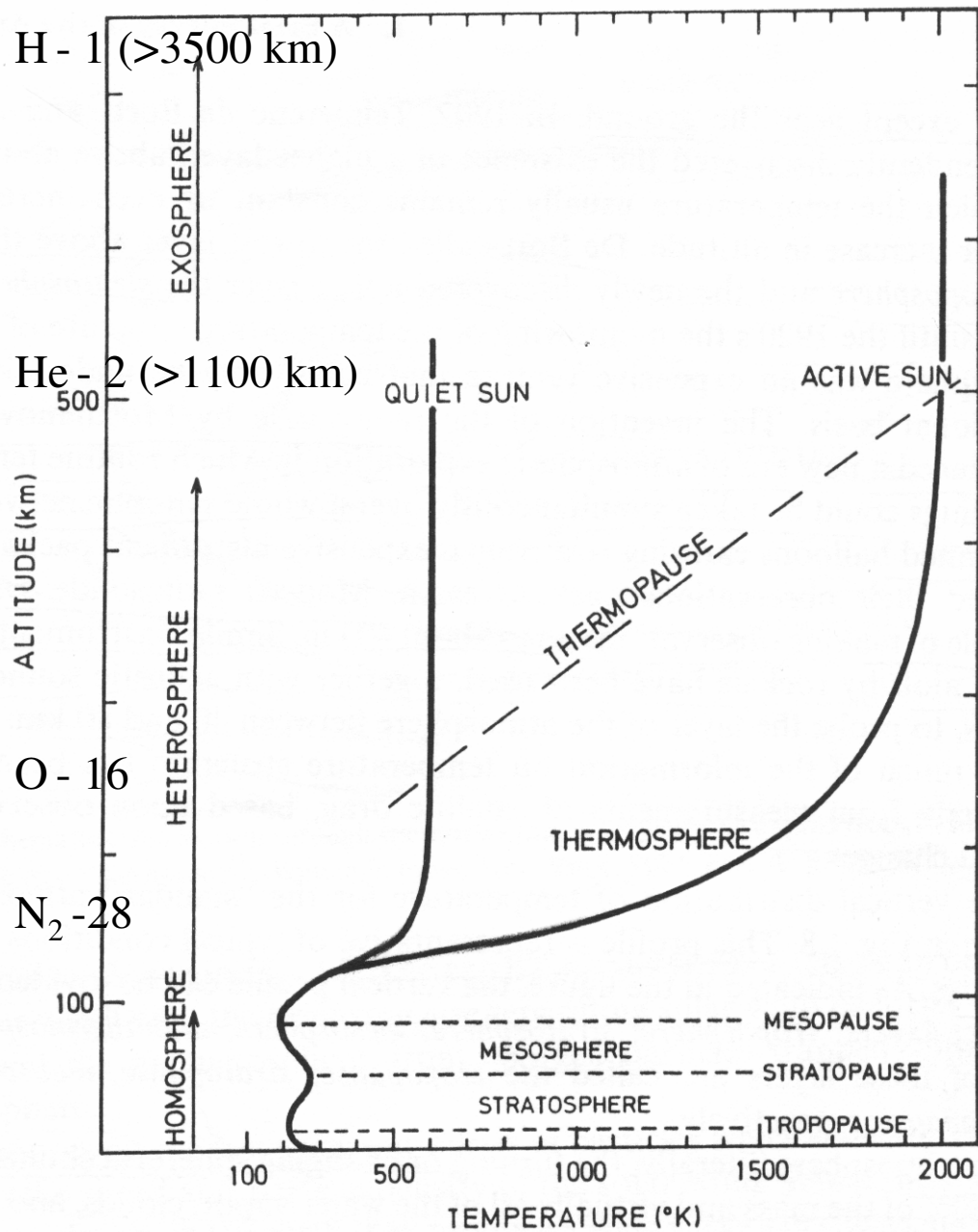


# Reações Fotoquímicas

# O que é e qual a origem de:

- Camada de O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub> troposférico
- Chuva ácida
- Buraco de O<sub>3</sub>
- Smog fotoquímico (smoke+fog)

# Atmosfera Terrestre



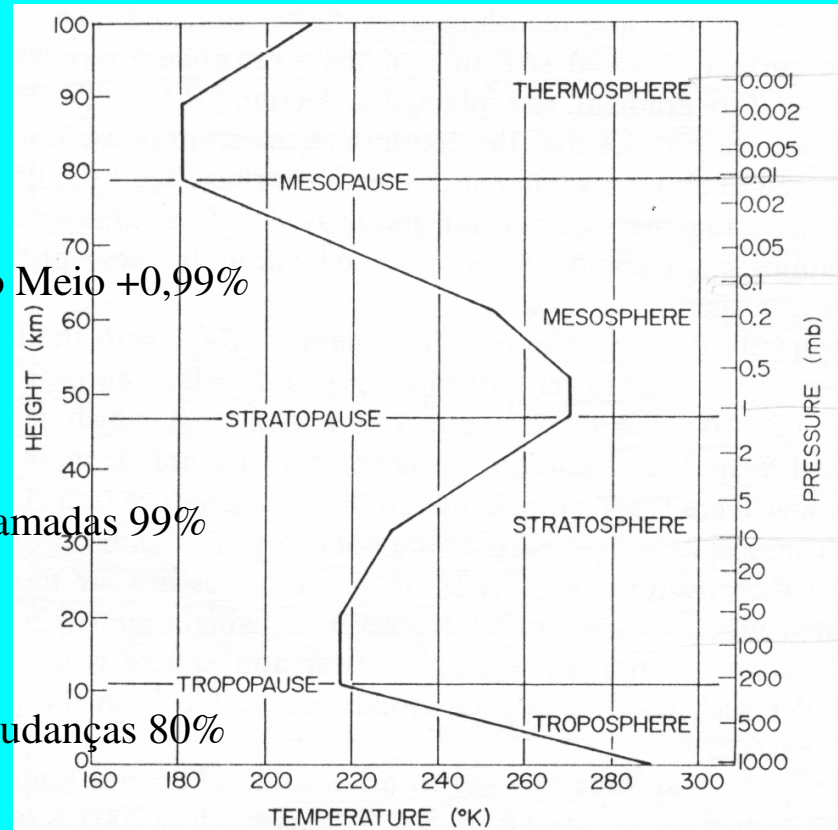
- Onde está a Camada de Ozônio?
- Porque esse perfil de temperatura?

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<sub>2</sub>O

10% CO<sub>2</sub>

N<sub>2</sub>

S - SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S

H<sub>2</sub>O → Nuvens + chuvas → corpos de água

Água atual é 10<sup>2</sup> 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)

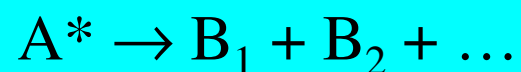


## Início da Reação (ativação):



## Tipos de Reações:

Dissociação:



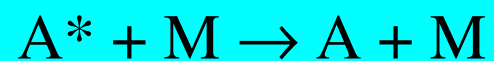
Reação Direta:



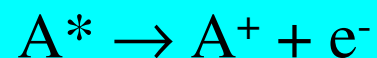
Fluorescência:



Desativação por Cessão:



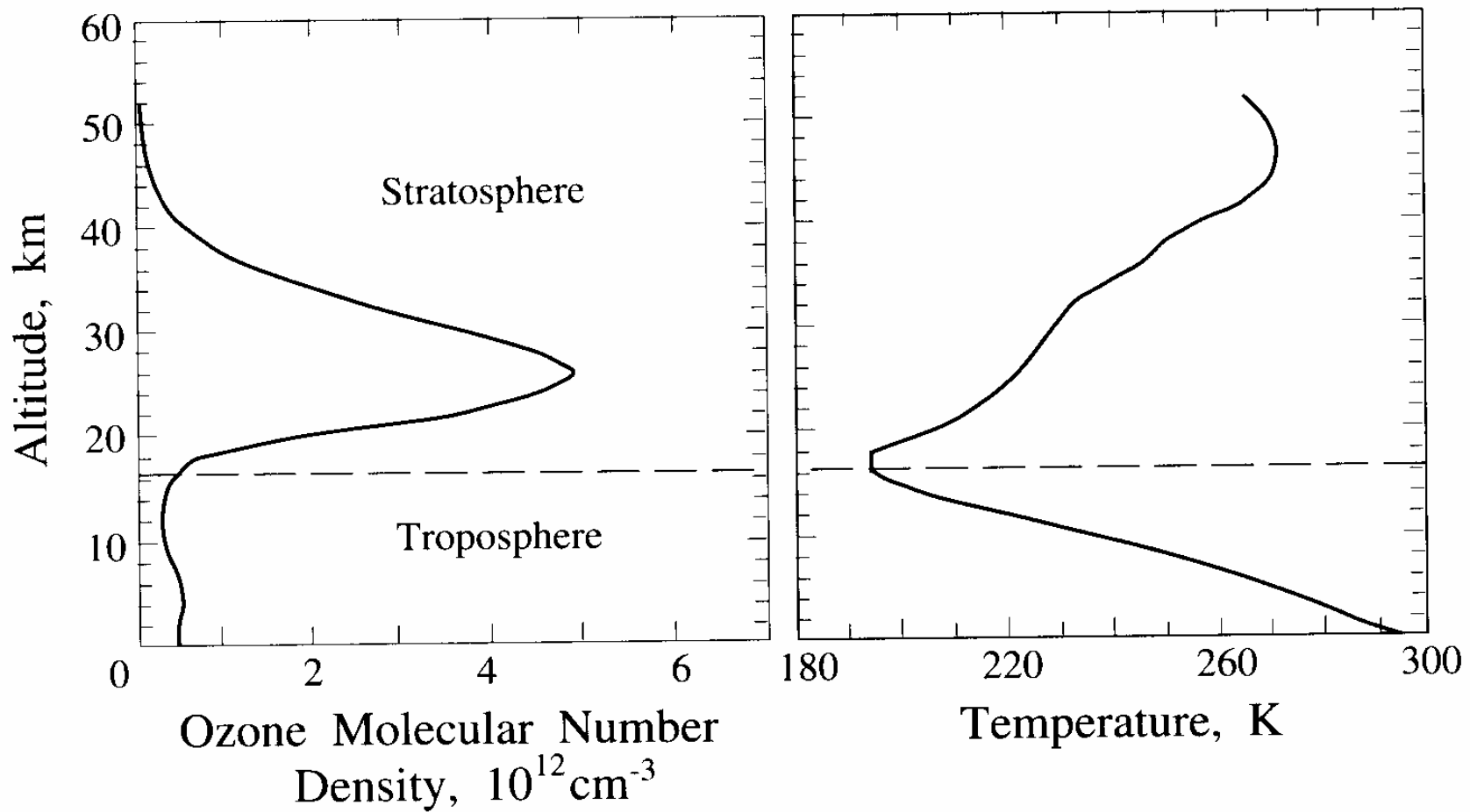
Ionização:



# Casos mais conhecidos:

- Camada de O<sub>3</sub>
- O<sub>3</sub> troposférico
- Chuva ácida
- Buraco de O<sub>3</sub>
- Smog fotoquímico (smoke+fog)

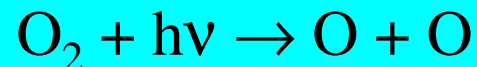
# CAMADA DE OZÔNIO



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

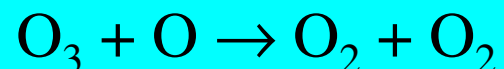
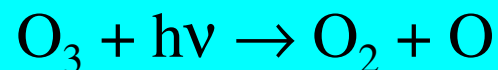
Chapman, em 1930, propôs:

### **formação**



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

### **destruição**



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

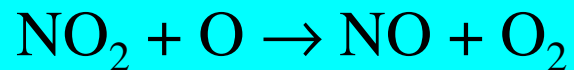
Essas são reações naturais de produção e destruição do  $\text{O}_3$  estratosférico.

Absorvem UV-B e UV-C

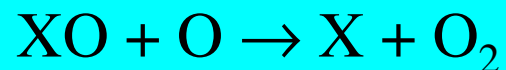
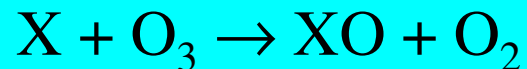
# Destruição da Camada de O<sub>3</sub>

O<sub>3</sub> 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.**

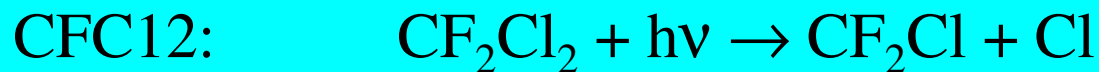
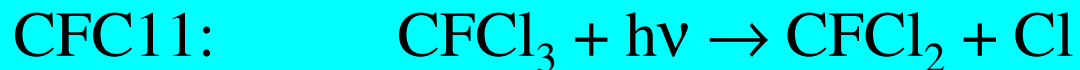
**Como chega lá?**

[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  $\text{O}_3$  antes de ser eliminado



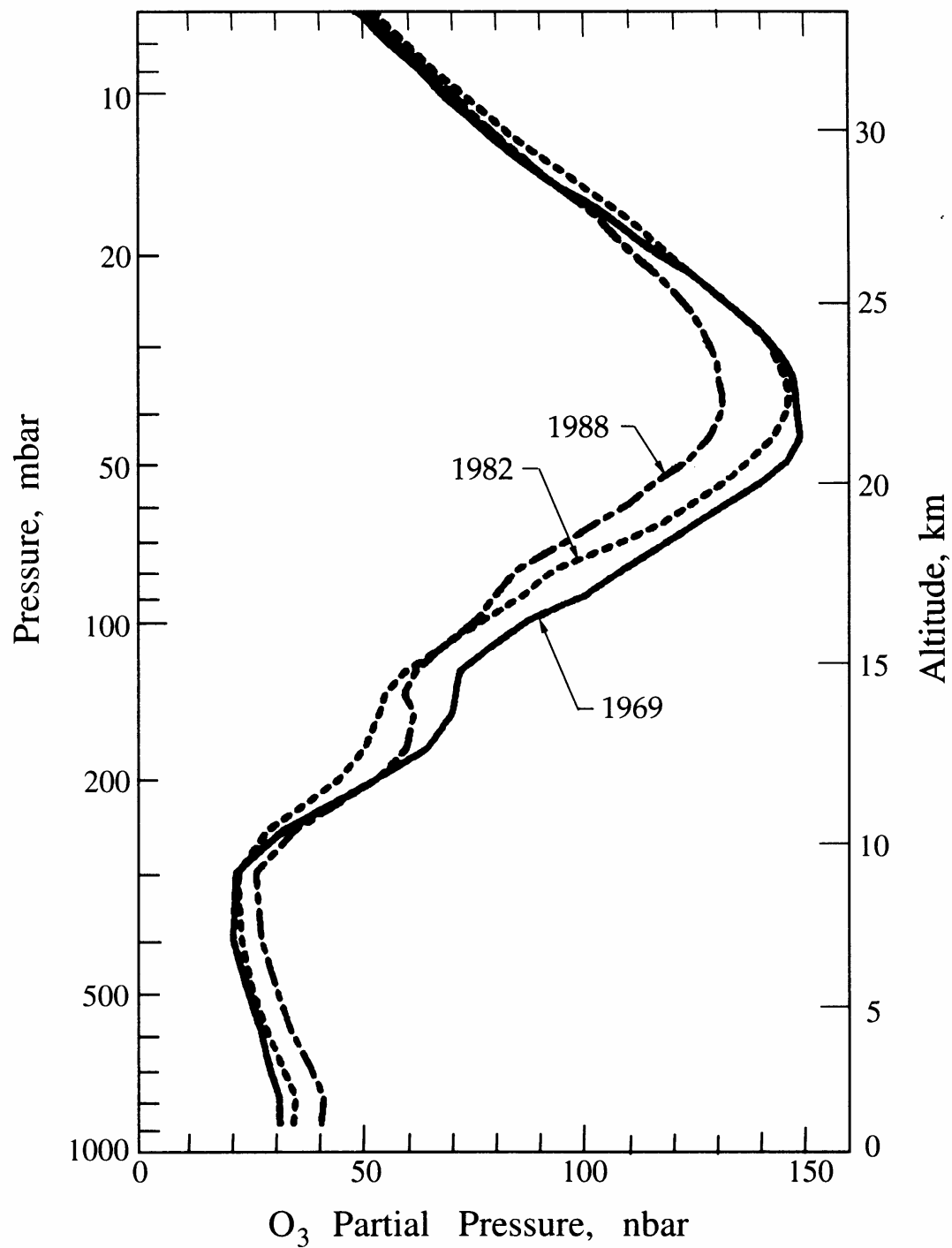
## Fontes Naturais

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  $\text{ClO}_x$ .



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  $O_3$  = +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):**

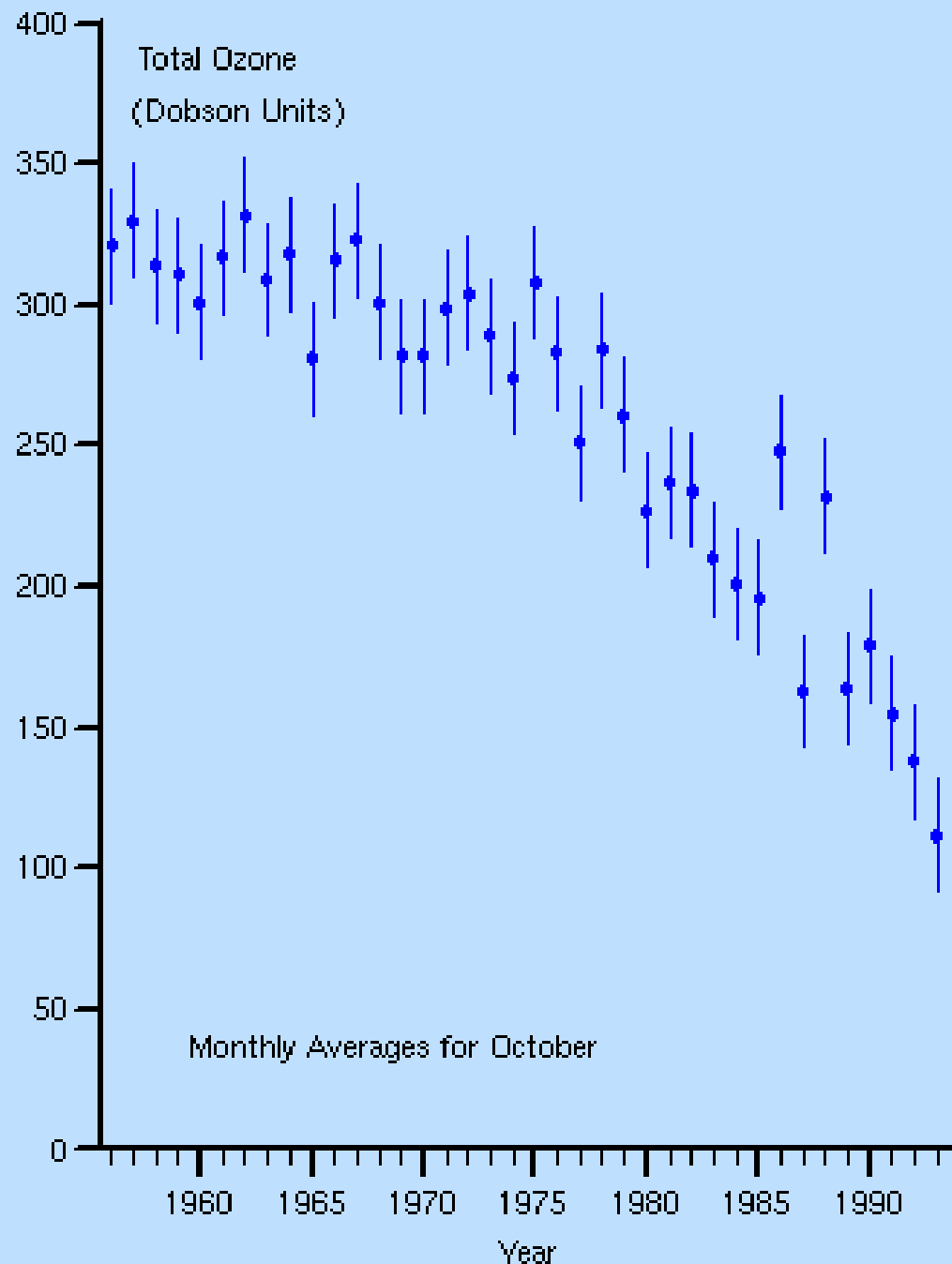
Produção de vitamina D (fortalece ossos)

Assepsia da pele

Tratamento de psoríase

Tratamento de icterícia em bebês

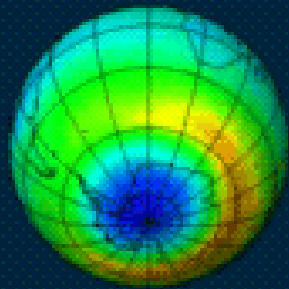
# Buraco de Ozônio



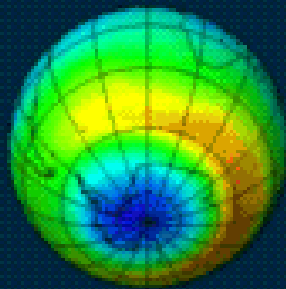
Medidas da  
espessura da camada  
de O<sub>3</sub> feita por  
lançamento de balão

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

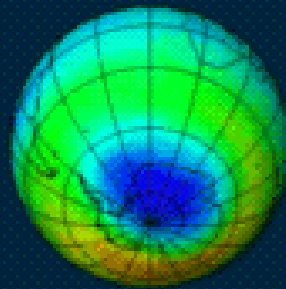
TOMS (Total Ozone  
Mapping  
Spectrometer)  
Nimbus-7 “não  
detectava”



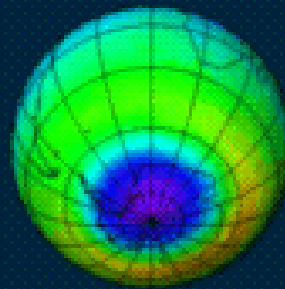
Oct 1980



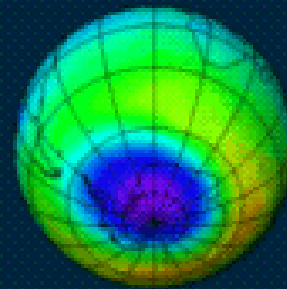
Oct 1981



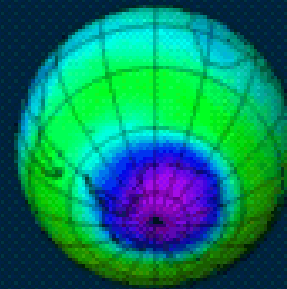
Oct 1982



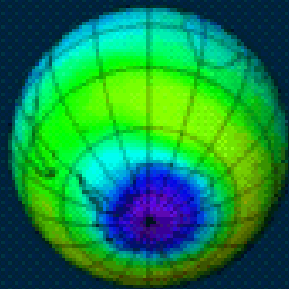
Oct 1983



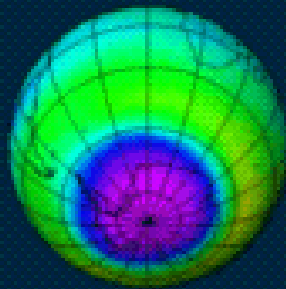
Oct 1984



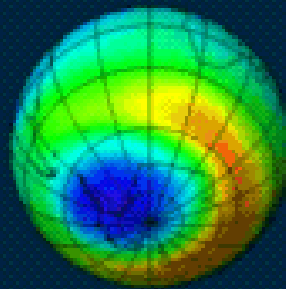
Oct 1985



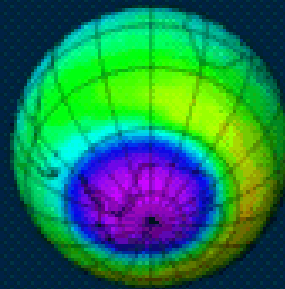
Oct 1986



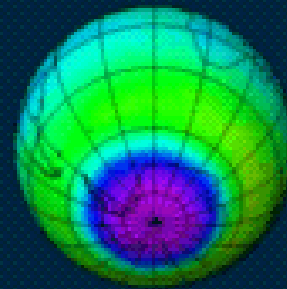
Oct 1987



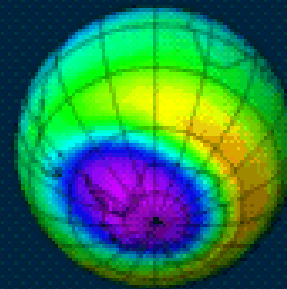
Oct 1988



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,  $-90^\circ C$

3) Substâncias reservatório de Cl : HCl; ClONO<sub>2</sub>

Com luz, no início da primavera :

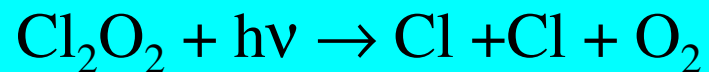


vortex ainda permanece isolando a região

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

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





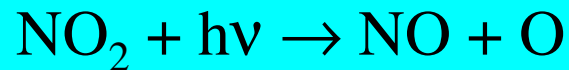
Avançando a primavera, desfaz-se o vortex e  $\text{O}_3$  é repostado.

# Ozônio na Troposfera

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

Porque tem aumentado o O<sub>3</sub> na troposfera?

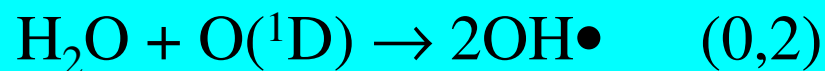
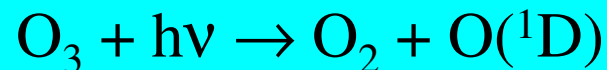
Com  $\lambda < 424$  nm,



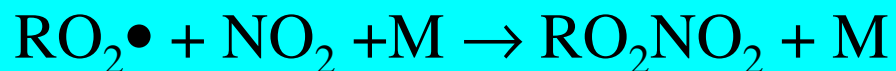
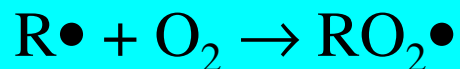
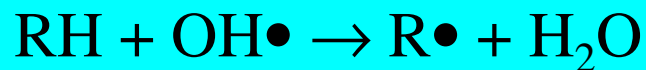
E um caminho possível para a destruição:



Mas O<sub>3</sub> pode sofrer foto-dissociação:



# Smog fotoquímico - oxidação de compostos orgânicos



PAN-Peroxi-acetil-nitrato, quando R é CH<sub>3</sub>CHO (acetoaldeído):

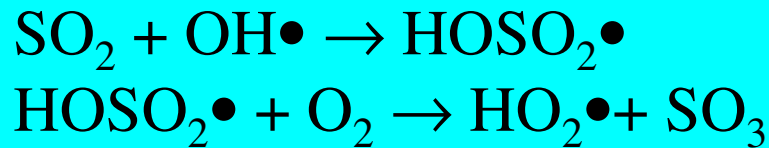


# Chuvas Ácidas

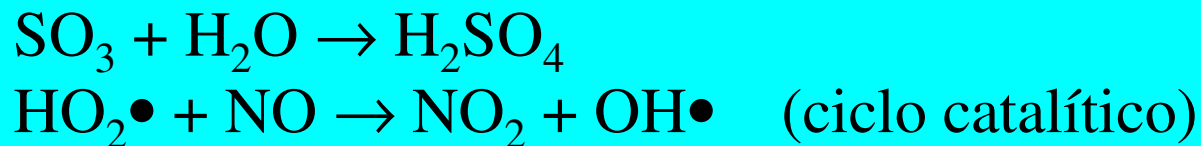
## Ácido Sulfúrico



OH acelera formação de  $\text{SO}_3$



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  $\leftrightarrow$  CO<sub>2</sub> (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)**

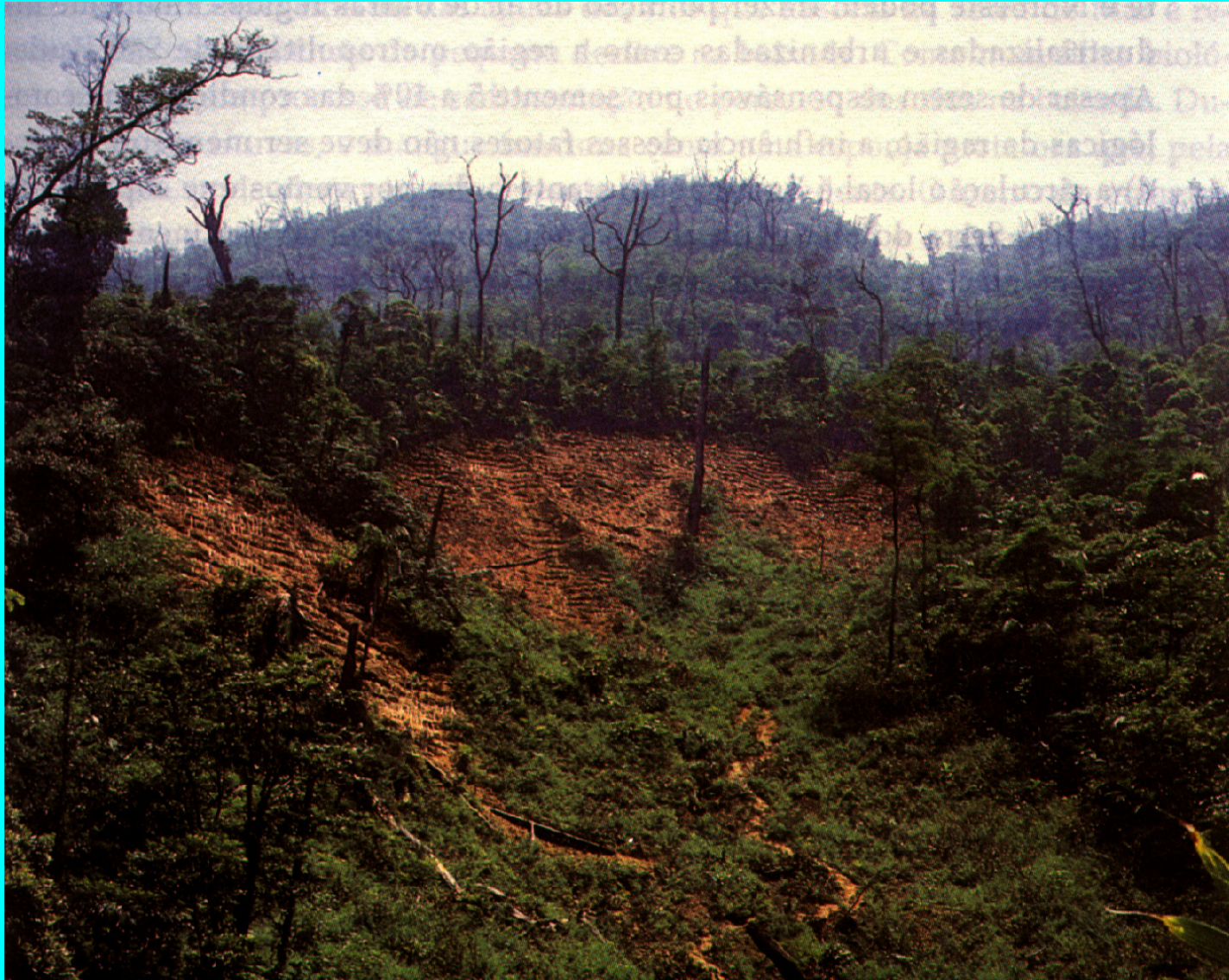
tamponamento por calcários pode reduzir

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 mármore.
- Fadiga e perda de tensão:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$  e.g. borrachas ficam quebradiças, ataques a estruturas metálicas.



## Poluição em Atenas - Vista da Acrópole





## Cariatides - Acrópole (originais estão no museu)







# Duomo di Milano

