

Química Atmosférica

Aula 2

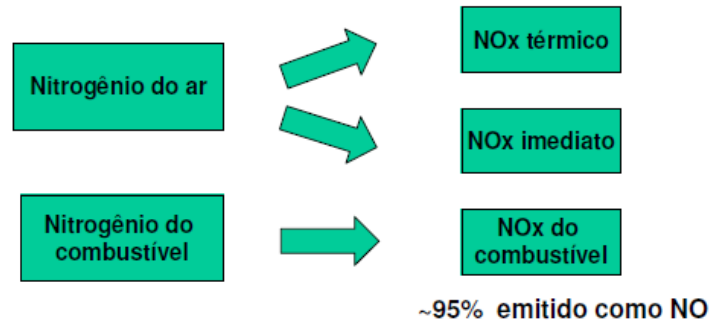
Reatividade na atmosfera, fotoquímica,
tempo de vida

Dra Milena Ponczek

02/10/2019

milenap@if.usp.br

A química do NOx na combustão



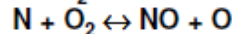
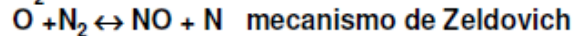
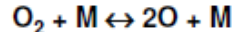
Fatores que influenciam:

- Temperatura do núcleo da chama
- Razão de excesso de ar
- Teor de N no combustível
- Tempo de residência

A química do NO_x na combustão

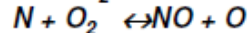
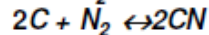
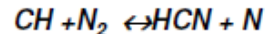
⇒ NO_x térmico

Resulta da oxidação do N₂ atmosférico em altas temperaturas, na região depois da chama de um sistema de combustão.



NO_x imediato

É formado no sistema de combustão pela reação dos fragmentos do hidrocarbonetos e N₂ atmosférico (emissão comparativamente pouco significativa).



NO_x do combustível

Oxidação do N₂ do combustível. → oxidação de compostos contendo nitrogênio ligado ao combustível é rápida

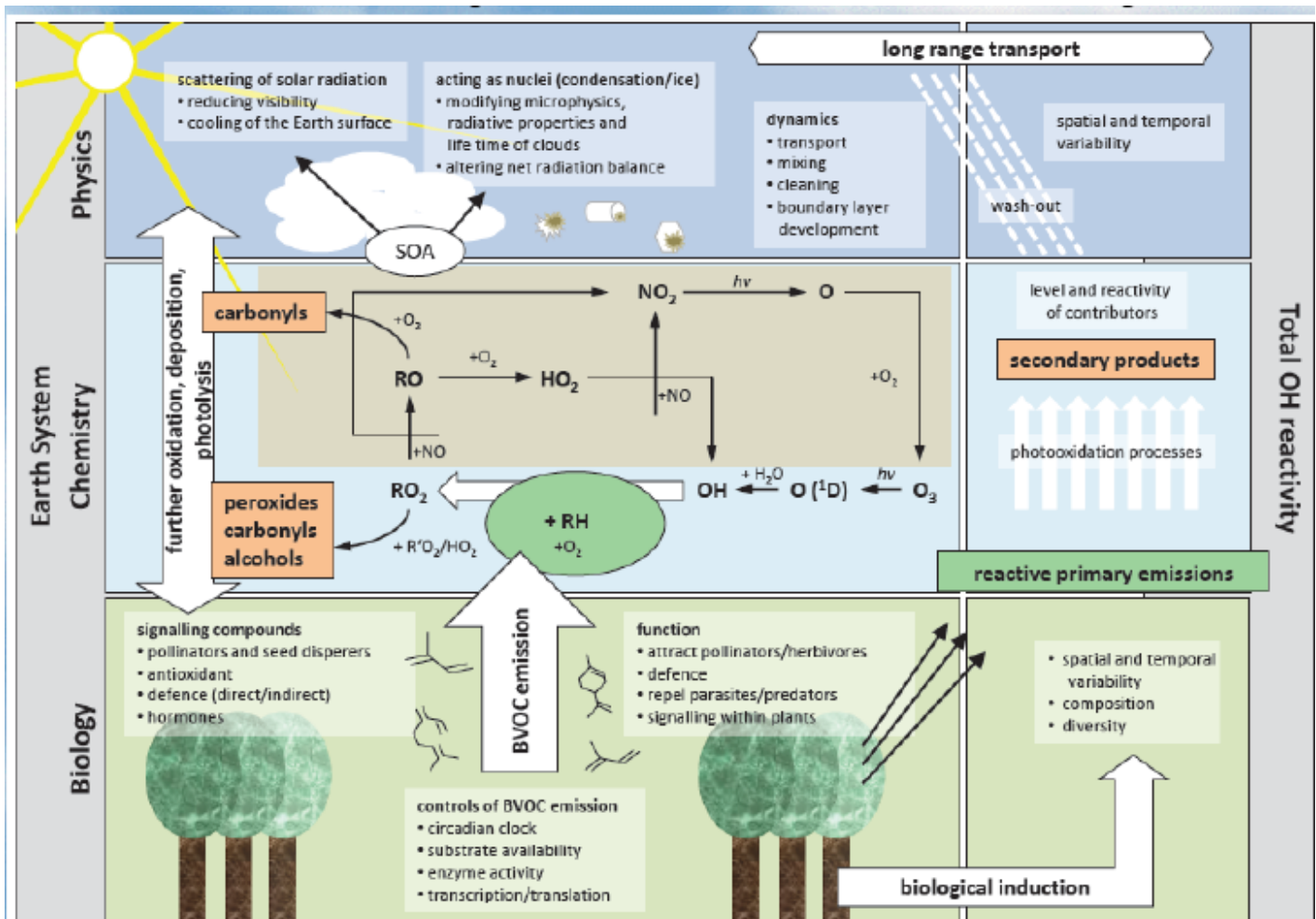
SO_x production

TABLE 8.4 Major Flame Chemistry Reactions of Sulfur under Rich Conditions

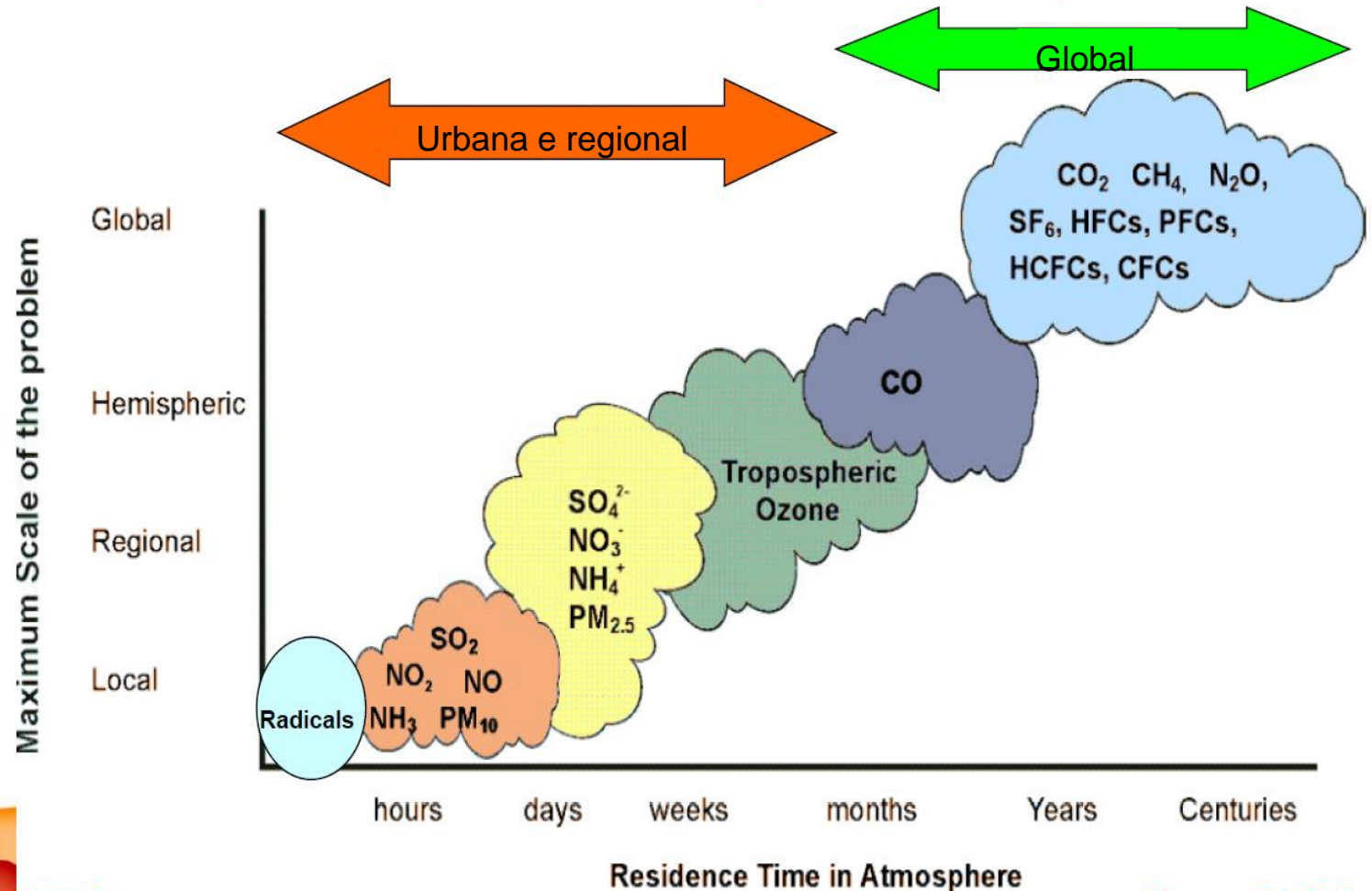
(1)	$\text{H} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{SH} + \text{S}$
(2)	$\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SH} + \text{H}$
(3)	$\text{SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{H}$
(4)	$\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{SH} + \text{SH}$
(5)	$\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SH}$
(6)	$\text{H} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO} + \text{OH}$
(7)	$\text{S} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{H}$
(8)	$\text{SH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{H}$
(9)	$\text{H} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HSO}_2 + \text{M}$
(10)	$\text{O} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{M}$

Although sulfur oxides were recognized as a problem in combustion processes well before the concern for nitrogen oxides, much less is understood about the mechanisms of sulfur oxidation.

Na aula passada....



Na aula passada....



Algumas questões nos vem em mente

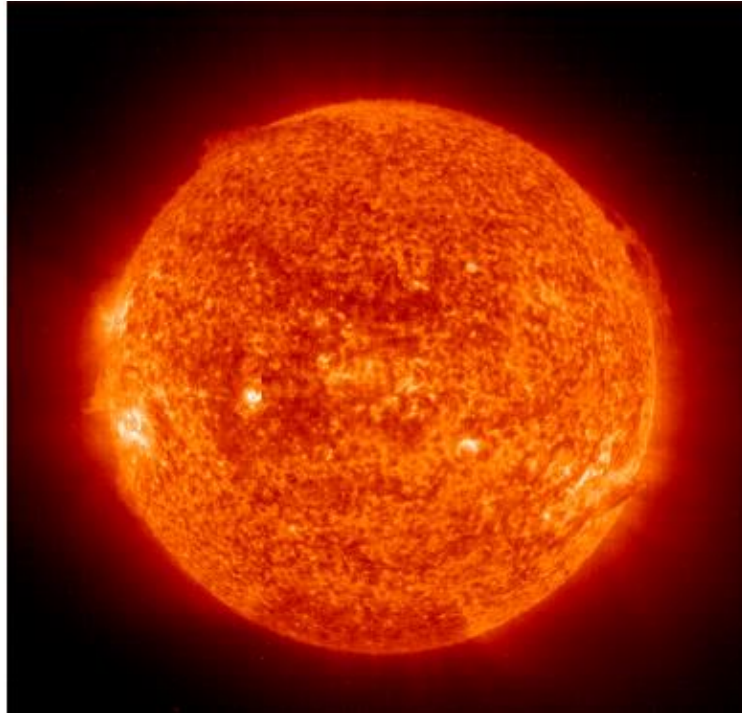
- ❖ O que acontece quando um composto é emitido na atmosfera?
- ❖ Quanto tempo ele permanece?
- ❖ Quão longe ele pode ir a partir da sua fonte emissora, e porque?
- ❖ Como ocorre a interação e a degradação de gases e aerossóis na atmosfera?



A atmosfera terrestre é um grande reator químico



Fonte de energia: O Sol

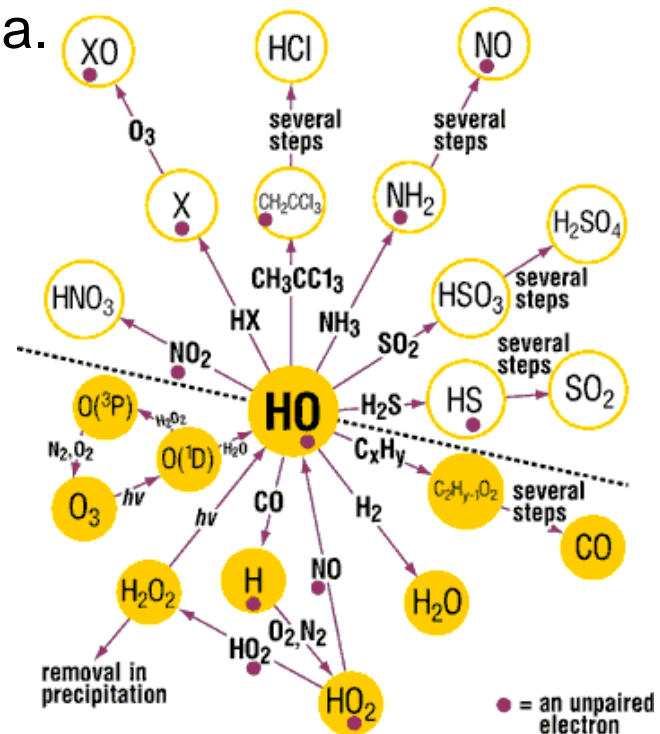


Sem o Sol não teríamos transformações químicas na atmosfera nem vida na Terra!!

A química da luz

- Os processos químicos na atmosfera são iniciados por radicais livres, produzidos fotoquimicamente.
- Seguido por:
sequência de reações em cadeia.

rede complexa
de reações
químicas.

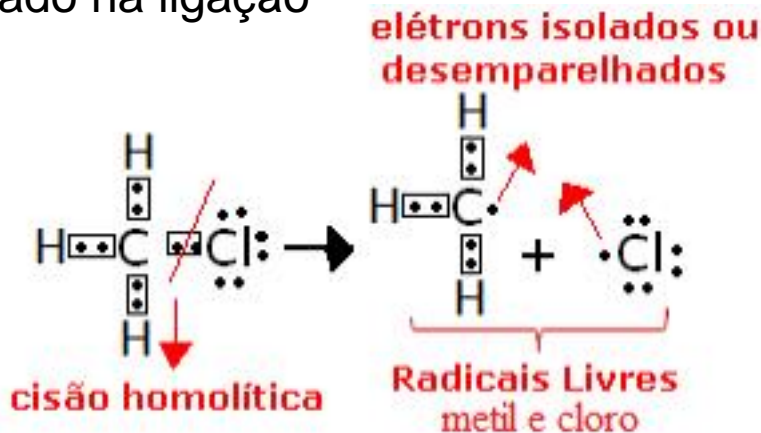


O que é um radical livre?

- Os radicais livres são espécies químicas com elétrons desemparelhados,
- espécies químicas instáveis,
- muito reativos.

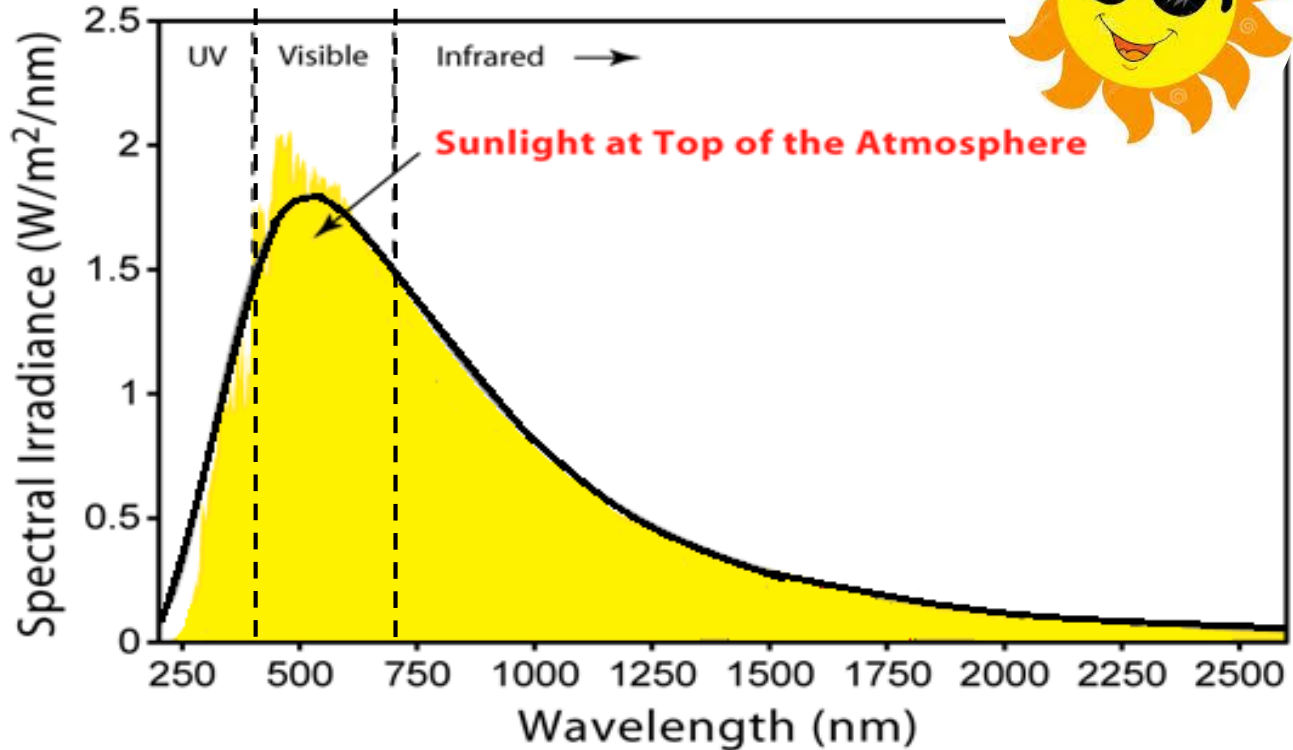
São resultantes de **cisões homolíticas**,

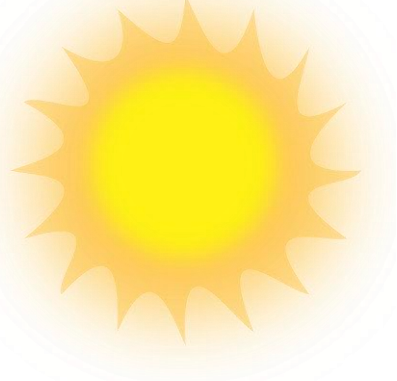
A ruptura de ligações covalentes de forma que cada átomo da ligação fica com um dos elétrons que antes estava sendo compartilhado na ligação



Notação:
 A^\bullet

Espectro de radiação solar

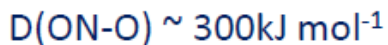
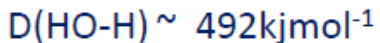
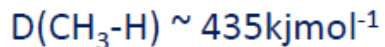




A química atmosférica começa com a luz solar

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

- Breaking chemical bonds requires energy :



	λ
Red	700
Orange	620
Yellow	580
Green	530
Blue	470
Violet	420
Near UV	400-200
Far UV	200-50

Exercício 1: calcular a energia em KJ/mol para cada comprimento de onda.

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Exercício 1: Calculando a energia em KJ/mol p/ cada λ

Constantes:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$h c = 1.9869 \times 10^{-25} \text{ J m}$$

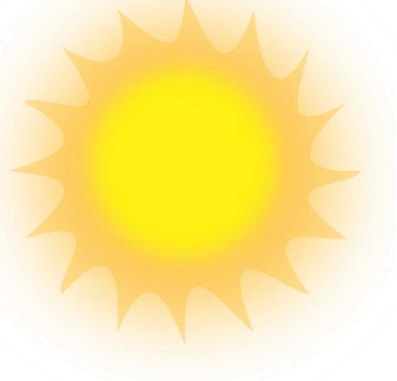
$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ molec/mol}$$

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Energia de um foton}$$

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} N_A \quad \text{Energia de um mol de fotons}$$

The energy⁴ associated with a particular wavelength λ is as follows, with λ in nm:

$$\varepsilon = \frac{1.19625 \times 10^5}{\lambda} \text{ kJ mol}^{-1} \quad (4.35)$$



A química atmosférica começa com a luz solar

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

- Breaking chemical bonds requires energy :

$D(\text{CH}_3\text{-H}) \sim 435\text{kJmol}^{-1}$

$D(\text{HO-H}) \sim 492\text{kJmol}^{-1}$

$D(\text{ON-O}) \sim 300\text{kJ mol}^{-1}$

	λ	Energy/kJ mol ⁻¹	
visible	Red	700	170
	Orange	620	190
	Yellow	580	210
	Green	530	230
	Blue	470	250
	Violet	420	280
Near UV	400-200	300-600	
Far UV	200-50	600-2400	

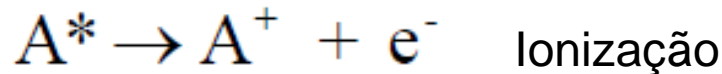
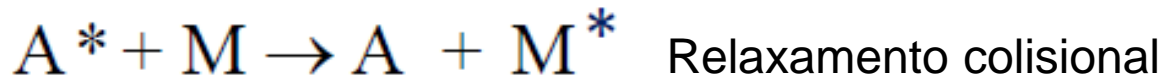
Exercício 1: calcular a energia em KJ/mol para cada comprimento de onda.

Photoexcitation gives excited molecules, A^*

- Quando uma molécula absorve luz com energia suficiente para ser excitada,

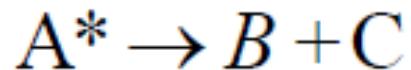


- A fotoexcitação pode resultar em vários processos:



Fotólise

- Como a energia da luz UV é da mesma ordem que as entalpias das ligações covalentes, essa energia pode resultar em uma clivagem da ligação dividindo a molécula em estado excitado em dois fragmentos.

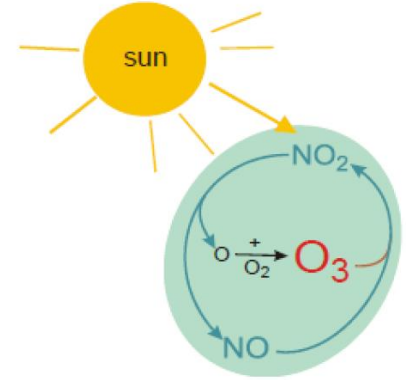


Papel fundamental na química da troposfera.

É importante conhecer a taxa e os mecanismos de fotólise.

Exemplos de fotólise

- Fotodissociação de NO_2 :



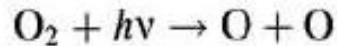
- Fotodissociação de O_3 :



Exercício 2

Estimar o máximo comprimento de onda que pode ocorrer a fotodissociação do O_2 .

Photodissociation of O_2 Let us estimate the maximum wavelength of light at which the photodissociation of O_2 into two ground-state oxygen atoms occurs:

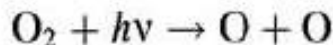


The enthalpy change for this reaction is $\Delta H = 498.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, which is ϵ in (4.35):

Exercício 2 - resposta

Estimar o máximo comprimento de onda que pode ocorrer a fotodissociação do O_2 .

Photodissociation of O_2 Let us estimate the maximum wavelength of light at which the photodissociation of O_2 into two ground-state oxygen atoms occurs:

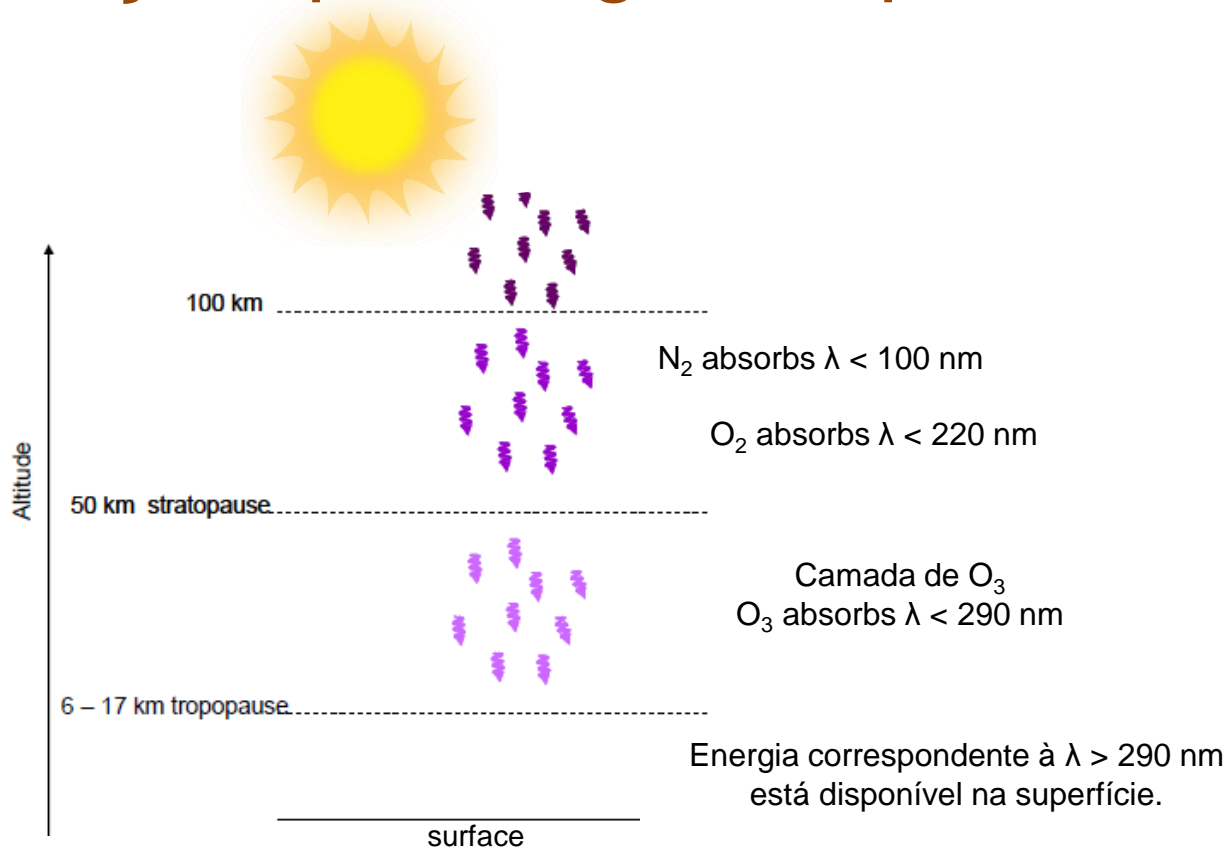


The enthalpy change for this reaction is $\Delta H = 498.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, which is ϵ in (4.35):

$$\begin{aligned}\lambda_{\max} &= \frac{1.19625 \times 10^5}{498.4} \text{ nm} \\ &= 240 \text{ nm}\end{aligned}$$

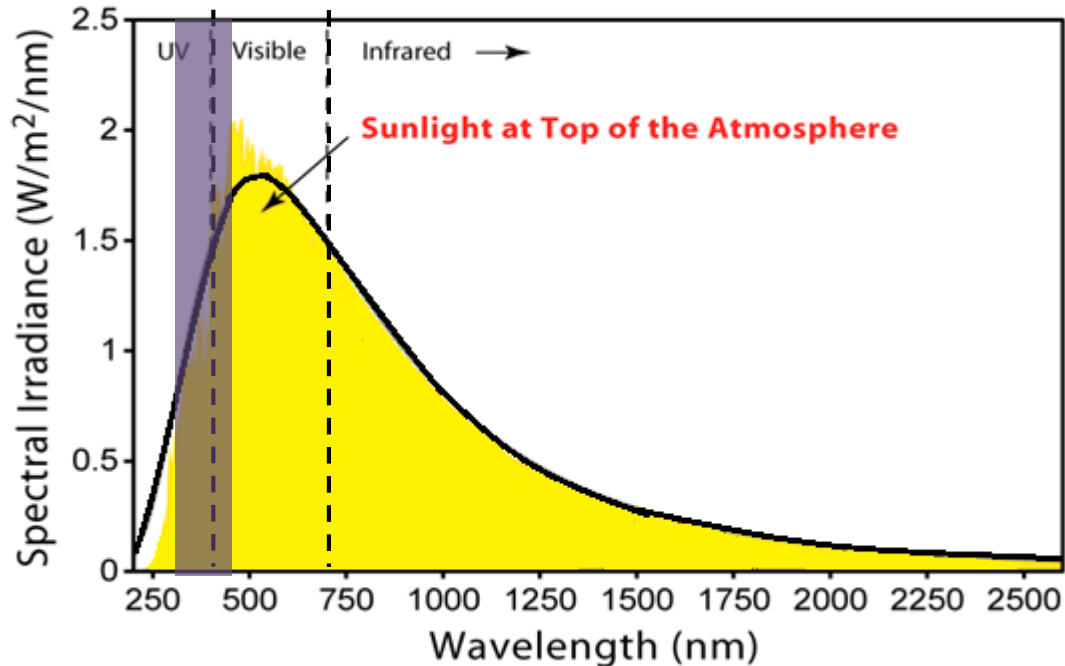
Thus, O_2 cannot photodissociate at wavelengths longer than about 240 nm.

Radiação que chega à superfície



Por que as moléculas absorvem em regiões particulares do espectro?

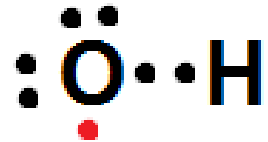
Espectro de radiação solar



Apenas a radiação com $\lambda \geq 290$ nm chega a troposfera.

Espécies de interesse para a química são aquelas que absorvem luz em $\lambda \geq 290$ nm.

Radicais hidroxila (OH)



A chave para entender a química da troposfera é o radical hidroxila (OH).

Não reage com nenhum dos principais constituintes da atmosfera, como N_2 , O_2 , CO_2 ou H_2O .

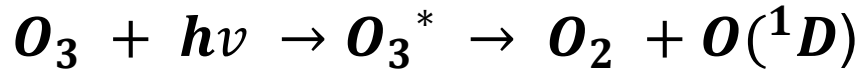
Chamado de “detergente atmosférico”

Sem OH a maioria dos gases traço não seriam removidos

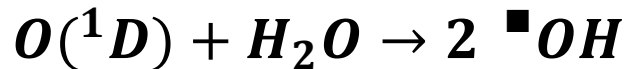
Como ele é formado?

Produção de radicais OH na troposfera

1 – Fotodissociação do O₃:



O (¹D) eventualmente colide com uma molécula de água



Rendimento de OH em função da umidade relativa à 298K

RH(%)	10	25	50	80
ε _{OH}	0.047	0.12	0.23	0.38

À 80% de UR, cerca de 40% do O (¹D) formado leva aos radicais OH.

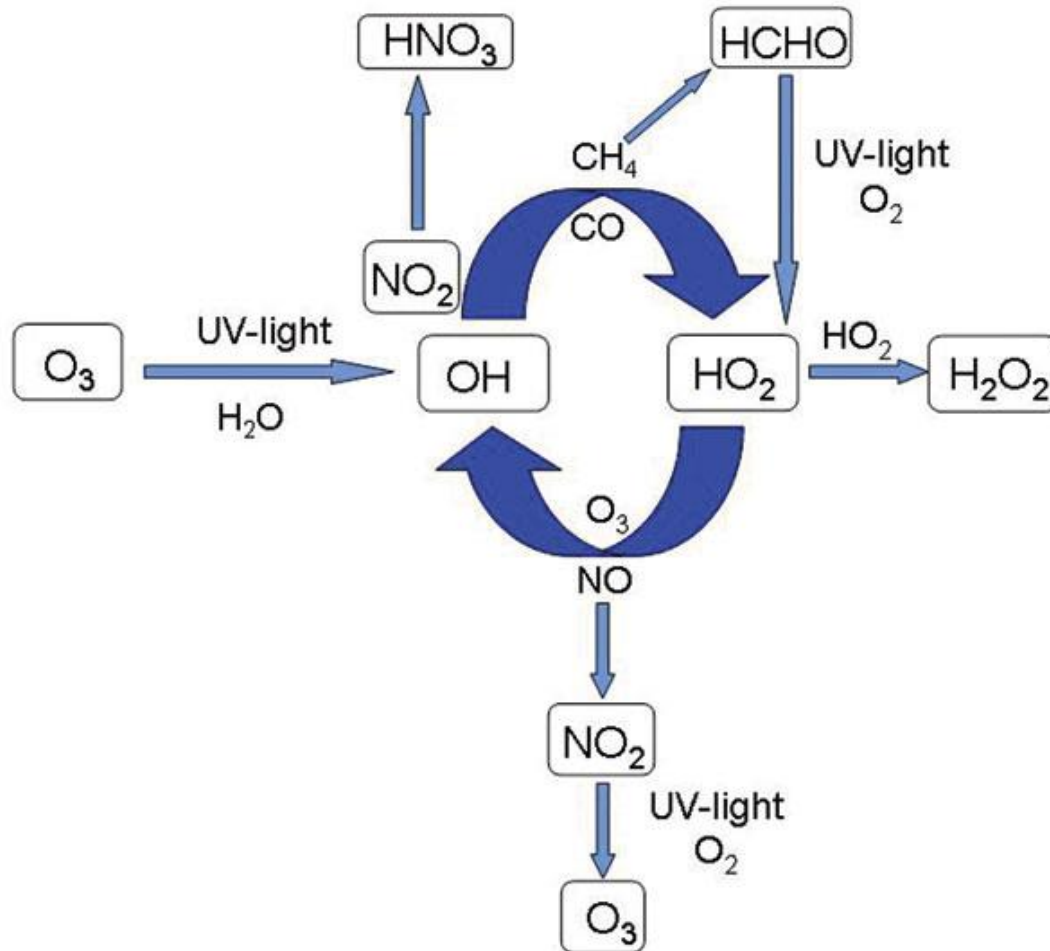
O(³P) = oxigênio singleto em seu estado fundamental;

O (¹D) = oxigênio singleto em seu estado excitado

Produção de radicais OH na troposfera

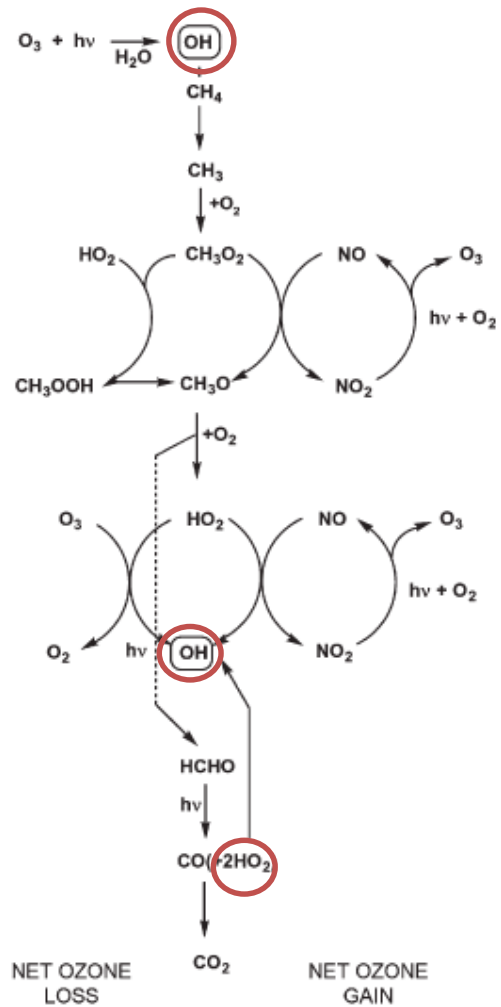
- Mas se ele reage com “tudo” como ele não acaba?
 - Ao reagir com os gases traços atmosféricos, o OH é regenerado em ciclos catalíticos, levando a concentrações sustentadas da ordem de 10^{+6} moléculas cm^{-3} .
- A química dos radicais OH não pode ser tratada isoladamente, pois faz parte de um sistema intimamente acoplado envolvendo HOx (OH e HO₂), NOx (NO e NO₂) e ozônio.

Produção de radicais OH na troposfera



Exemplo: O que pode acontecer com o metano na troposfera?

- Transport to stratosphere – $\tau \sim 8$ yrs
- Loss to soil – $\tau \sim 100$ yrs
 - Very uncertain, just grabbed someone else's estimate for this
- Photolysis – $\tau \sim 300$ yrs
 - Absorption cross section in UV $\sim 10^{-24}$ cm²; compare to $\sim 10^{-17}$ cm² for O₃
 - $\sim 10^{14}$ photons cm⁻² s⁻¹ in UV; O₃ has photolytic lifetime of ~ 1000 s
 - Lifetime of CH₄ would be 10⁷ times longer based on smaller cross section
- Rainout/particle uptake - $\tau \sim$ very long (didn't get around to making estimate)
 - Methane not very soluble or sticky
- Reaction with OH – $\tau \sim 5$ yrs
 - $k = 6 \times 10^{-15}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹
 - [OH] $\sim 1 \times 10^6$ molecule cm⁻³ (Note: this is an assumed global [OH])
- Reaction with NO₃ – $\tau \sim 30$ yrs
 - $k < 1 \times 10^{-18}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹
 - [NO₃] up to 400 ppt $\sim 10^{10}$ molecule cm⁻³, use 10⁹ molecule cm⁻³
- Reaction with Cl atoms – $\tau \sim 300$ yrs
 - $k = 1 \times 10^{-13}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹
 - [Cl] maybe 10⁵ molecule cm⁻³ at most in marine areas, use 10³ molecule cm⁻³
- Reaction with O₃ – $\tau = 250$ yrs
 - Guess $k \sim 10^{-22}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ based on k for O₃ + C₂H₂ of 10⁻²⁰
 - [O₃] ~ 50 ppb = 1.3×10^{12} molecule cm⁻³



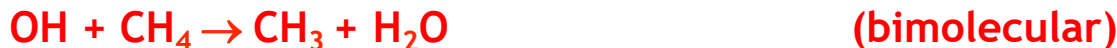
Mecanismo simplificado para a oxidação fotoquímica do CH₄ na troposfera.

Reações químicas

- Em qualquer reação química, 3 coisas acontecem:
 - 1) Reagentes diminuem em concentração.
 - 2) Novas substâncias são formadas.
Com diferentes propriedades físicas e químicas!
 - 3) Energia é liberada ou absorvida.
Calor, luz, eletricidade, som, etc...

Reações químicas

REAÇÃO ELEMENTAR - uma ou mais espécies químicas reagem diretamente para formar produtos em uma única etapa;

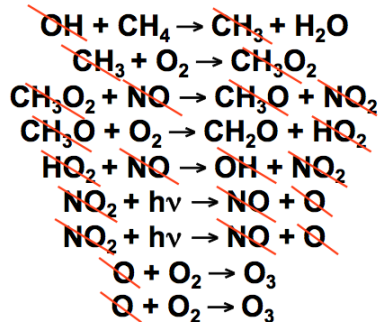


REAÇÃO NÃO ELEMENTAR - ocorre em várias etapas e produz produtos intermediários.

Pode ser dividida em várias reações elementares. A soma das reações intermediárias resulta na reação global.



Reação global



Reações elementares

We like to deal with elementary reactions

- Which reaction is “bottle neck”?
 - Which concentrations will affect rate of reaction?
 - Something to be aware of, very intuitive though
-
- Much of atmospheric chemistry deals with elementary reactions anyway!



Teoria cinética

Estudo das taxas das reações químicas e dos fatores que a influenciam.

Collision Theory:

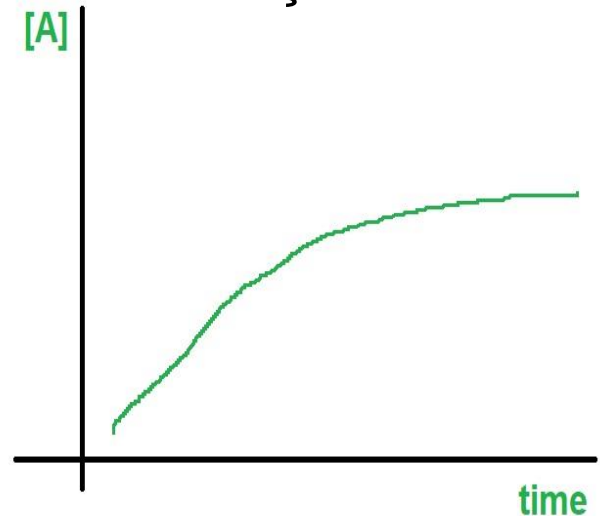
- As moléculas estão em movimento (tem energia cinética)
- Moléculas sofrem/exercem pressão
- Para uma reação química ocorrer, as moléculas precisam colidir entre si.
- As moléculas precisam estar propriamente orientadas.
- Apenas as colisões que tem energia suficiente são efetivas para gerar uma reação.

Taxa de reação:

- mudança de concentração em relação ao tempo.
- desaparecimento de reagentes ou formação de produtos):

Reaction rate = $\frac{\Delta[\]}{\Delta t}$

$\Delta[\]$ → concentration
 Δt → change



Exemplo



Como você expressa a taxa dessa reação?

$$r_r = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3]}{dt}$$

Do que essa taxa depende?

[] são concentrações

Exemplo



Como você expressa a taxa dessa reação?

$$r_r = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_3]}{dt}$$

Do que essa taxa depende?

$$r_r = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k [\text{OH}] [\text{CH}_4]$$

[] são concentrações

Teoria cinética

- De forma mais geral:



- Taxa da reação química (desaparecimento de reagentes ou formação de produtos):

$$r_r = \frac{1}{a} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Teoria cinética

- De forma mais geral:



- Taxa da reação química (desaparecimento de reagentes ou formação de produtos):

$$r_r = \frac{1}{a} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

$$r_r = k [A]^a [B]^b$$

k é a constante de taxa,

unidade: (tempo)⁻ⁿ (concentração)⁻ⁿ

a + b – ordem da reação

Ordem da reação

$$r_r = k [A]^a [B]^b$$

$a + b =$ ordem da reação



$$\text{Rate} = k[\text{NO}]^1[\text{O}_3]^1 = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Reação de segunda ordem

Mas é "primeira ordem em relação ao NO"

O que acontece se $[\text{O}_3] \gg [\text{NO}]$?

Ordem da reação

$$r_r = k [A]^a [B]^b$$

$a + b$ = ordem da reação



$$\text{Rate} = k[\text{NO}]^1[\text{O}_3]^1 = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Reação de segunda ordem

Mas é "primeira ordem em relação ao NO"

O que acontece se $[\text{O}_3] \gg [\text{NO}]$?

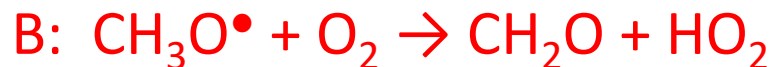
➤ $[\text{O}_3]$ essencialmente constante

➤ "Pseudo-first order"

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k [\text{O}_3][\text{NO}] \approx k'[\text{NO}]$$

Exercício 3

Qual dessas reações atmosféricas pode ser facilmente aproximada como uma reação de pseudo-primeira ordem:



Exercício 3

Qual dessas reações atmosféricas pode ser facilmente aproximada como uma reação de pseudo-primeira ordem:



$[\text{O}_2]$ é praticamente constante na atm!!!



Ordem da reação

$$r_r = k [A]^a [B]^b$$

$a + b$ = ordem da reação

- Rate = molecule $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
- First order
 - Rate = $k[A]$
 - Units: s^{-1}
- Second order
 - Rate = $k[A][B]$
 - Units: $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$
- Third order
 - Rate = $k[A][B][C]$
 - Units: $\text{cm}^6 \text{molecule}^{-2} \text{s}^{-1}$

$$r_r = k[A] = \frac{d[A]}{dt}$$

Integrando:

$$[A] = [A]_o e^{-kt}$$

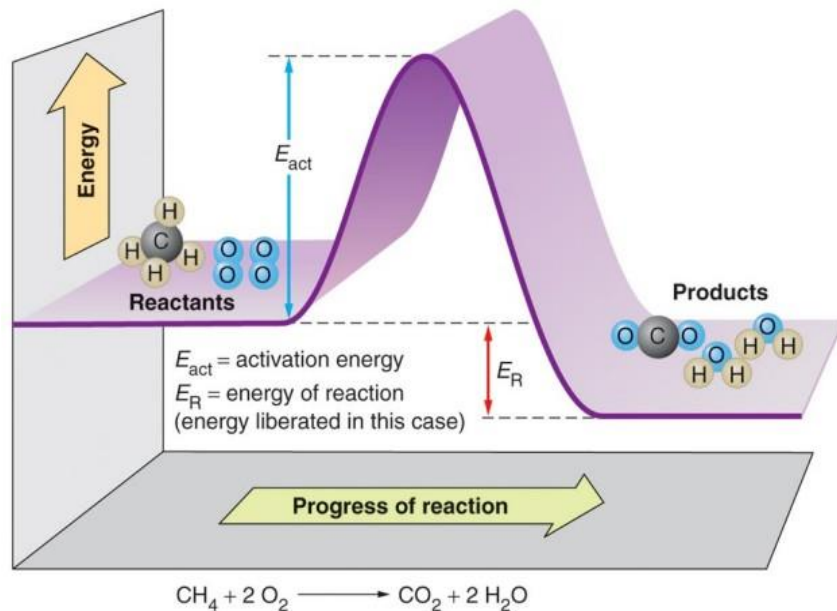
Teoria cinética

1. As moléculas em colisão devem possuir energia suficiente para superar uma "energia de ativação" que normalmente existe.
2. "Limitações geométricas". Moléculas devem aproximar-se de tal forma que as ligações apropriadas possam se quebrar/formar.

$$k = A * \exp(-E_a/RT)$$

A é o fator pré-exponencial e responde pelas limitações da geometria.

E_a é energia de ativação.



Fatores que influenciam a taxa de reação:

✓ Concentração dos reagentes

Pois, $r_r = k [A]^a [B]^b$

✓ Temperatura

Pois k depende de T

$$k = A * \exp(-E_a/RT)$$

Qual seria um 3º fator?? (dica, olhando para k)...

✓ Catalisadores

Catalisadores diminuem a energia de ativação!

Tempo de vida de uma espécie - τ

Vida útil natural = "vida útil" = τ

tempo para a concentração de espécies cair para 1/e do valor presente

O tempo de vida das espécies não depende de sua própria concentração

TABLE 5.2 Relationships between the Rate Constant, Half-Lives, and Lifetimes for First-, Second-, and Third-Order Reactions

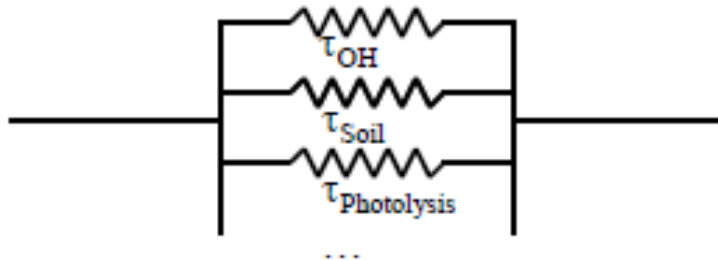
Reaction order	Reaction	Half-life of A	Lifetime of A
First	(1) $A \xrightarrow{k_1} \text{Products}$	$t_{1/2}^A = 0.693/k_1$	$\tau^A = 1/k_1$
Second	(2) $A + B \xrightarrow{k_2} \text{Products}$	$t_{1/2}^A = 0.693/k_2[B]$	$\tau^A = 1/k_2[B]$
Third	(3) $A + B + C \xrightarrow{k_3} \text{Products}$	$t_{1/2}^A = 0.693/k_3[B][C]$	$\tau^A = 1/k_3[B][C]$

From Finlayson-Pitts and Pitts

O tempo de vida 'químico' está sempre em concorrência com transporte, reações heterogêneas, etc.

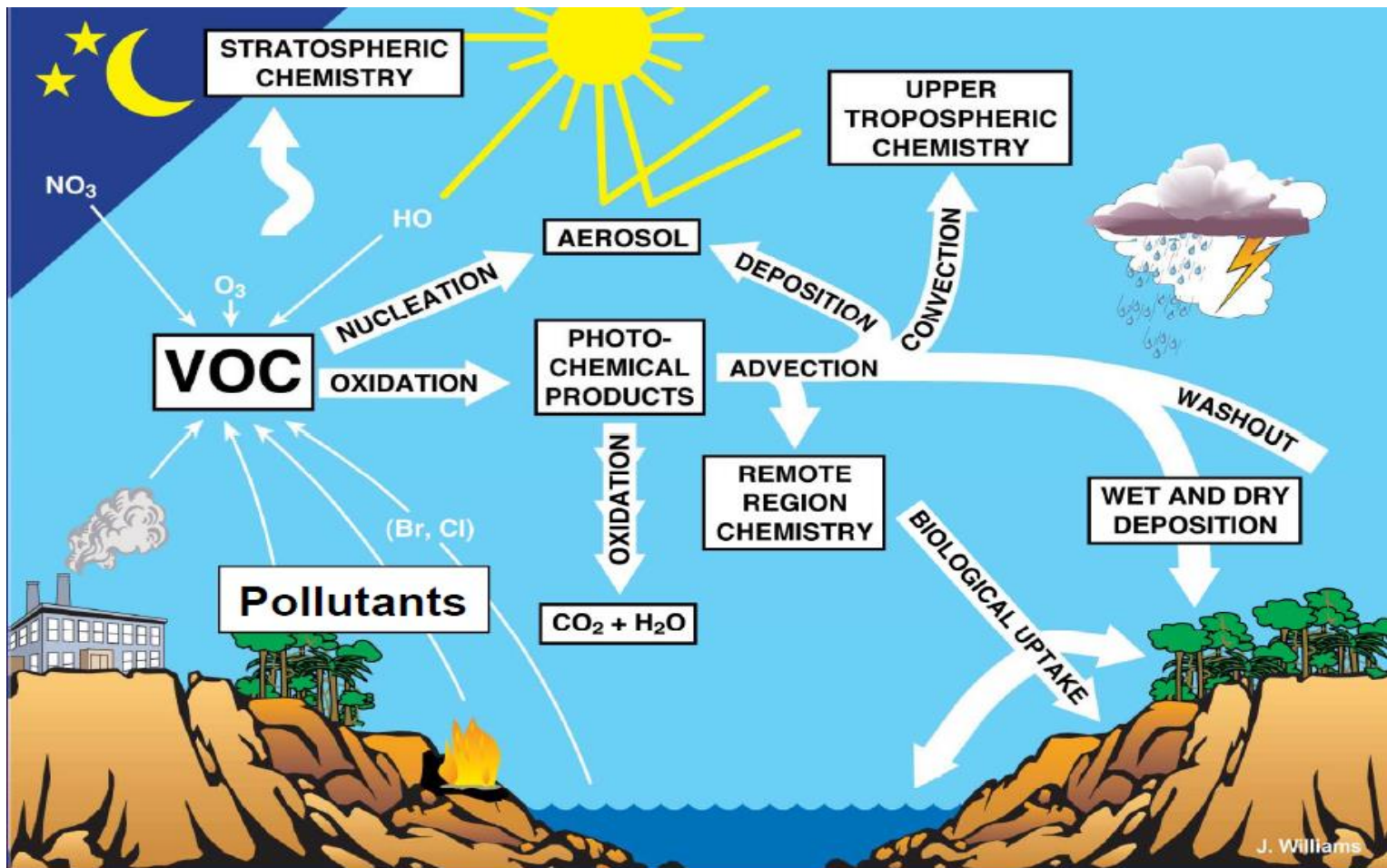
Lifetime for Multiple Loss Processes

- Total loss rate coefficient adds:
- $k_{\text{Total}} = k_1' + k_2' + k_3' + \dots$
- Atenção as unidades! Estes devem ser todos os processos de primeira ordem (unidades = s^{-1})
- Analogia: rede de resistores equivalentes



- $\tau_{\text{Total}} = 1/\tau_{\text{OH}} + 1/\tau_{\text{NO}_3} + 1/\tau_{\text{Trans2strat}} + \dots$

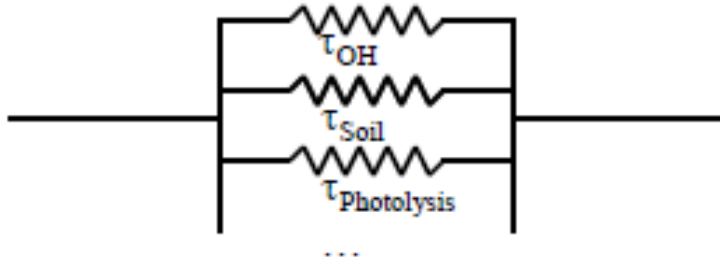
COVs na atmosfera



Compreender o “destino” de cada espécie

- Medir as constantes de reatividade dos diversos compostos em relação à:
- OH
- Fotólise (se for o caso)
- Outros oxidantes:
 - NO_3
 - O_3
- Processos heterogêneos
 - Reações heterogêneas
 - Deposição em superfícies
 - “wet deposition”

Qual é o tempo de vida do CH₄?



- $\tau_{Total} = 1/\tau_{OH} + 1/\tau_{NO3} + 1/\tau_{Trans2strat} + \dots$

$$(\tau_{Total})^{-1} = 1/ (5.2 \text{ yrs}) + 1/ (30 \text{ yrs}) + 1/ (8 \text{ yrs}) = 2.9 \text{ yrs}$$

Voltando ao exemplo:

O que pode acontecer com o metano na troposfera?

- Transport to stratosphere – $\tau \sim 8$ yrs (taken from Homework #1)
- Loss to soil – $\tau \sim 100$ yrs
 - Very uncertain, just grabbed someone else's estimate for this
- Photolysis – $\tau \sim 300$ yrs
 - Absorption cross section in UV $\sim 10^{-24}$ cm²; compare to $\sim 10^{-17}$ cm² for O₃
 - $\sim 10^{14}$ photons cm⁻² s⁻¹ in UV; O₃ has photolytic lifetime of ~ 1000 s
 - Lifetime of CH₄ would be 10^7 times longer based on smaller cross section
- Rainout/particle uptake - $\tau \sim$ very long (didn't get around to making estimate)
 - Methane not very soluble or sticky
- Reaction with OH – $\tau \sim 5$ yrs
 - $k = 6 \times 10^{-15}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹
 - [OH] $\sim 1 \times 10^6$ molecule cm⁻³ (Note: this is an assumed global [OH])
- Reaction with NO₃ – $\tau \sim 30$ yrs
 - $k < 1 \times 10^{-18}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹
 - [NO₃] up to 400 ppt $\sim 10^{10}$ molecule cm⁻³, use 10^9 molecule cm⁻³
- Reaction with Cl atoms – $\tau \sim 300$ yrs
 - $k = 1 \times 10^{-13}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹
 - [Cl] maybe 10^5 molecule cm⁻³ at most in marine areas, use 10^3 molecule cm⁻³
- Reaction with O₃ – $\tau = 250$ yrs
 - Guess $k \sim 10^{-22}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ based on k for O₃ + C₂H₂ of 10^{-20}
 - [O₃] ~ 50 ppb = 1.3×10^{12} molecule cm⁻³

Reatividade de alguns VOCs na atm

Constantes da taxa de reação de alguns VOCs com o rad OH:

Formula	Compound	k OH ^c (x 10E ⁻¹²)
CH ₂ O	Formaldehyde	9.37
C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde	15.0
C ₃ H ₆ O	Propionaldehyde	20.0
C ₄ H ₈ O	Butyraldehyde	24.0
C ₃ H ₆ O	Acetone	0.17
C ₄ H ₈ O	2-Butanone	1.22
CH ₂ O ₂	Formic Acid	0.45 ^d
C ₂ H ₄ O ₂	Acetic Acid	0.74 ^d
C ₃ H ₆ O ₂	Propionic Acid	1.20 ^d
C ₄ H ₈ O ₂	Butanoic Acid	1.80 ^d
CH ₄ O	Methanol	0.96
C ₂ H ₆ O	Ethanol	3.20
C ₃ H ₈ O	1-propanol	5.80
C ₄ H ₁₀ O	1-butanol	8.50
CH ₄	Methane	6.4E ⁻³
C ₂ H ₆	Ethane	0.25
C ₃ H ₈	Propane	1.09
C ₄ H ₁₀	Butane	2.36
C ₆ H ₆	Benzene	1.22
C ₅ H ₈	Isoprene	100

Reatividade de alguns VOCs na atm

Constantes da taxa de reação de alguns VOCs com o OH, O₃ e NO₃:

Formula	Compound	k OH ^c (x 10E ⁻¹²)	k O ₃ ^c (x 10E ⁻¹⁷)	k NO ₃ ^c (x 10E ⁻¹⁷)
CH ₂ O	Formaldehyde	9.37	<1 x 10 ⁻³	56
C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde	15.0	<1 x 10 ⁻³	250
C ₃ H ₆ O	Propionaldehyde	20.0	<1 x 10 ⁻³	650
C ₄ H ₈ O	Butyraldehyde	24.0	<1 x 10 ⁻³	1100
C ₃ H ₆ O	Acetone	0.17	<1 x 10 ⁻³	<3
C ₄ H ₈ O	2-Butanone	1.22	<1 x 10 ⁻³	-
CH ₂ O ₂	Formic Acid	0.45 ^d	-	-
C ₂ H ₄ O ₂	Acetic Acid	0.74 ^d	-	-
C ₃ H ₆ O ₂	Propionic Acid	1.20 ^d	-	-
C ₄ H ₈ O ₂	Butanoic Acid	1.80 ^d	-	-
CH ₄ O	Methanol	0.96	<1 x 10 ⁻³	13
C ₂ H ₆ O	Ethanol	3.20	<1 x 10 ⁻³	<200
C ₃ H ₈ O	1-propanol	5.80	<1 x 10 ⁻³	<200
C ₄ H ₁₀ O	1-butanol	8.50	<1 x 10 ⁻³	<200
CH ₄	Methane	6.4E ⁻³	<1 x 10 ⁻⁶	<0.1
C ₂ H ₆	Ethane	0.25	<1 x 10 ⁻⁶	<1
C ₃ H ₈	Propane	1.09	<1 x 10 ⁻⁶	<7
C ₄ H ₁₀	Butane	2.36	<1 x 10 ⁻⁶	4.59
C ₆ H ₆	Benzene	1.22	<1 x 10 ⁻³	<3
C ₅ H ₈	Isoprene	100	1.27	7E ⁺⁴

Considering: [OH] = 1 x 10E⁺⁶ molecules cm⁻³, 12h daytime average^e; [NO₃] = 5 x 10E⁺⁸; 12h nighttime average^c; [O₃] = 7E⁺¹¹ ^c.

a - Rate constants for 298 K, in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.

Reatividade de alguns VOCs na atm

Constantes da taxa de reação e tempo de vida de alguns VOCs com o OH, O₃ e NO₃:

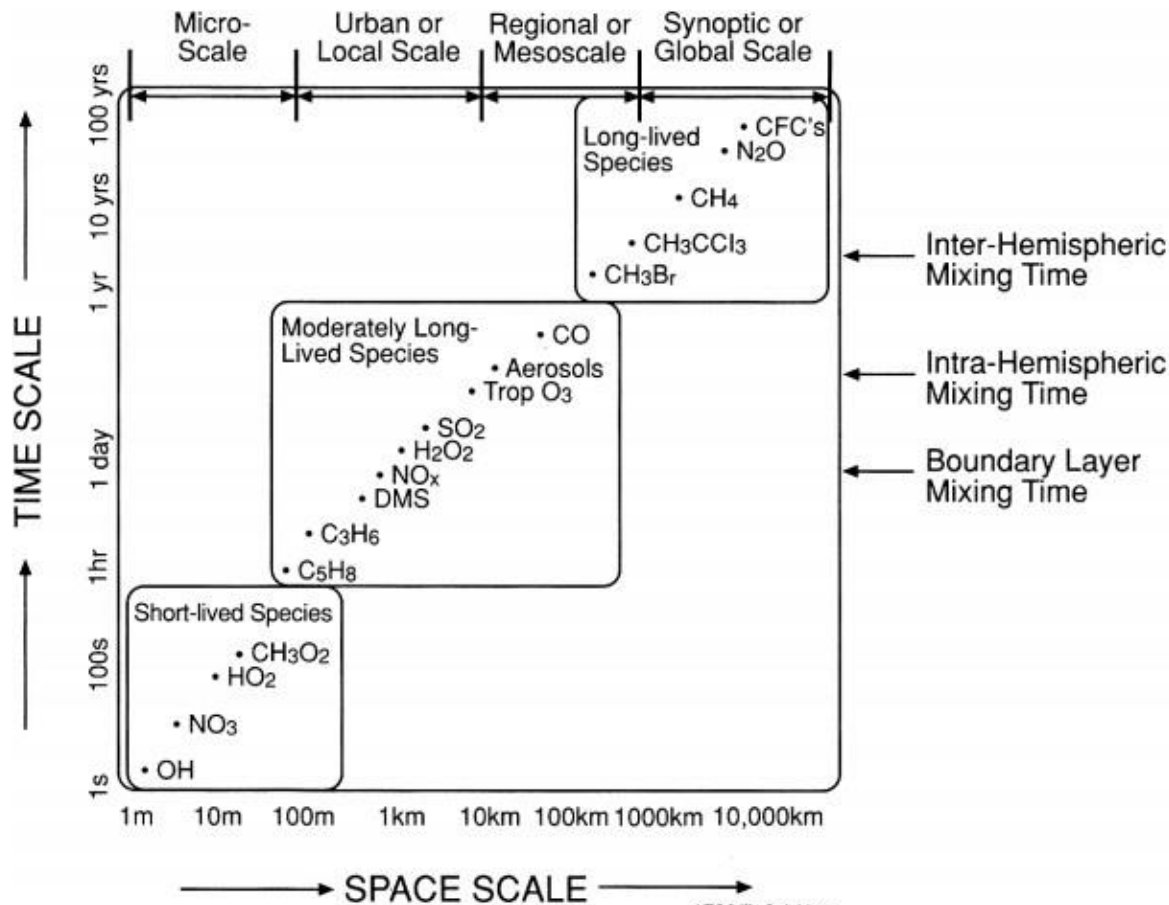
Formula	Compound	k OH ^c (x 10E ⁻¹²)	τOH	k O ₃ ^c (x 10E ⁻¹⁷)	τO ₃ ^g	k NO ₃ ^c (x 10E ⁻¹⁷)	τNO ₃
CH ₂ O	Formaldehyde	9.37	1.24	<1 x 10 ⁻³	-	56	41.34
C ₂ H ₄ O	Acetaldehyde	15.0	0.77	<1 x 10 ⁻³	-	250	9.26
C ₃ H ₆ O	Propionaldehyde	20.0	0.58	<1 x 10 ⁻³	-	650	3.56
C ₄ H ₈ O	Butyraldehyde	24.0	0.48	<1 x 10 ⁻³	-	1100	2.10
C ₃ H ₆ O	Acetone	0.17	68.08	<1 x 10 ⁻³	-	<3	771.6
C ₄ H ₈ O	2-Butanone	1.22	9.49	<1 x 10 ⁻³	-	-	-
CH ₂ O ₂	Formic Acid	0.45 ^d	25.72	-	-	-	-
C ₂ H ₄ O ₂	Acetic Acid	0.74 ^d	15.64	-	-	-	-
C ₃ H ₆ O ₂	Propionic Acid	1.20 ^d	9.65	-	-	-	-
C ₄ H ₈ O ₂	Butanoic Acid	1.80 ^d	6.43	-	-	-	-
CH ₄ O	Methanol	0.96	12.06	<1 x 10 ⁻³	-	13	178.1
C ₂ H ₆ O	Ethanol	3.20	3.62	<1 x 10 ⁻³	-	<200	11.6
C ₃ H ₈ O	1-propanol	5.80	2.00	<1 x 10 ⁻³	-	<200	11.6
C ₄ H ₁₀ O	1-butanol	8.50	1.36	<1 x 10 ⁻³	-	<200	11.6
CH ₄	Methane	6.4E ⁻³	1808.4	<1 x 10 ⁻⁶	-	<0.1	-
C ₂ H ₆	Ethane	0.25	46.67	<1 x 10 ⁻⁶	-	<1	-
C ₃ H ₈	Propane	1.09	10.62	<1 x 10 ⁻⁶	-	<7	-
C ₄ H ₁₀	Butane	2.36	4.90	<1 x 10 ⁻⁶	-	4.59	504.3
C ₆ H ₆	Benzene	1.22	9.49	<1 x 10 ⁻³	-	<3	771.6
C ₅ H ₈	Isoprene	100	0.12	1.27	1.30	7E ⁺⁴	0.03

Considering: [OH] = 1 x 10E⁺⁶ molecules cm⁻³, 12h daytime average^e; [NO₃] = 5 x 10E⁺⁸; 12h nighttime average^c; [O₃] = 7E⁺¹¹ ^c.

a - Rate constants for 298 K, in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.

b - Lifetimes in day, except if stated otherwise.

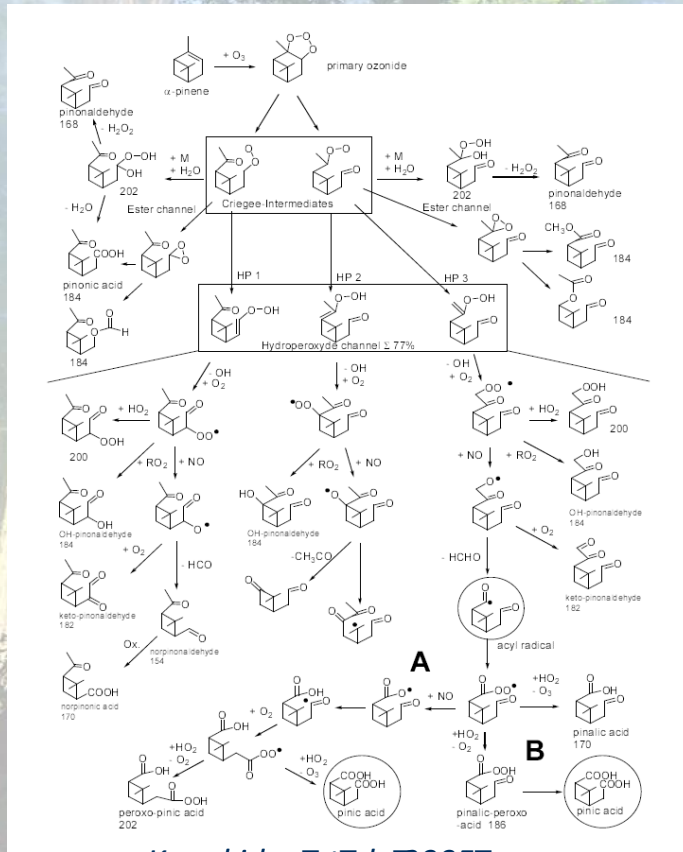
E assim chegamos a:



Complexidade do problema

- Atmosfera: inúmeros compostos, milhares de reações químicas
- Reações químicas acopladas
- Concentrações e taxas de reação variam em muitas ordens de grandeza (de *ppt* a *ppm*; de μs a *dias*)
- Concentração dos reagentes dependem do local, hora do dia, estação do ano
- Taxas de reação variam com temperatura, pressão e radiação solar
- Dinâmica da atmosfera: transporte, mistura

Terpene chemistry: α -pinene



Kanakidou et al., 2005

Very complex chemistry!

Most well studied for α -pinene and β -pinene

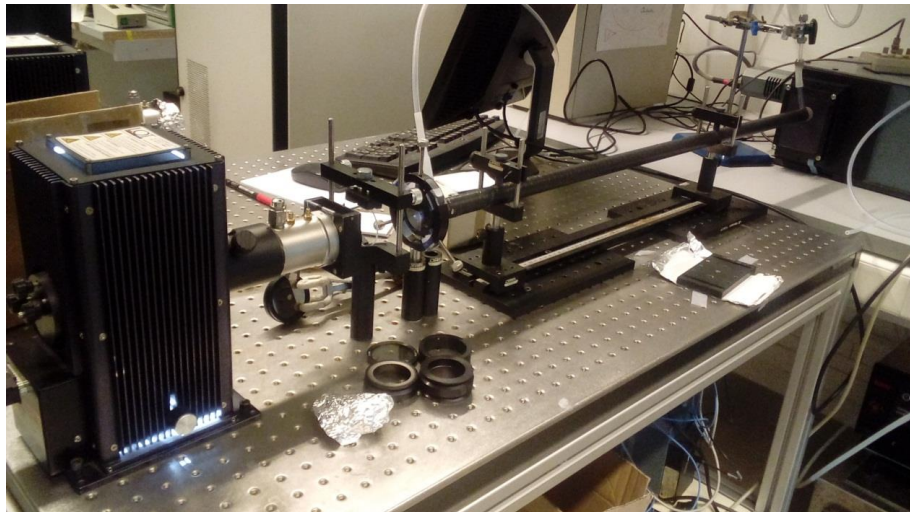
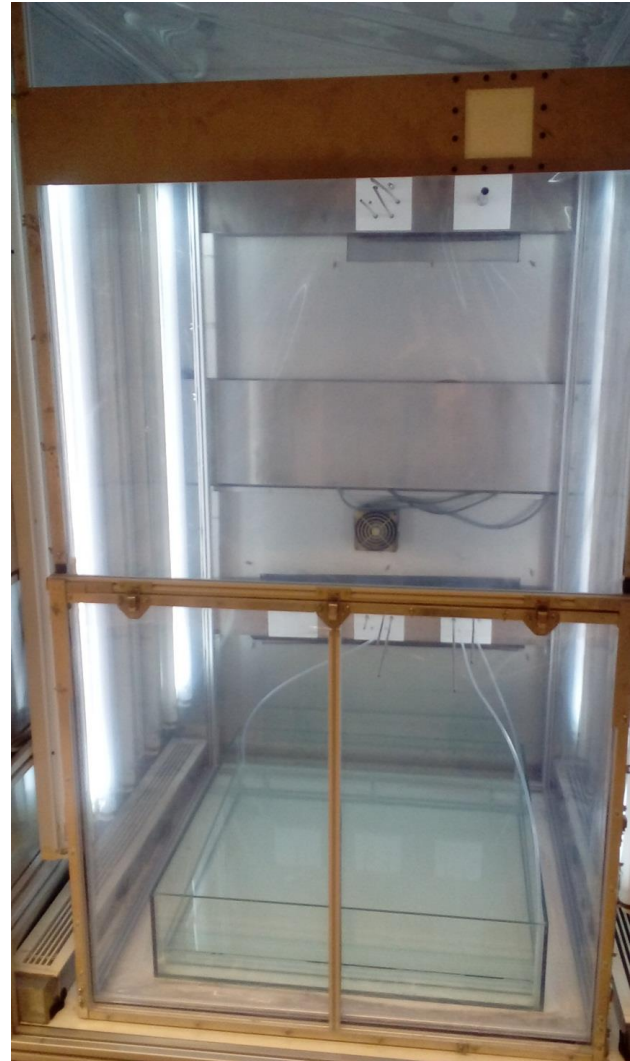
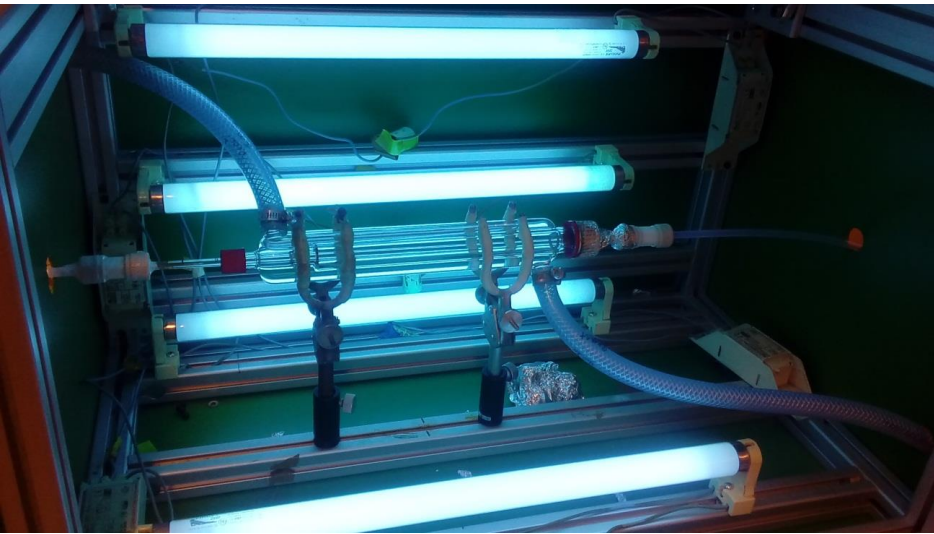
For most compounds, secondary oxidation steps are largely unknown

α -pinene most commonly abundant monoterpene

The ozonolysis reaction is believed to dominate SOA production

Como medimos a reatividade, constantes de reação, tempo de vida e processos de transformação de compostos químicos na atmosfera??

Em laboratorio



Amazonia



Artico - Canada



Mensagens da aula de hoje



A atmosfera é um grande reator químico onde as espécies evoluem ao longo do tempo



Fotossíntese...

meu processo fotoquímico favorito



Slides Complementares

Biogenic Emissions

Isoprene, terpenes,
oxygenates...

↑
~ 800 Tg C yr⁻¹



Vegetation

Table 2. Global Biogenic Emissions Estimated for the Year 2000¹²

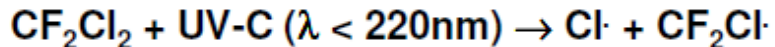
compound	emission (Tg yr ⁻¹)	compound	emission (Tg yr ⁻¹)
isoprene	535	<i>β</i> -pinene	18.9
methanol	99.6	propene	15.8
<i>α</i> -pinene	66.1	limonene	11.4
acetone	43.7	sabinene	9.0
ethene	26.9	myrcene	8.7
ethanol	20.7	butene	8.0
acetaldehyde	20.7	<i>β</i> -caryophyllene	7.4
<i>trans-β</i> -ocimene	19.4	total VOC + OVOC	1007

Principais substâncias destruidoras da camada de ozônio

CFCs (Clorofluorcarbonos): Compostos de C completamente halogenados, contendo átomos de Cl e F na molécula.

Propriedades: Baixa toxicidade, baixa reatividade e não-inflamáveis.

Empregos: Fabricação de espumas, fluido refrigerante, solventes e propelentes de sprays.



Por que o buraco na camada de O₃ aparece no pólo Sul???

Condições especiais do inverno polar:

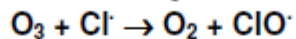
□ Ausência de luz:

- ⇒ Não ocorre: $O_2 + O \rightarrow O_3$;
- ⇒ Condensação de vapor d'água (-80°C);
- ⇒ Queda da pressão;
- ⇒ Formação de cristais (H₂O, H₂SO₄ e HNO₃) e desnitrificação da atmosfera;

□ Movimento de rotação da terra:

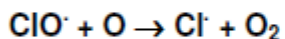
- ⇒ Formação de um vórtex, isolando o ar polar;
- ⇒ Formação das NEPs (Nuvens Estratosf. Polares).

Etapa de destruição do ozônio

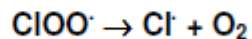
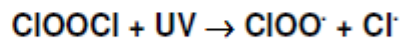
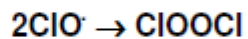


Reconstituição de cloro atômico

Estratosfera média



Estratosfera inferior/Buraco de ozônio



Inativação de cloro

