

Reações químicas e processos de fotólise na atmosfera

Veronika Sassen Brand

A decorative graphic element consisting of several horizontal lines of varying lengths and colors (teal, light blue, white) extending from the right side of the slide.

O que nós sabemos até agora?

Composição atmosférica

Principalmente espécies "inertes" - N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , Ar

Poucas reações químicas?

O que nós sabemos até agora?

Composição atmosférica

Principalmente espécies “inertes” - N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , Ar

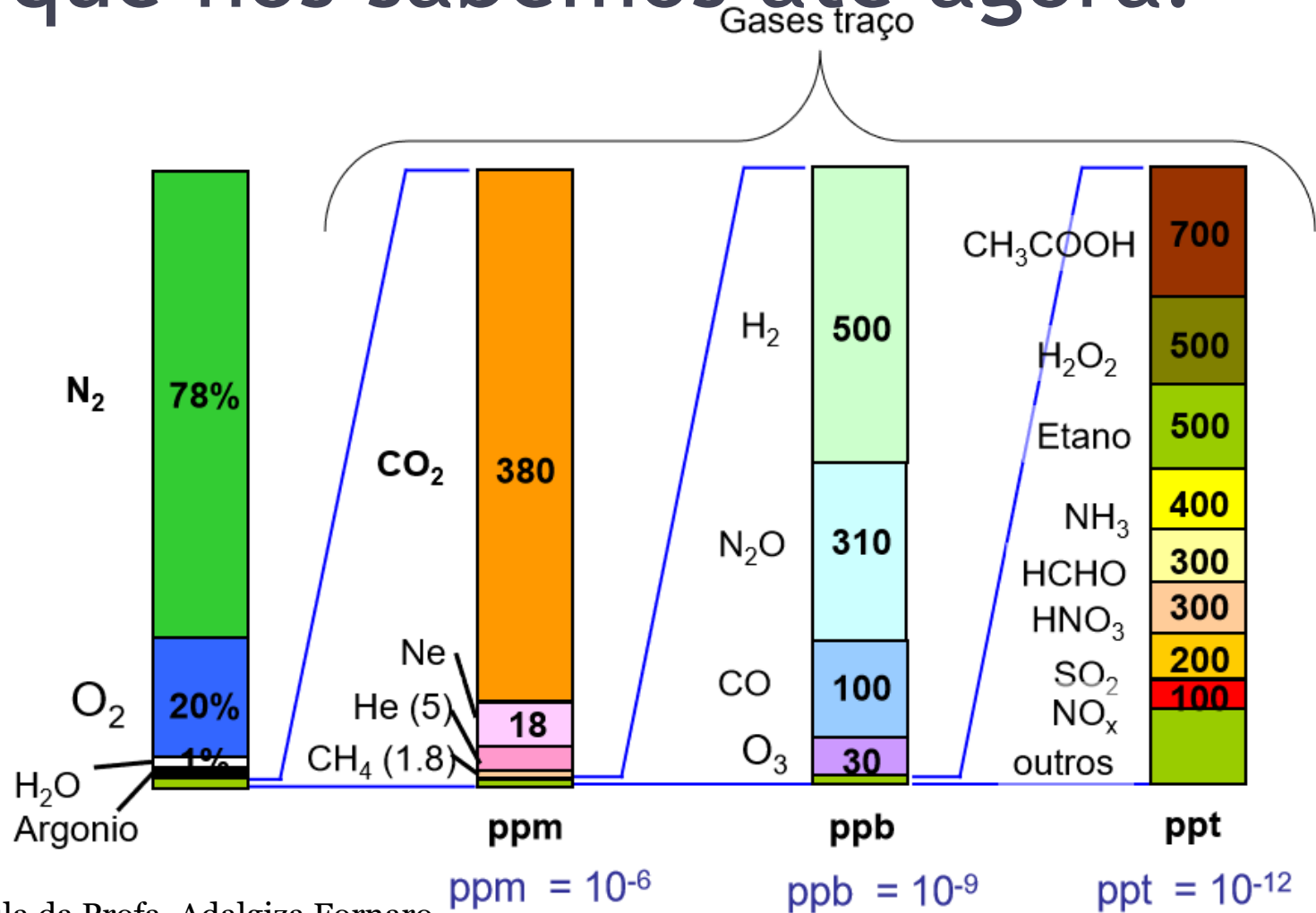
MUITOS GASES TRAÇO REATIVOS!!

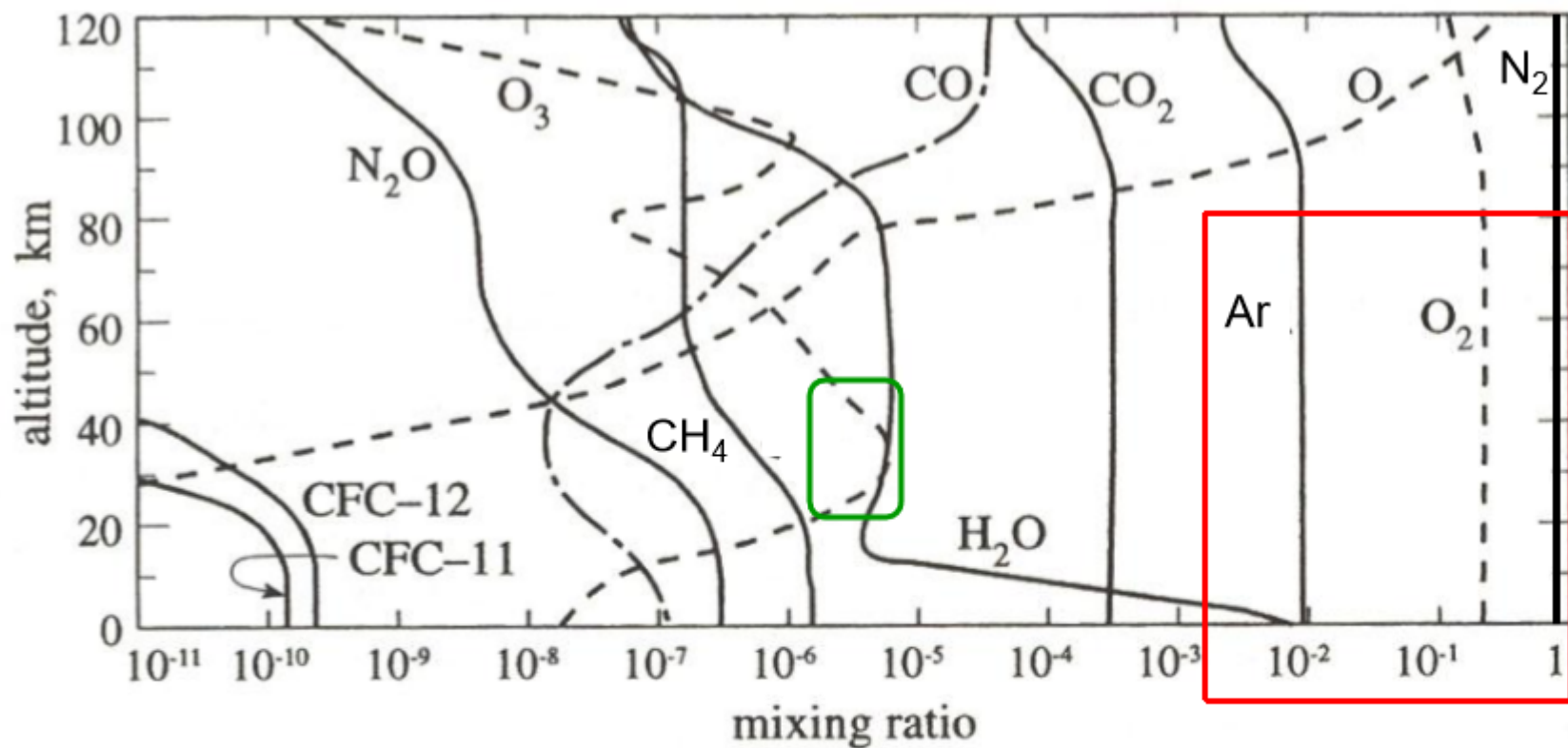
Então, na verdade, muita química!

Fontes naturais - NO do solo, muitos hidrocarbonetos (isopreno) de plantas

Fontes antropogênicas - hidrocarbonetos, NO, ...

O que nós sabemos até agora?





Região da
camada
de ozônio

Gases majoritários e/ou
permanentes
(homosfera até ~100km)

Composição atmosférica (além do básico N₂, O₂, H₂O, etc.) Emissões - Muitas “coisas” por aí.

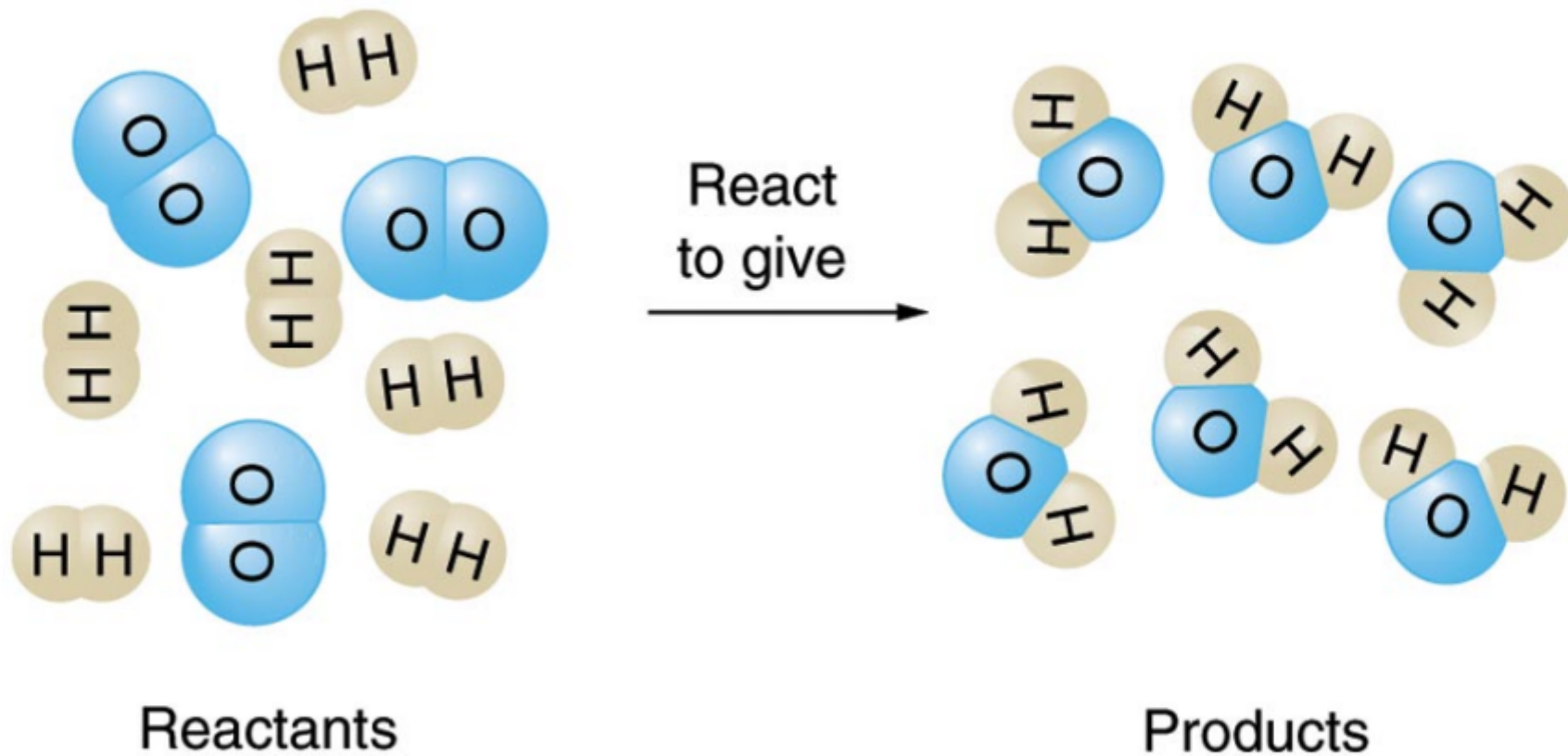
Carbon dioxide (CO₂)
Carbon monoxide (CO)
Methane (CH₄)
Ethane (C₂H₆)
Ethene (C₂H₄)
Ethyne (C₂H₂)
Propane (C₃H₈)
Propene (C₃H₆)
Propyne (C₃H₄)
n-butane (n-C₄H₁₀)
i-butane (i-C₄H₁₀)
1+i-butene (C₄H₈)
1-butene (C₄H₈)
i-butene (C₄H₈)
t-2-butene (C₄H₈)
c-2-butene (C₄H₈)
1,3 butadiene (C₄H₆)
n-pentane (n-C₅H₁₂)
i-pentane (i-C₅H₁₂)
1-pentene (C₅H₁₀)
cis-2-pentene (C₅H₁₀)
trans-2-pentene (C₅H₁₀)
2-methyl-1-butene (C₅H₁₀)
2-methyl-2-butene (C₅H₁₀)
3-methyl-1-butene (C₅H₁₀)
Cyclopentene (C₅H₈)
Isoprene (C₅H₈)

1,3-pentadiene (C₅H₈)
1,3-cyclopentadiene (C₅H₆)
Hexane (C₆H₁₄)
Methylcyclopentane (C₆H₁₂)
1-hexene (C₆H₁₂)
trans-2-hexene (C₆H₁₂)
cis-2-hexene (C₆H₁₂)
2-methylpentene (C₆H₁₂)
Heptane (C₇H₁₆)
Octane (C₈H₁₈)
1-octene (C₈H₁₆)
1-nonene (C₉H₁₈)
Decane (C₁₀H₂₂)
Benzene (C₆H₆)
Toluene (C₇H₈)
m+p-xylene (C₈H₁₀)
o-xylene (C₈H₁₀)
Xylenes (C₈H₁₀)
Ethylbenzene (C₈H₁₀)
Methanol (CH₄O)
Phenol
Formic acid (CH₂O₂)
Acetic acid (CH₄O₂)
Formaldehyde (CH₂O)
Acetaldehyde (C₂H₄O)
Propanal (C₃H₆O)
Propenal (C₃H₄O)
2-methylpropanal (C₄H₈O)
2-methylbutanal (C₅H₁₀O)

Acetone (C₃H₆O)
2-butanone (C₄H₈O)
2,3-butanedione (C₄H₆O₂)
2-pentanone (C₅H₁₀O)
Cyclopentanone (C₅H₈O)
Furan (C₄H₄O)
2-methyl-furan (C₅H₆O)
3-methyl-furan (C₅H₆O)
2-ethylfuran (C₆H₈O)
2,5-dimethyl-furan (C₆H₈O)
2-vinyl-furan (C₆H₆O)
Benzofuran (C₈H₆O)
Nitrogen oxides (as NO)
Nitric oxide (NO)
Nitrous oxide (N₂O)
Ammonia (NH₃)
Hydrogen cyanide (HCN)
Acetonitrile (CH₃CN)
Sulfur dioxide (SO₂)
Carbonyl sulfide (OCS)
PM_{2.5}

A atmosfera precisa de uma maneira de remover essas espécies.

Reações químicas



Reações químicas

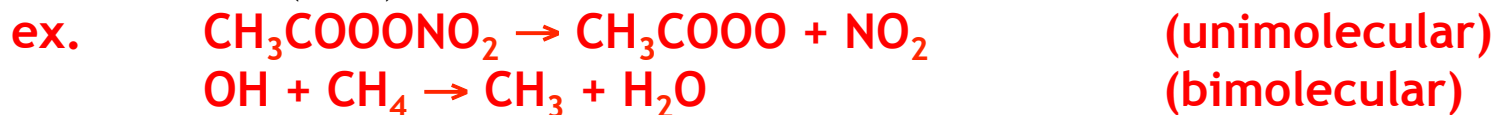
- Em qualquer reação química, três coisas acontecem:
 - 1) Reagentes desaparecem ou diminuem em concentração.
 - 2) Novas substâncias são formadas como produtos.
 - Estes produtos têm diferentes propriedades físicas dos reagentes.
 - 3) A energia é liberada ou absorvida.
 - Calor, luz, eletricidade, som

TEORIA CINÉTICA DOS GASES:

REAÇÃO ELEMENTAR

- Reação química na qual uma ou mais espécies químicas reagem diretamente para formar produtos em uma **única etapa**;
- Geralmente envolve **3 moléculas no máximo**, sendo as bimoleculares mais comuns.

(PAN)



- Em reações **termoleculares** 3 espécies diferentes participam;
- Na atmosfera, normalmente, um dos 3 participantes é o N_2 ou O_2 (representado por M nas reações);
- O papel da terceira molécula é de atuar como um gás inerte, que estabiliza a reação, evitando a dissociação de volta para os reagentes.

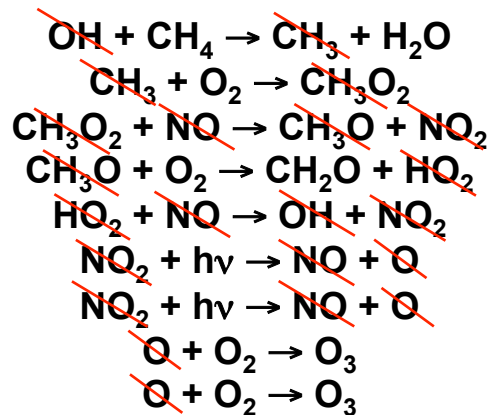
ex., formação do ozônio pela reação de um átomo de oxigênio no estado fundamental



TEORIA CINÉTICA DOS GASES:

REAÇÃO NÃO ELEMENTAR

- Reação química que ocorre em várias etapas e produz produtos intermediários.



TEORIA CINÉTICA DOS GASES:

1) As moléculas estão em movimento (Elas tem energia cinética):

Para N_2 , p.e., c é 4×10^4 cm/s a 298 K

2) Moléculas sofrem/exercem pressão...

3) Moléculas chocam entre si

A frequência de colisões é de cerca de 5×10^9 s⁻¹ / atm a 298 K.

Com velocidade de 4×10^4 cm/s, Caminho livre médio = 7×10^{-6} cm a P atmosférica.

4) Moléculas podem reagir entre si quando colidem

TEORIA CINÉTICA DOS GASES:

VOLTANDO AS REAÇÕES ELEMENTARES (BIMOLECULAR)

- Reações bimoleculares são o tipo mais comum de reação elementar na atmosfera
- Normalmente são da forma



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

$$\frac{-d[AB]}{dt} = \frac{-d[C]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[BC]}{dt} = \text{Taxa}$$

[AB] e [C] são concentrações.

TEORIA CINÉTICA DOS GASES:

VOLTANDO AS REAÇÕES ELEMENTARES (BIMOLECULAR)

- De forma mais geral:



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

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

k é a constante de taxa, unidade de $(\text{tempo})^{-1} (\text{concentração})^{-1}$
 $[A]$ e $[B]$ são concentrações.

Então a taxa é na unidade $(\text{concentração}) (\text{tempo})^{-1}$

Constante de proporcionalidade relacionando a taxa da reação com a concentração

TEORIA CINÉTICA DOS GASES:

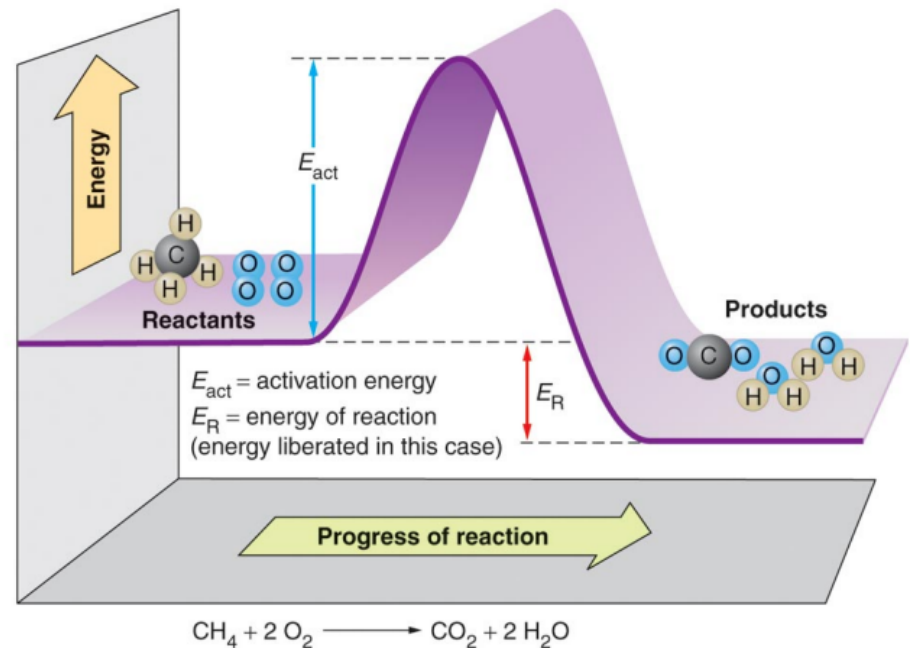
A REAÇÃO NÃO OCORRE A CADA COLISÃO !!!

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.

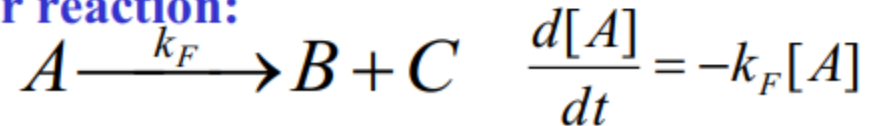


TEORIA CINÉTICA DOS GASES:

Half lifetime – the time required for a species concentration to decrease to $\frac{1}{2}$ its original concentration

e-folding lifetime – the time required for a species concentration to decrease to $1/e$ its original concentration

Loss of species A due to a unimolecular reaction:



where k_F is the first-order rate constant of the reaction.

(1)

Integrating (1) from $[A]_0$ at $t=0$ to $[A]$ at $t=\tau$ gives:

$$[A]_{t=\tau} = [A]_0 e^{-k_F \tau}$$

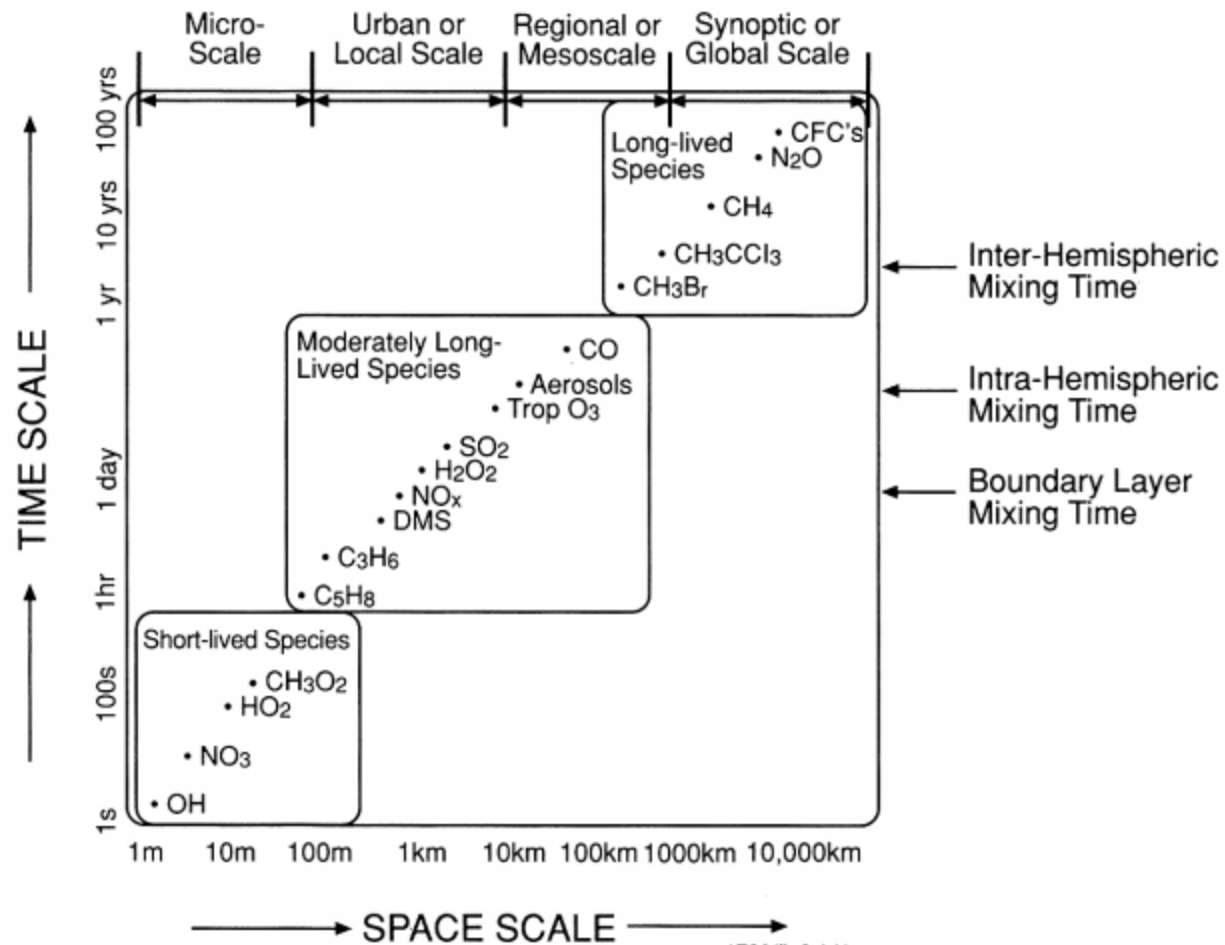
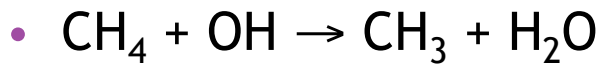
Half-lifetime: $[A]/[A]_0 = 1/2$ at $t=\tau$:

$$\tau_{(1/2)A1} = \frac{0.693}{k_F}$$

e-folding lifetime: $[A]/[A]_0 = 1/e$ at $t=\tau$:

$$\tau_{A1} = \frac{1}{k_F}$$

Exemplo (cálculo)



Fotoquímica

- Importância da interação entre radiação e matéria para a atmosfera:
 - Reações químicas;
 - Balanço energético.

Fotoquímica

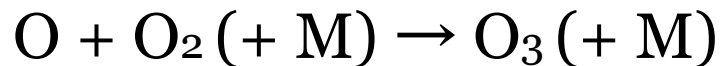
- Apenas a Termodinâmica não consegue explicar as quantidades atmosféricas de O_3 , O , O^* ;

- É necessário

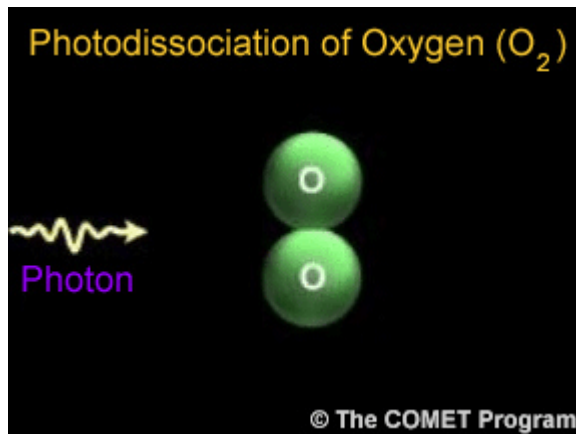
– Entrada de energia, p.ex.



– Reações químicas, p.ex.



= Fotoquímica



Tipos de radiação importantes na baixa atmosfera

- Radiação no ultravioleta e visível ($\lambda = 100 - 800 \text{ nm}$)
 - Excita os elétrons de ligação em moléculas;
 - Capaz de quebrar ligações em moléculas (\Rightarrow fotodissociação);
 - Fótons do ultravioleta ($\lambda = 100 - 300 \text{ nm}$) têm mais energia, podem romper as ligações mais fortes.
- Radiação no infravermelho ($\lambda = 0,8 - 300 \mu\text{m}$)
 - Excita os movimentos vibracionais em moléculas
 - em poucas exceções, a radiação IV não tem energia suficiente para quebrar ligações ou iniciar processos fotoquímicos).
- Radiação microondas ($\lambda = 0,5 - 300 \text{ mm}$)
 - Excita movimentos rotacionais nas moléculas;

Processos de absorção molecular

Transições eletrônicas

- Comprimentos de onda UV e visível

Vibrações moleculares

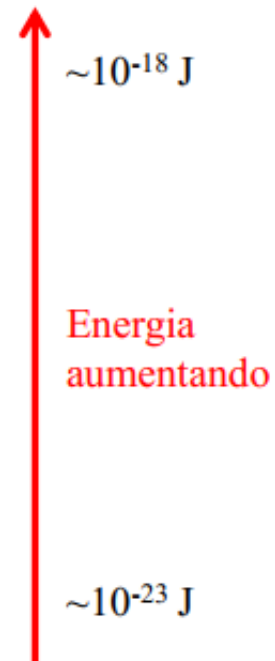
- Comprimentos de onda do infravermelho térmico

Rotações moleculares

- Comprimentos de onda do IV-distante e ondas de rádio

Cada um destes processos é quantizado

- Energia cinética translacional de moléculas não é quantizado



Fotoquímica

- Para que ocorra a ativação da molécula, é necessário que ela receba um fóton com energia suficiente para provocar uma transição de estado.
- $A + h\nu \rightarrow A^*$
- A reação química que se processará em seguida pode ser do seguinte tipo:
 - Dissociação $A^* \rightarrow B_1 + B_2 + \dots$
 - Reação Direta $A^* + B \rightarrow C_1 + C_2 + \dots$
 - Fluorescência $A^* \rightarrow A + h\nu$
 - Desativação por Cessão $A^* + M \rightarrow A + M$
 - Ionização $A^* \rightarrow A^+ + e$

Fotoquímica

- Ex.: $O_3 + h\nu (290 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}) \longrightarrow O + O_2$
- Também podemos definir uma constante de taxa de fotodissociação J_i , dado por:

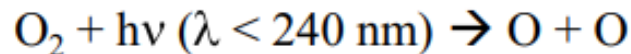
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = J_{O_3} \cdot [O_3]$$

- J não é constante, mas é uma função de deve ser calculada para cada composto, considerando a hora do dia e a altitude.
- A expressão para isso é:

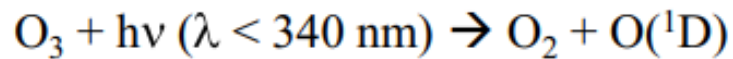
$$J_i = \int_{\lambda_{\max}}^{\lambda_{\min}} \sigma_i(\lambda) \cdot \phi_i(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda$$

- $\sigma_i(\lambda)$ é a seção transversal de absorção do composto i (muitas vezes dada em $\text{cm}^2 / \text{molécula}$),
- $I(\lambda)$ é o fluxo de fótons (unidades de fótons / cm^2), e
- $\Phi_i(\lambda)$ é o rendimento quântico do reação, que afirma a probabilidade de que a absorção de um fóton resultará em uma reação.

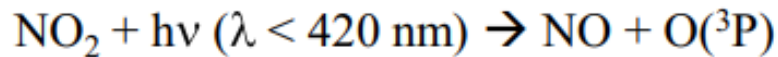
Algumas reações de fotólise



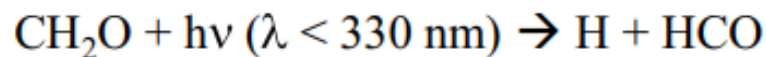
fonte de O_3 na estratosfera



fonte de OH na troposfera



fonte de O_3 na troposfera



fonte de HOx, em todo lugar

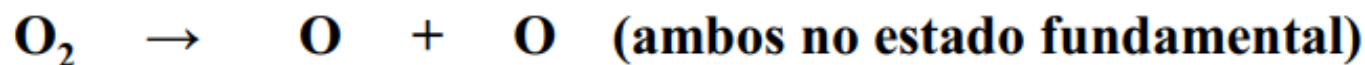


fonte de OH em atm. remota



fonte de radicais em atm. urbana

Quanto de energia é necessária para romper ligações químicas?



$$\Delta H_{\text{formação}} \quad 0 \qquad 59,6 + 59,6 \qquad \text{kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{reação}} = 119 \text{ kcal/mol}$$

Corresponde a
E para 1 mol de fótons

Qual o λ de interesse?

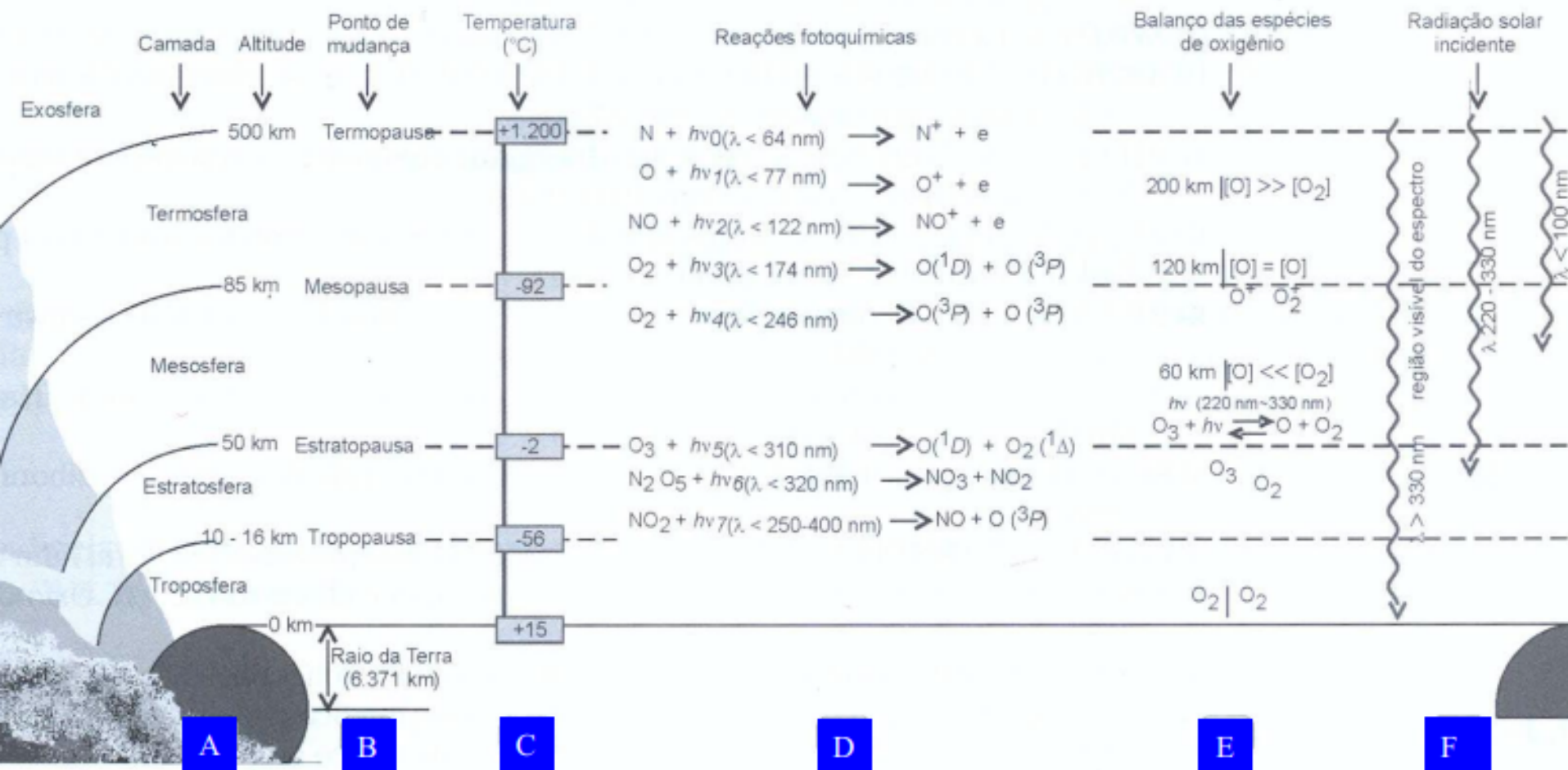
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad h = \text{Planck's constant} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$$

$$E = 119 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \frac{4.184 \times 10^3 \text{ J}}{\text{kcal}} \frac{\text{mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ fótons}} = 8.28 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec})(3 \times 10^8 \text{ m/sec})}{8.28 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2.4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda = 240 \text{ nm}$$

Estruturas da atmosfera



A) Camadas atmosféricas e respectivas altitudes;

B) região de mudança da camada;


C) temperatura na região de mudança da camada;

D) reações fotoquímicas;

E) balanço das espécies de oxigênio;

F) radiação solar que chega à superfície da Terra.

Estados energéticos do oxigênio na atmosfera

		ΔH_f (298K) kcal mol ⁻¹		Aumento da estabilidade
Átomos excitados	O*(¹ D)	104.9	_____	↓
Átomos no estado fundamental	O (³ P)	59.6	_____	
Ozônio	O ₃	34.1	_____	
Molécula normal	O ₂	0		

Absorção

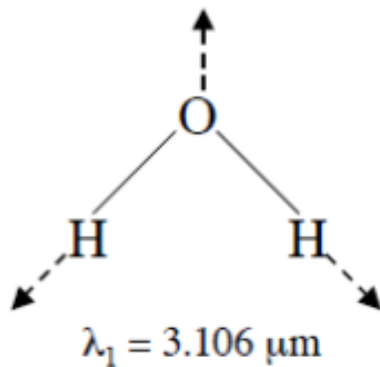
-Processo vibracional

- pequenos deslocamentos dos átomos a partir de sua posição de equilíbrio

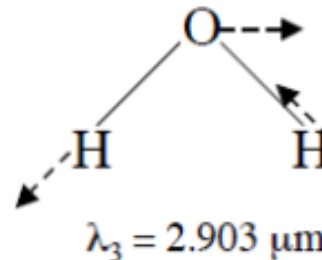
- N átomos $\rightarrow 3N$ possíveis modos vibracionais.

A molécula de água tem 3 frequências clássicas $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ que correspondem a 3 comprimentos de onda:

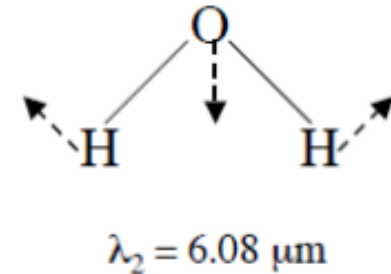
$\lambda_1 = 3,106 \mu\text{m}$
(estiramento simétrico de OH)



$\lambda_3 = 2,903 \mu\text{m}$
(estiramento assimétrico de OH)



$\lambda_2 = 6,08 \mu\text{m}$
(dobra de HOH – “bend”)



Infravermelho (IV) – modos ativos e inativos

- apenas moléculas com modos vibracionais que mudam o momento de dipolo podem interagir com luz e levam a absorção.
- CO_2 é ativo no IV, mas não todos os modos vibracionais de sua molécula são ativos.

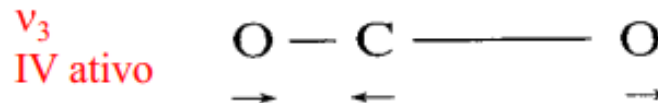
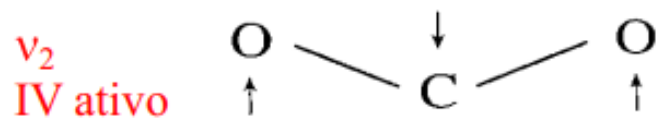


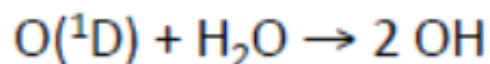
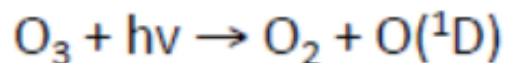
Ilustração dos modos vibracionais ativos e inativos do CO_2 .

Os modos ν_2 e ν_3 causam mudança no momento de dipolo e, portanto, são ativos no infravermelho (IV).

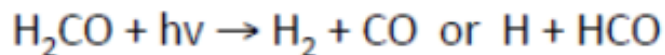
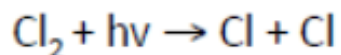
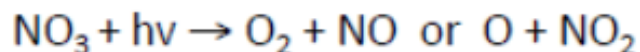
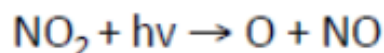
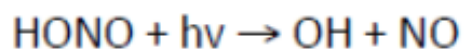
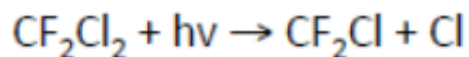
Importância da espectroscopia e fotoquímica

Muitos dos processos químicos na atmosfera são iniciados por fótons:

- Fotólise do ozônio gerando o radical OH (o mais importante oxidante atmosférico)



- A fotodissociação de muitas moléculas atmosféricas é muitas vezes mais rápida do que qualquer outra reação química envolvendo estas mesmas moléculas:



etc.

➤ fotólise dos CFCs na estratosfera

➤ fonte de OH na troposfera

➤ fonte de O₃ na troposfera

➤ remoção de NO₃ gerado a noite

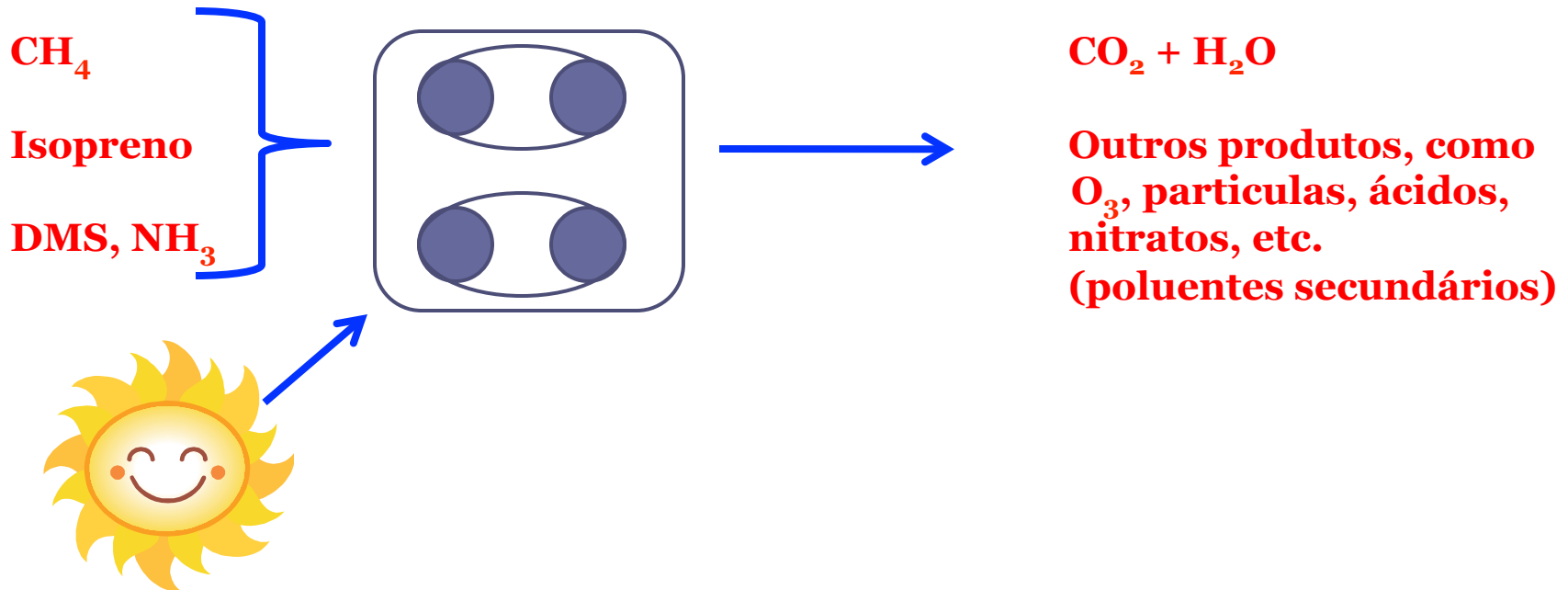
➤ fonte de átomos de cloro

➤ etapa importante da oxidação de

moléculas orgânicas

DESCRIÇÃO GERAL:

- A atmosfera (particularmente a troposfera) atua como um motor de combustão de baixa temperatura e queima lenta.
- Oxida diversas emissões (compostos reduzidos):



MOTOR TROPOSFÉRICO: produção das substâncias oxidantes (O₃, H₂O₂, OH, HO₂)

- Considere primeiro OH e HO₂:

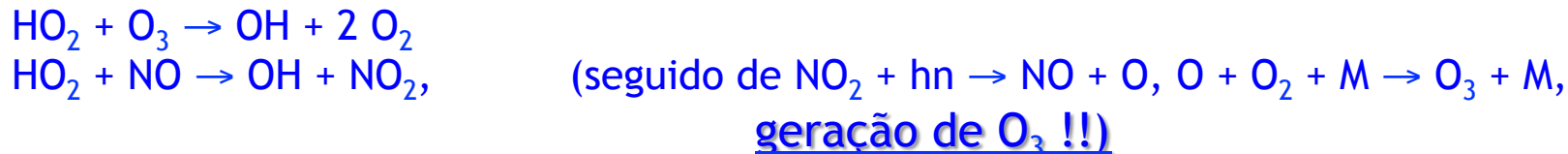
- Produção:



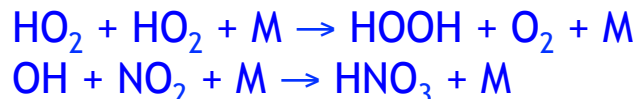
- Conversão de OH em HO₂:

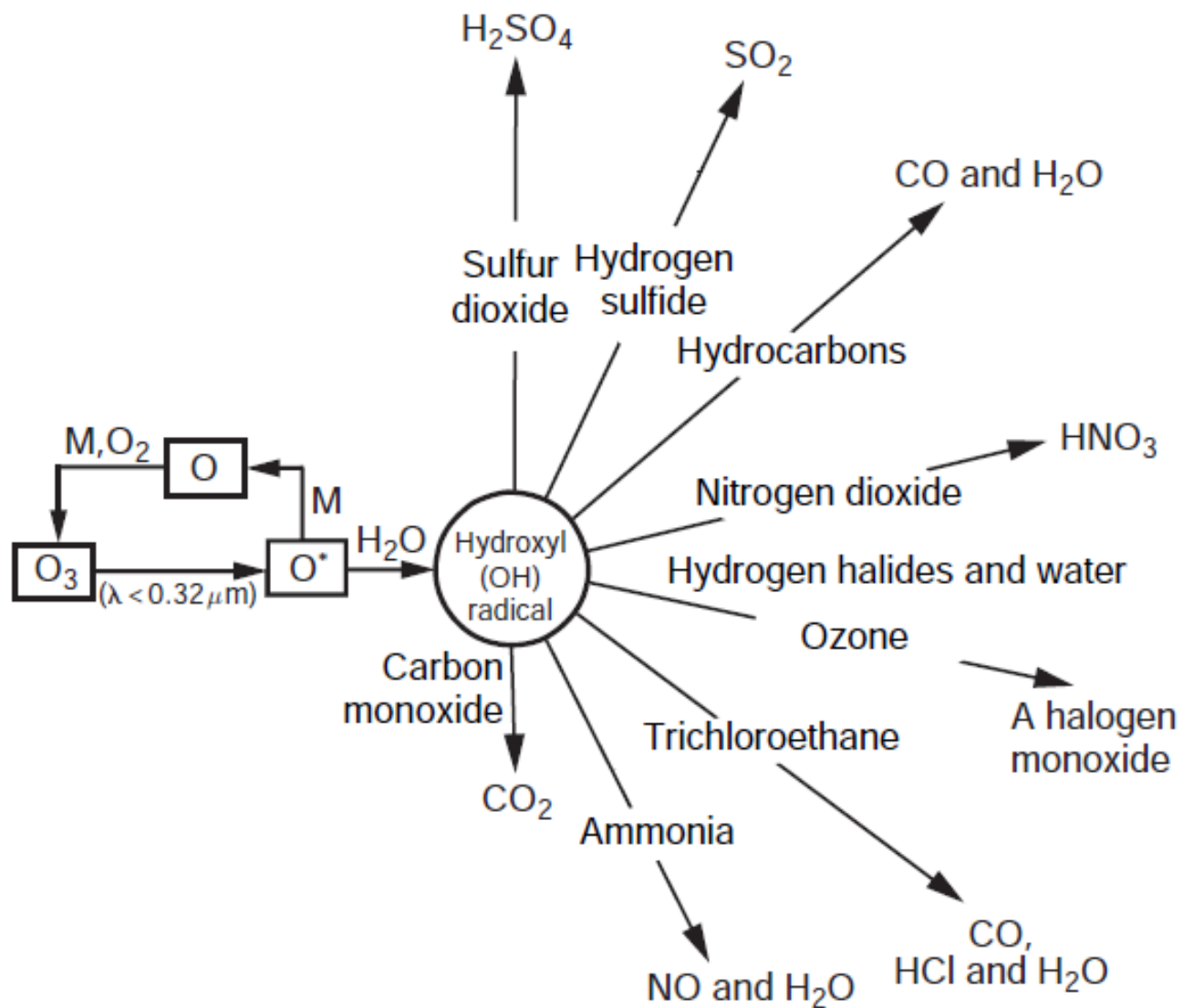


- Conversão de HO₂ de volta para OH:



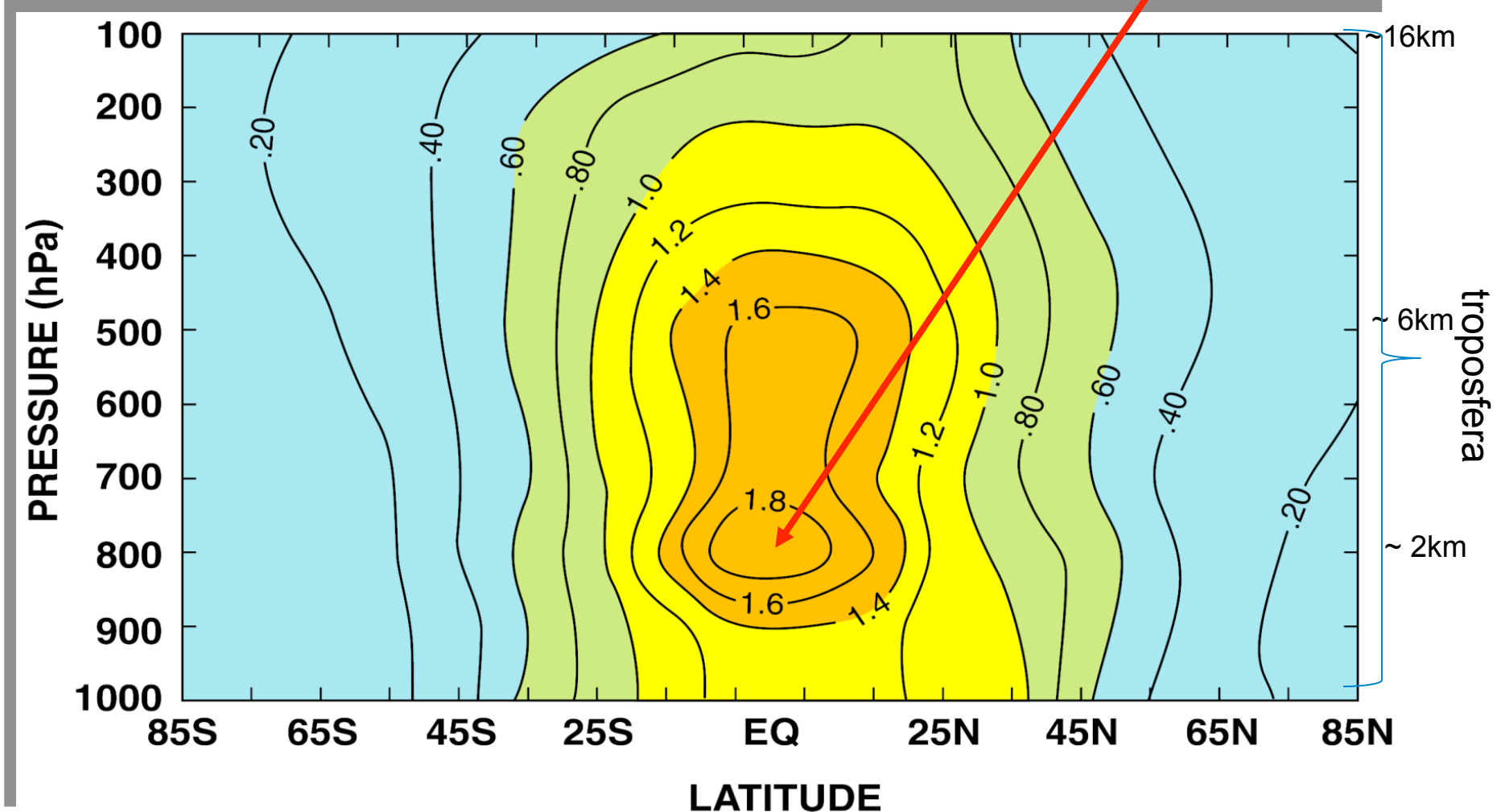
- Perdas de HO_x via dois processos:





Distribuição de radicais OH (ppt)

Este é o lugar onde ocorre a maior auto-limpeza da atmosfera

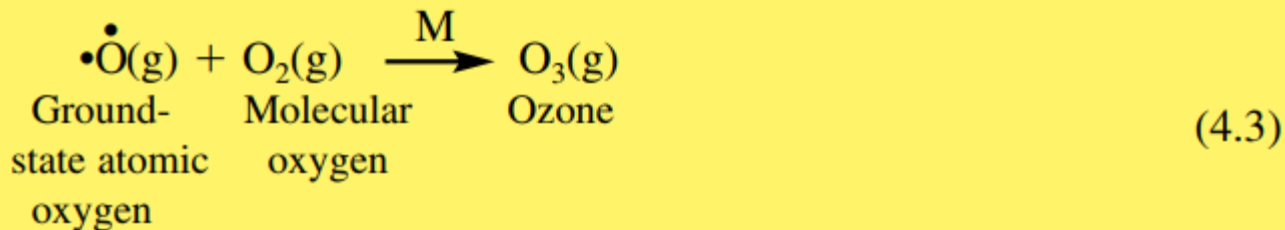
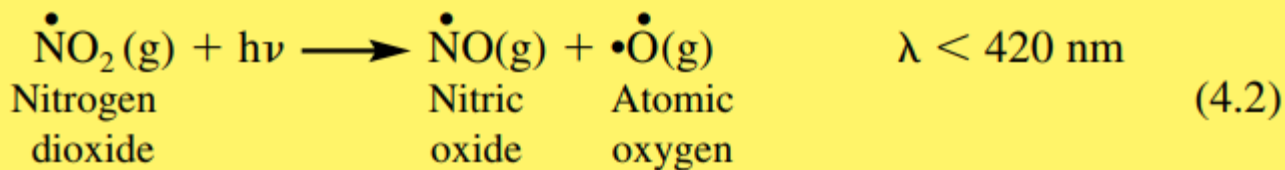
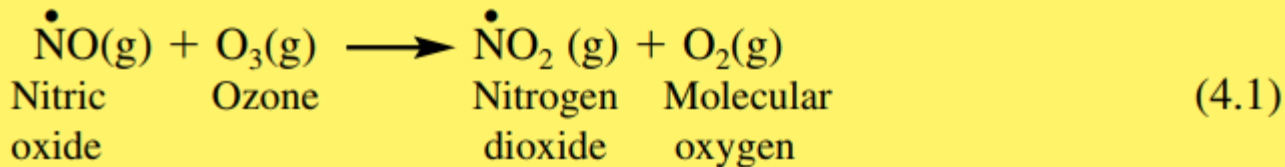


Resultado de saída de modelo e não foi ainda experimentalmente validado

Guy P. Brasseur
(Max Planck Institute for Meteorology and
National Center for Atmospheric Research)

Química da Troposfera

- Na troposfera, a concentração de ozônio [O_{3(g)}] é determinada principalmente por um conjunto de três reações envolvendo ele mesmo, óxido nítrico [NO_(g)] e dióxido de nitrogênio [NO_{2(g)}].



Química da Troposfera

- No estado fotoestacionário:

$$\chi_{\text{O}_3(\text{g})} = \frac{J}{N_d k_1} \frac{\chi_{\text{NO}_2(\text{g})}}{\chi_{\text{NO}(\text{g})}}$$

- onde
 - X is razão de mistura;
 - k_1 ($\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) é a taxa da reação 4.1;
 - J (s^{-1}) taxa de fotólise da reação 4.2.

Química da Troposfera

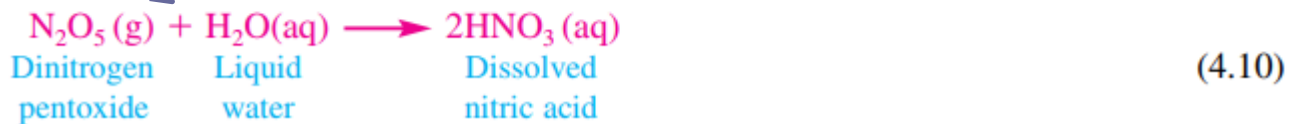
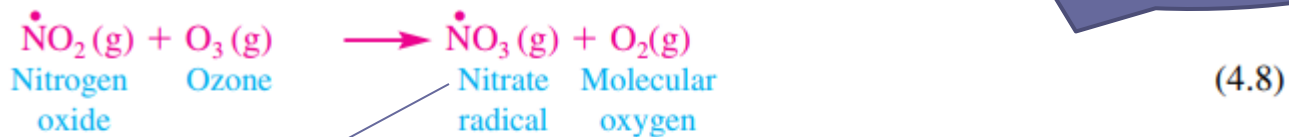
- Remoção Diurna de Óxidos de Nitrogênio



Química da Troposfera

- Química do nitrogênio Noturna

A noite a produção de O, NO e O₃ para.

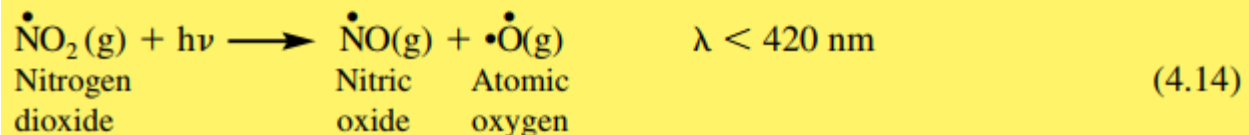
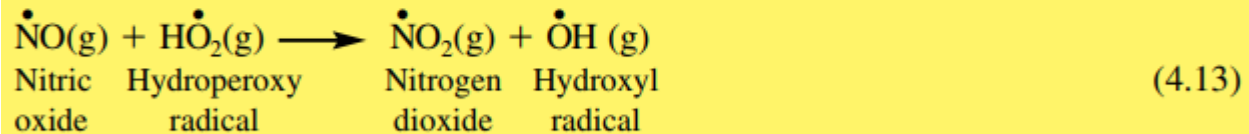
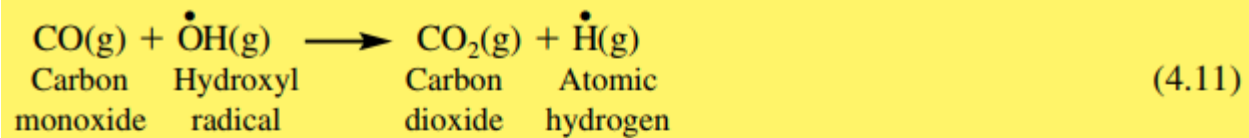


Ocorre na superfície de aerossóis/hidrometeoros

Química da Troposfera

E-folding time:
28 a 110 dias

- Produção de Ozônio pelo CO

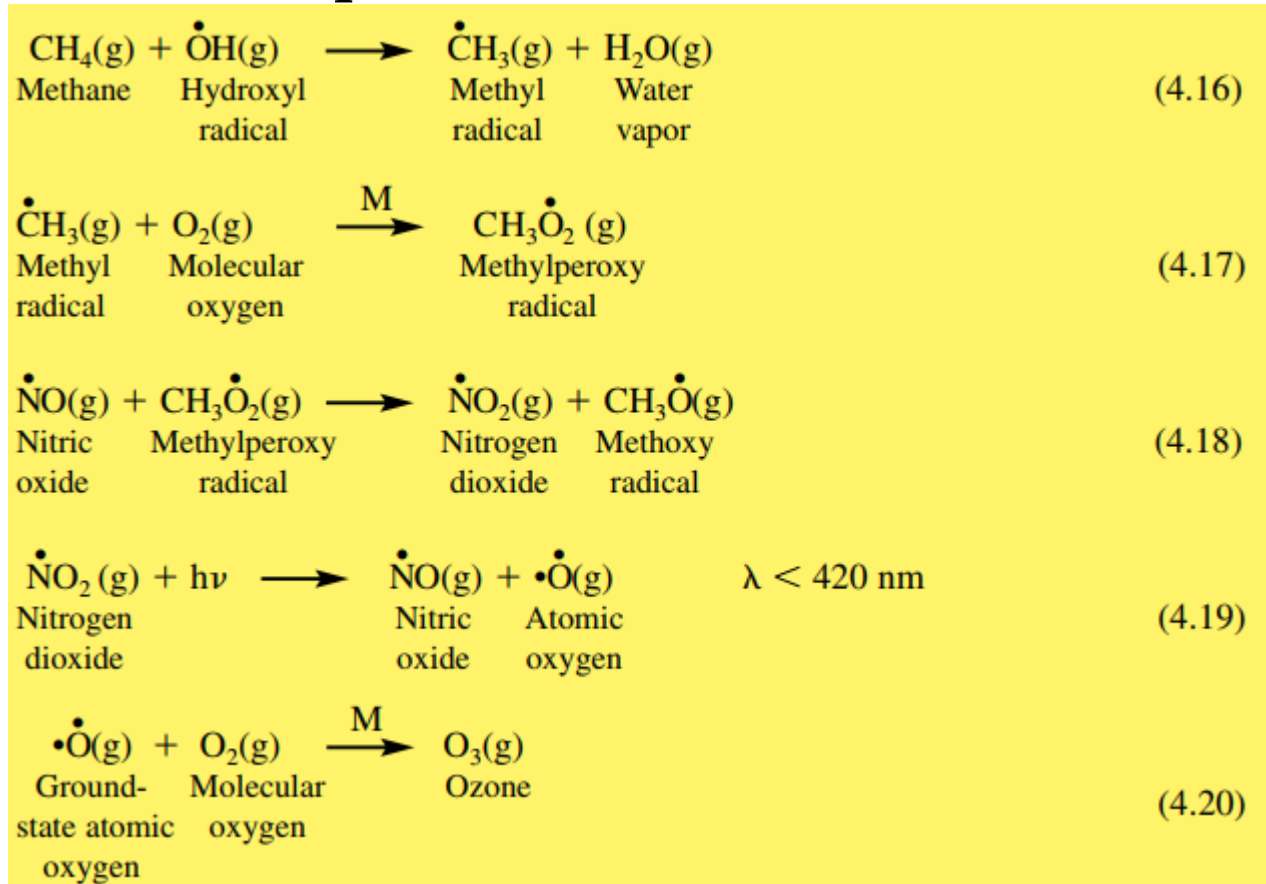


Química da Troposfera

E-folding time:
8 a 12 anos

- Produção de Ozônio pelo Metano

Forma O₃ via aumento da razão entre NO₂ e NO

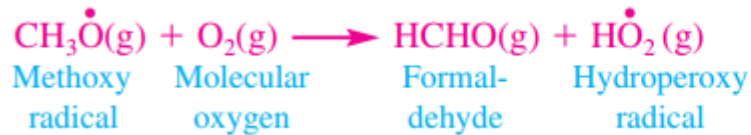


Química da Troposfera

E-folding time:
 10^{-4} segundos

- Produção de Ozônio pelo Formaldeído

Oxidação
do CH_4

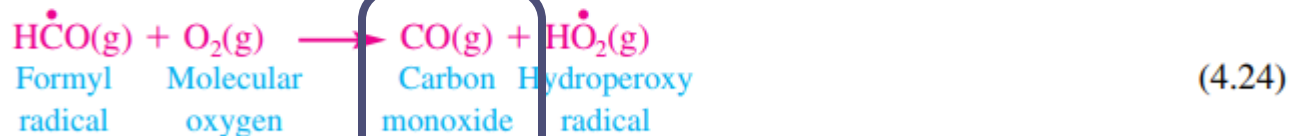
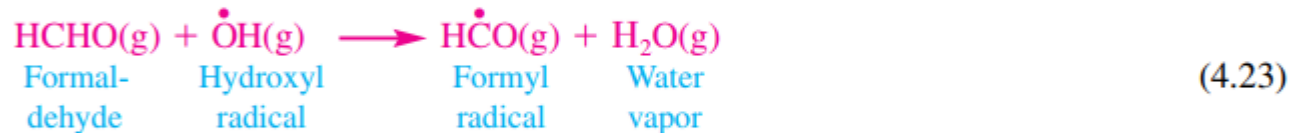
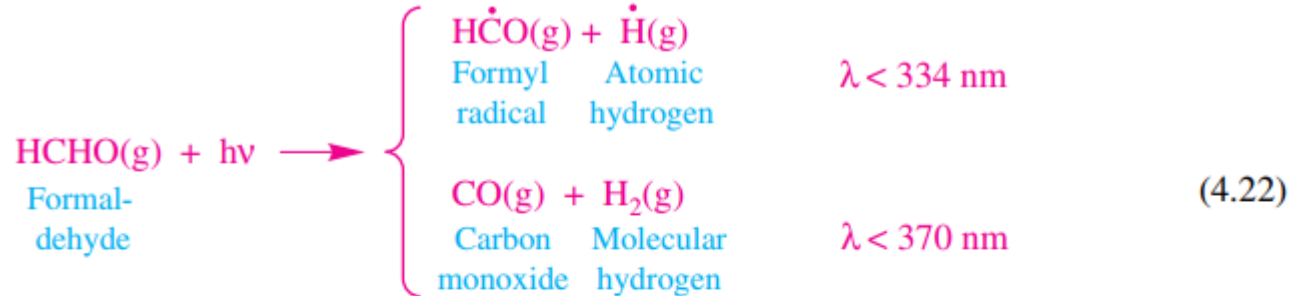


(4.21)

Química da Troposfera

E-folding time:
 10^{-4} segundos

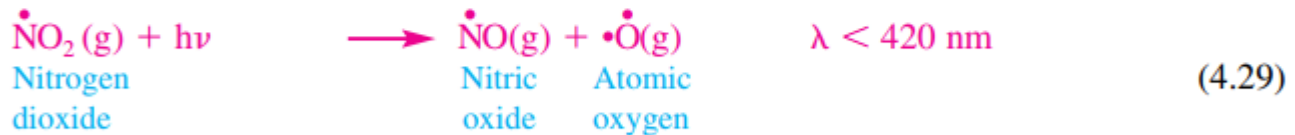
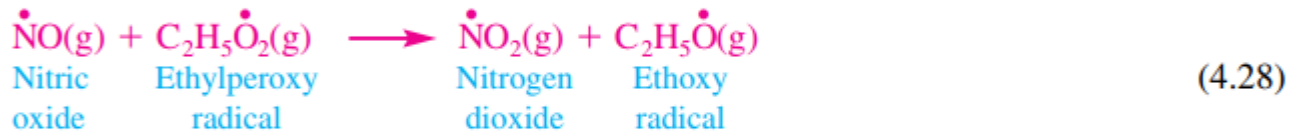
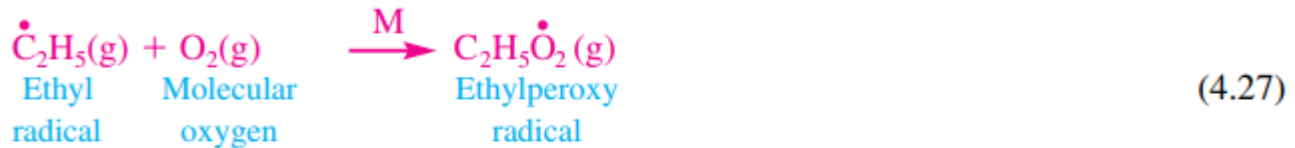
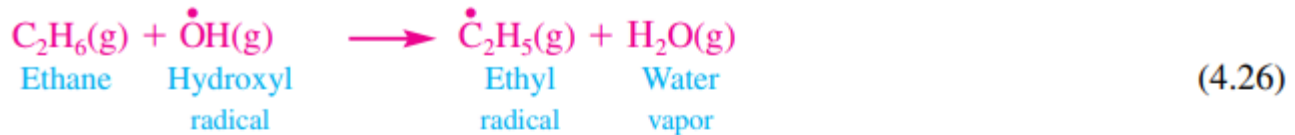
- Produção de Ozônio pelo Formaldeído



Química da Troposfera

E-folding time:
5 a 21 dias

- Produção de Ozônio pelo Etano

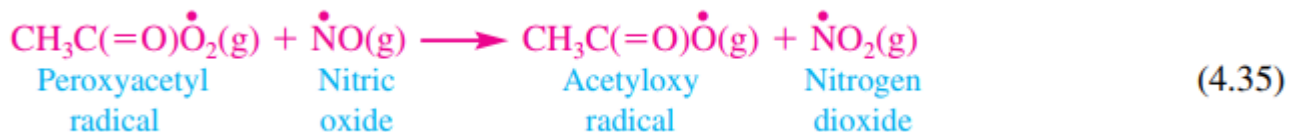
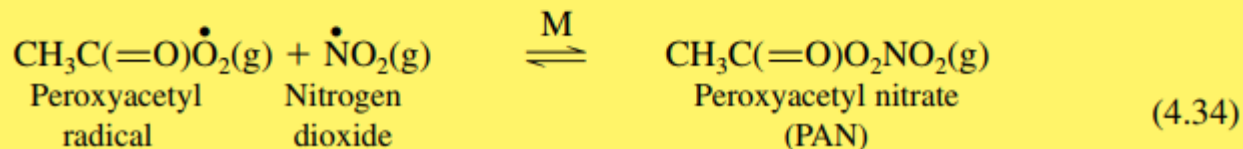
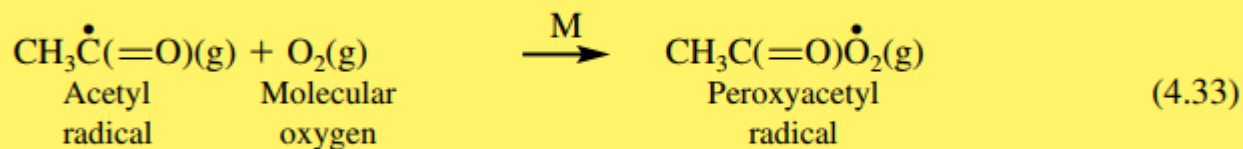
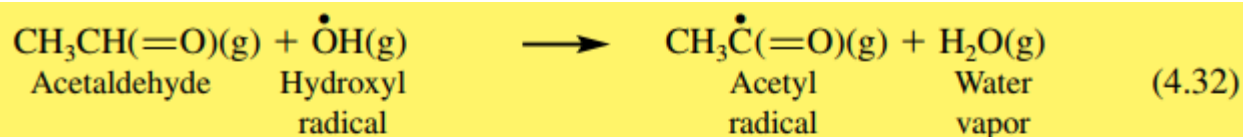
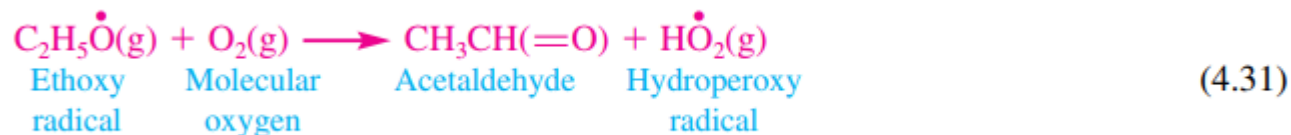


Química da Troposfera

E-folding time:
5 a 21 dias

- Produção de Ozônio e PAN pelo Acetaldeído

Oxidação
do Etano



Química da Troposfera

E-folding time:
5 a 21 dias

- Produção de Ozônio e PAN pelo Acetaldeído

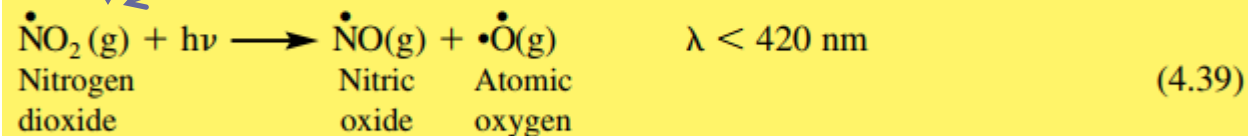
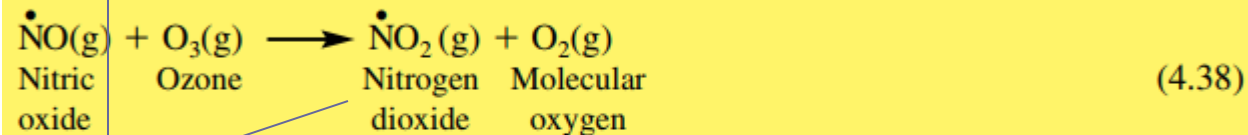
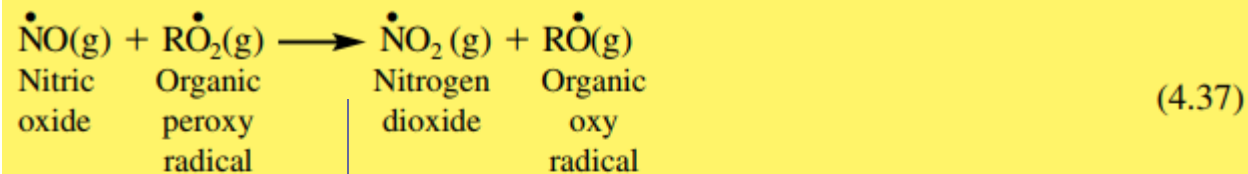


Também
produzem
Ozônio

- PAN e compostos relacionados são extremamente irritantes para os olhos;
- Como a última reação é reversível, são importantes reservatórios de NO_2

Smog Fotoquímico

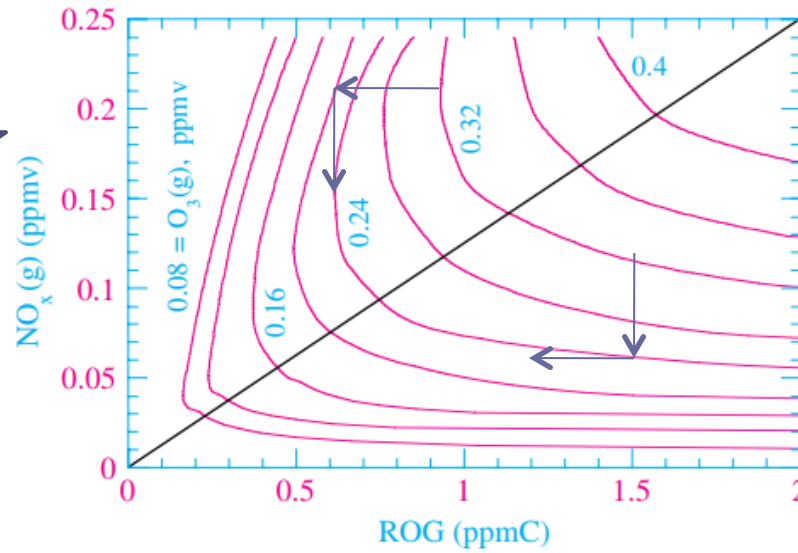
- Envolve reações com óxidos de nitrogênio [$\text{NO}_{x(g)} = \text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)}$] e gases orgânicos reativos (ROGs) na presença de luz solar;
- Ozônio tem efeitos adversos a saúde e é um bom indicador da presença de outros poluentes na atmosfera.



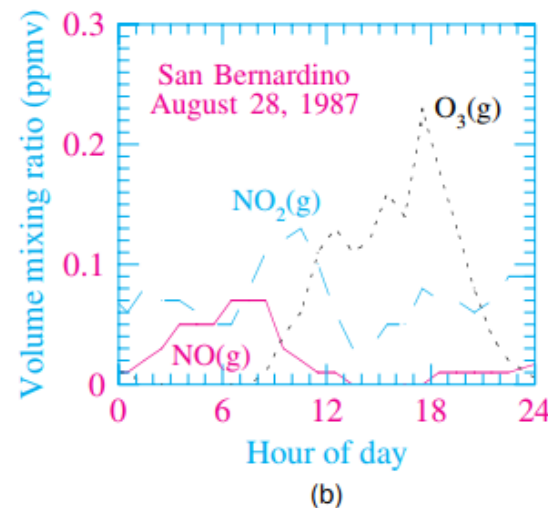
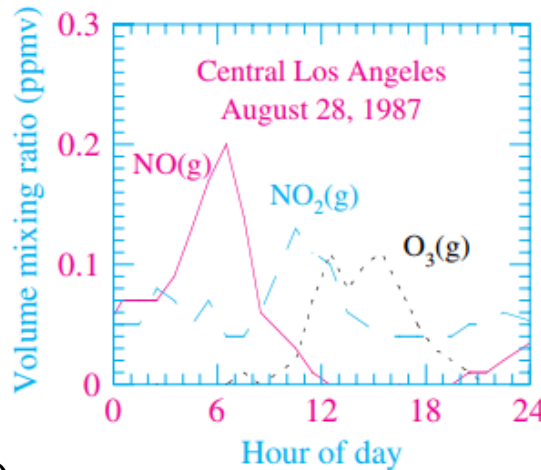
Smog Fotoquímico

Química do ozônio não é linear

Limitado por ROG



Limitado por NOx



Smog Fotoquímico

- Precursores:



Table 4.1. Gas-Phase Emissions for August 27, 1987, in a 400 km × 150 km Region of the Los Angeles Basin

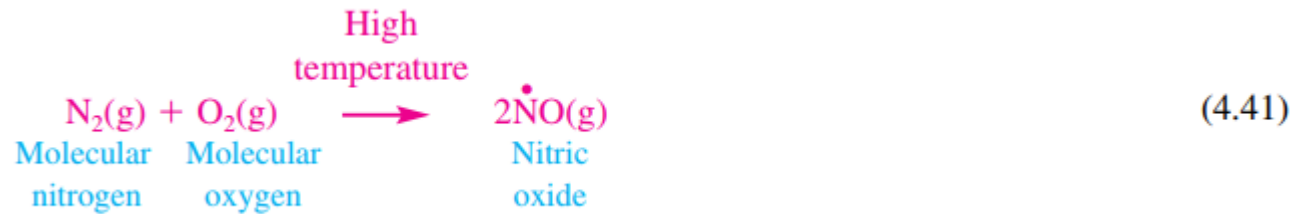
Substance	Emissions (tons day ⁻¹)	Percentage of Total
Carbon monoxide [CO(g)]	9,796	69.3
Nitric oxide [NO(g)]	754	
Nitrogen dioxide [NO ₂ (g)]	129	
Nitrous acid [HONO(g)]	6.5	
Total NO _x (g) + HONO(g)	889.5	6.3
Sulfur dioxide [SO ₂ (g)]	109	
Sulfur trioxide [SO ₃ (g)]	4.5	
Total SO _x (g)	113.5	0.8
Alkanes	1399	
Alkenes	313	
Aldehydes	108	
Ketones	29	
Alcohols	33	
Aromatics	500	
Hemiterpenes	47	
Total ROGs	2,429	17.2
Methane [CH ₄ (g)]	904	6.4
Total Emissions	14,132	100

Source: Allen and Wagner (1992).

Smog Fotoquímico

- Precursores:

- $\text{NO}_x(\text{g})$



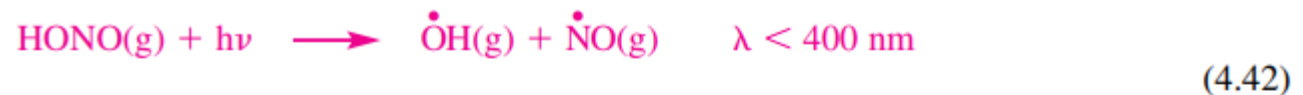
- ROGs

Smog Fotoquímico

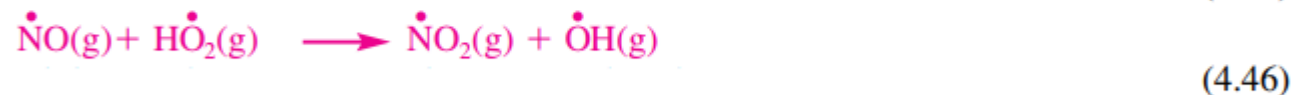
- Precursores:



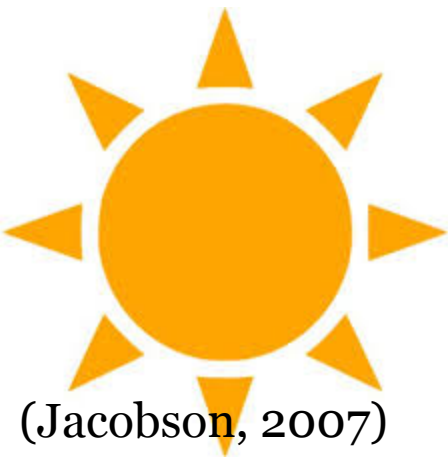
Early Morning Source



Midmorning Source

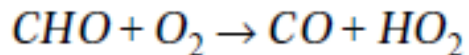
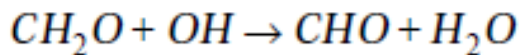
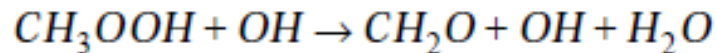
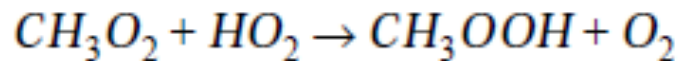
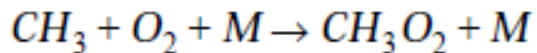
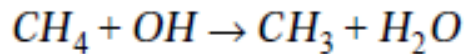


Afternoon Source

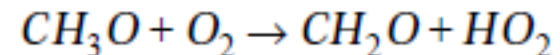
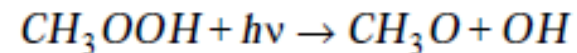
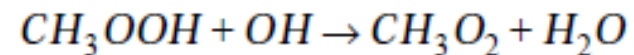
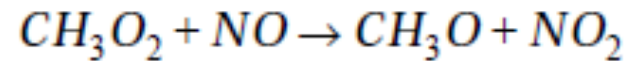
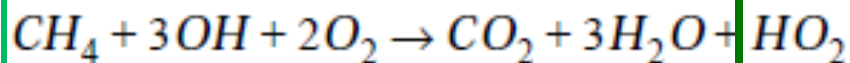


Smog Fotoquímico

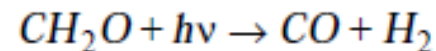
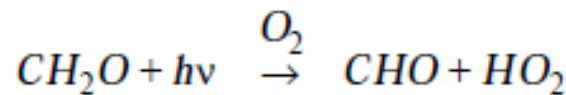
- Produção de ozônio pelos alcanos



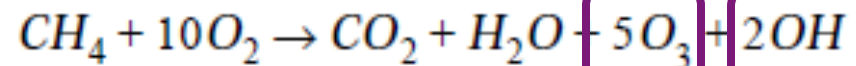
**Em condições
de “pouco” NO_x**



→ formaldeído

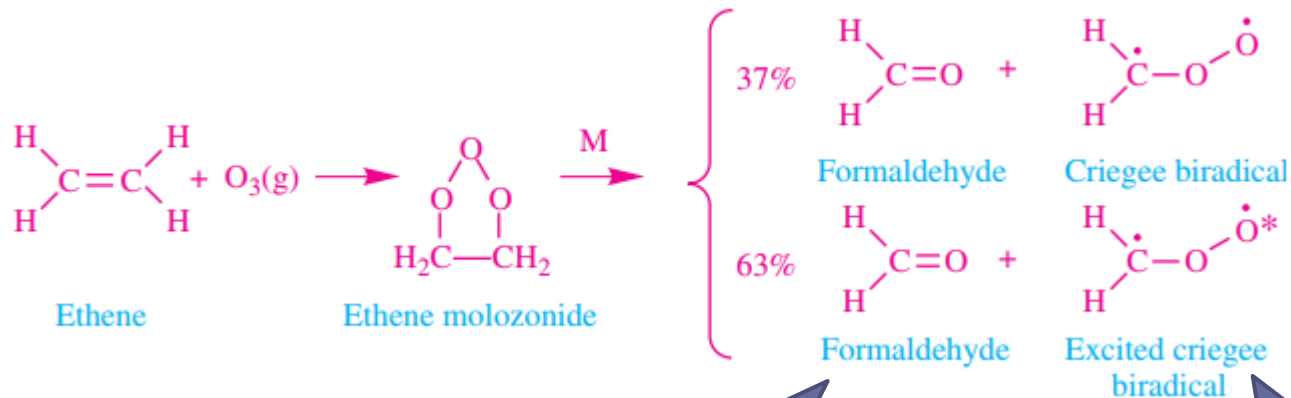
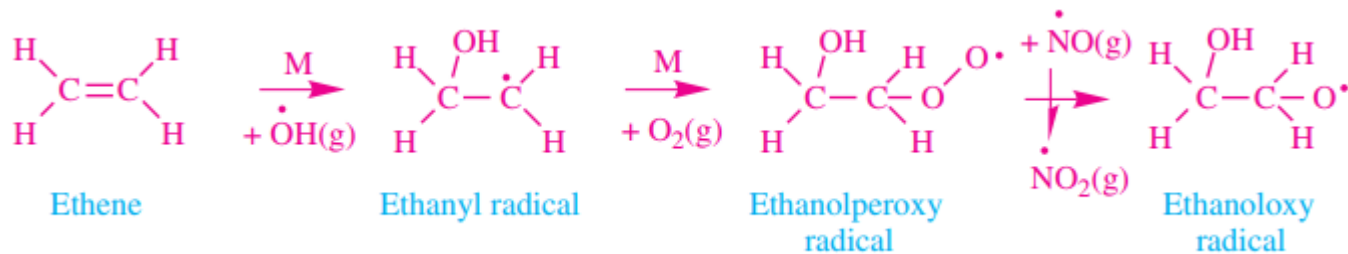


**Em condições
de “muito” NO_x**



Smog Fotoquímico

- Produção de ozônio pelos alcenos



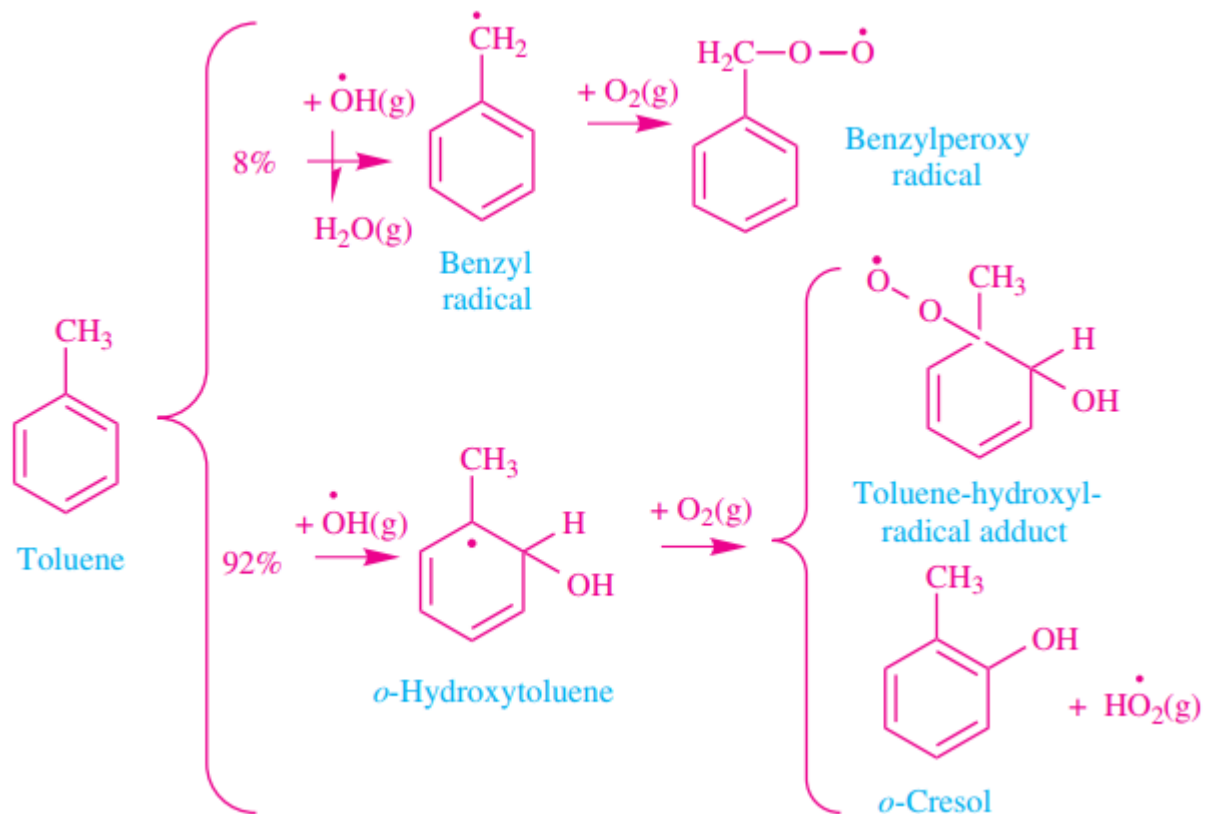
Forma ozônio

Forma NO₂

(Jacobson, 2007)

Smog Fotoquímico

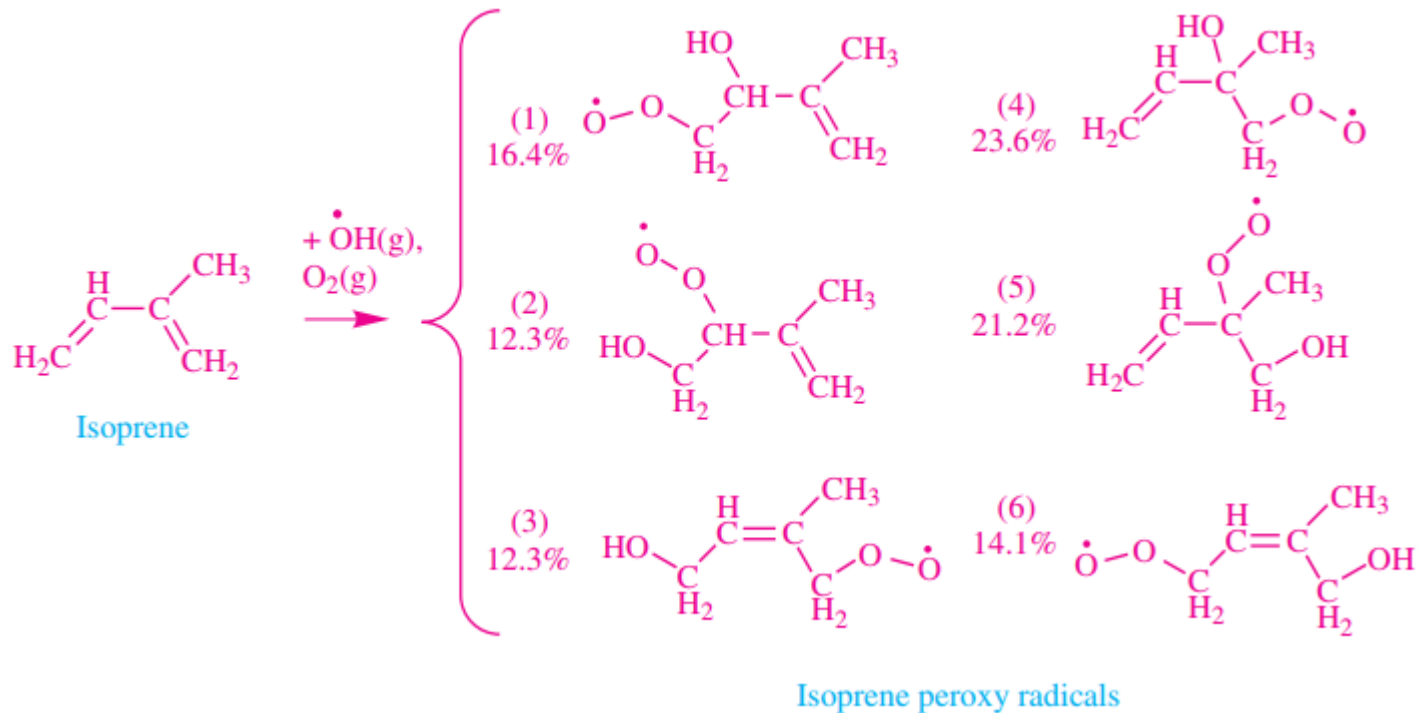
- Produção de ozônio pelos aromáticos



Smog Fotoquímico

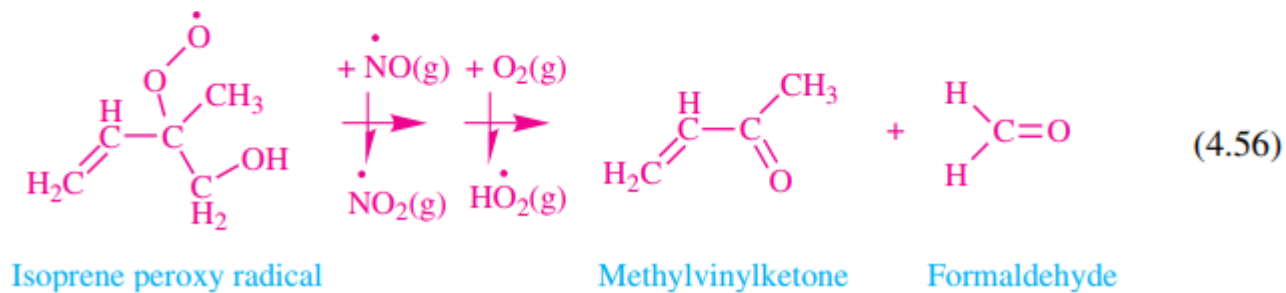
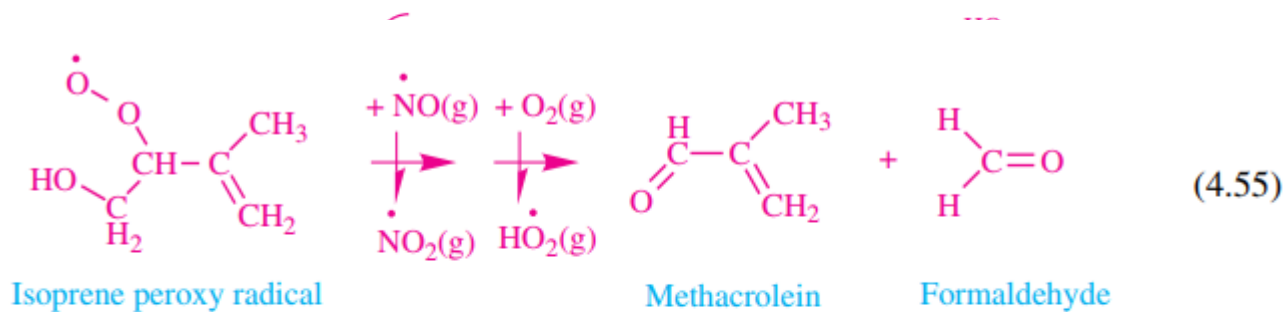
E-folding time:
30 min

- Produção de ozônio pelos terpenos



Smog Fotoquímico

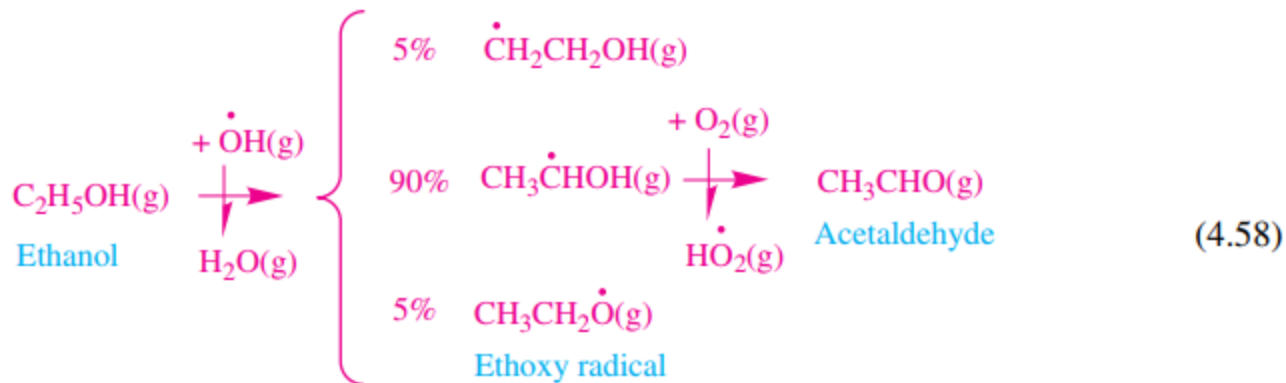
- Produção de ozônio pelos terpenos



Smog Fotoquímico

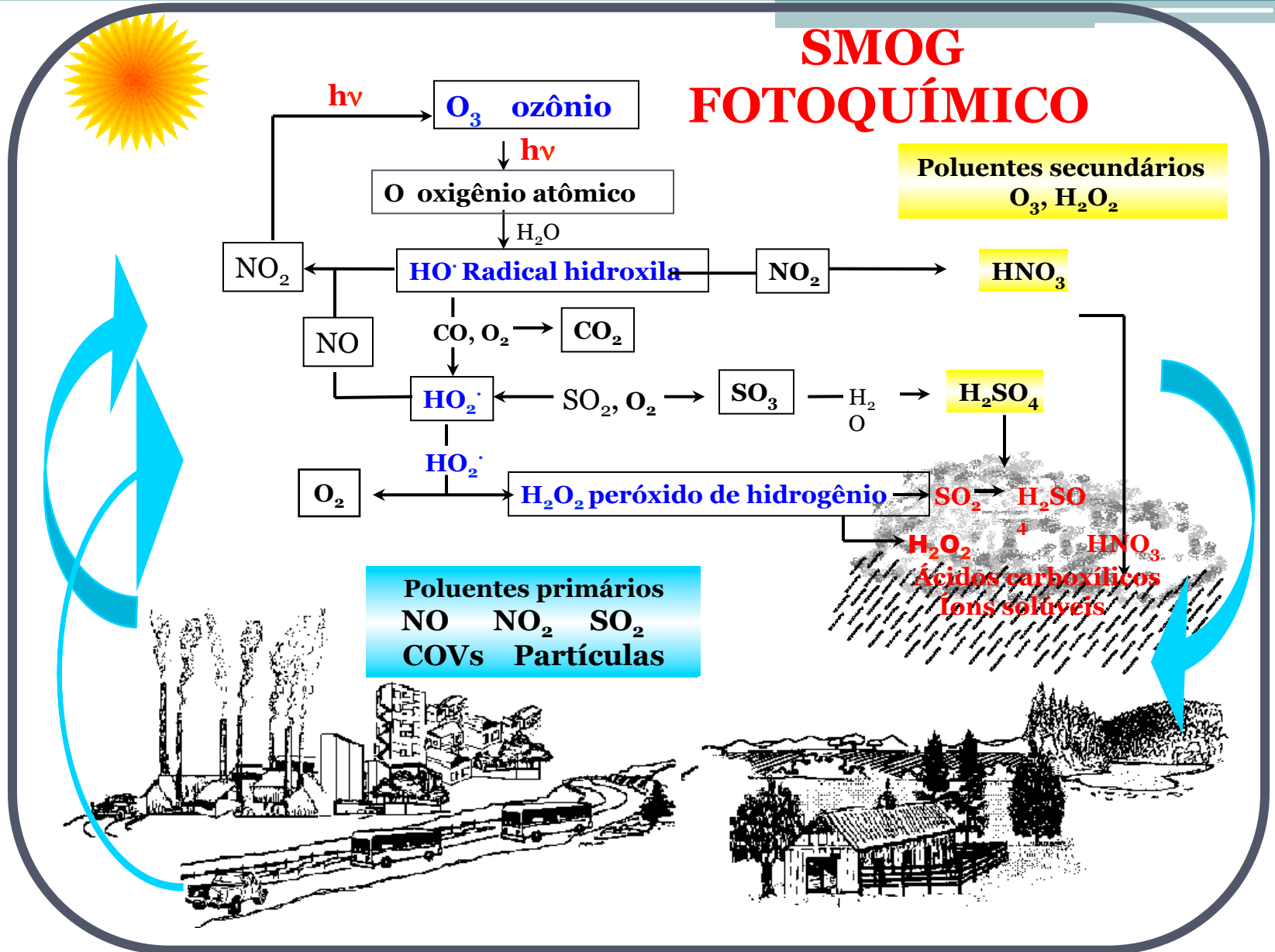
E-folding time:
19 horas

- Produção de ozônio pelo etanol



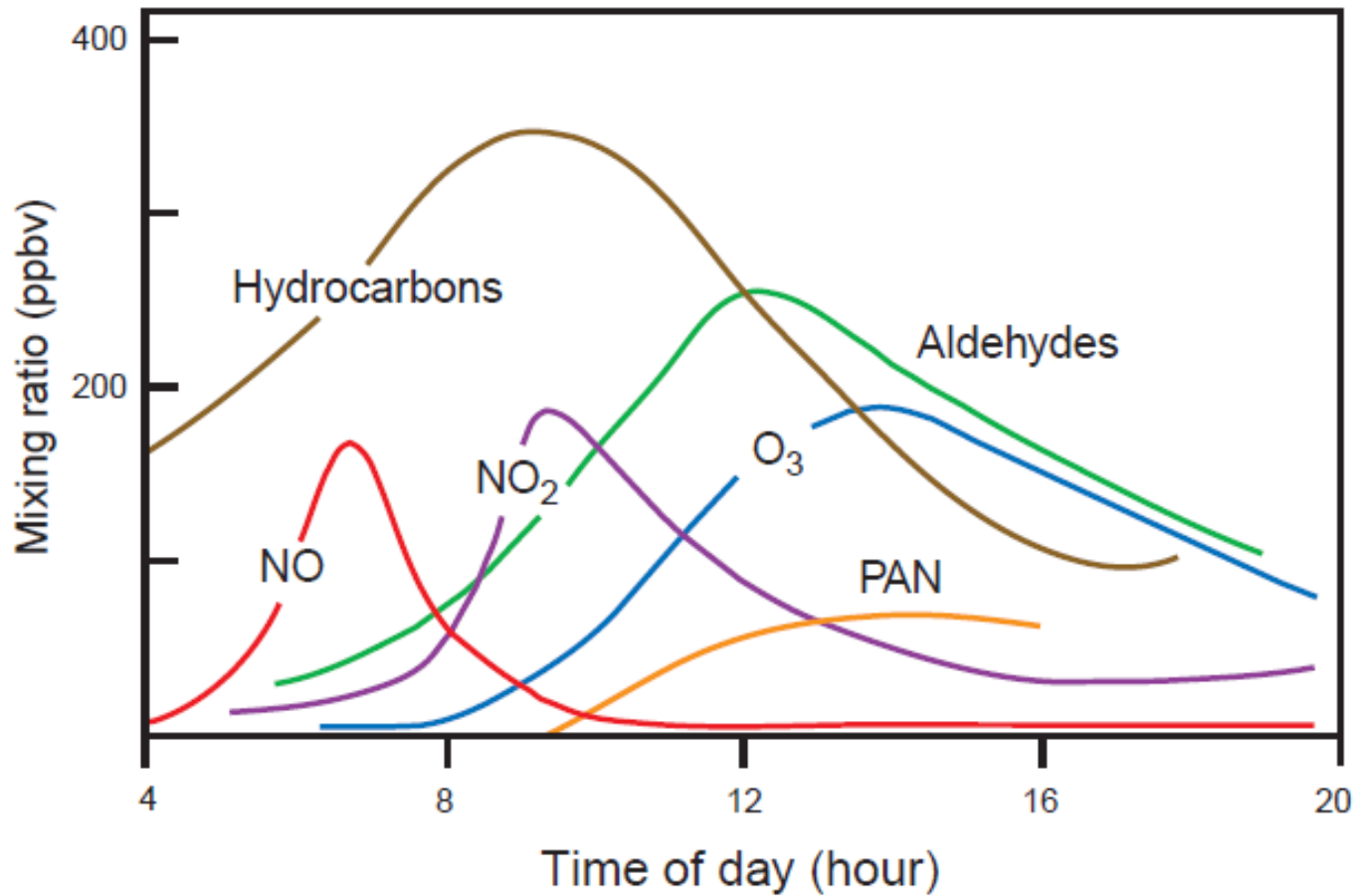
Acetaldehyde, formed from
the middle reaction,
produces PAN and ozone

SMOG FOTOQUÍMICO



Processos e reações em atmosfera urbana poluída.

Smog Fotoquímico



Resumo: os ingredientes

Para formar ozônio na troposfera, é preciso:

- **O próprio ozônio**
(sem ozônio → sem radical OH)
fonte: estratosfera
- **CO** e COV (compostos orgânicos voláteis)
fonte: emissões antropicas (queima de combustíveis fósseis) e naturais (queimadas de florestas)
- **NO_x**
fonte: emissões antropicas (queima de combustíveis fósseis) e naturais (relâmpagos)

Fatores que favorecem o *smog* fotoquímico:

- altas concentrações de poluentes primários (e.x., NO, COVs),
- poucas nuvens, permitindo alta intensidade de raios UV,
- inversões atmosféricas (e.x., São Paulo e Los Angeles),
- ventos fracos incapazes de dispersar poluentes.

Os processos que levam a formação de níveis elevados de O₃,
produzem também acidez atmosférica e material particulado.

Smog Fotoquímico

- **Questões:**

- Requer controles de emissão de NO_x ou HC? Ou uma combinação?
- Quanto as emissões (e quais setores de fonte) precisam ser reduzidas?
- Quanto O₃ pode ser formado a partir de COVs biogênicos?
- Qual o papel da emissão veicular?
- As estratégias de controle de emissões podem reduzir o O₃ e o PM_{2.5}?

- **Incertezas**

- Confiabilidade dos inventários de emissões (por exemplo, inventários de hidrocarbonetos naturais)
- Confiabilidade de modelos de qualidade do ar (por exemplo, NO_x / VOCs / O₃ transportados localmente vs.
- Robustez dos métodos de rateio de fontes
- Caracterização de espécies de COV e sua cinética química
- Papel de reações heterogêneas e de fase aquosa

Mecanismos Principais de reações de Gases nos Modelos de Qualidade do Ar

The continuity equation for a gas q

$$\frac{\partial N_q}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}N_q) = (\nabla \cdot \mathbf{K}_b \nabla) N_q + R_{emisg} + R_{depg} + R_{washg} + R_{chemg} + R_{nucg} + R_{c/eg} + R_{dp/sg} + R_{ds/eg} + R_{brg} \quad (3.56)$$

Advection term
Turbulent term

where

R_{emisg} = rate of surface or elevated emissions

R_{depg} = rate of dry deposition to the ground surface

R_{washg} = rate of washout to the ground surface or from one altitude to another

R_{chemg} = rate of photochemical production or loss

R_{nucg} = rate of gas loss due to homogeneous or heterogeneous nucleation

$R_{c/eg}$ = rate of gas loss (production) due to condensation (evaporation)

$R_{dp/sg}$ = rate of gas loss (production) due to depositional growth (sublimation)

$R_{ds/eg}$ = rate of gas loss (production) due to dissolutional growth (evaporation)

R_{brg} = rate of gas loss (production) due to heterogeneous reactions

All rates are expressed in units of concentration per unit time (e.g., molecules $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$).

Gas processes

- Emission
- Photochemistry
- Heterogeneous chemistry
- Aerosol nucleation
- Condensation/evaporation
- Dissolution/evaporation
- Dry deposition
- Washout

	CBM-IV	RADM2	SAPRC99	CACM
Full name	Carbon Bond Mechanism, version IV	Regional Acid Deposition Model, version 2	Statewide Air Pollution Research Center, version 99	Caltech Atmospheric Mechanism
Reference	Gery et al. (1989)	Stockwell et al. (1990)	Carter (2000)	Griffin et al. (2002)
host AQM	CMAQ, WRF/Chem	CMAQ, WRF/Chem	CMAQ, WRF/Chem	CIT, CMAQ-MADRID
Lumping method	Lumped structure method	Lumped species method	Lumped species method	Lumped surrogate species method
Number of reactions	81	156	217	361
<i>Photolysis reactions</i>	11	21	35	19
<i>Inorganic reactions</i>	36	29	45	35
<i>Organic reactions</i>	34	108	137	307
Number of species	33	63	76	191
<i>Stable inorganic species</i>	10	16	14	15
<i>Inorganic intermediates</i>	5	5	5	5
<i>Stable organic species</i>	12	26	47	105
<i>Organic intermediates</i>	6	16	10	66

(Zhang, 2017)

Obrigada!

- Jacob, D.J., 1999, “Introduction to Atmospheric Chemistry,” Princeton Univ. Pr., 1999.
- Jacobson, M.Z., 2005, “Fundamentals of Atmospheric Modeling,” second edition, Cambridge University Press, ISBN 9780521548656.
- Jacobson, M.Z., 2012, “Air Pollution and Global Warming,” Cambridge University Press, second edition, ISBN 978-1-107-69115-5.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis, 2006, “Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change”, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0471-72018-6, 2006.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts Jr, J. N. (1999). Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. Elsevier.