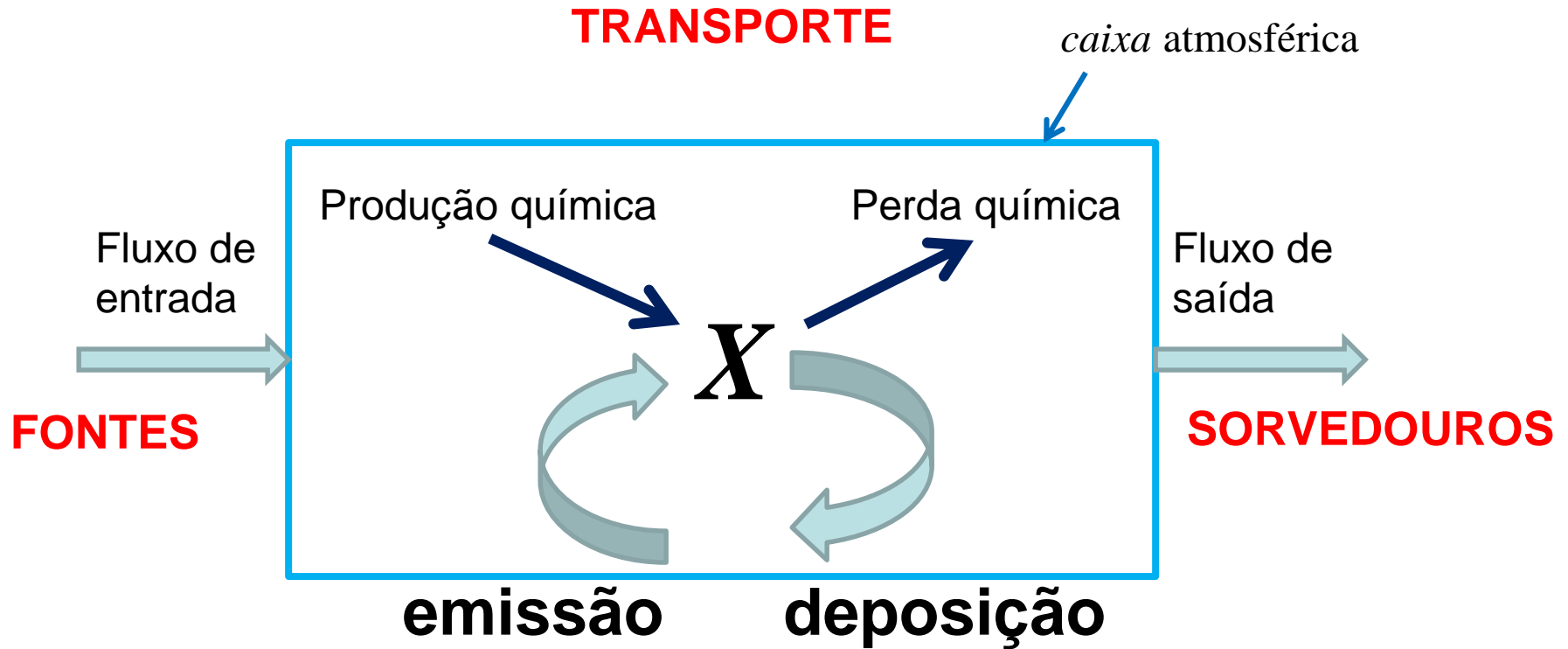
Seca

- ✓ material particulado
- ✓ gases

Úmida

- ✓ nuvens, chuva, neve
- ✓ Rainout (in-cloud)
- ✓ Washout (below-cloud)

Modelo simplificado tipo caixa para uma espécie atmosférica X



Tempo de vida - τ (ou tempo de residência):

$$\tau = \text{carga} / \text{fluxo} = [\text{massa}/(\text{massa tempo}^{-1})]$$

= tempo (ano, horas, minutos, segundos)

(Daniel Jacob, cap. 3)

$$\tau = \frac{m}{F_{out} + L + D}$$

m = massa de X no reservatório atmosfera

F_{out} = fluxo de saída

L = perda química

D = deposição

- Tempo de vida – processo químico (L), relacionado com constante de velocidade da reação e concentração de um reagente da reação.
- Tempo de residência – perda por processos físicos (F_{out} ou D)

Estado estacionário ou estado de “equilíbrio dinâmico” (estabilidade) (*steady state*) - A condição em que a concentração de uma substância na atmosfera fica constante. O estado estacionário implica que fontes e sorvedouros são iguais (ou seja, fluxo de entrada = fluxo de saída).

(Daniel Jacob, cap. 3)

Alguns exemplos de tempos de vida (atmosfera):

N_2 – milhões de anos	}	Estado estacionário ou “equilíbrio dinâmico”
O_2 – 5000 anos		
CO_2 – 4 anos		
CH_4 – 5 anos		
H_2O – 10 dias		

Como medimos fluxos em superfície?

Covariância de Eddy: O fluxo está relacionado ao produto de flutuações no vento vertical e concentração.

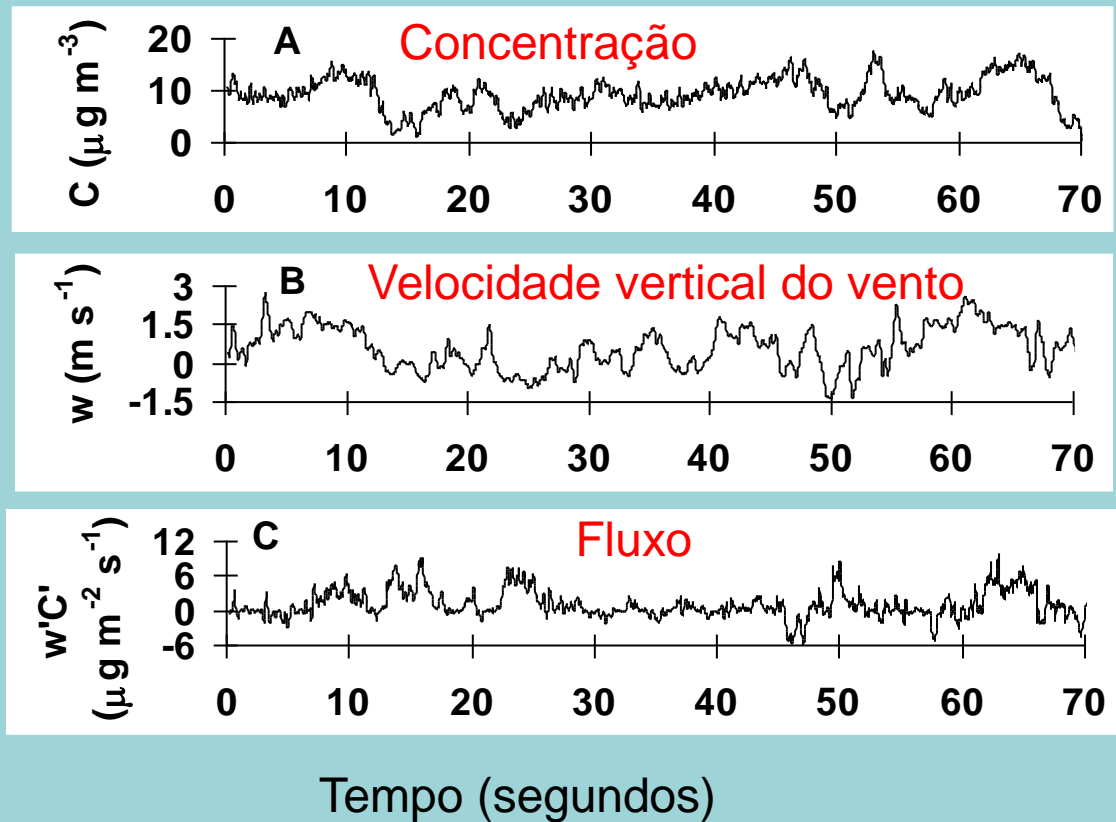
Essa é a única medida direta.

Gradiente: O fluxo está relacionado ao gradiente de concentração vertical.

Balanco de massa (Modelo Inverso): O fluxo está relacionado a uma concentração ou mudança de concentração.

Dados de fluxo de covariância de eddy

Medições de concentração e velocidade do vento acima de um dossel florestal (ou urbano)
Taxa de amostragem = 10 Hz



O fluxo de um gás residual é calculado como a covariância entre o desvio instantâneo da velocidade vertical do vento (w') e o desvio instantâneo do gás traço (c') para períodos de tempo entre 30 min e uma hora.

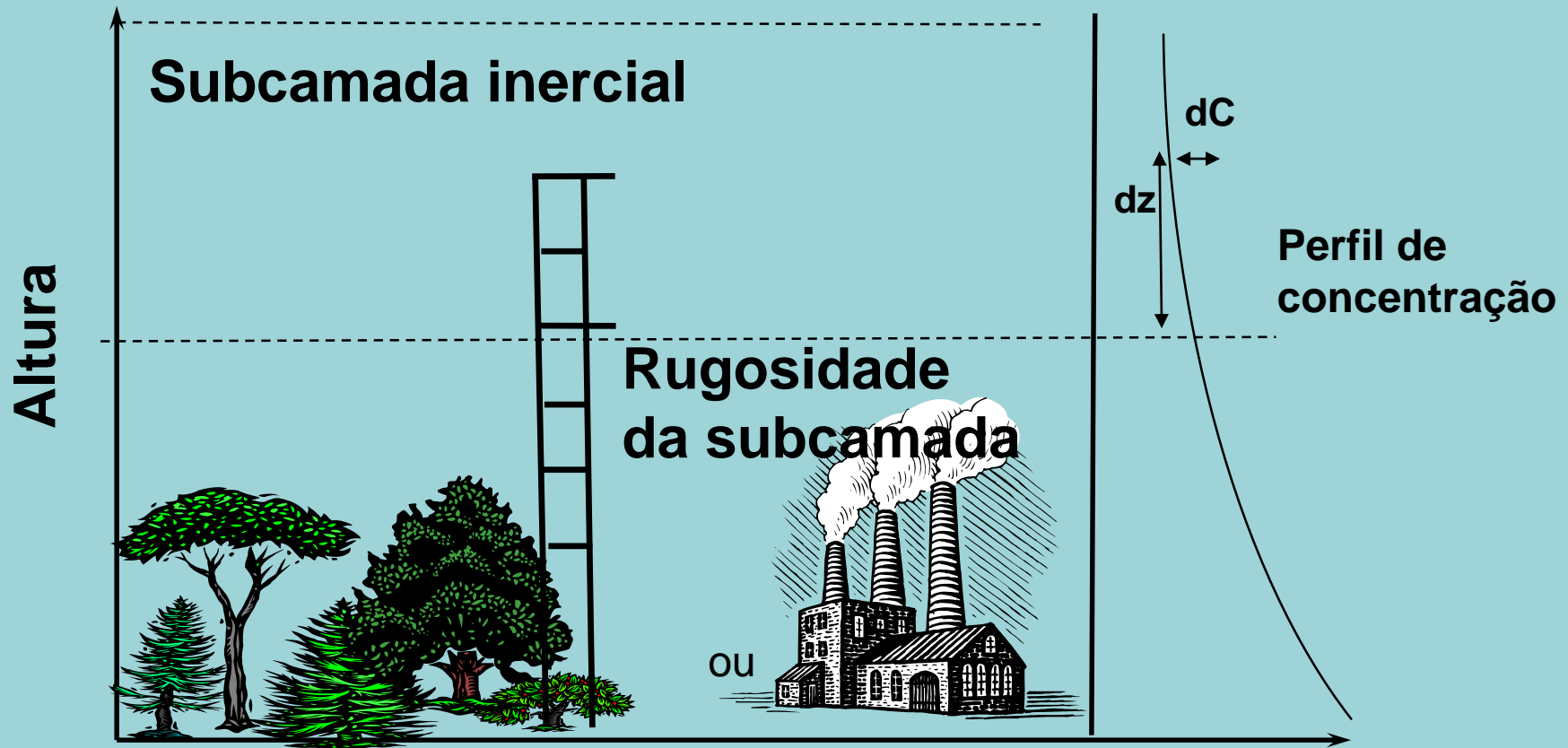
Gradientes da camada superficial

$$\text{Fluxo} = K \, dC/dz$$

K: coeficiente de difusividade eddy

dz: diferença de altura vertical

dC: diferença de concentração



Inventários de balanço de massa



Medições de câmara

A taxa de emissão (deposição) está relacionada com o aumento (diminuição) da massa

Estático: muda com o tempo

Dinâmico: diferença entre entrada e saída



Inventário da camada limite

Caixa imaginária

Pode precisar considerar:

- perda / produção química
- advecção horizontal
- não estacionário

Ciclos biogeoquímicos globais de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio – **reservatórios em massa**

(Atmospheric Chemistry and Global Change – G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S., Tyndall, Oxford University Press, 1999).

a- carbono inorgânico dissolvido. b- NO_3^- c- PO_4^{3-} d- SO_4^{2-} e- O_2 dissolvido

Reservatório	Elemento (10^{15} g do elemento)				
	C	N	P	S	O
Atmosfera	760	3.950.000	0,00003	0,003	1.216.000
Oceano	38.400 ^a	570 ^b	80 ^c	1.248.000 ^d	4100 ^e
Biota terrestre	600	10	3	2,5	800
Biota marinha	3	0,5	0,07	0,1	4.2
Solo – matéria orgânica	1600	190	5	95	850
Rochas sedimentares	78.000.000	999.600	4.030.000	12.160.000	1.250.000.000

Ciclos biogeoquímicos globais de carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e oxigênio – fluxos

(Atmospheric Chemistry and Global Change –

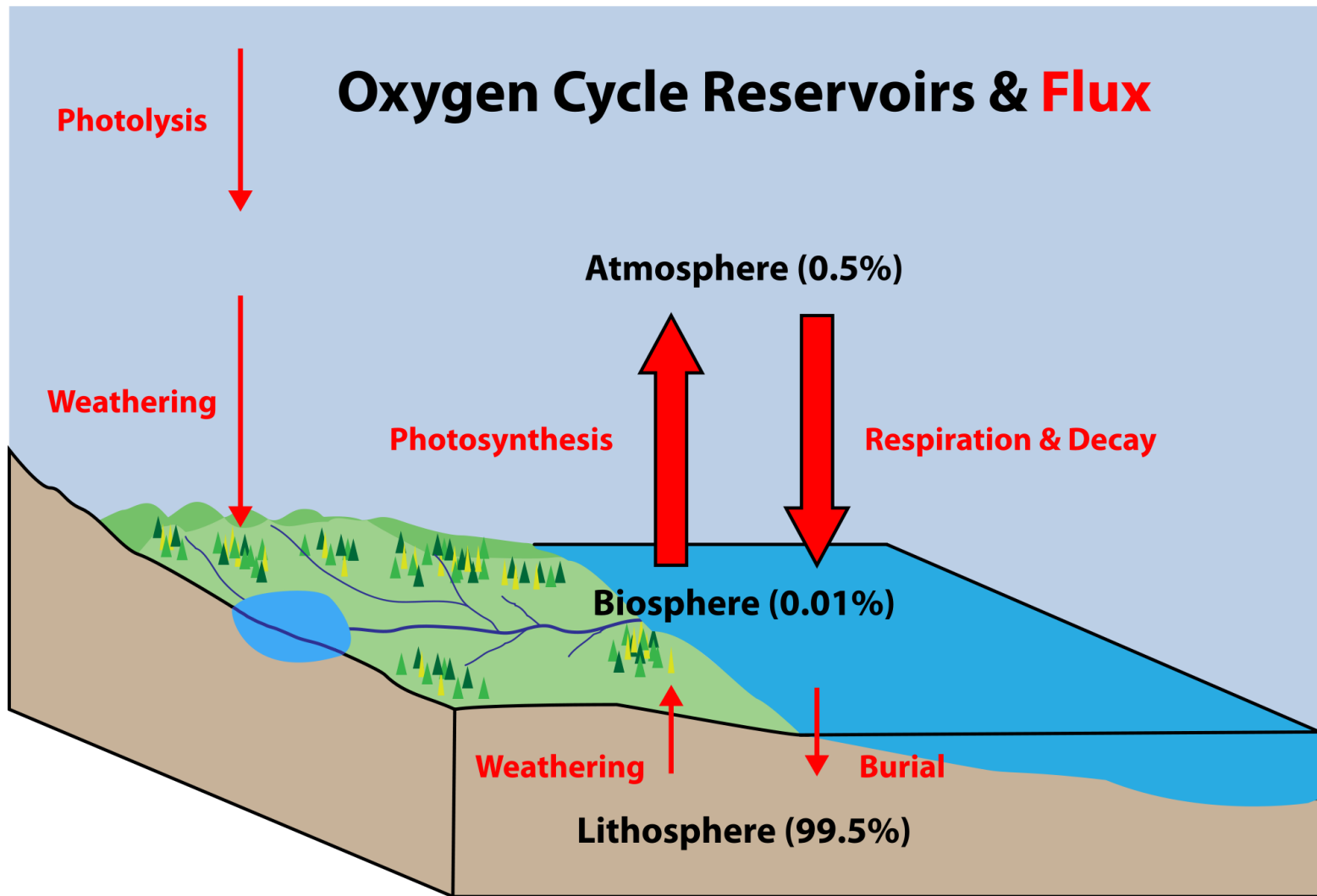
G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S., Tyndall, Oxford University Press, 1999).

a- fluxo inorgânico para oceano

b- desflorestamento e queima de biomassa

c- *steady-state*

Fluxo	Elemento (10^{12} g ano ⁻¹ do elemento)				
	C	N	P	S	O
Rios (dissolvido) ^a	400	40	3	115	
<u>Produção primária</u>					
Terra	63.000	580	320	265	168.000
Oceano	45.000	7925	1097	1925	120.000
<u>Respiração e decaimento</u>					
Terra	61.400	560	310	260	163.700
Oceano	45.200	7960	1100	1930	120.500
<u>Fixação de nitrogênio</u>					
Terra		270			
Natural		130			
Antropogênico		140			
Oceano		40			
<u>Denitrificação</u>					
Terra		115			
Oceano		70			
<u>Combustão de óleos fósseis</u>	6000	30		80	
<u>Atividades de uso da terra^b</u>	1600	15-46		1-4	
<u>Burial e uplift^c</u>	400	15	3	40	
<u>Metamorfismo e vulcanismo</u>	120			10	
<u>Intemperismo</u>	220				380



The Global Oxygen Cycle, S. T. Petsch (University of Massachusetts, Amherst, MA, USA)

Treatise on Geochemistry ISBN (set): 0-08-043751-6 Volume 8; (ISBN: 0-08-044343-5); pp. 515–555, 2003

http://www.ic.ucsc.edu/~mdmccar/ocea213/readings/08_oxygen/petsch_TOG_8.11_The_Global_O_Cycle.pdf

Estimativas da emissão **global** das principais modas de **material particulado**

Source	Estimated Flux, Tg yr ⁻¹	Reference
Natural		
Primary		
Mineral dust		Zender et al. (2003)
0.1–1.0 μm	48	
1.0–2.5 μm	260	
2.5–5.0 μm	609	
5.0–10.0 μm	573	
0.1–10.0 μm	1490	
Seasalt	10,100	Gong et al. (2002)
Volcanic dust	30	Kiehl and Rodhe (1995)
Biological debris	50	Kiehl and Rodhe (1995)
Secondary		
Sulfates from DMS	12.4	Liao et al. (2003)
Sulfates from volcanic SO ₂	20	Kiehl and Rodhe (1995)
Organic aerosol from biogenic VOC	11.2	Chung and Seinfeld (2002)
Anthropogenic		
Primary		
Industrial dust (except black carbon)	100	Kiehl and Rodhe (1995)
Black carbon	12 ^a	Liou et al. (1996)
Organic aerosol	81 ^a	Liou et al. (1996)
Secondary		
Sulfates from SO ₂	48.6 ^b	Liao et al. (2003)
Nitrates from NO _x	21.3 ^c	Liao et al. (2004)

1 Tg = 10¹² g = 10⁹ kg

a- Tg C

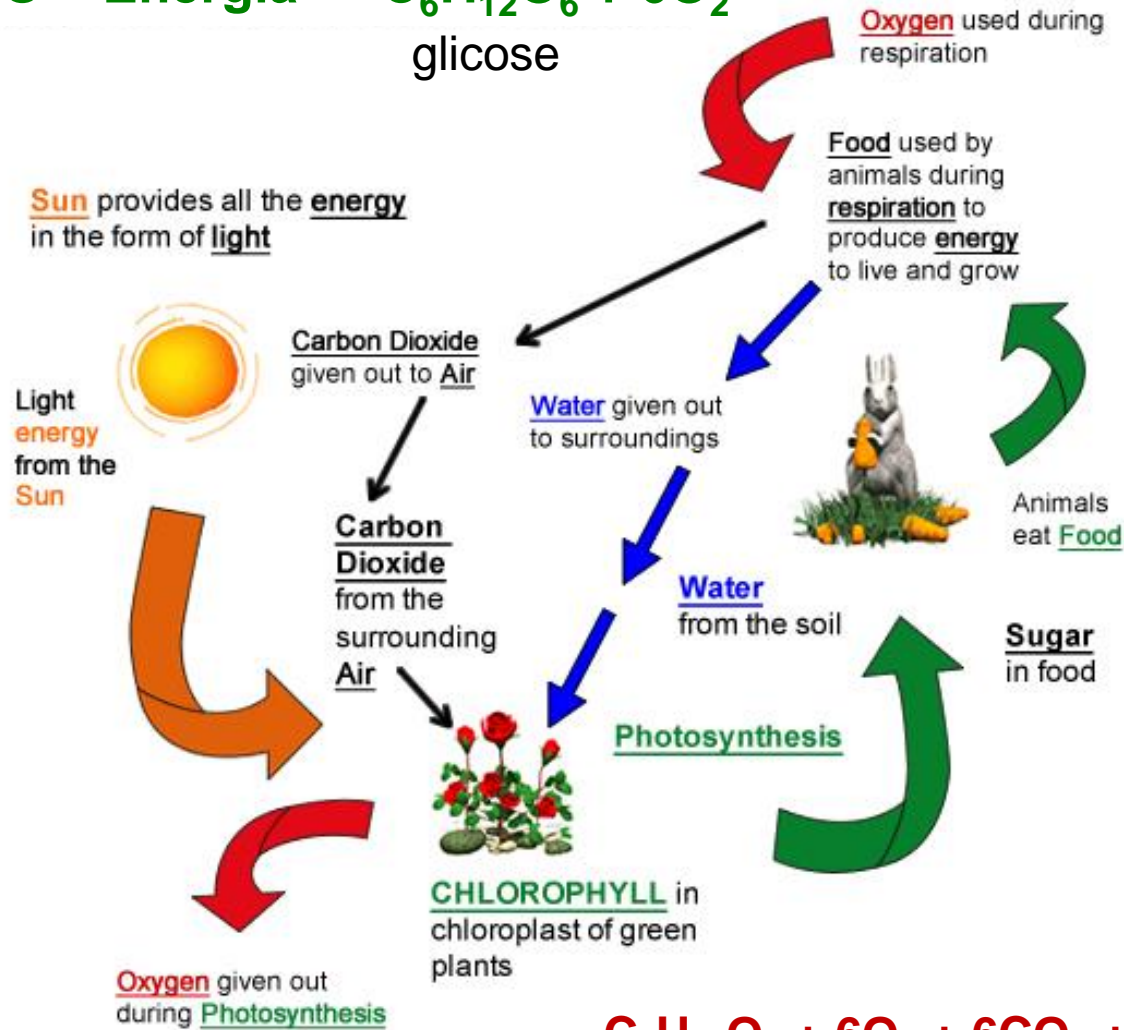
b) Tg S

c) Tg NO₃⁻

Relação entre fotossíntese e respiração



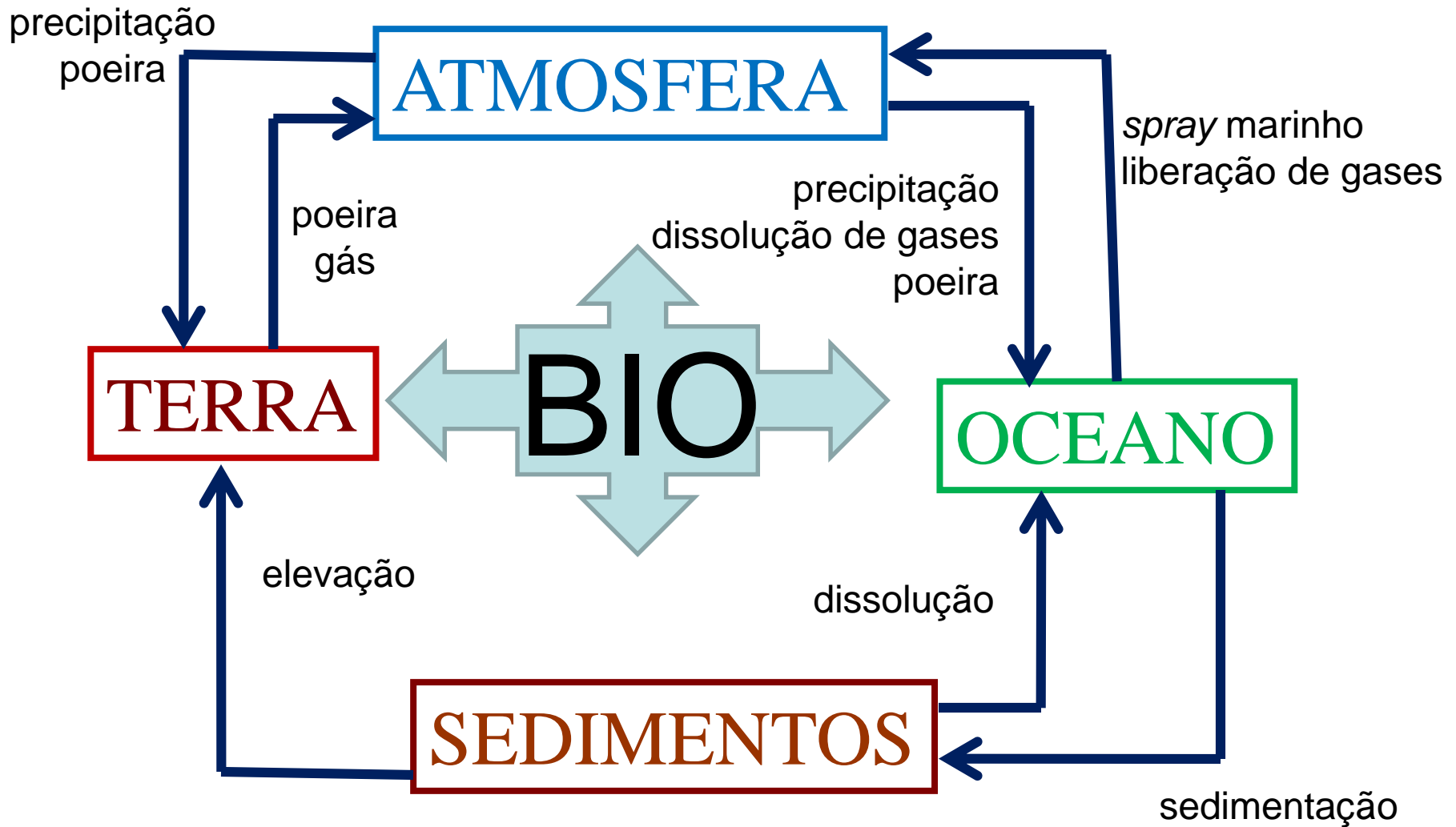
SÍNTESE



RESPIRAÇÃO



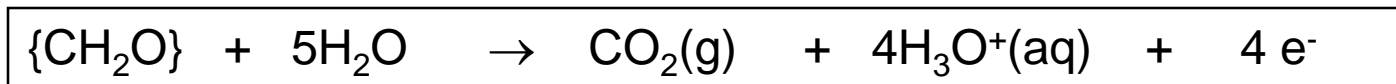
Ciclo (bio)geoquímico



Reciclagem é fundamental:

- Prevenção de acumulação de “lixos” que podem causar problemas.
- Garante que o ecossistema tenha de volta elementos essenciais.

Ex.: decomposição



Biociclos:

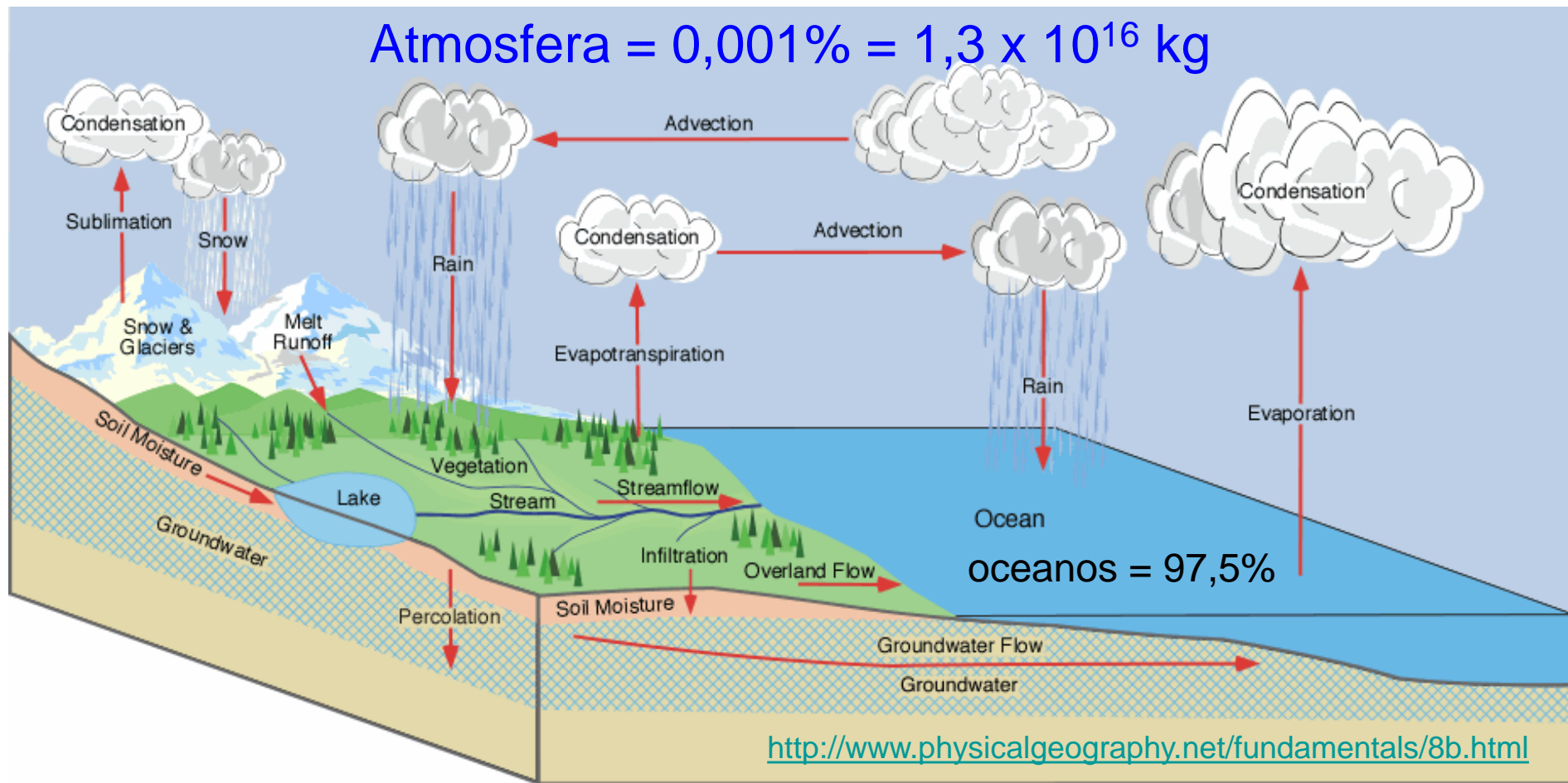
- ❖ fotossíntese
- ❖ respiração
- ❖ denitrificação
- ❖ fixação de nitrogênio

Os ciclos

da superfície da terra para
a atmosfera e vice-versa

Ciclo hidrológico

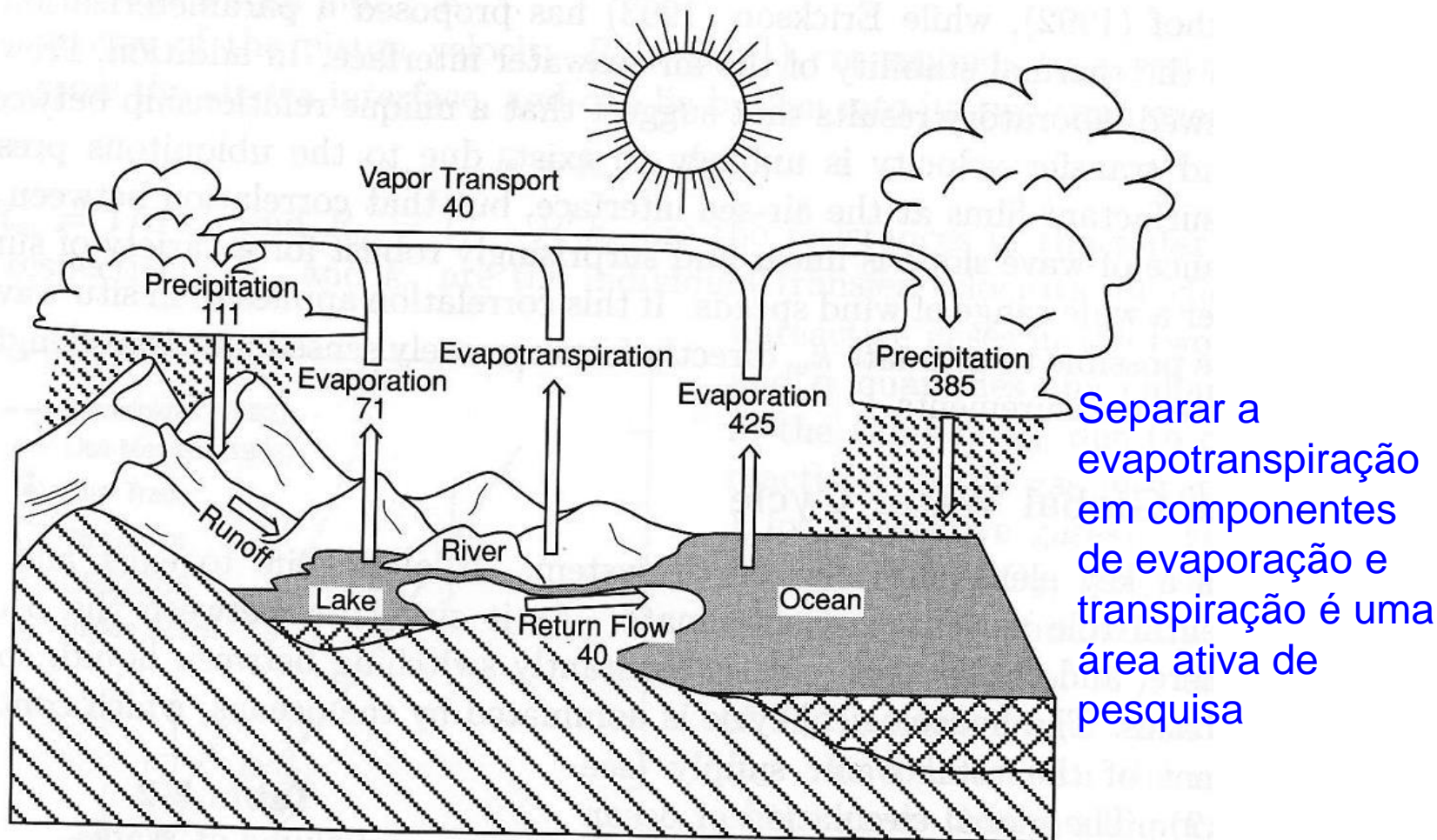
Atmosfera = 0,001% = $1,3 \times 10^{16}$ kg



Água doce = 2,5% do total da hidrosfera

Geleiras = 1,8%
Águas subterrâneas = 0,63%
Lagos e rios = 0,01%
Atmosfera = 0,001%

Ciclo da água: fonte de radical OH na atmosfera

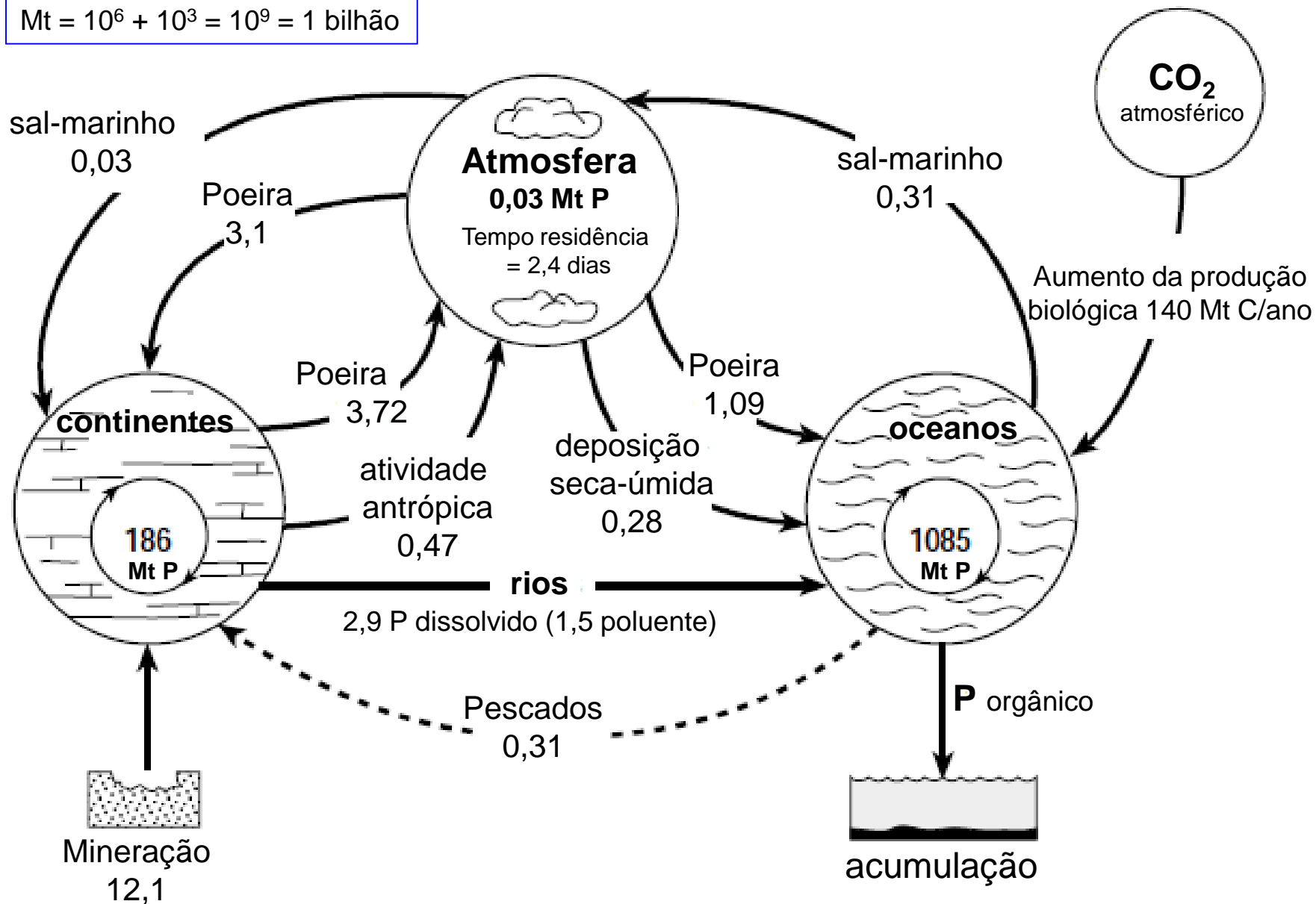


Ciclo global da água. Os fluxos de água são expressos em milhares de quilômetros cúbicos por ano.

Atmospheric Chemistry and Global Change (1999). Brasseur et al. (editors).

Ciclo do fósforo (phosphorus, P), fluxos em Mt P/ano

Mt = $10^6 + 10^3 = 10^9 = 1$ bilhão

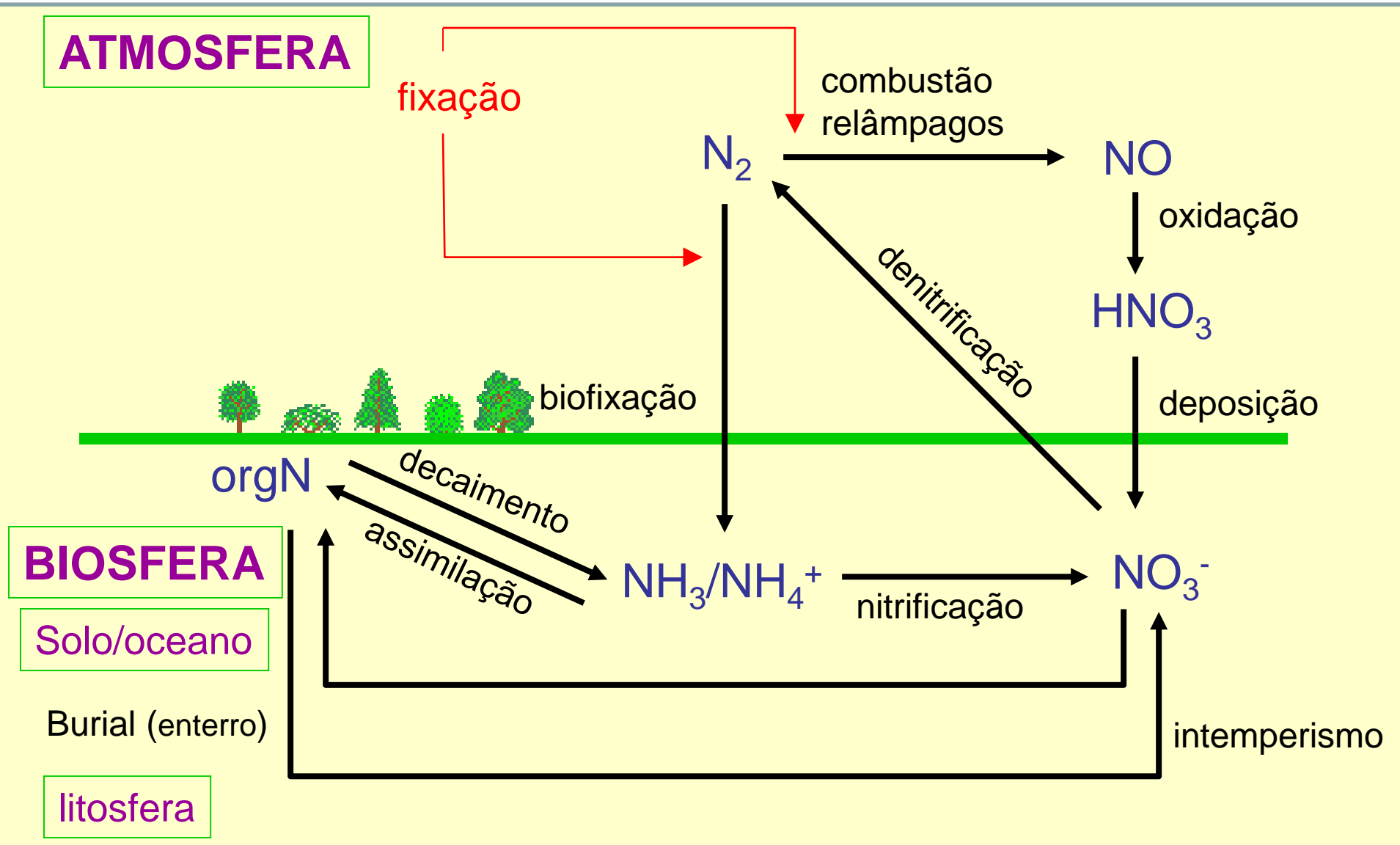


Ciclo do fósforo (phosphorus, P)

Componente de DNA, RNA, ATP, proteínas e enzimas

- Processos de ciclo, principalmente, sedimentar
- Um bom exemplo de como um elemento mineral torna-se parte um organismo.
- A fonte de fósforo (P) são as rochas fosfáticas.
- O fósforo é liberado para o ciclo através da erosão ou mineração.
- O fósforo é solúvel em H_2O como o fosfato (PO_4^{3-})
- Fósforo é absorvido pelas raízes das plantas, em seguida, para outros seres vivos através de cadeias alimentares.
- Retorna para o sedimento através de decomposição

O ciclo do nitrogênio



Fontes e sorvedouros de amônia atmosférica (Tg por ano)

	<i>Fontes (processos de emissão)</i>	<i>Sorvedouros (processos de remoção)</i>
Antropogenico	Animais domésticos: 21	Deposição úmida (continente): 11
	Excremento humano: 2,6	Deposição úmida (oceano): 10
	Industria: 0,2	Deposição seca (continente): 11
	Perdas de fertilizantes : 9	Deposição úmida (oceano): 5
	Queima combustíveis fósseis: 0,1	Reação com OH: 3
	Queima biomassa: 5,7	
Natural	Solo: 6	
	Animais selvagens: 0,1	
	Oceano: 8,2	

Isso se soma?

Fontes: 52,9 Tg

Sorvedouros: 38 Tg

Esta é uma boa concordância considerando as incertezas de fatores de 2 ou mais

Brasseur et al. 1999

Fontes e sorvedouros de NOx atmosférico (Tg por ano)

Fontes (processos de emissão)

Aviões:	0,5
Queima de combustível:	20
Queima biomassa:	12
Solo:	20
Relâmpago:	8
Oxidação de NH ₃ :	3
Estratosfera:	0,1
Oceano:	<1

Sorvedouros (processos de remoção)

Deposição úmida (continente):	19
Deposição úmida (oceano):	8
Deposição seca:	11

Isso se soma?

Fontes: 64 Tg

Sorvedouros: 42 Tg

Esta é uma boa concordância considerando as incertezas de fatores de 2 ou mais

Brasseur et al. 1999

Ciclo do nitrogênio

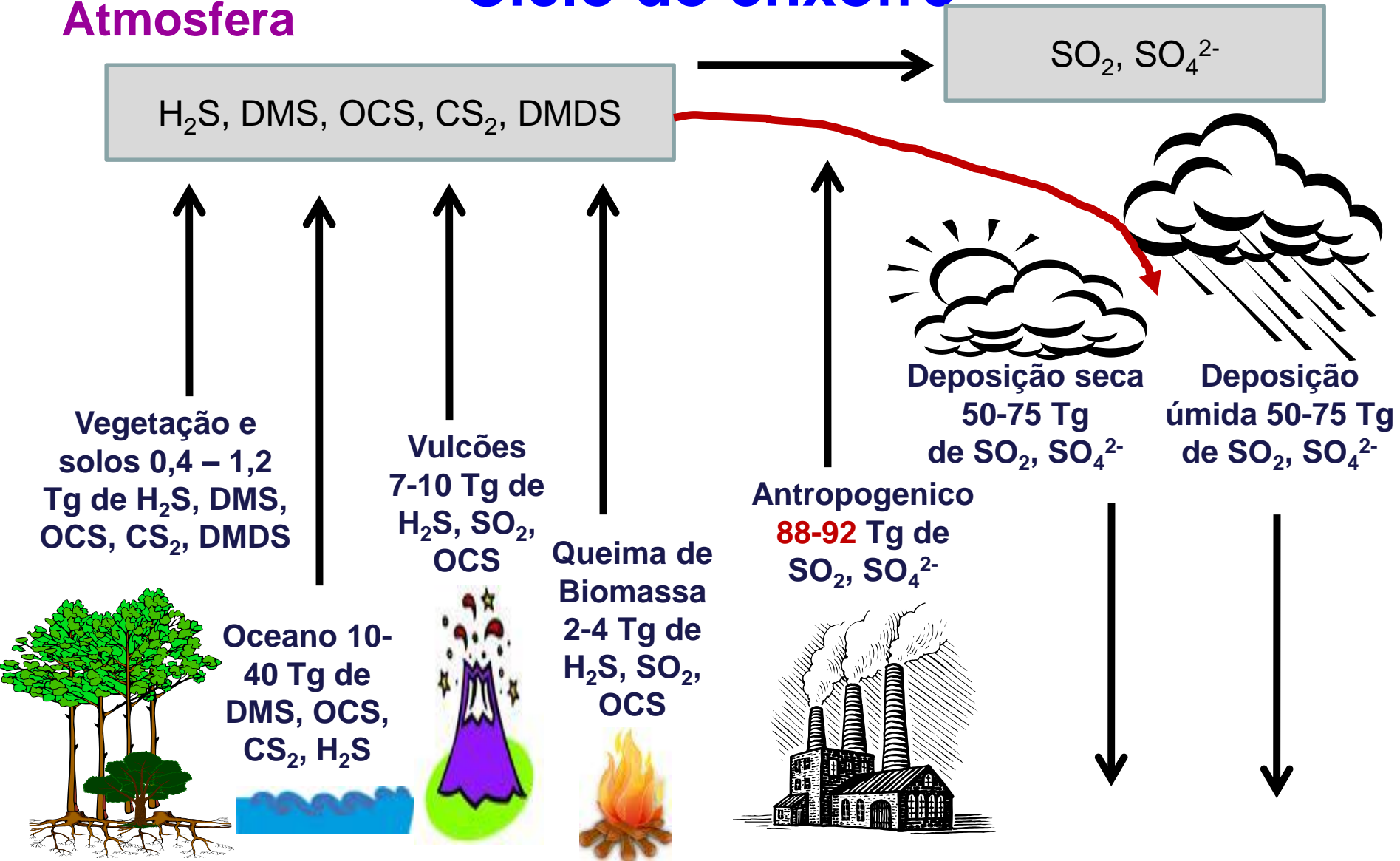
O nitrogênio (N) é um constituinte essencial das proteínas, DNA, RNA, e clorofila.

O nitrogênio (N₂) é o gás mais abundante da atmosfera, que é o maior compartimento do elemento nitrogênio da Terra.

Nitrogênio deve ser “fixado” ou convertido para uma forma utilizável pelos organismos vivos.

Ciclo do enxofre

Atmosfera



Ciclo do enxofre

Componente de proteínas

Ciclos, tanto na atmosfera (gás, material particulado e chuvas) quanto no sedimento.

A fonte de enxofre é a litosfera (crosta terrestre)

Como enxofre (S) entra na atmosfera?

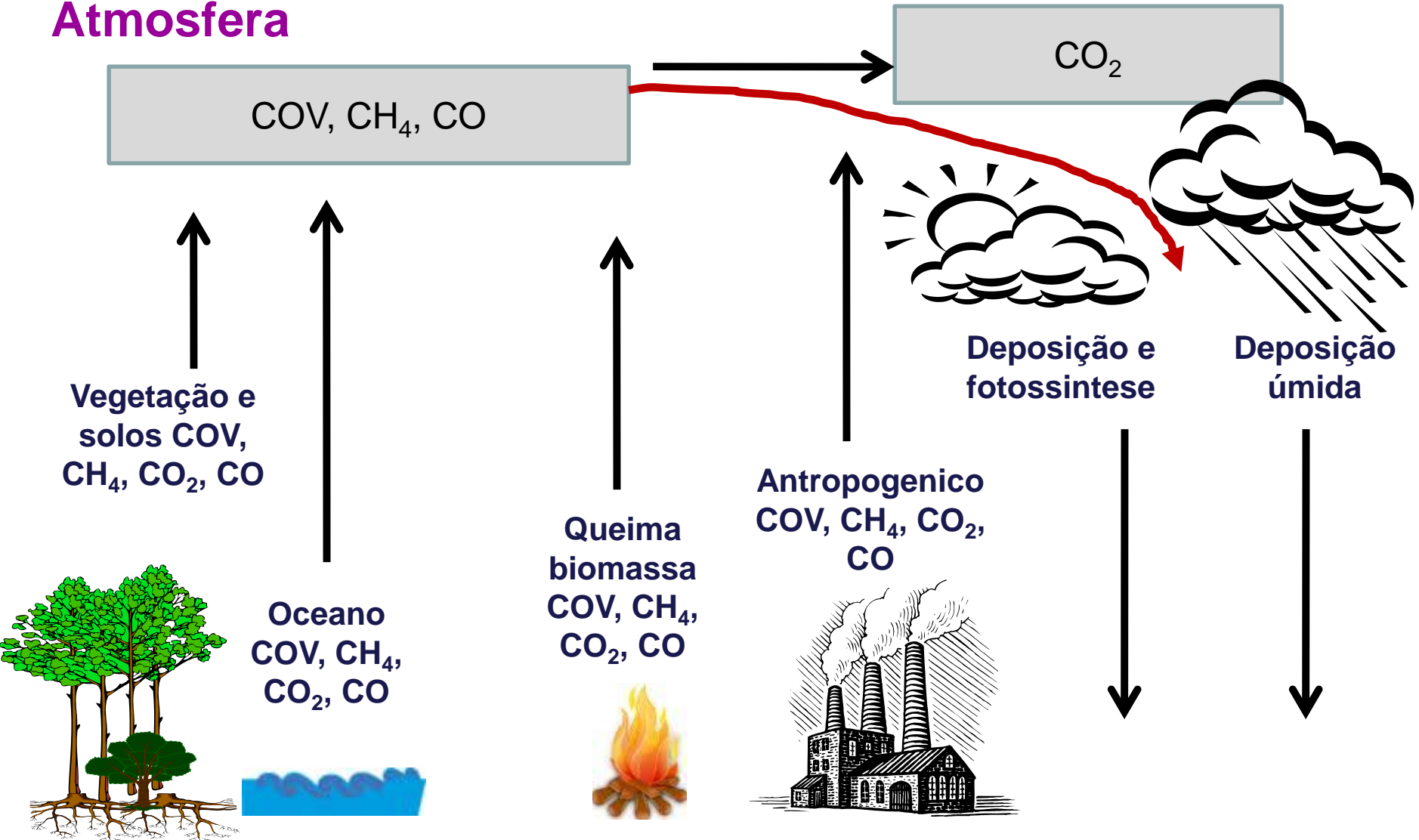
Principalmente, na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S) dióxido de enxofre (SO_2) durante queima de combustíveis fósseis, erupções vulcânicas, por troca gasosa na superfície dos oceanos e decomposição.

SO_2 em fase aquosa na atmosfera (nuvens, neblina, neve e chuvas) é oxidado, produzindo H_2SO_4 (ácido sulfúrico), que é então, transportado para a Terra por chuvas, etc.

Enxofre na forma solúvel é absorvido pelas raízes das plantas e incorporado em aminoácidos como a cisteína, incorporado na cadeia alimentar e, finalmente lançado de volta ao sedimento através da decomposição.

Ciclo do carbono

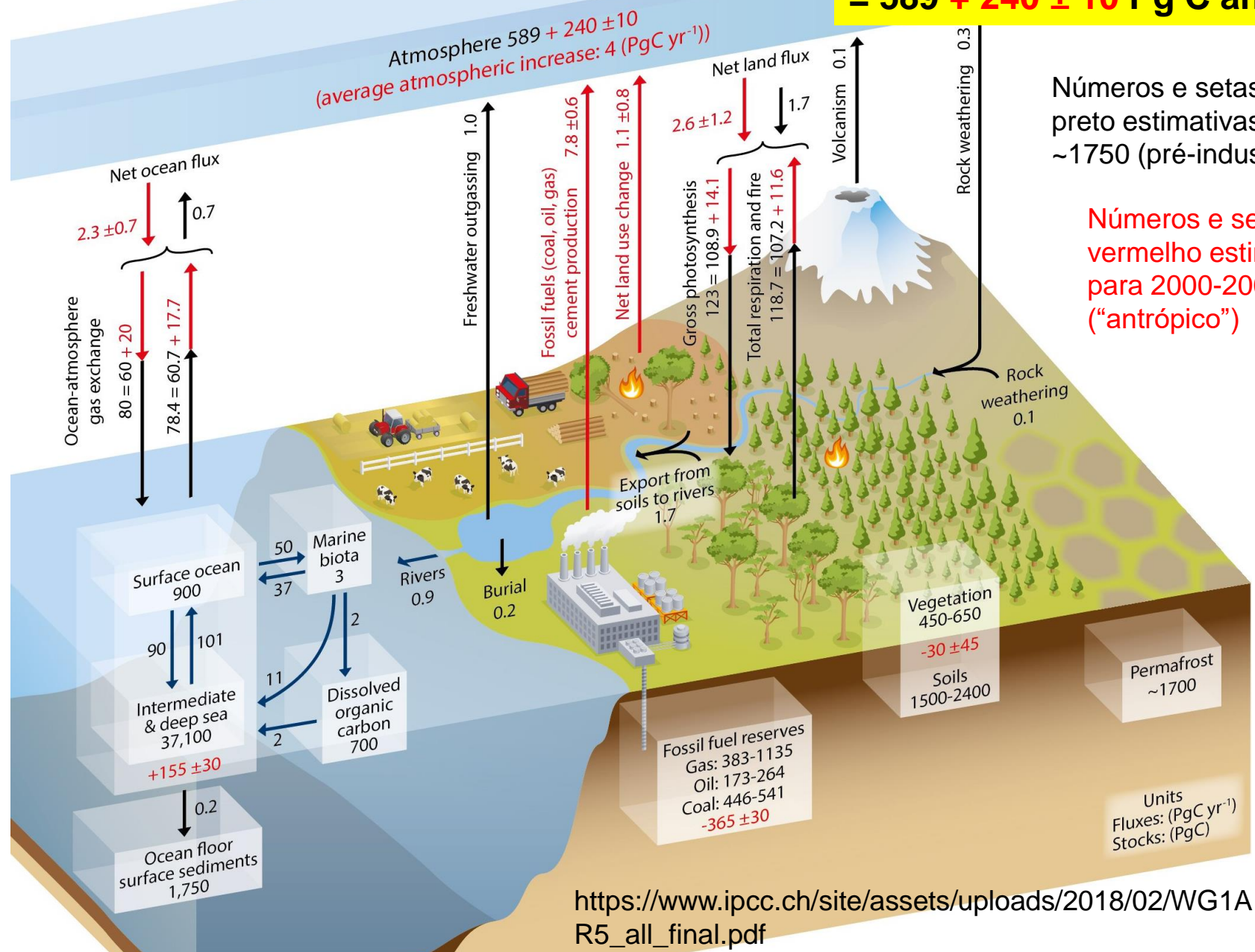
Atmosfera



COV = composto orgânico volátil

Ciclo do carbono

= 589 + 240 ± 10 Pg C ano⁻¹



Números e setas em preto estimativas para ~1750 (pré-industrial)

Números e setas em vermelho estimativas para 2000-2009 ("antrópico")

https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1A_R5_all_final.pdf

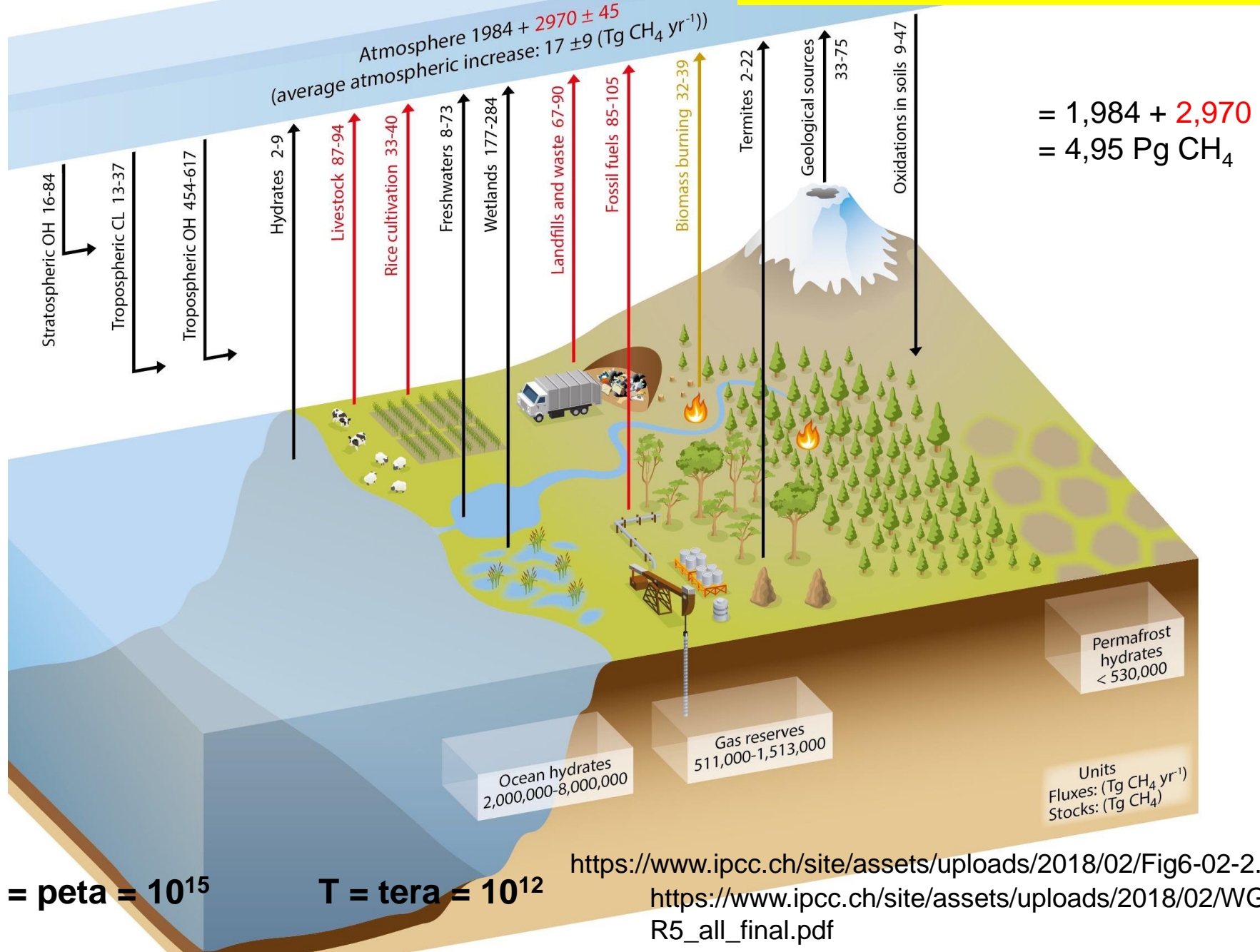
<https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/Fig6-01-2.jpg>

P = peta = 10^{15}

Units
Fluxes: (PgC yr⁻¹)
Stocks: (PgC)

Ciclo do metano

= 1,984 + 2,970 ± 45 Pg C ano⁻¹



P = peta = 10¹⁵

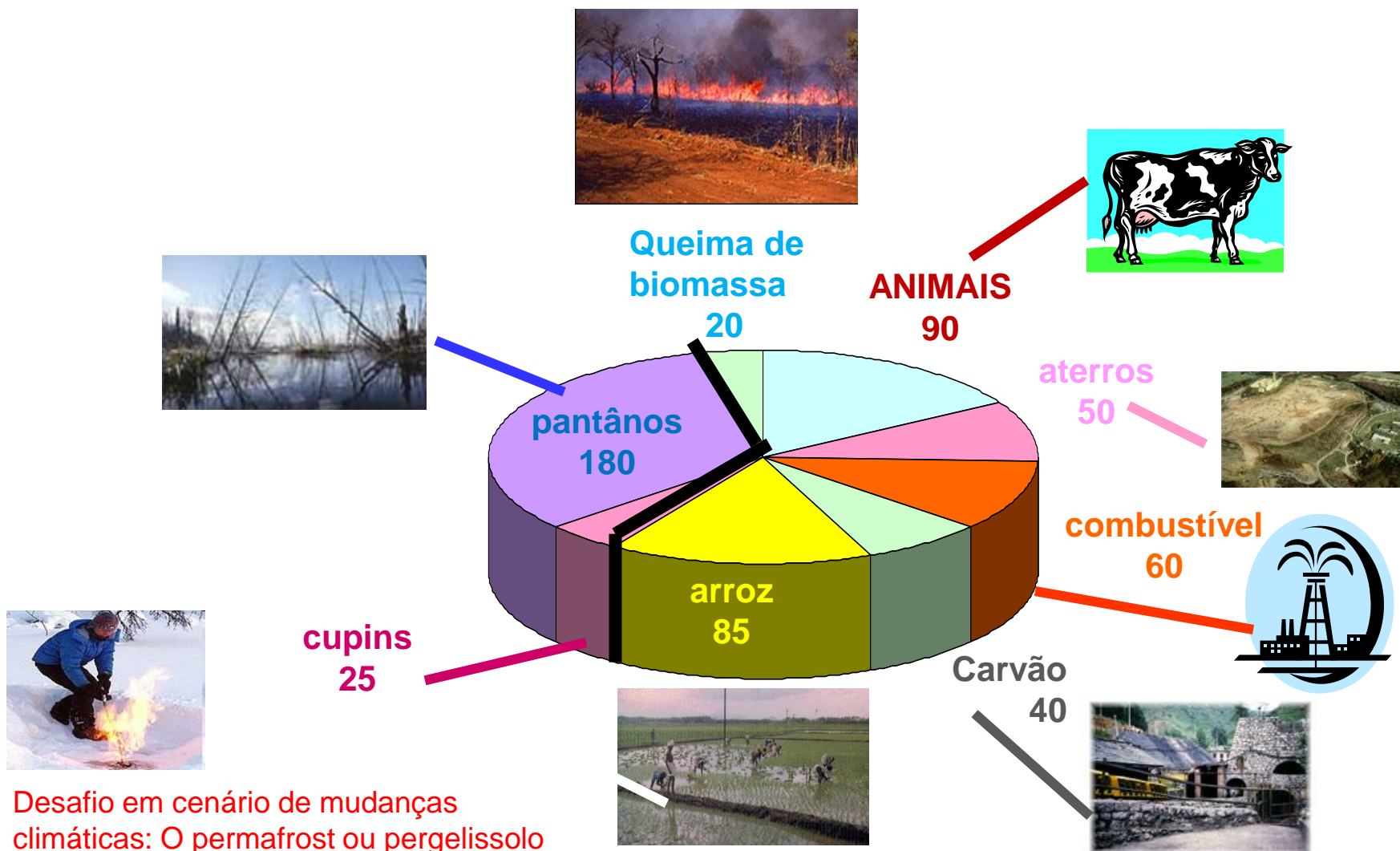
T = tera = 10¹²

<https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/Fig6-02-2.jpg>

https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1A_R5_all_final.pdf

FONTES GLOBAIS DE METANO ATMOSFÉRICO

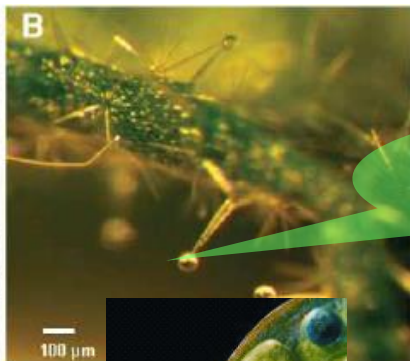
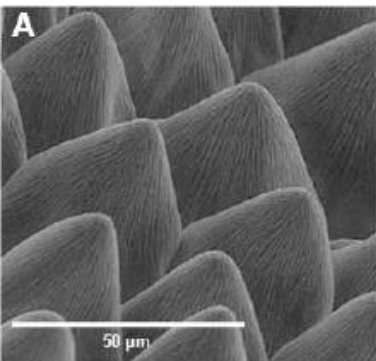
(Tg CH₄ ano⁻¹)



Desafio em cenário de mudanças climáticas: O permafrost ou pergelissolo é o tipo de solo encontrado na região do Ártico. É constituído por terra, gelo e rochas permanentemente congelados.

Existem centenas de BVOCs (compostos orgânicos voláteis biogênicos) emitidos pela vegetação





citoplasma / cloroplasto
Metabólitos C1-C3

duto / glândula de
resina, VOCs terpenóides

COVs
terpenóides
cloroplastos

Paredes celulares
MeOH, HCHO

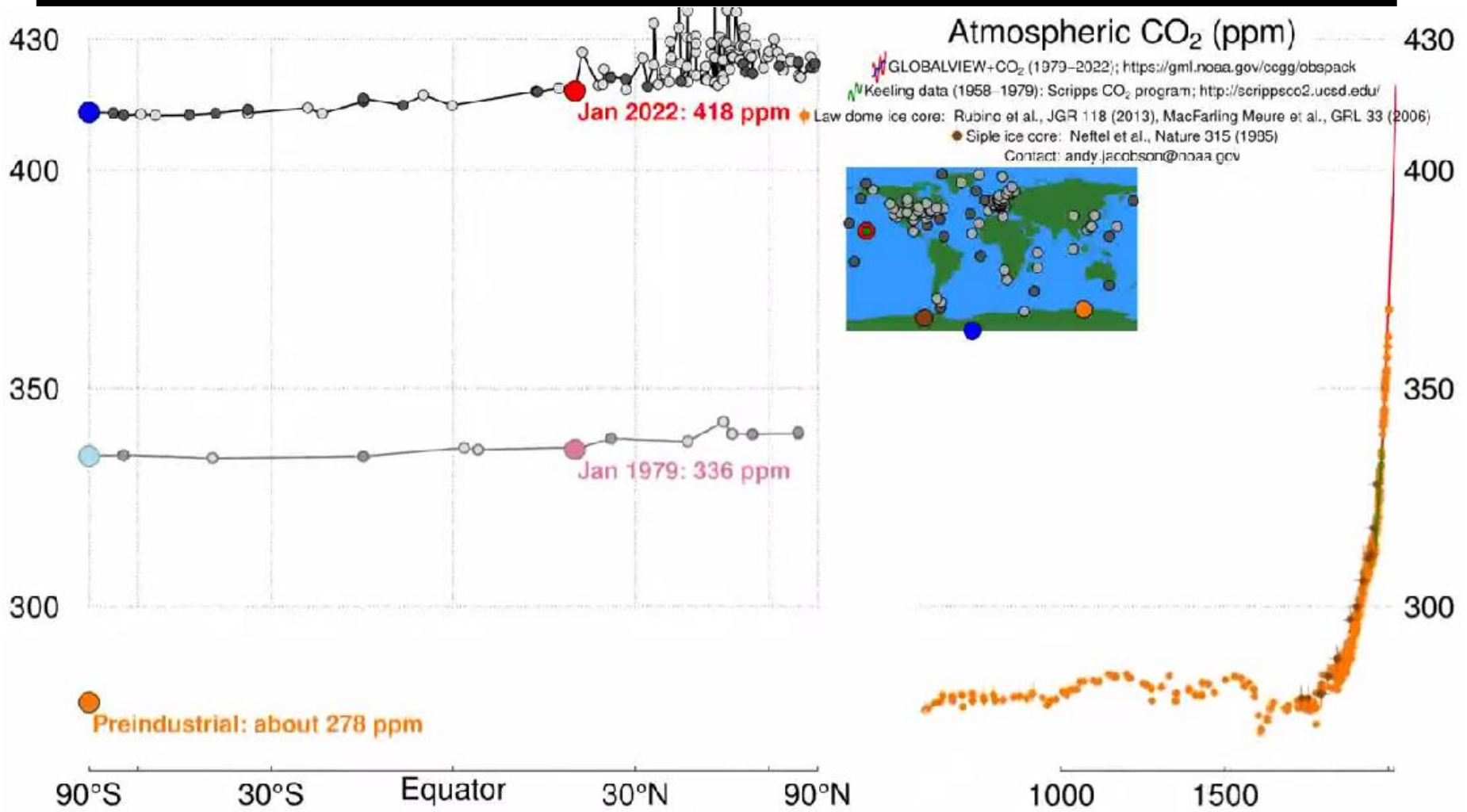
fitohormônios,
p.ex., etileno

membranas celulares
peroxidação de ácidos
graxos induzidos por
feridas, OCOVs

flores
~100's de COVs

Tendências em Dióxido de Carbono Atmosférico

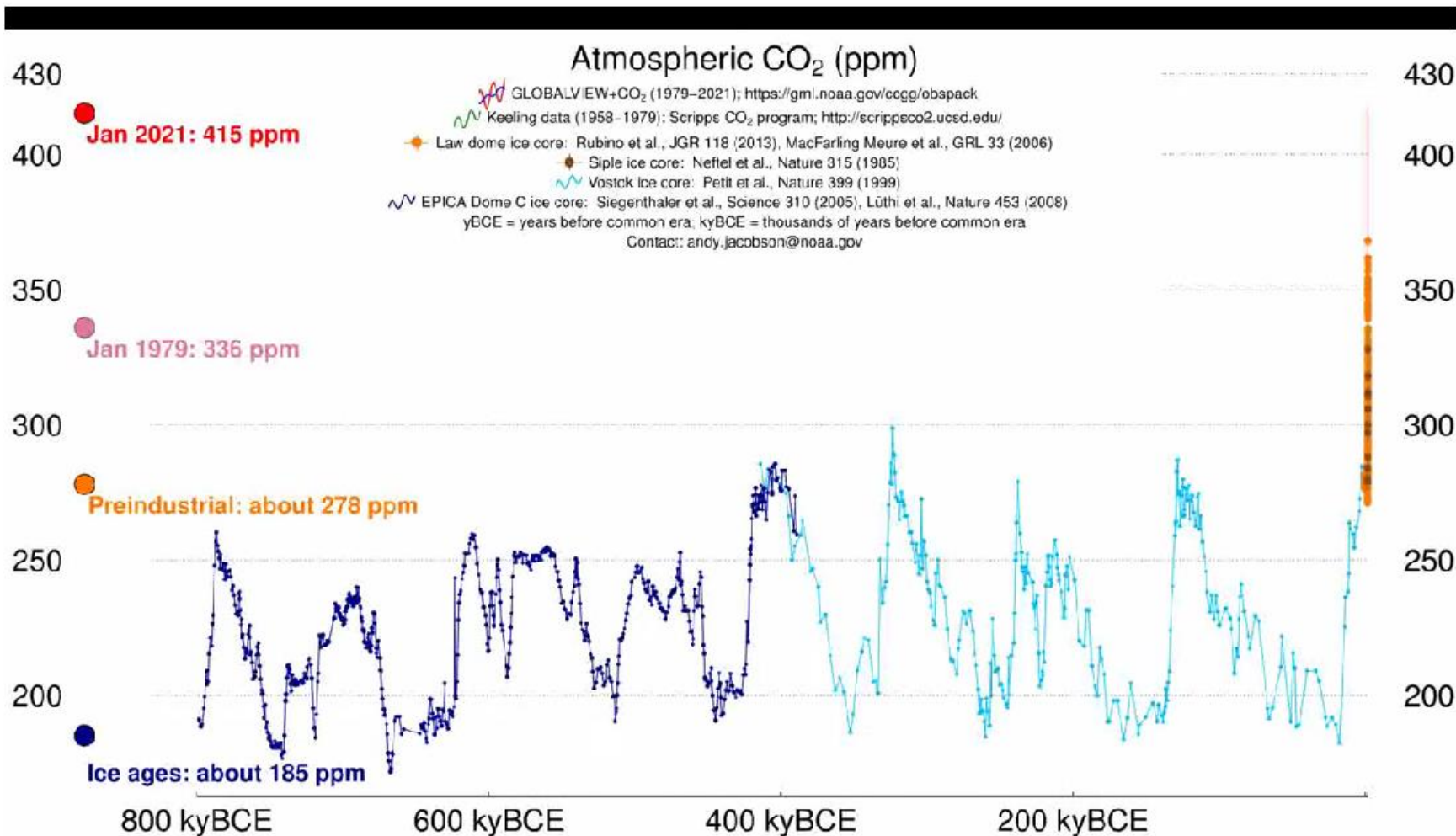
History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until the end of the most recent GLOBALVIEW+ CO₂ collection



<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/history.html>

Tendências em Dióxido de Carbono Atmosférico

History of atmospheric carbon dioxide from 800,000 years ago until the end of the most recent GLOBALVIEW+ CO₂ collection

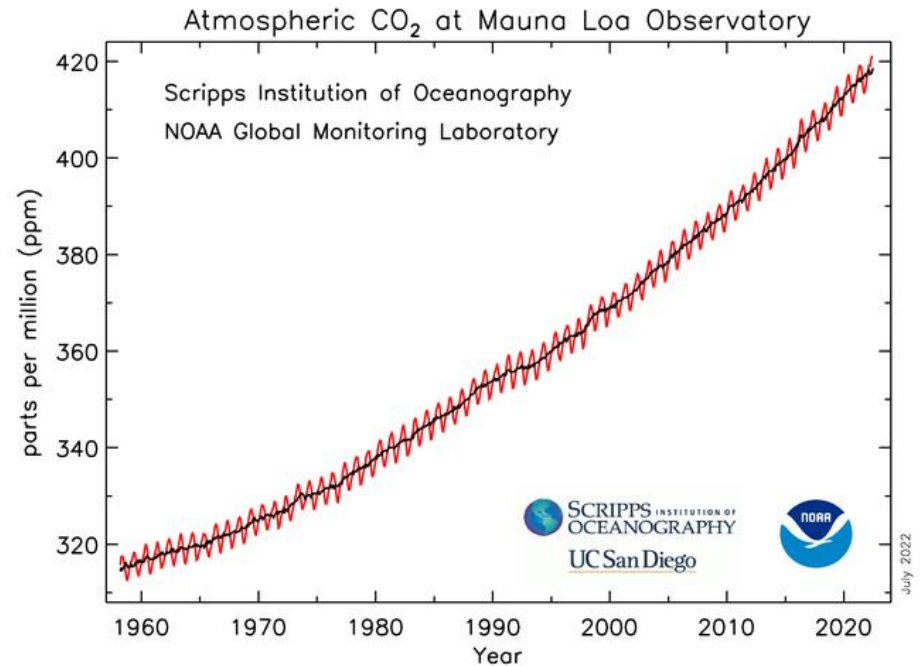
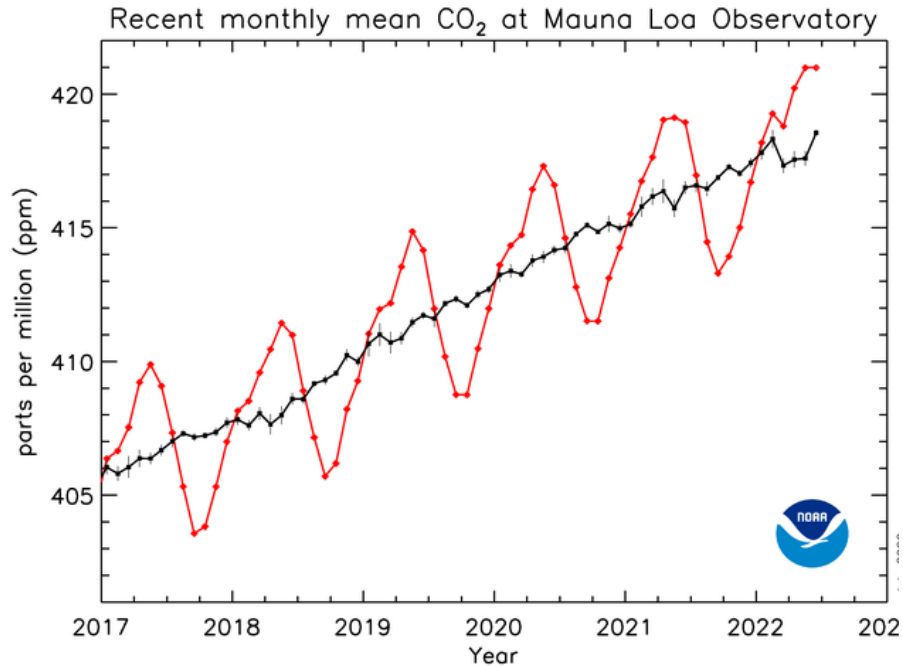


<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/history.html>

CO₂

June 2022: 420.99 ppm

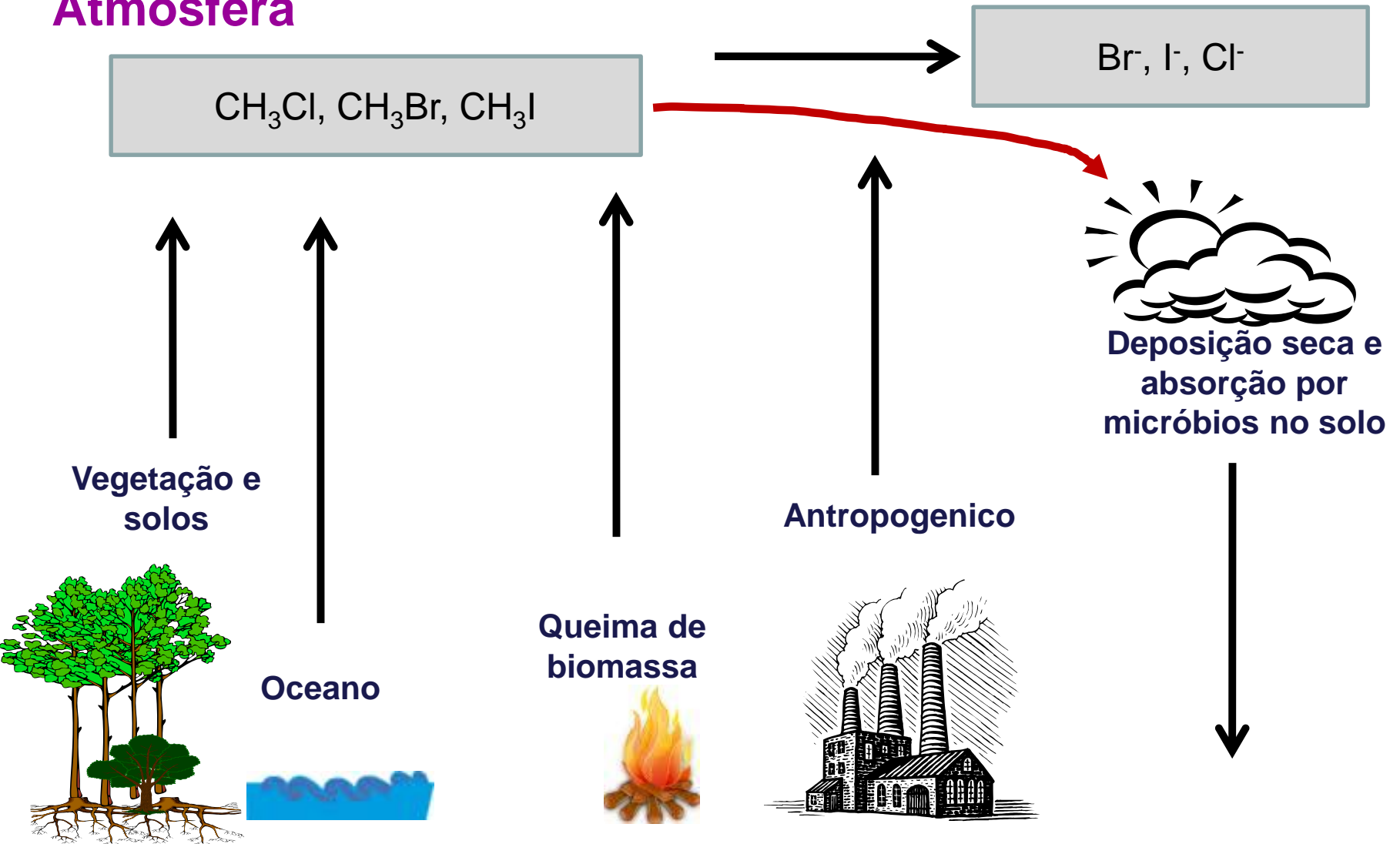
June 2021: 418.94 ppm



Dióxido de carbono médio mensal medido no Observatório Mauna Loa, Havaí. Os dados de dióxido de carbono em Mauna Loa constituem o registro mais longo de medições diretas de CO₂ na atmosfera.

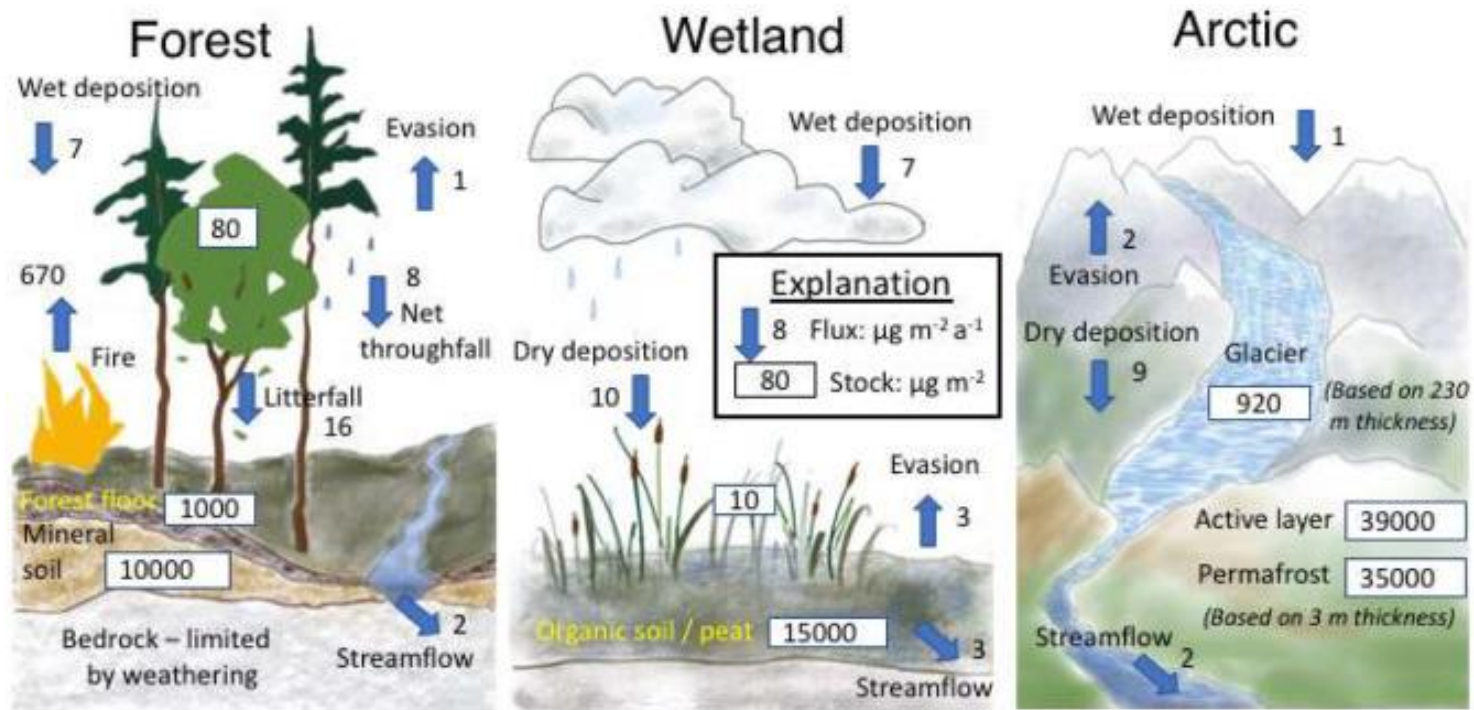
Halogênios: Cloro, Bromo, Iodo

Atmosfera



Ciclo biogeoquímico do mercúrio

Convenção de Minamata sobre Mercúrio (PNUMA, 2013) exige a avaliação dos efeitos das reduções nas emissões antrópicas como resultado da convenção (artigo 19), bem como o progresso em direção às metas de “controlar e, quando possível, reduzir as emissões de mercúrio e compostos de mercúrio para a atmosfera... e a liberação para as águas.” (Artigos 8 e 9).



A mineração artesanal de ouro agora é considerada responsável por mais da metade do fluxo global de Hg.

Bishop et al., Recent advances in understanding and measurement of mercury in the environment: Terrestrial Hg cycling, Science of The Total Environment, 721, 137647, 2020.

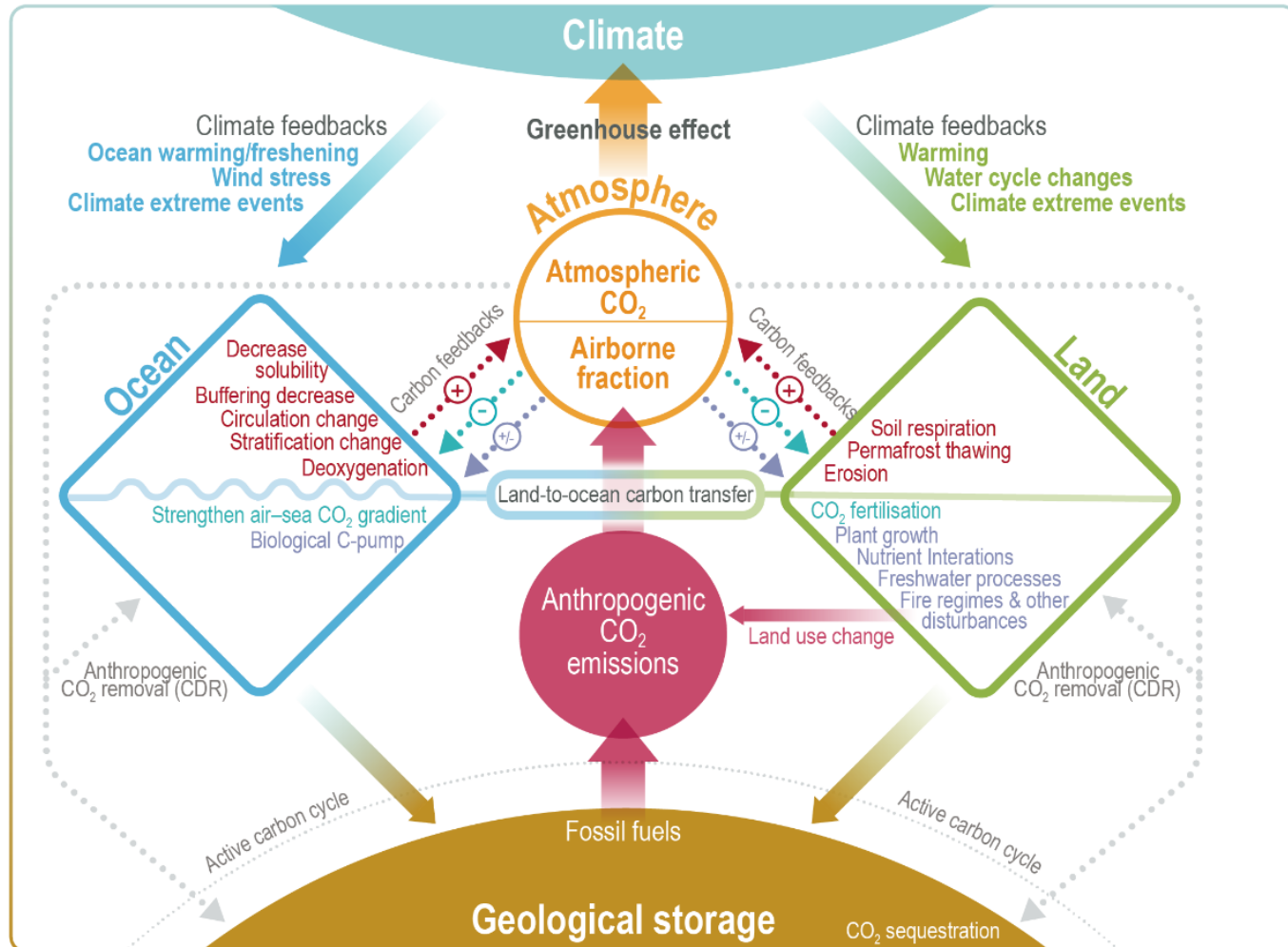
Lembrar:

Os blocos de construção da vida: carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre

Em ciclo constante através de sistemas da Terra, a atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera, em escalas de tempo que variam de alguns dias a milhões de anos.

Estes ciclos são chamados **biogeoquímicos**, porque incluem uma variedade de processos biológicos, geológicos e químicos.

Gases de efeito estufa de vida longa (LLGHG, long life greenhouse gases) CO₂, CH₄, N₂O, CFCs



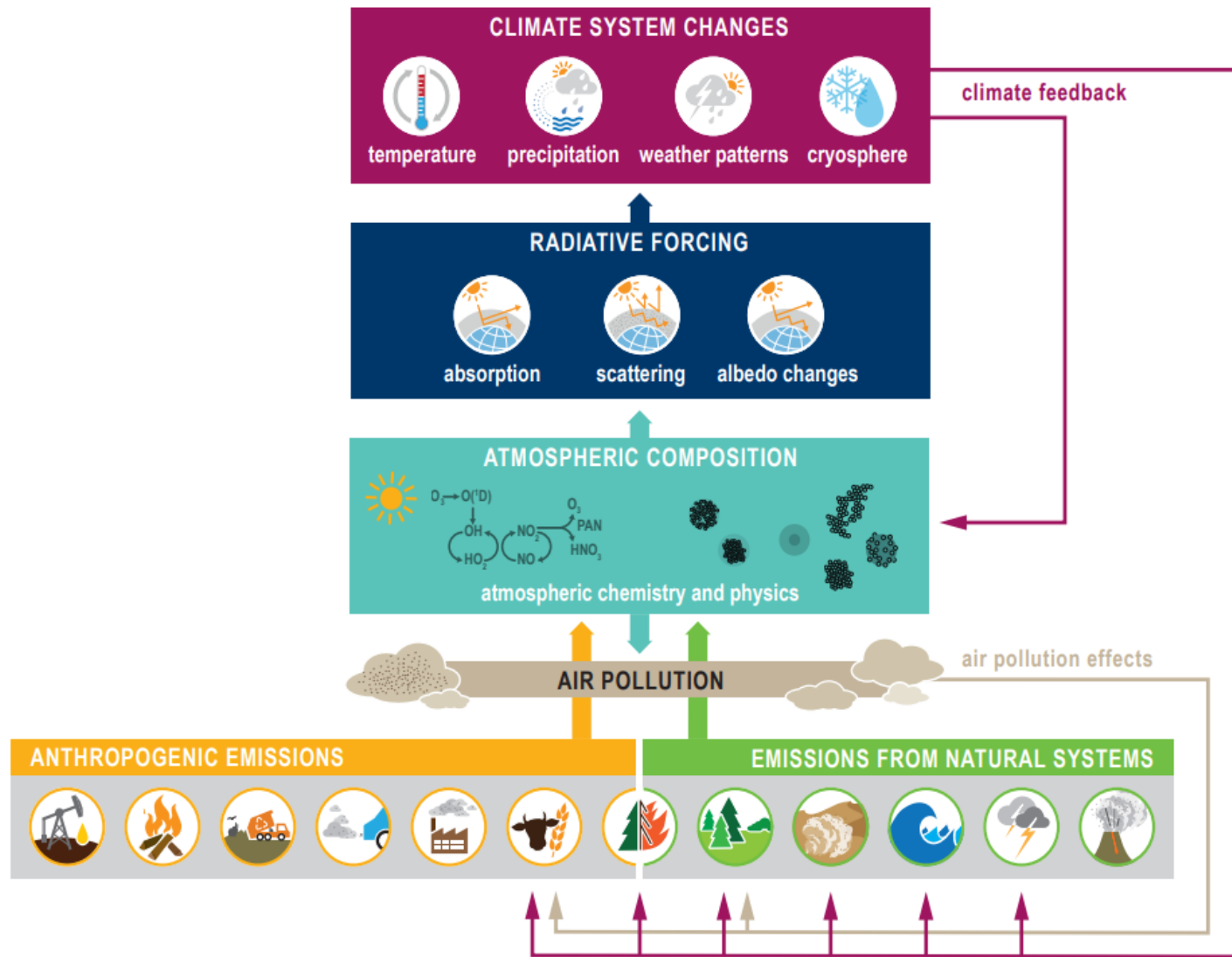
Principais compartimentos, processos e caminhos que governam as concentrações de CO₂ e feedbacks de carbono-clima através do sistema terrestre acoplado.

Short-lived climate forcers (SLCFs)

Forçantes climáticas de vida curta (SLCFs) afetam o clima e são, na maioria dos casos, também poluentes atmosféricos e incluem:

- aerossóis (**sulfato, nitrato, amônio, aerossóis carbonáceos, poeira mineral e maresia**), também chamados de material particulado (PM), e
- gases quimicamente reativos (**metano, ozônio, alguns compostos halogenados, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, compostos orgânicos voláteis menos o metano, dióxido de enxofre e amônia**).

Com exceção do metano e de alguns compostos halogenados cujas vidas são de cerca de uma década ou mais, as abundâncias de SLCF são espacialmente altamente heterogêneas, uma vez que persistem na atmosfera apenas de algumas horas a alguns meses.



Fontes e processos que emitem para a atmosférica os compostos forçantes climáticas de curta duração (SLCFs) e suas interações com o sistema climático.

Visão geral dos SLCFs: tipos de fonte, tempo de vida na atmosfera e agente radiativamente ativo associado. O tipo de fonte pode ser primária (emitida) e/ou secundária (formada através de múltiplos mecanismos atmosféricos). Salvo indicação em contrário, o tempo de vida indicado refere-se ao tempo de vida troposférico. O efeito climático do aumento de SLCFs é indicado como '+' para aquecimento e '-' para resfriamento. 'Direto' é usado para SLCFs que exercem efeitos climáticos por meio de seu forçamento radiativo e 'Indireto' para SLCFs que são precursores que afetam a carga atmosférica de outros compostos climaticamente ativos. Outros processos pelos quais os SLCFs afetam o clima são listados quando aplicáveis. As diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) para a qualidade do ar (AQ) são fornecidas, quando aplicável, para mostrar quais SLCFs são regulamentados para fins de qualidade do ar.

Compounds	Source Type	Lifetime	Direct	Indirect	Climate Forcing	Other Effects on Climate ^a	WHO AQ Guidelines ^b
CH ₄	Primary	~9 years ~12 years (perturbation time)	CH ₄	O ₃ , H ₂ O, CO ₂	+		No ^c
O ₃	Secondary	Hours to weeks	O ₃	CH ₄ , secondary organic and sulphate aerosols	+	Ecosystems	100 µg m ⁻³ 8-hour mean
NO _x (= NO + NO ₂)	Primary	Hours to days		O ₃ , nitrate aerosols, CH ₄	+/-	Ecosystems	40 µg m ⁻³ annual mean 200 µg m ⁻³ 1-hour mean
CO	Primary + Secondary	1 to 4 months		O ₃ , CH ₄	+		No
NMVOCS ^{**}	Primary + Secondary	Hours to months		O ₃ , CH ₄ , organic aerosols	+/-		No
SO ₂	Primary	Days (trop.) to weeks (strat.)		Sulphate and nitrate aerosols, O ₃	-	Ecosystems	20 µg m ⁻³ 24-hour mean 500 µg m ⁻³ 10-minute mean

Continuação

Visão geral dos SLCFs

Compounds	Source Type	Lifetime	Direct	Indirect	Climate Forcing	Other Effects on Climate ^a	WHO AQ Guidelines ^b
NH ₃	Primary	Hours		Ammonium Sulphate, Ammonium Nitrate	-	Ecosystems	No
HCFCs	Primary	Months to years	HCFCs	O ₃	+/-		No ^c
HFCs	Primary	Days to years	HFCs		+		No ^c
Halons and Methylbromide	Primary	Years	Halons and Methylbromide	Stratospheric O ₃	+/-		No ^c
Very Short-lived Halogenated Species (VSLSs)	Primary	Less than 6 months		O ₃	-		No ^c
Sulphate aerosols	Secondary	Minutes to weeks	Sulphate		-	Clouds Ecosystems	as part of PM ^d
Nitrate aerosols	Secondary	Minutes to weeks	Nitrate		-	Clouds Ecosystems	as part of PM ^d
Carbonaceous Aerosols	Primary + Secondary	Minutes to Weeks	BC, OA		+/-	Cryo, Clouds Ecosystems	as part of PM ^d
Sea spray	Primary	Day to week	Sea spray		-	Clouds Ecosystems	as part of PM ^d
Mineral dust	Primary	Minutes to Weeks	Mineral dust		+/-	Cryo Cloud Ecosystems	as part of PM ^d

Material complementar:

1) ice on fire documentary

2) Paul Andersen:

<https://www.youtube.com/watch?v=Bn41IXKyVWQ>

https://www.youtube.com/watch?v=09_sWPxQymA