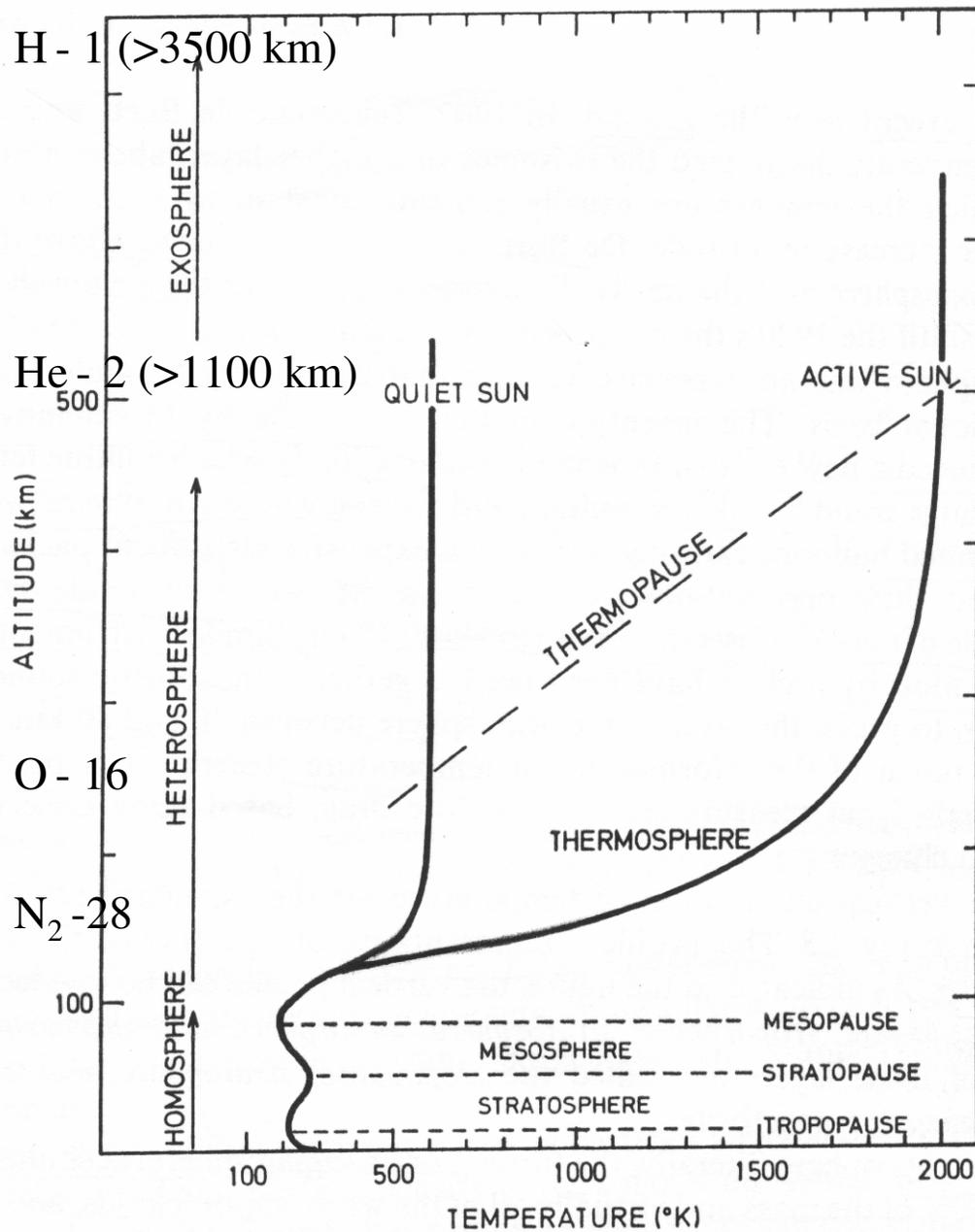


Reações Fotoquímicas

O que é e qual a origem de:

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

Atmosfera Terrestre



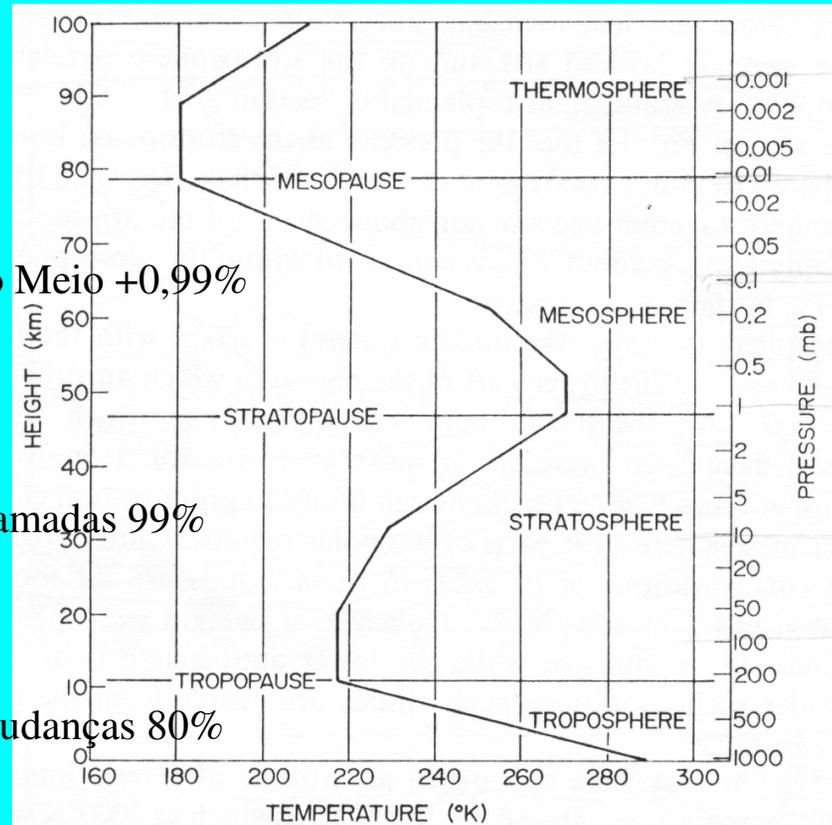
- Onde está a Camada de Ozônio?
- Porque esse perfil de temperatura?

Termosfera +0,01%

do Meio +0,99%

Camadas 99%

Mudanças 80%



Composição da Atmosfera

- Idade estimada do Universo: 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 H₂O

10% CO₂

N₂

S - SO₂, H₂S

H₂O → Nuvens + chuvas → corpos de água

Água atual é 10² vezes menor que o esperado
(pode ter “vazado” por fissuras no fundo do mar)

Mas de onde veio o O_2 ?

- Fotodissociação - não havia camada de O_3 , comprimentos de onda curtos quebrariam H_2O , liberando o O .
- Vida nos oceanos - aminoácidos, proteínas, agregados, seres unicelulares, seres capazes de realizar fotossíntese, protegidos do UV pela água.
- Acúmulo de O_2 possibilitou camada de O_3 , 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?

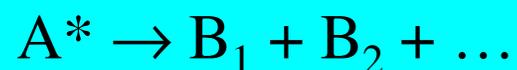
- constante solar, estação do ano, latitude terrestre, hora do dia, estado da atmosfera (núvens, aerossóis etc)

Início da Reação (ativação):



Tipos de Reações:

Dissociação:



Reação Direta:



Fluorescência:



Desativação por Cessão:



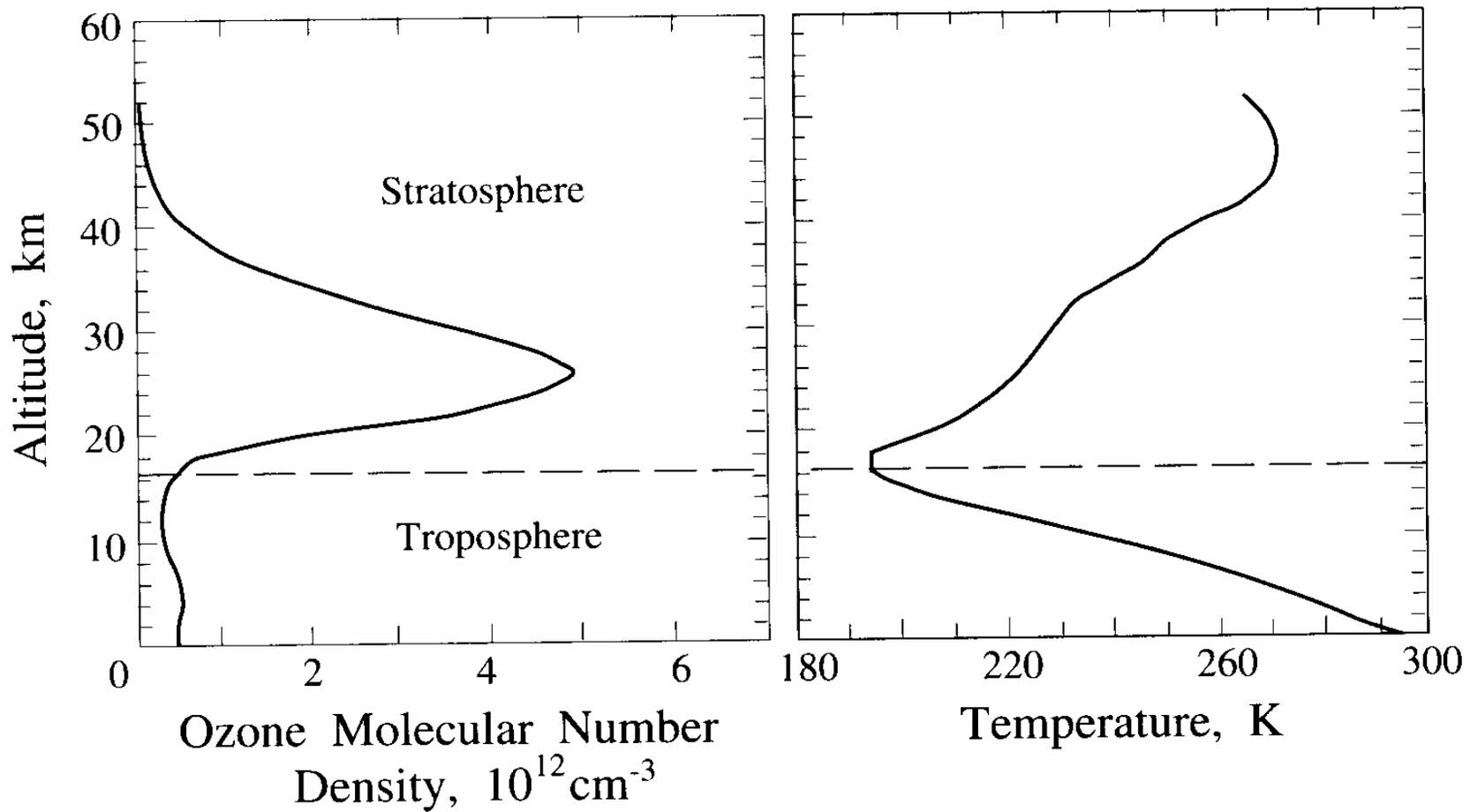
Ionização:



Casos mais conhecidos:

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

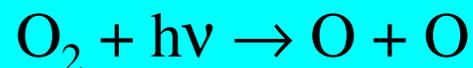
CAMADA DE OZÔNIO



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

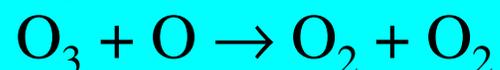
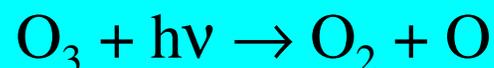
Chapman, em 1930, propôs:

formação



radiação com $\lambda < 242 \text{ nm}$ (UV-C).

destruição



radiação com $\lambda < 320 \text{ nm}$ (UV-B).

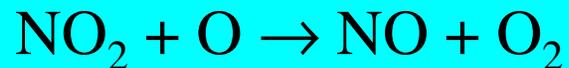
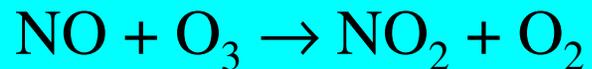
Essas são reações naturais de produção e destruição do O_3 estratosférico.

Absorvem UV-B e UV-C

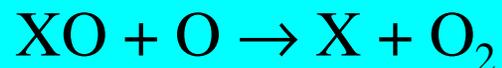
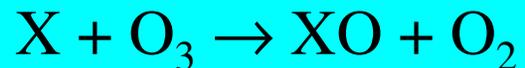
Destruição da Camada de O₃

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

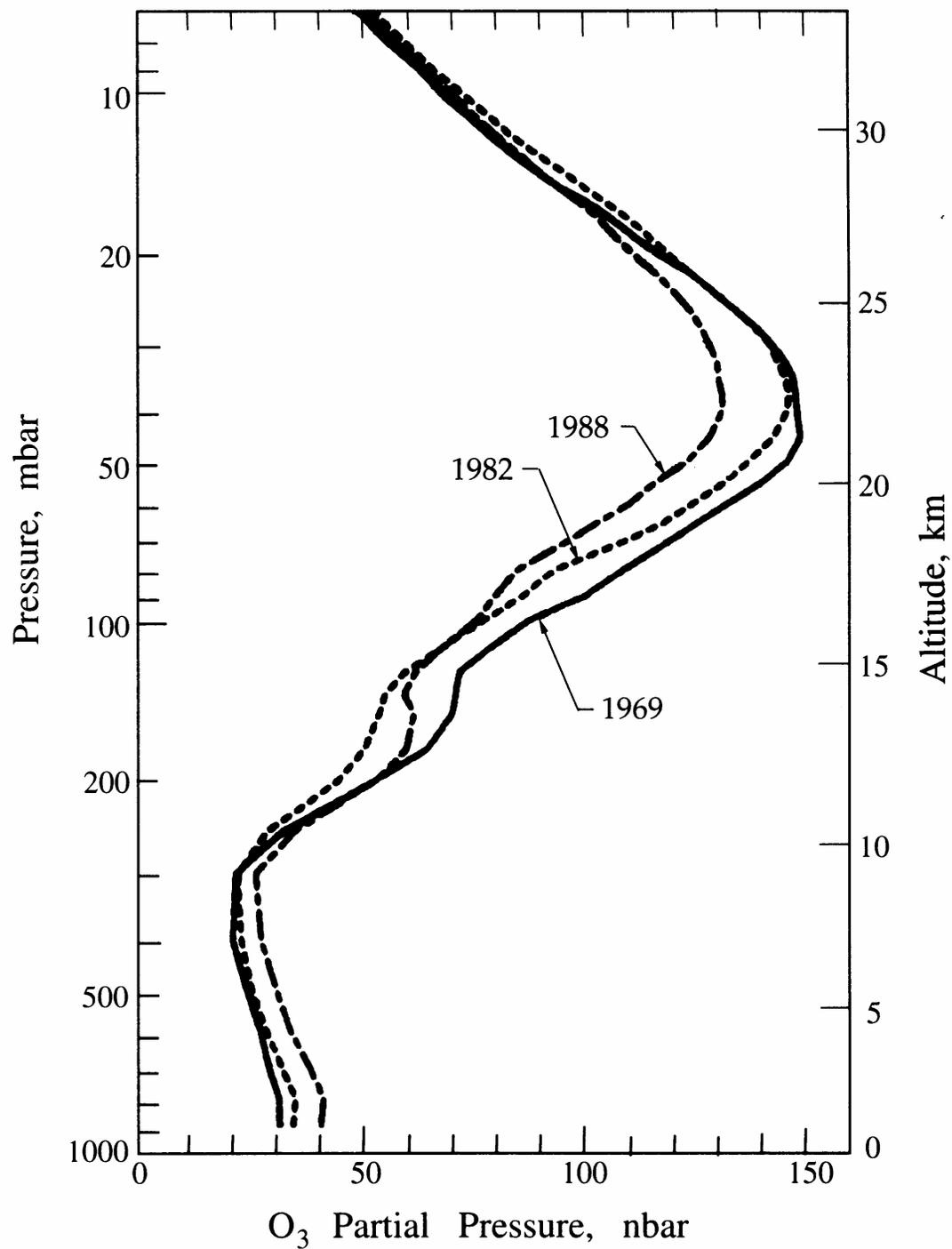
Fontes Naturais

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

Vulcões

Emitem HCl, mas que se solubiliza com água e é removido.

Mas partículas injetadas por grandes vulcões podem potencializar o Cl antropogênico por processo com ClO_x.



1969 e 1986 (7 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 O₃ = +2% de UV-B ⇒
+ 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):

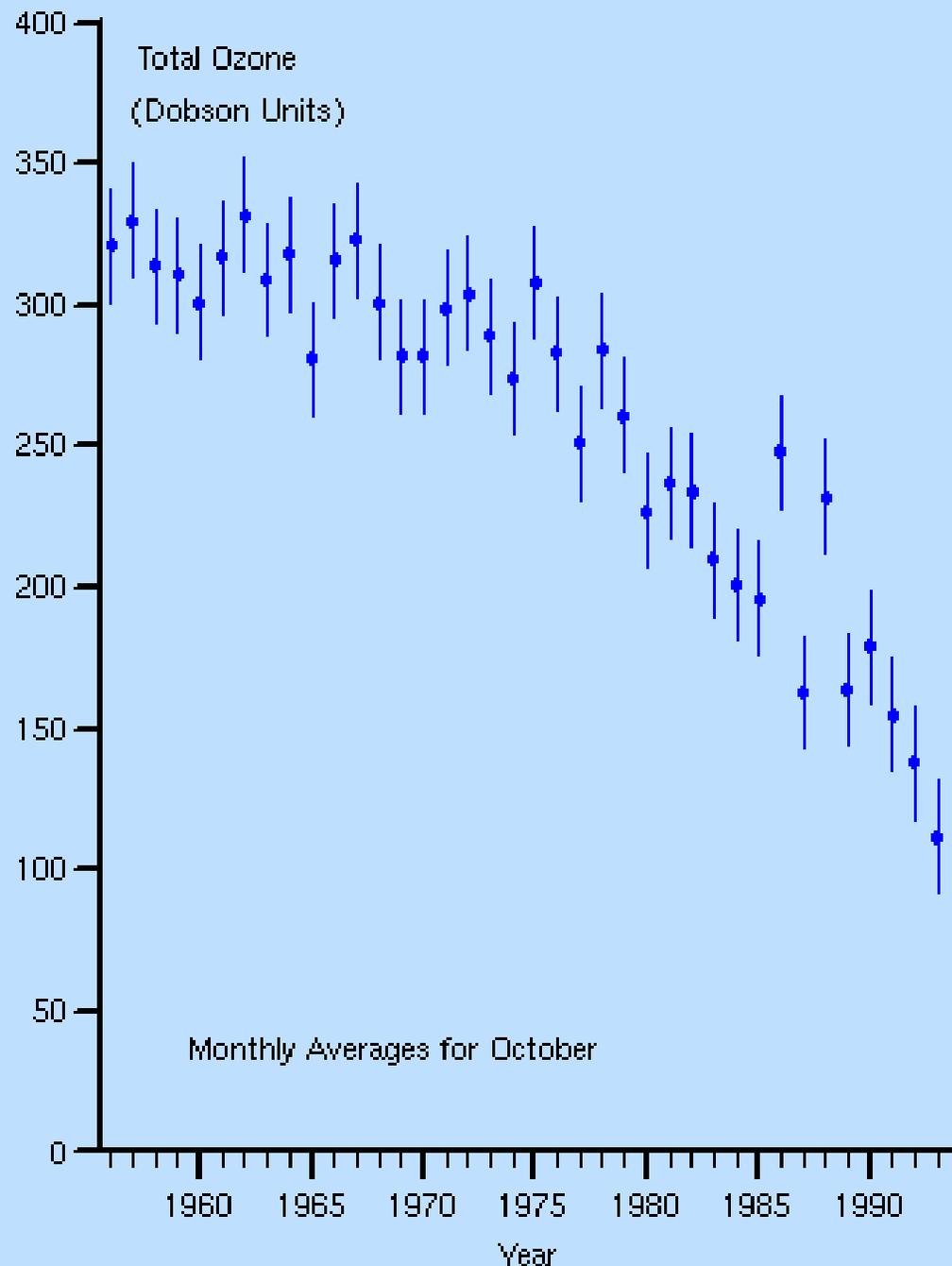
Produção de vitamina D (fortalece ossos)

Assepsia da pele

Tratamento de psoríase

Tratamento de icterícia em bebês

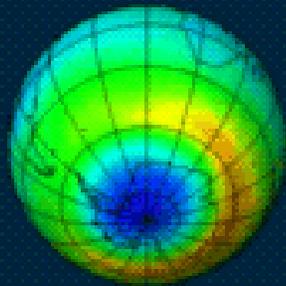
Buraco de Ozônio



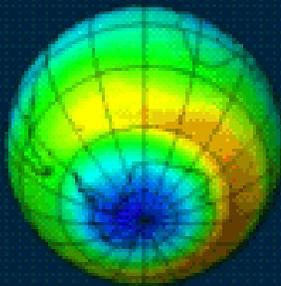
Medidas da
espessura da camada
de O_3 feita por
lançamento de balão

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

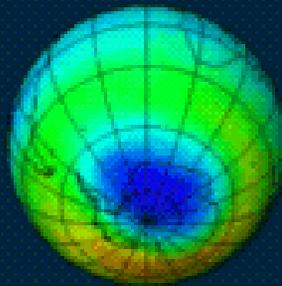
TOMS (Total Ozone
Mapping
Spectrometer)
Nimbus-7 “não
detectava”



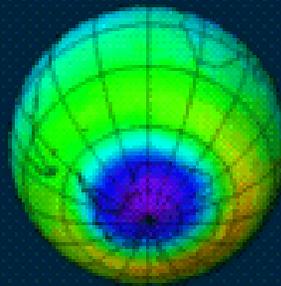
Oct 1980



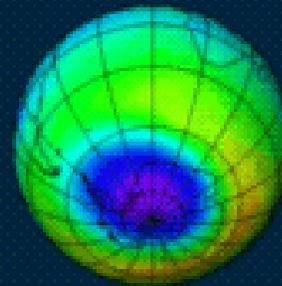
Oct 1981



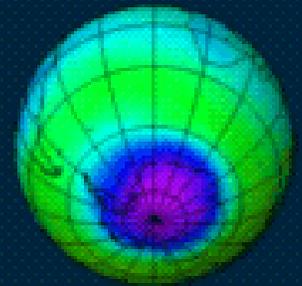
Oct 1982



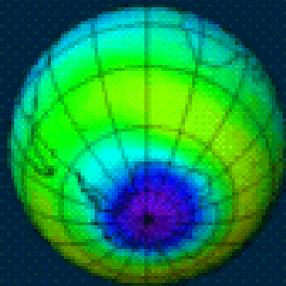
Oct 1983



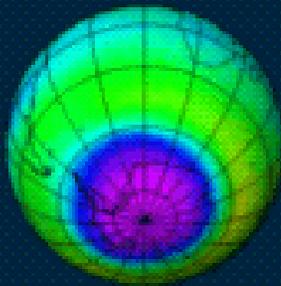
Oct 1984



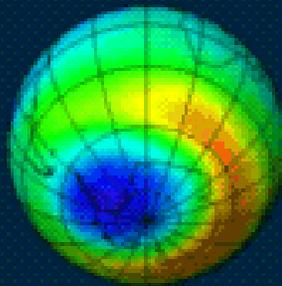
Oct 1985



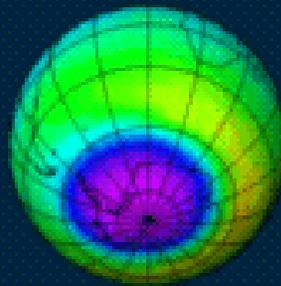
Oct 1986



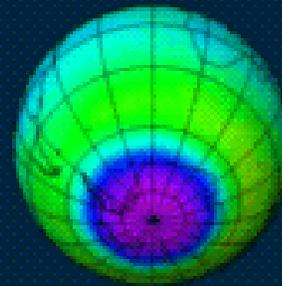
Oct 1987



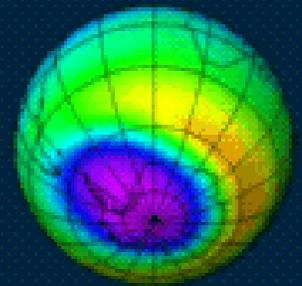
Oct 1988



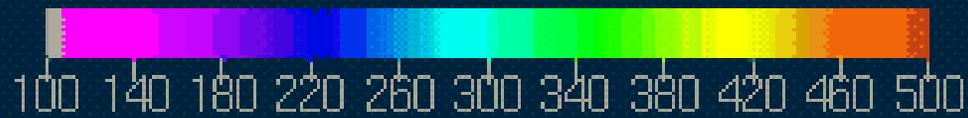
Oct 1989



Oct 1990



Oct 1991



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

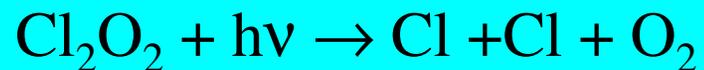
Com luz, no início da primavera :



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 :



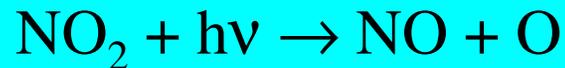
Avançando a primavera, desfaz-se o vortex e O_3 é repostado.

Ozônio na Troposfera

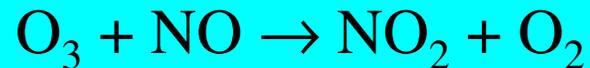
95 a 99% do UV solar é barrado pela camada de Ozonio

Porque tem aumentado o O₃ na troposfera?

Com $\lambda < 424$ nm,



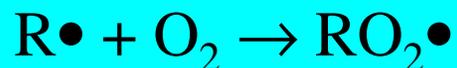
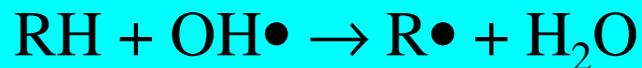
E um caminho possível para a destruição:



Mas O₃ pode sofrer foto-dissociação:



Smog fotoquímico - oxidação de compostos orgânicos



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

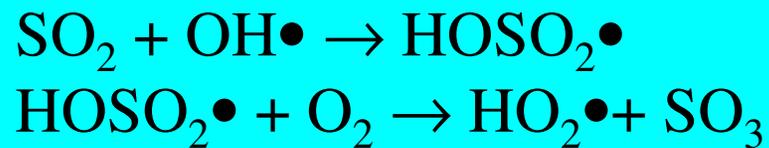


Chuvas Ácidas

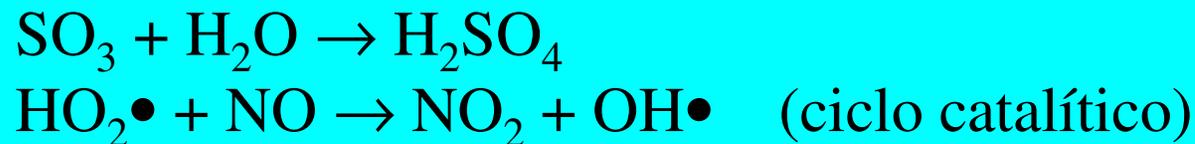
Ácido Sulfúrico



OH acelera formação de SO_3



subseqüentemente:



Ácido Nítrico



Que consome o radical hidroxila.

Ácidos podem ser núcleos de condensação de chuva

pH neutro: 7 [ácido < 7 < básico]

Gota de água \leftrightarrow 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

acidificando água causa danos à vida:

vegetais, larvas, ovos, guelras, pele de anfíbios

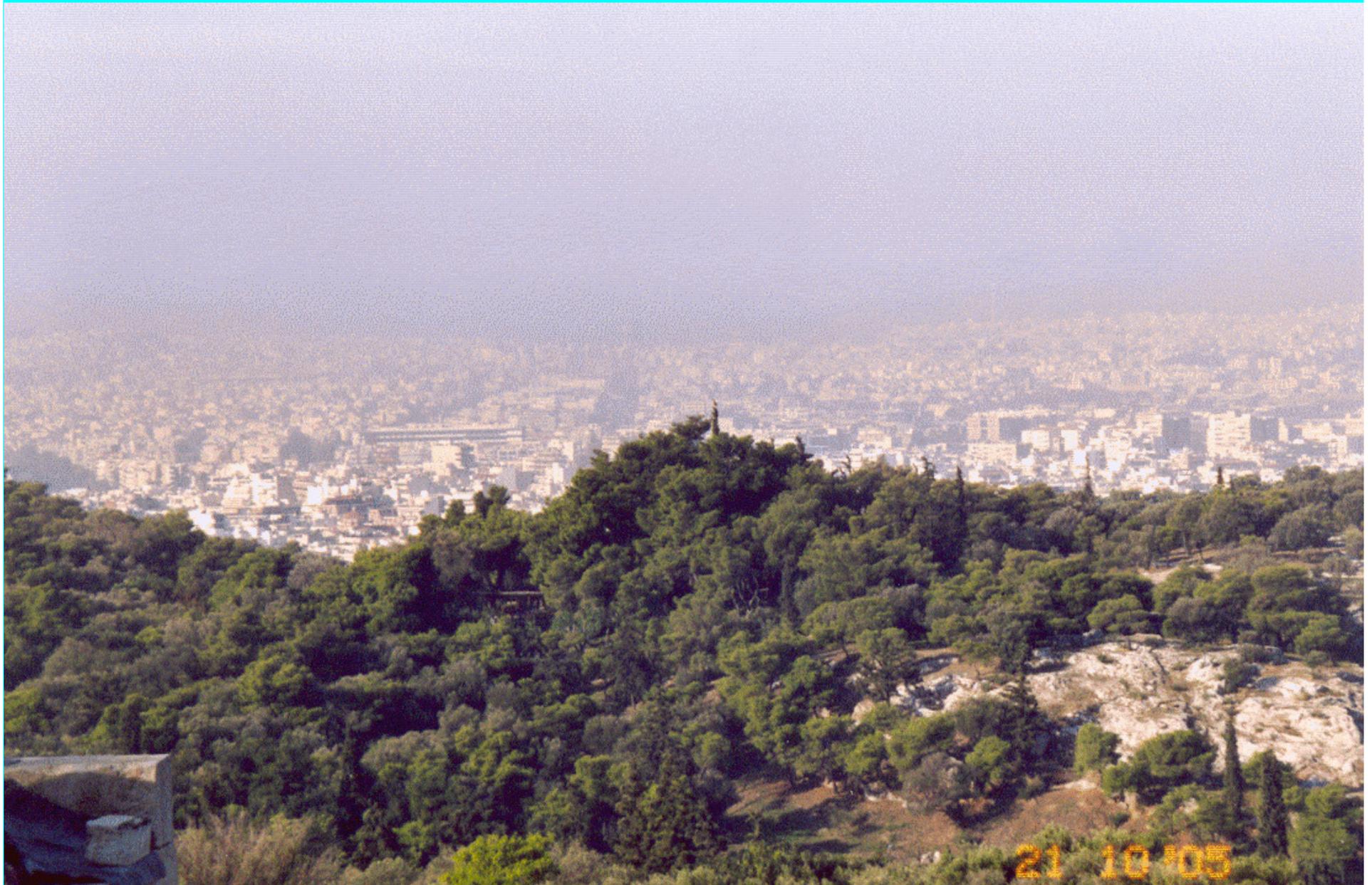
Danos à Vegetação da Serra do Mar



Danos a Materiais

- Corrosão (edifícios e obras de arte) - e.g. ataque de chuvas ácidas a marmore.
- Fadiga e perda de tensão: SO_2 , NO_x e O_3 e.g. borrachas ficam quebradiças, ataques a estruturas metálicas.

Poluição em Atenas - Vista da Acrópole



Cariatides - Acrópole (originais estão no museu)





Duomo di Milano

