

Química da Atmosfera – parte II

62a. SBPC

UFRN

NEUSA PAES LEME

Instituto nacional de Pesquisas Espaciais
Centro Regional do Nordeste (CRN / INPE)

www.crn.inpe.br

nleme@crn.inpe.br



TEMAS ABORDADOS

- Ozônio na - Estratosfera
- Troposfera

Dióxido de Enxofre na atmosfera SO_2

Dióxido de Nitrogênio na atmosfera NO_2

Instrumentação



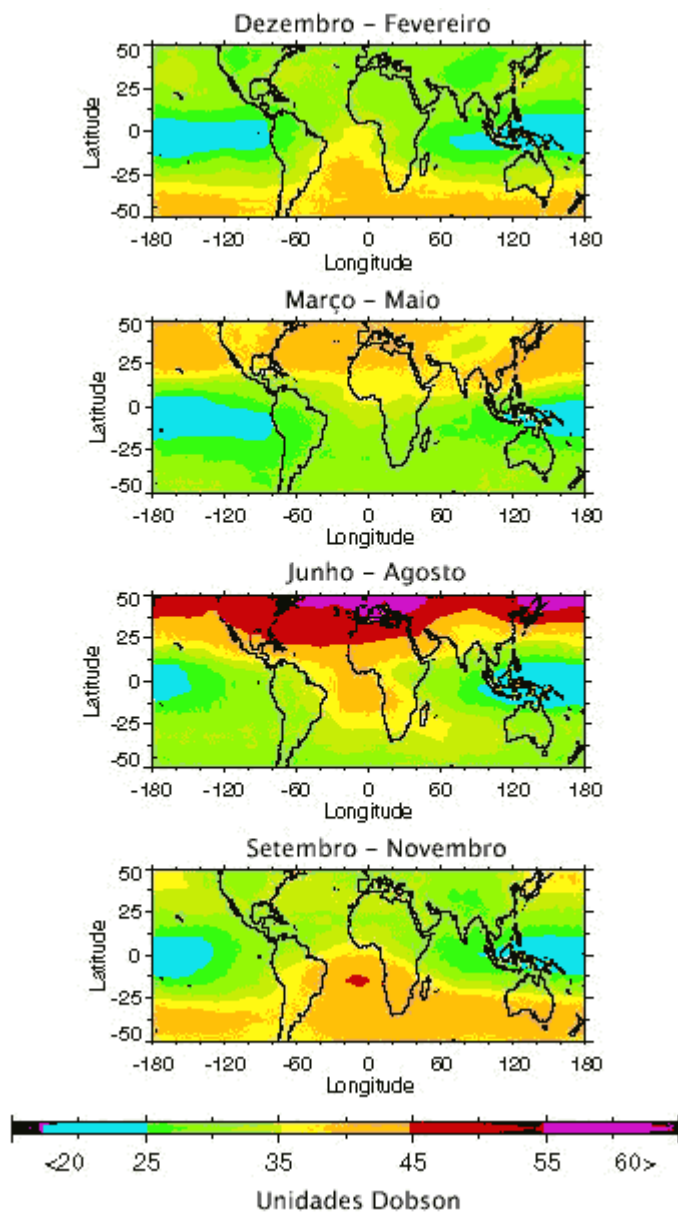
Ozônio na Troposfera

Na baixa atmosfera (troposfera), o ozônio é formado em diferentes conjuntos de reações químicas envolvendo gases que contém **hidrocarbonos e nitrogênio**.

Chamado de ozônio "ruim" é poluente e altamente oxidante, resultado da poluição por motores de combustão interna e usinas geradoras de energia. O escapamento dos automóveis e as emissões industriais liberam uma gama de **gases de óxido nitroso (NO_x)** e **compostos orgânicos voláteis (VOC)**, subprodutos da queima de gasolina e carvão.

O **NO_x** e o **VOC** combinam-se quimicamente com o oxigênio para formar ozônio durante dias ensolarados e de altas temperaturas no final da primavera, verão e começo do outono. Geralmente, os altos níveis de ozônio são formados no calor da tarde e começo da noite, dissipando-se durante a noite.

o ozônio da troposfera aumenta durante o verão nos hemisférios norte e sul. O maior índice de ozônio da troposfera pode ser observado durante o verão no hemisfério norte.



Fonte: NASA



Dióxido de Enxofre na Atmosfera



Principais Fontes de SO_2

● TROPOSFERA

- Queima de combustíveis contendo enxofre (ex: carvão)
- Emissões vulcânicas
- Oxidação de compostos reduzidos de enxofre (COS/OCS-sulfureto de carbonil , CS_2)

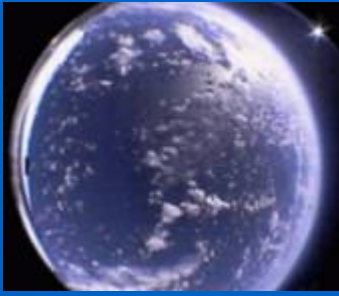
● ESTRATOSFERA

- Fotodissociação do COS - sulfureto de carbonil
- Erupções vulcânicas explosivas
- Fluxo de SO_2 da troposfera



Principais compostos de enxofre na atmosfera

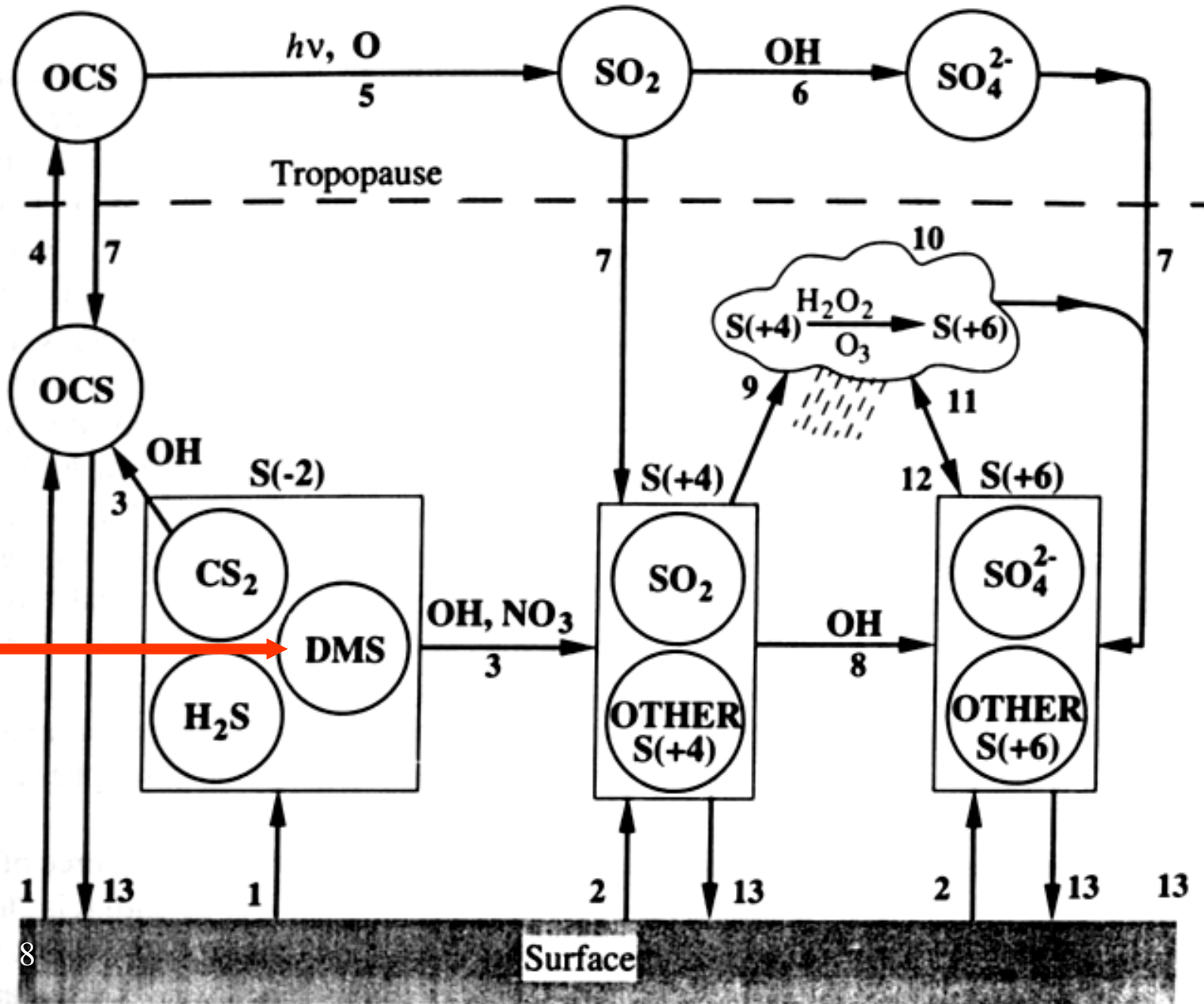
- - Dióxido de Enxofre (SO_2)
- - DMS / Sulfureto Dimetil ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$)
- - Sulfureto de Hidrogênio (H_2S)
- - Sulfureto de Carbonil (COS)



Principais Sumidouros de SO_2

- **Formação de H_2SO_4**
- **Fotodissociação da molécula na estratosfera**
- **Deposição seca**
- **Deposição úmida**

Ciclo dos Compostos de Enxofre



Sulfureto
Dimetil
((CH₃)₂S)

Fonte: Seinfeld, 1988



Estimativas de Emissão Global em Tg(S)/ano

Source	H ₂ S	DMS	CS ₂	OCS ^d	SO ₂	SO ₄	Total ^a
Fossil-fuel combustion + industry		Total reduced S: 2.2			70	2.2	71–77 (mid-1980s) (68/6)
Biomass burning	<0.01?	—	<0.01?	0.075	2.8	0.1	2.2–3.0 (1.4/1.1)
Oceans	<0.3	15–25	0.08	0.08	—	40–320	15–25 (8.4/11.6) ^b
Wetlands	0.006–1.1	0.003–0.68	0.0003–0.06	—	—	—	0.01–2 (0.8/0.2)
Plants + soils	0.17–0.53	0.05–0.16	0.02–0.05	—	—	2–4	0.25–0.78 (0.3/0.2) ^c
Volcanoes	0.5–1.5	—	—	0.01	7–8	2–4	9.3–11.8 (7.6/3.0)
Anthropogenic (total)							73–80
Natural (total, without sea salt and soil dust)							25–40
Total							98–120

^aNumbers in parentheses are fluxes from Northern Hemisphere/Southern Hemisphere.

^bExcluding sea-salt contributions.

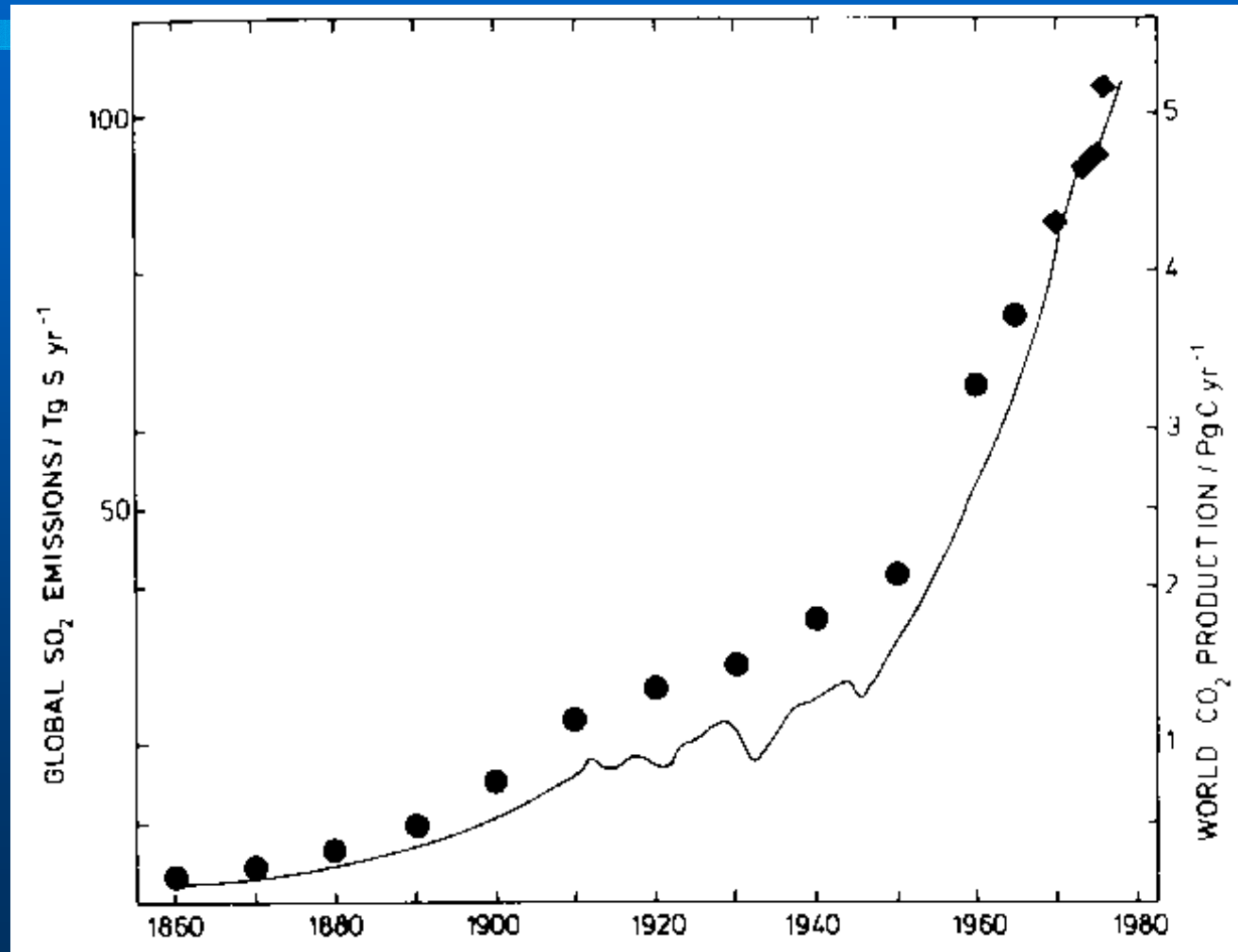
^cExcluding soil dust contributions.

^dAndreae and Crutzen (1997)

Source: Berresheim et al. (1995).



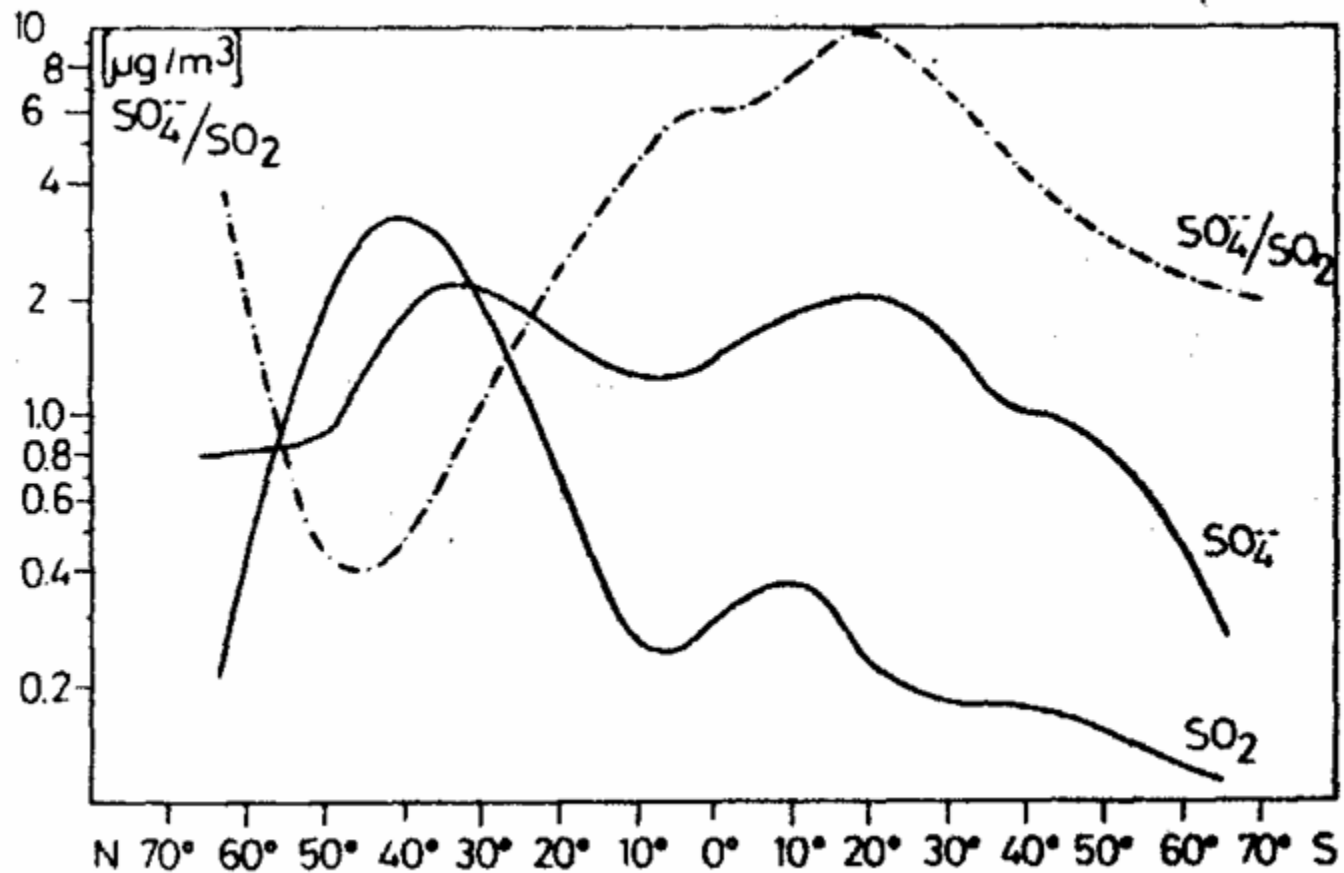
Histórico das Emissões de SO₂



Fonte: Warneck, 1988



Varição Latitudinal na Troposfera



Fonte: Mészáros, 1981



Dióxido de Nitrogênio na Atmosfera



Relação NO/NO₂





Química na Troposfera

Produção de Ozônio a partir do CO





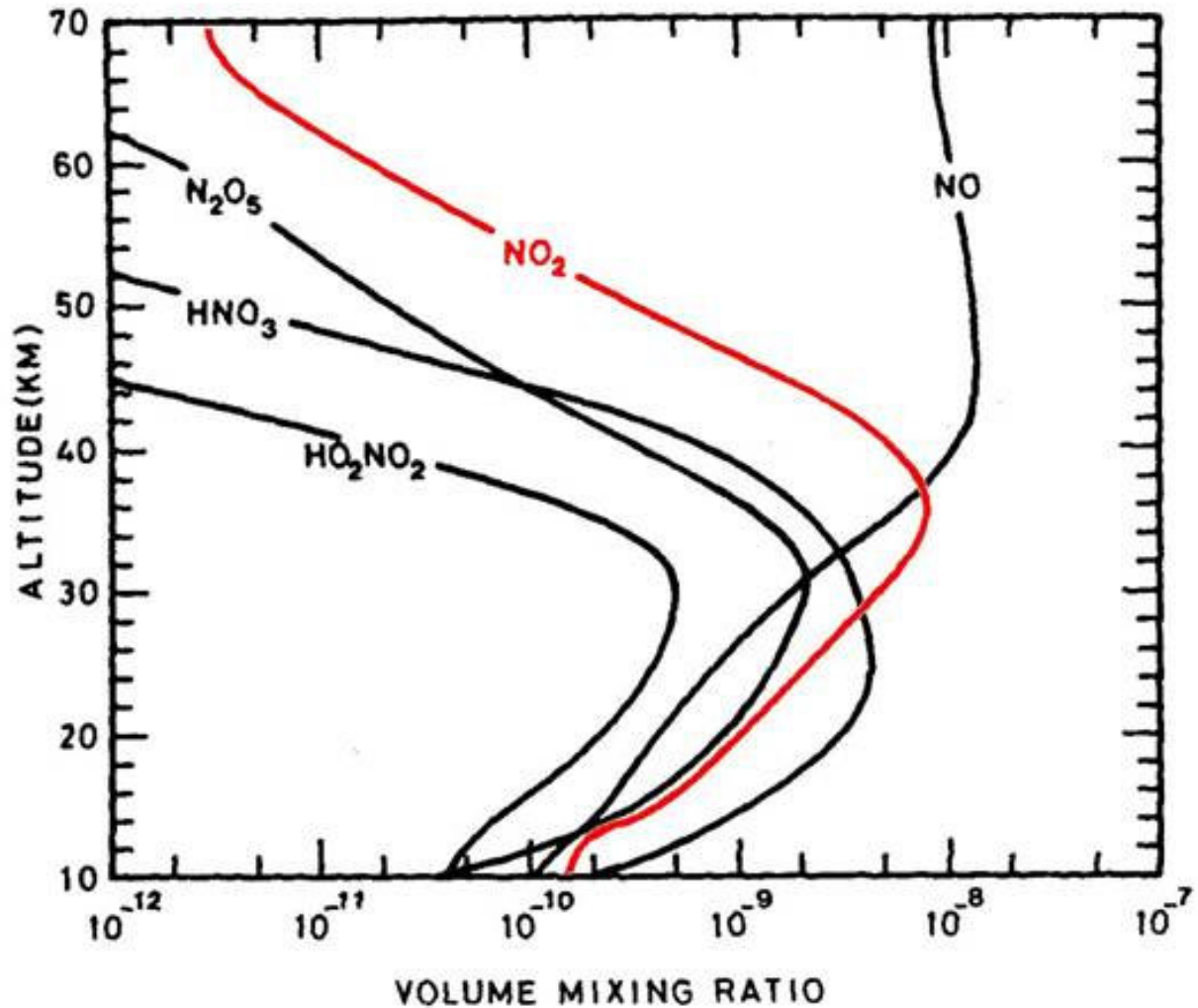
Química na Troposfera

Smog fotoquímico – Produção de Ozônio





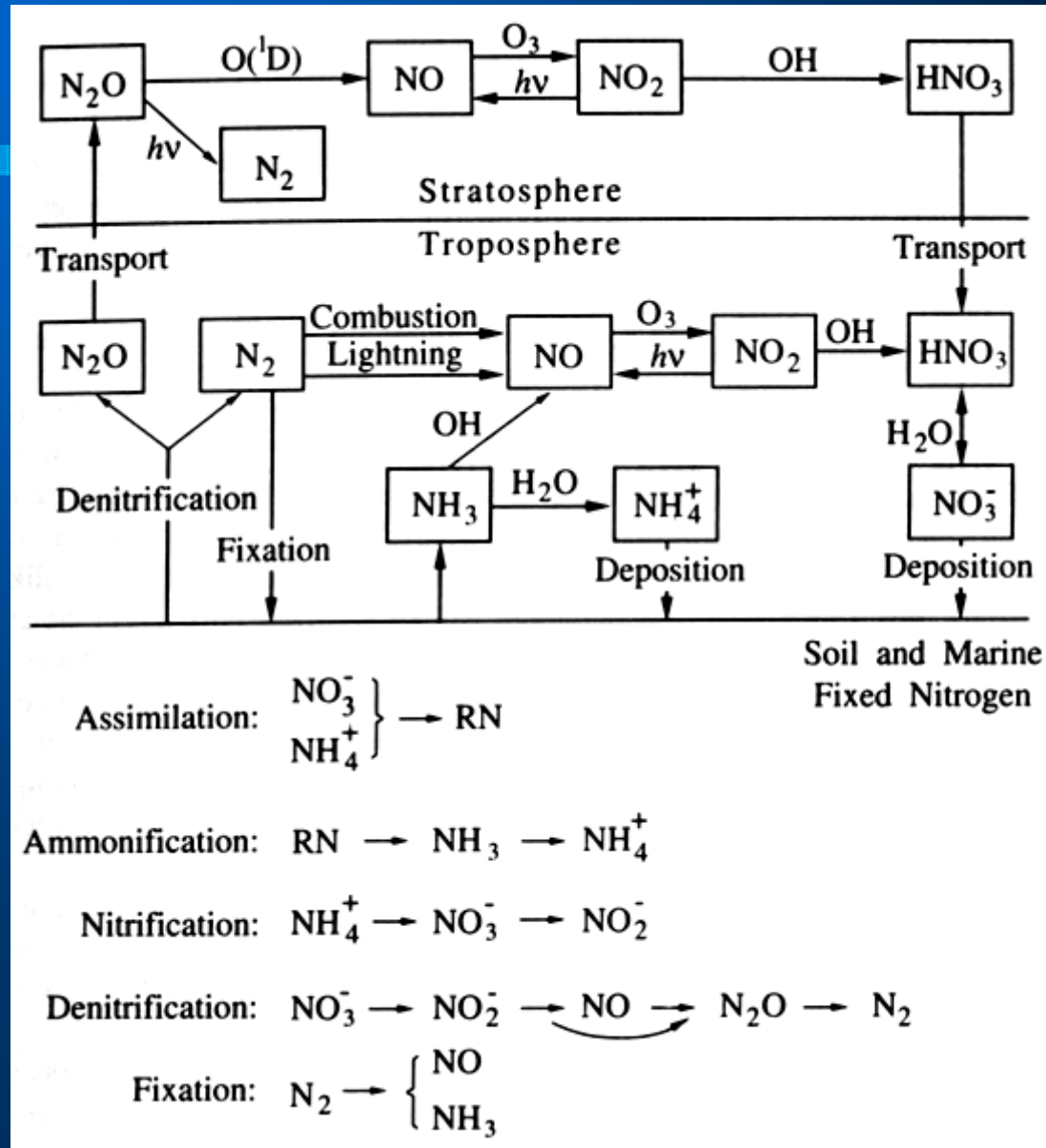
Variacão com a Altura



Fonte: Brasseur e Solomon, 1984

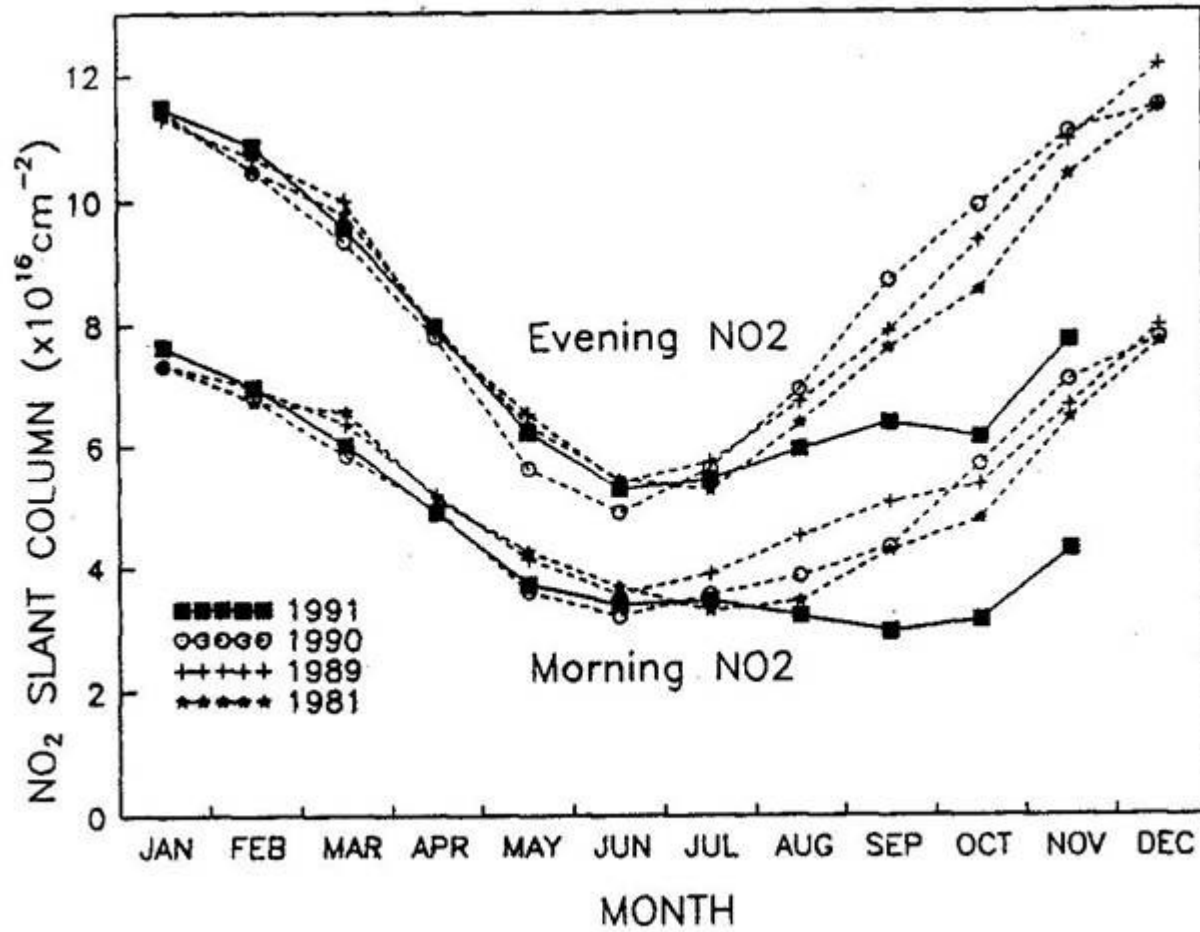


Ciclo dos Compostos Nitrogenados





Variação Sazonal



Fonte: Johnston et al., 1992



POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Definição de Poluição Atmosférica

Altas emissões antropogênicas (acima do natural)

Efeitos indesejáveis

1º) Altos índices de SO_2 e sulfatos

Queima de carvão e combustíveis sulfurosos

2º) Disseminação do uso da gasolina

Grandes regiões metropolitanas (elevado tráfego de veículos automotores)

Confundido com “*smog*” fotoquímico

NO e compostos orgânicos (primários)

Ozônio, nitratos e aerossol fotoquímico (secundários)



Tempos de Residência

- Tempo que uma substância permanece na atmosfera até ser removido
- Mecanismos de Remoção (Gases e Partículas)
 - Deposição Seca: transferência de material diretamente para a superfície da Terra
 - Deposição Úmida: transferência de material para a superfície da Terra em meio aquoso (chuva, neve, nevoeiro) → dissolução, NCC, colisão
- Remoção de Partículas (Tempo de Residência)
 - Próximo à superfície: sedimentação e deposição seca
 - Acima de 100 m: lavagem por precipitação



Compostos de Carbono

- Metano (CH₄)
- Monóxido de Carbono (CO)

Algumas Espécies Orgânicas Presentes na Atmosfera

Class	Compound	Formula	Typical Source	Sink	Concentration Range
Alkanes	Methane	CH ₄	Microbial processes, natural gas	OH	1.7 ppm
	Ethane	C ₂ H ₆	Motor vehicles	OH	0–100 ppb
	Hexane	C ₆ H ₁₄	Motor vehicles	OH	0–30 ppb
Alkenes	Ethene	C ₂ H ₄	Motor vehicles, microbial processes	OH, O ₃	0–100 ppb
	Propene	C ₃ H ₆	Motor vehicles	OH, O ₃	0–50 ppb
	Isoprene	C ₅ H ₈	Vegetation	OH, O ₃	0.2–30 ppb
Alkynes	Acetylene	C ₂ H ₂	Motor vehicles	OH	0–100 ppb
Aromatics	Benzene	C ₆ H ₆	Motor vehicles	OH	
	Toluene	C ₇ H ₈	Motor vehicles	OH	
Aldehydes	Formaldeyde	HCHO	Motor vehicles	<i>hν</i> , OH	
	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	Motor vehicles	<i>hν</i> , OH	
	Acrolein	CH ₂ CHCHO			
Ketones	Acetone	CH ₃ C(O)CH ₃		<i>hν</i> , OH	0–10 ppb
Acids	Formic acid	HCOOH		Rain	
	Acetic acid	CH ₃ COOH		Rain	
Alcohols	Methanol	CH ₃ OH		OH	

Fonte: Seinfeld, 1998



Estimativas das Fontes e Consumidores de CO₂ (Última Década)

Sources	Range (Tg(CO) yr ⁻¹)
Technological	300–550
Biomass burning	300–700
Biogenics	60–160
Oceans	20–200
Methane oxidation	400–1000
NMHC oxidation	200–600
Total sources	1800–2700
Sinks	Range (Tg(CO) yr ⁻¹)
OH reaction	1400–2600
Soil uptake	250–640
Stratospheric loss	~100
Total sinks	2100–3000

Source: IPCC (1995).

Fonte: Seinfeld, 1998



Compostos de Carbono

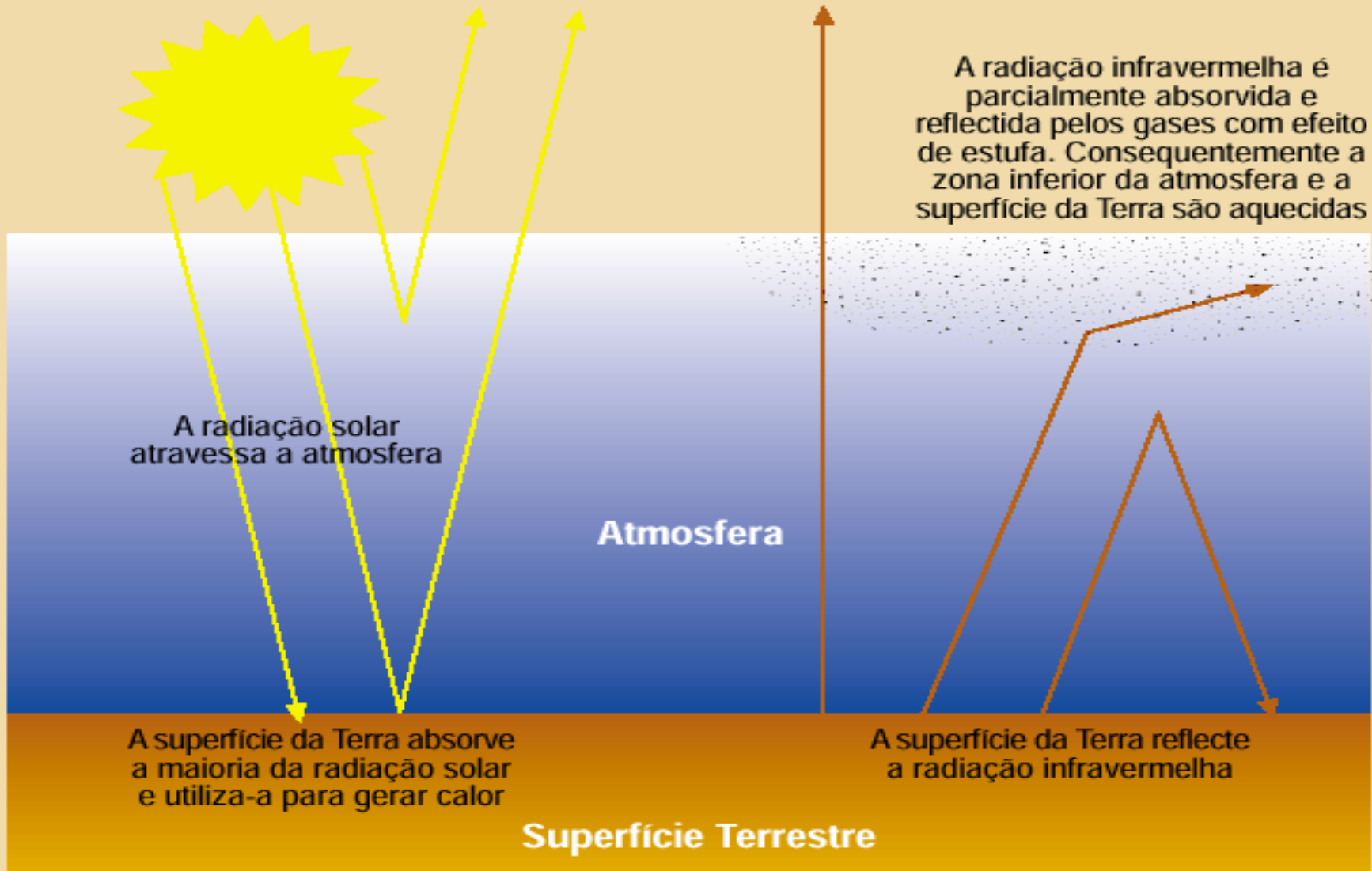
Estimativas das Fontes e Consumidores de CH₄ (Tg/ano)

Identified Sources	Individual Estimate	Total
NATURAL		
Wetlands	115 (55–150)	
Termites	20 (10–50)	
Oceans	10 (5–50)	
Other	15 (10–40)	
Total identified natural sources		160 (110–210)^a
ANTHROPOGENIC		
Fossil-fuel related sources		
Natural gas	40 (25–50)	
Coal mines	30 (15–45)	
Petroleum industry	15 (5–30)	
Coal combustion	? (1–30)	
Total fossil-fuel related		100 (70–120)^b
Biospheric carbon		
Enteric fermentation	85 (65–100)	
Rice paddies	60 (20–100)	
Biomass burning	40 (20–80)	
Landfills	40 (20–70)	
Animal waste	25 (20–30)	
Domestic sewage	25 (15–80)	
Total biospheric		275 (200–350)
Total identified anthropogenic sources		375 (300–450)^a
Total identified sources		535 (410–660)
Sinks		
Tropospheric OH	445 (360–530)	
Stratosphere	40 (32–48)	
Soils	30 (15–45)	
Total sinks		515 (430–600)
Total global burden: 4850 Tg (CH₄)		

Fonte: Seinfeld, 1998

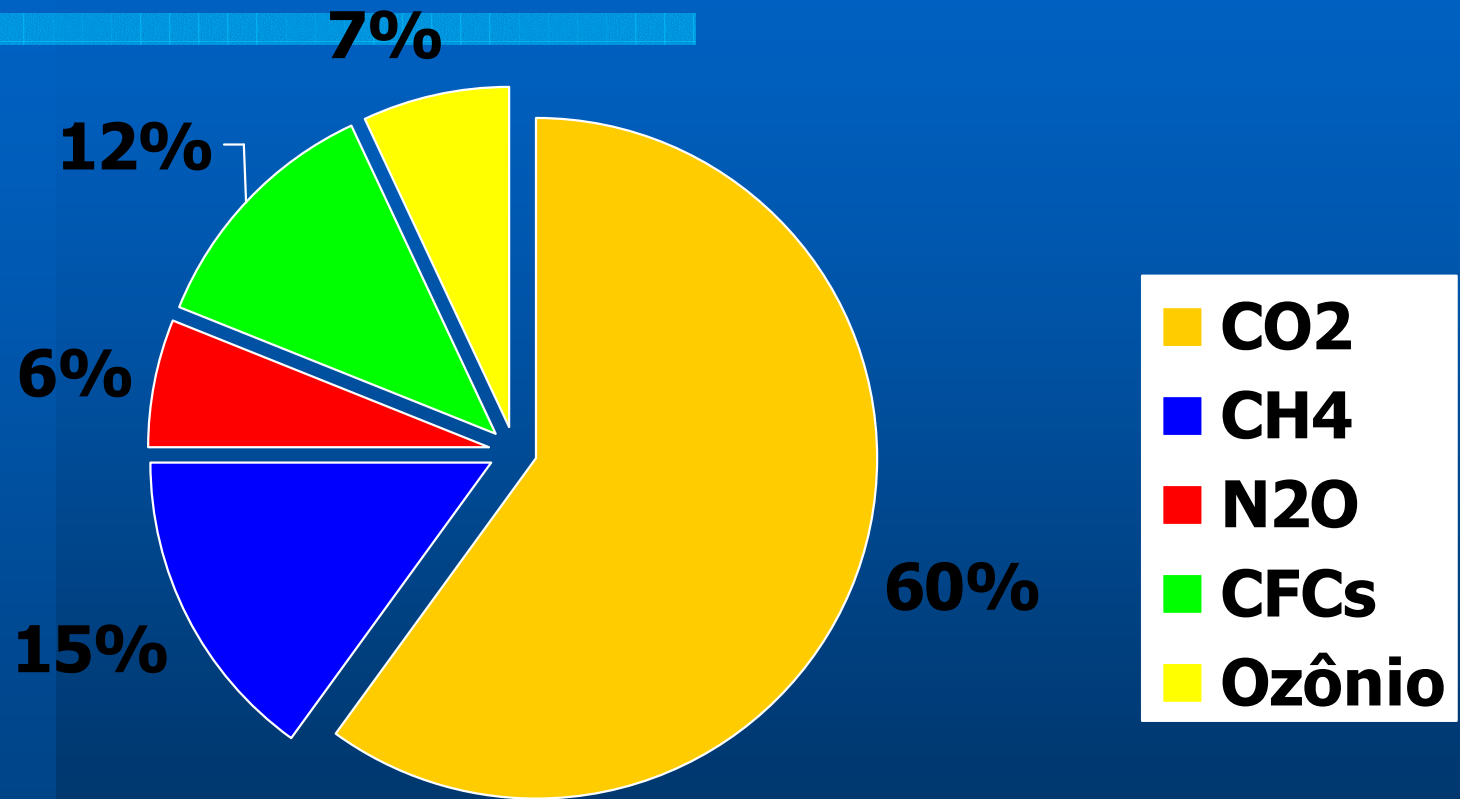


Importância do Efeito Estufa





Principais gases do Efeito estufa





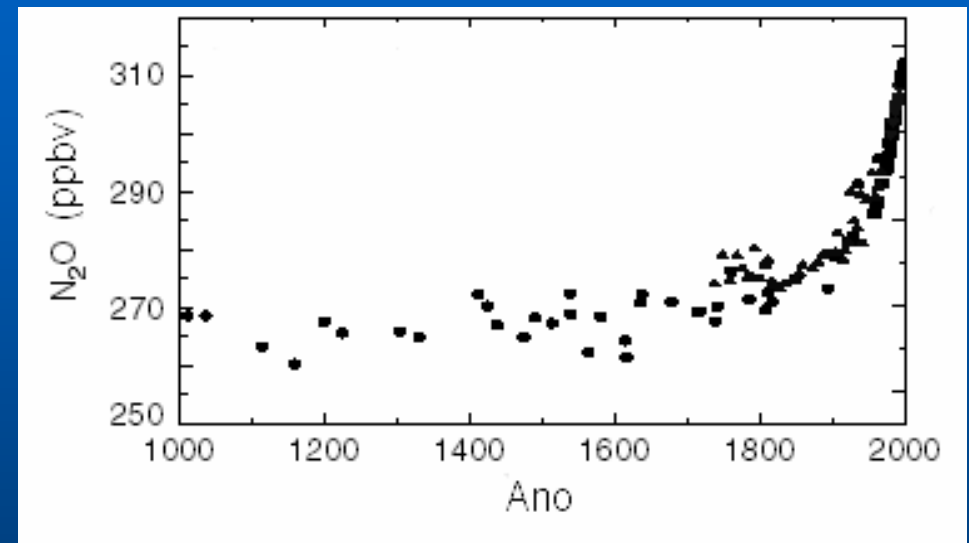
Fontes do principais gases traço

Gás	Fontes	Razão de Mistura (Média Global)
CO ₂	Combustíveis Fósseis, desflorestamento.	353 ppmv
CH ₄	Cultivo de arroz inundado, pecuária, combustíveis fósseis, queima de biomassa.	1745 ppbv
N ₂ O	Fertilizantes, conversão do uso da terra.	314 ppbv
CFC-11 CFC-12	Refrigeradores, aerossóis, processos industriais.	260-560 pptv
O ₃	Hidrocarbonetos (com NOx), queima de biomassa	30 - 60 ppbv

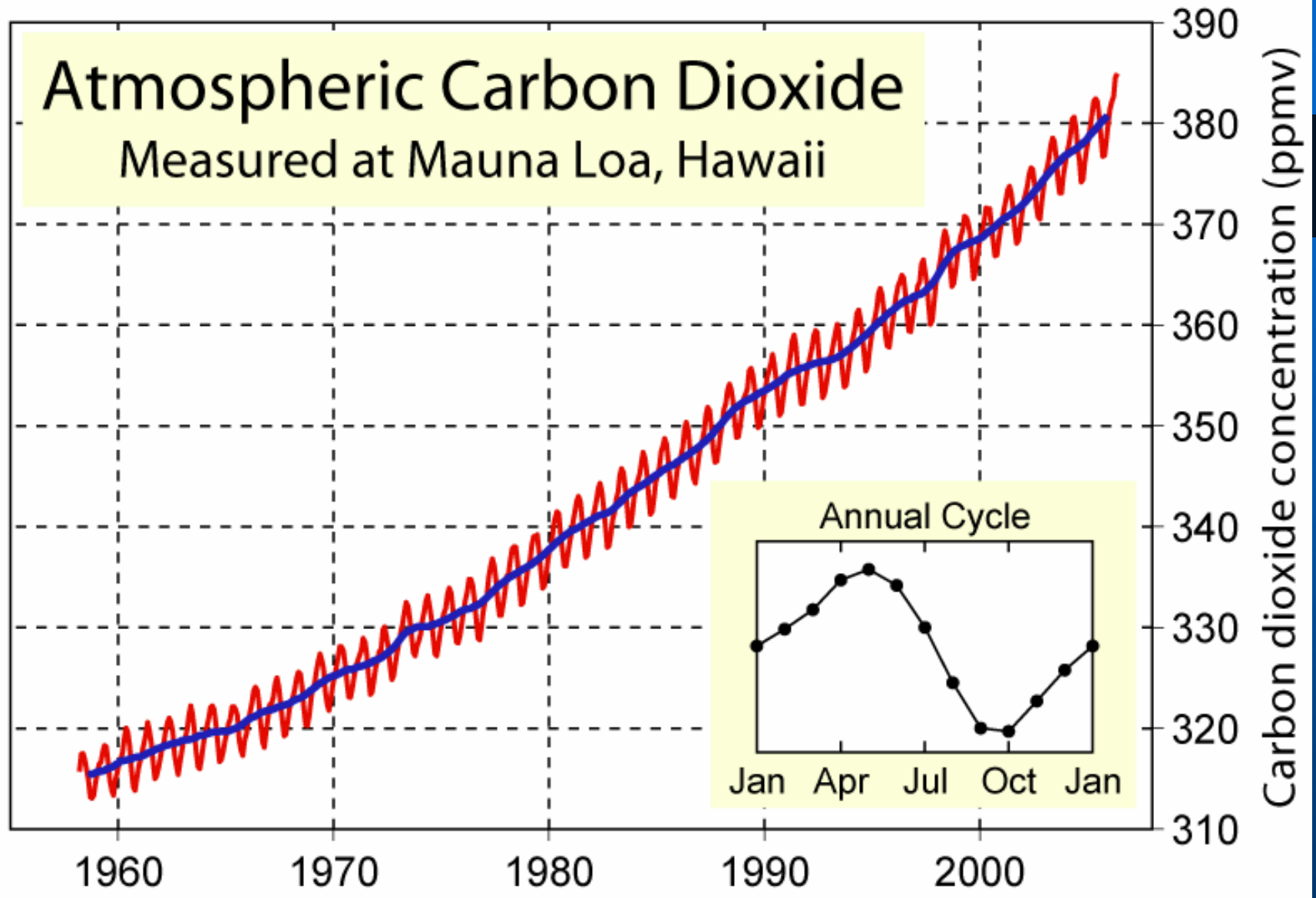


Importância do N_2O

1. N_2O gás chave no efeito estufa
 2. Importante fonte do NO estratosférico: O_3
- Fertilização dos solos contribue com N_2O
 - 20 a 70% do N_2O antrop.: agricultura

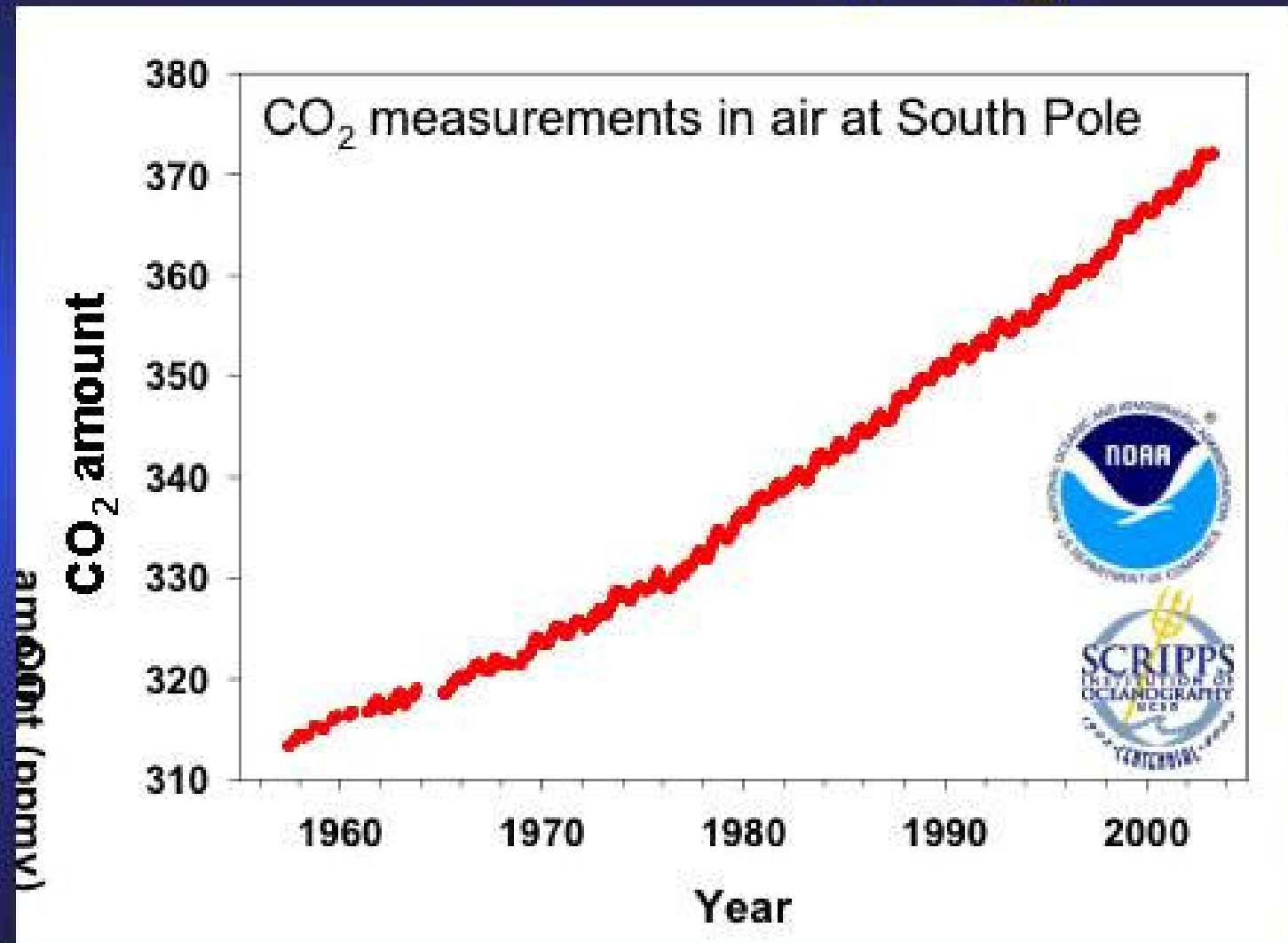


Atmospheric Carbon Dioxide Measured at Mauna Loa, Hawaii



Variação temporal da concentração do CO₂ na troposfera medida em várias estações da rede. CMDL/NOAA.

Greenhouse gases: Carbon dioxide (CO₂)





NOAA/CMDL CFC-11 Flask Monthly Means

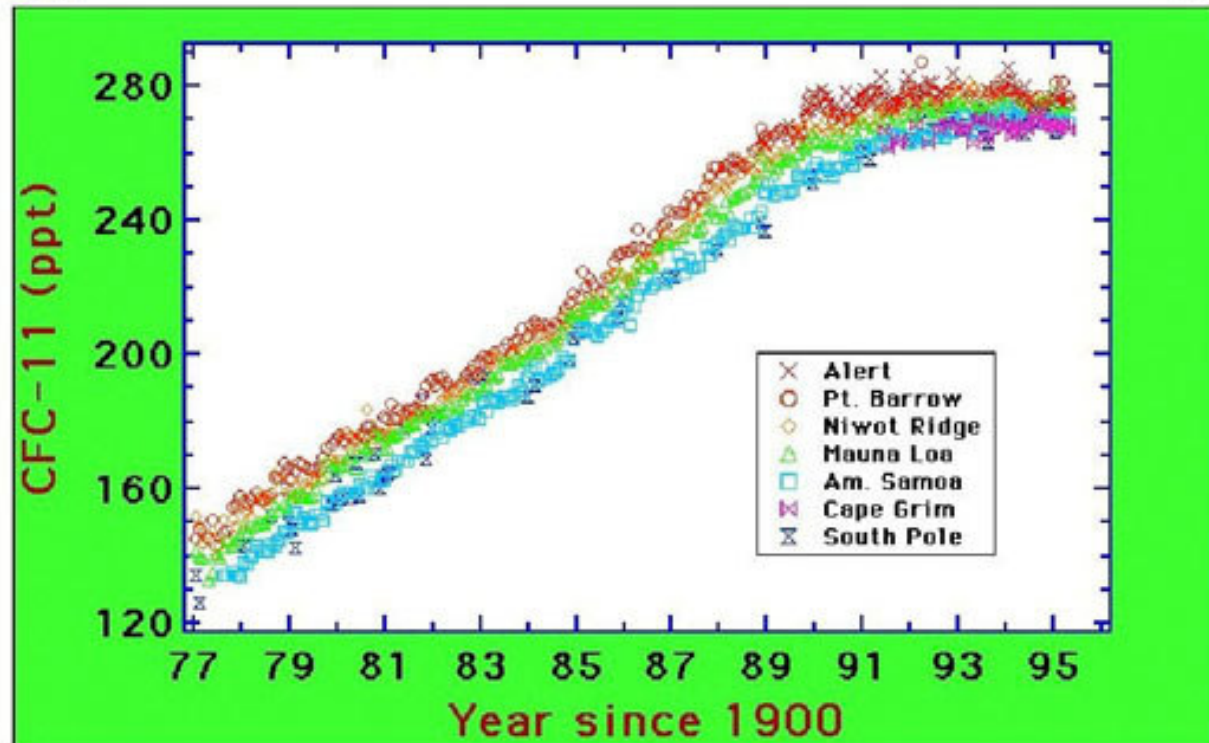
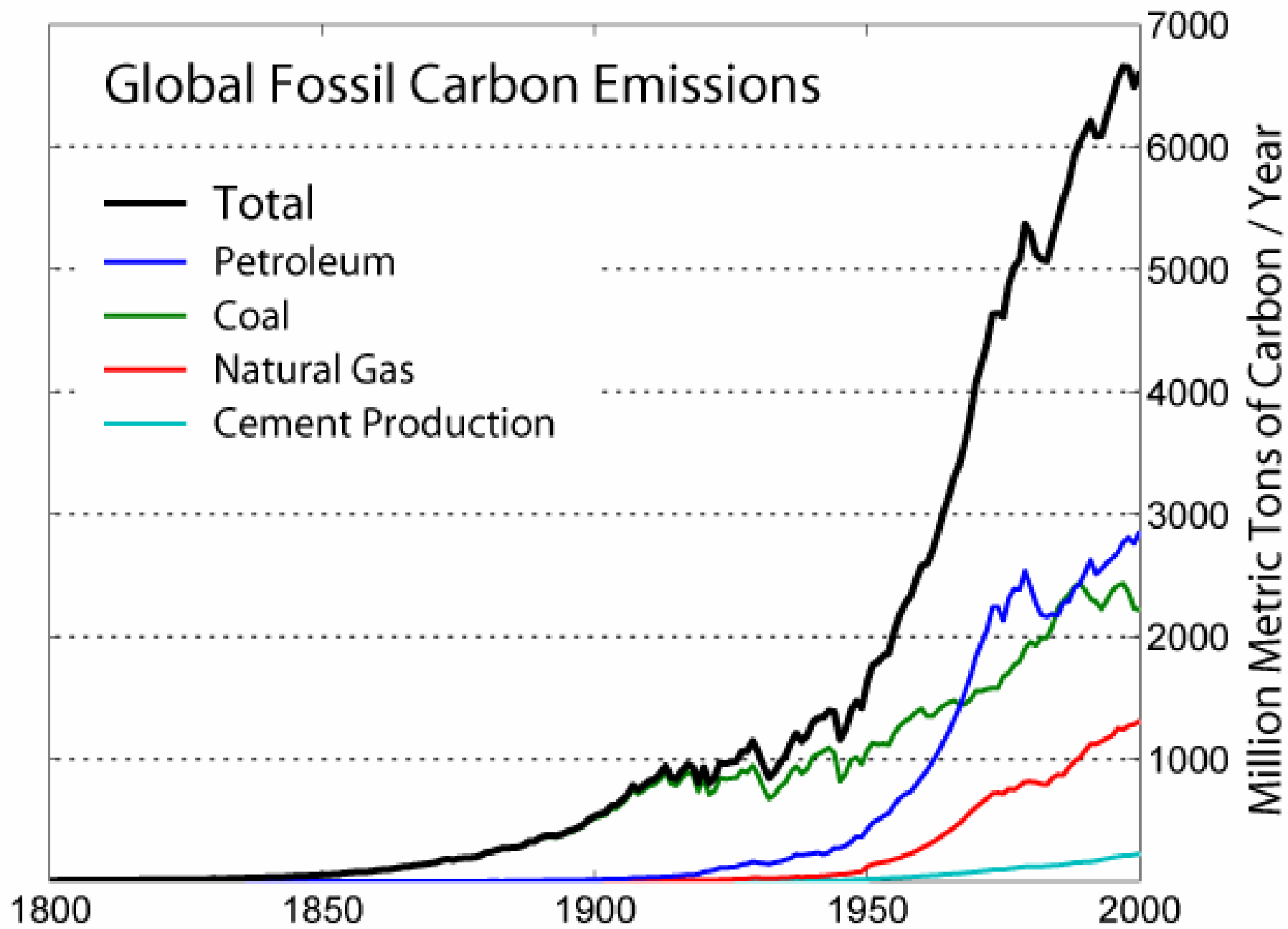


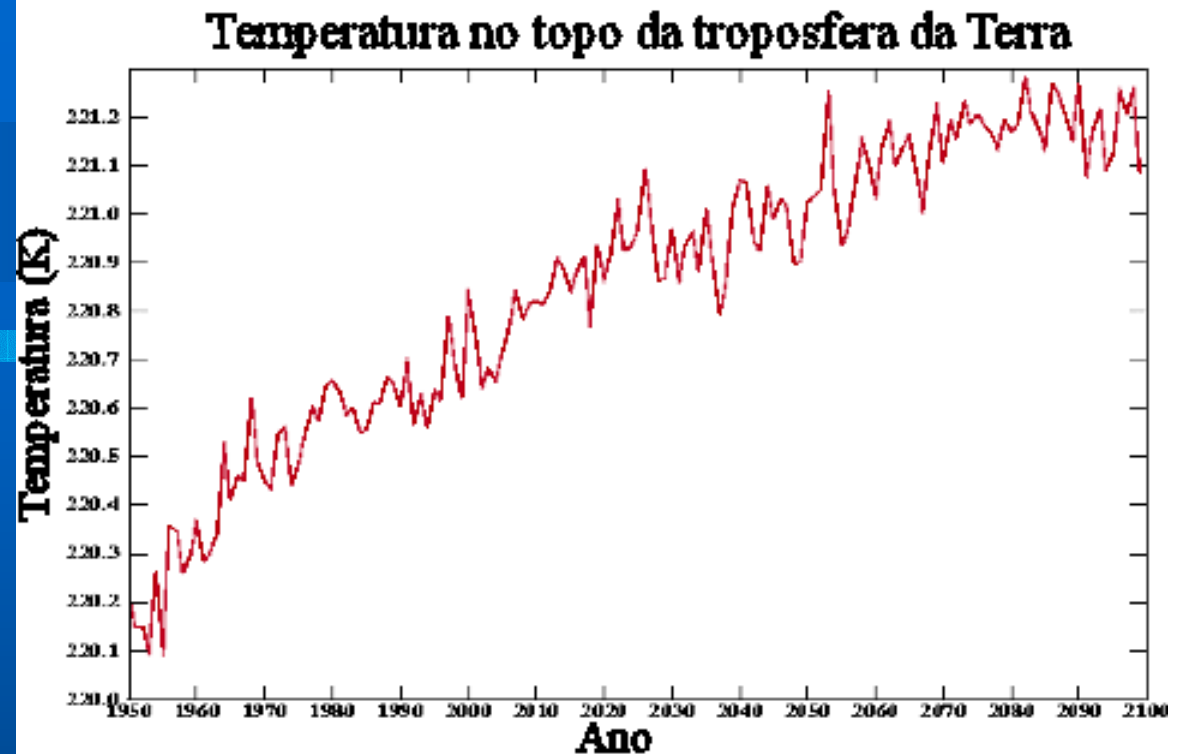
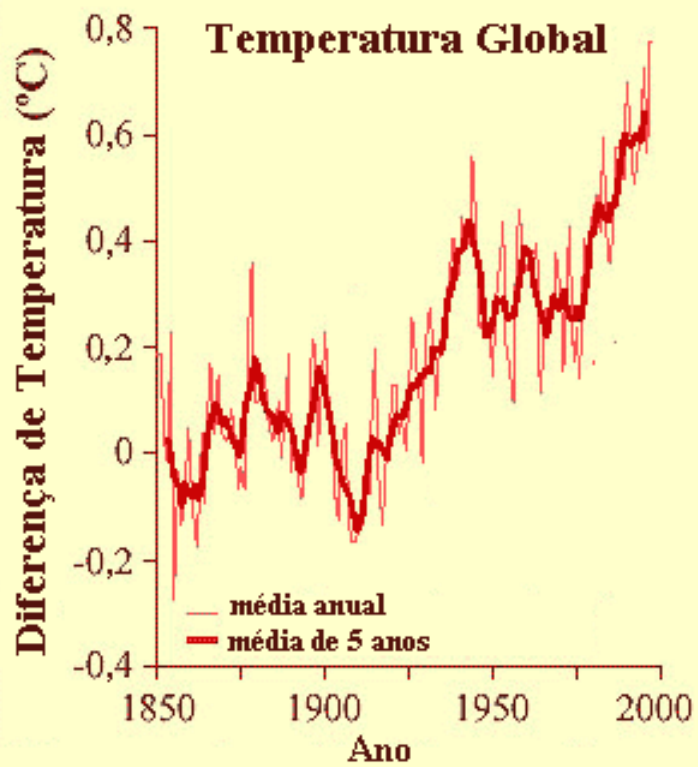
Figure 7a. Measurements of the atmospheric concentrations of CFCs 11 and 12 as a function of time from a group of NOAA CMDL sampling stations. Figures taken from the NOAA web site at <http://www.cmdl.noaa.gov/noah/graphs>.

Variação temporal da concentração do CFC-11 na troposfera medida em várias estações da rede CMDL/NOAA.

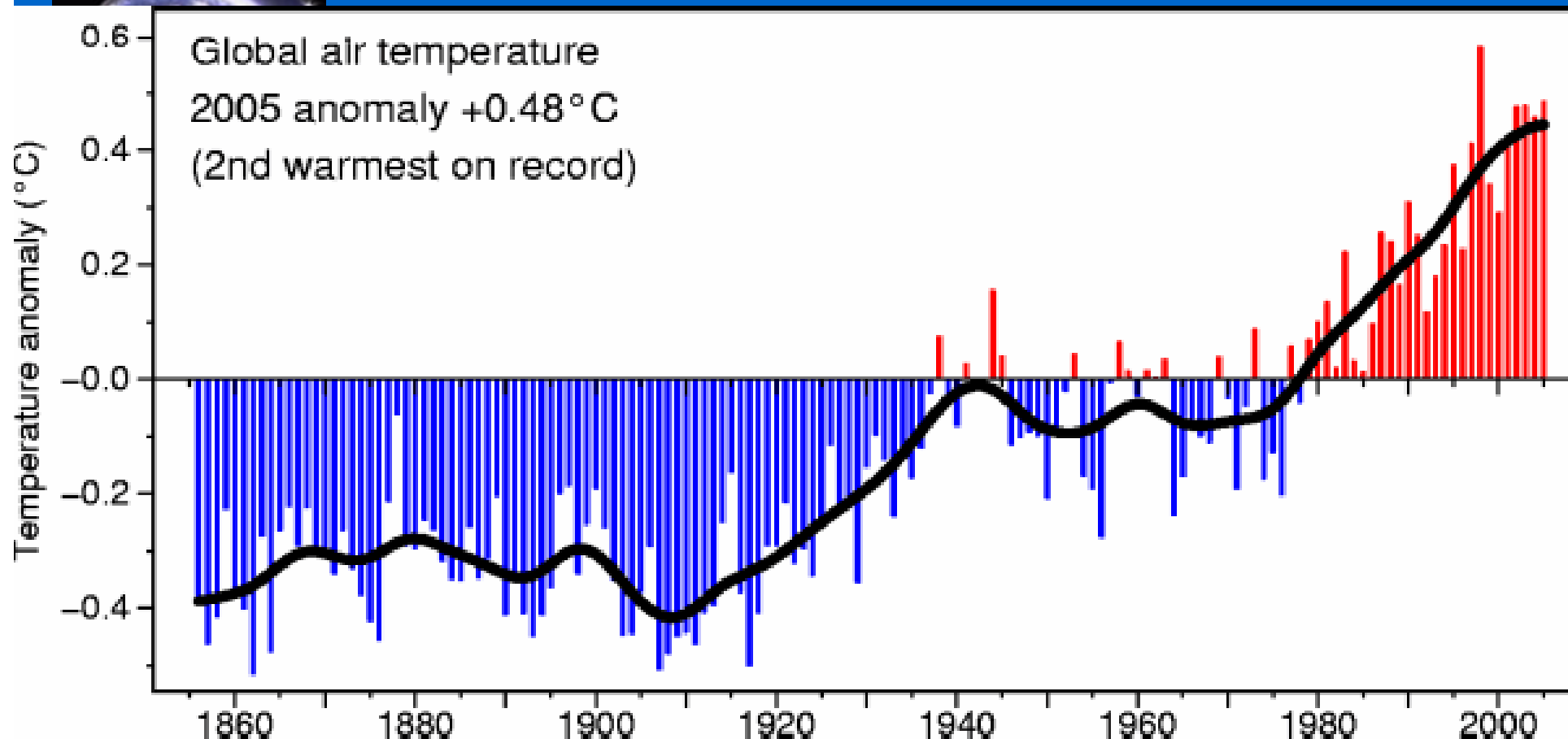
Global Fossil Carbon Emissions

- Total
- Petroleum
- Coal
- Natural Gas
- Cement Production





A figura da esquerda apresenta medidas da variação da temperatura global em relação à temperatura de 1950, mostrando um aumento de $0,8^{\circ}$ até o ano 2000. O gráfico da direita mostra um modelo de variação da temperatura no topo da troposfera até o ano 2100, baseado na tendência atual. É previsto um aumento de $0,6^{\circ}$ em 100 anos. É importante notar que na última era glacial a variação de temperatura no topo da troposfera foi de apenas $0,2^{\circ}$.



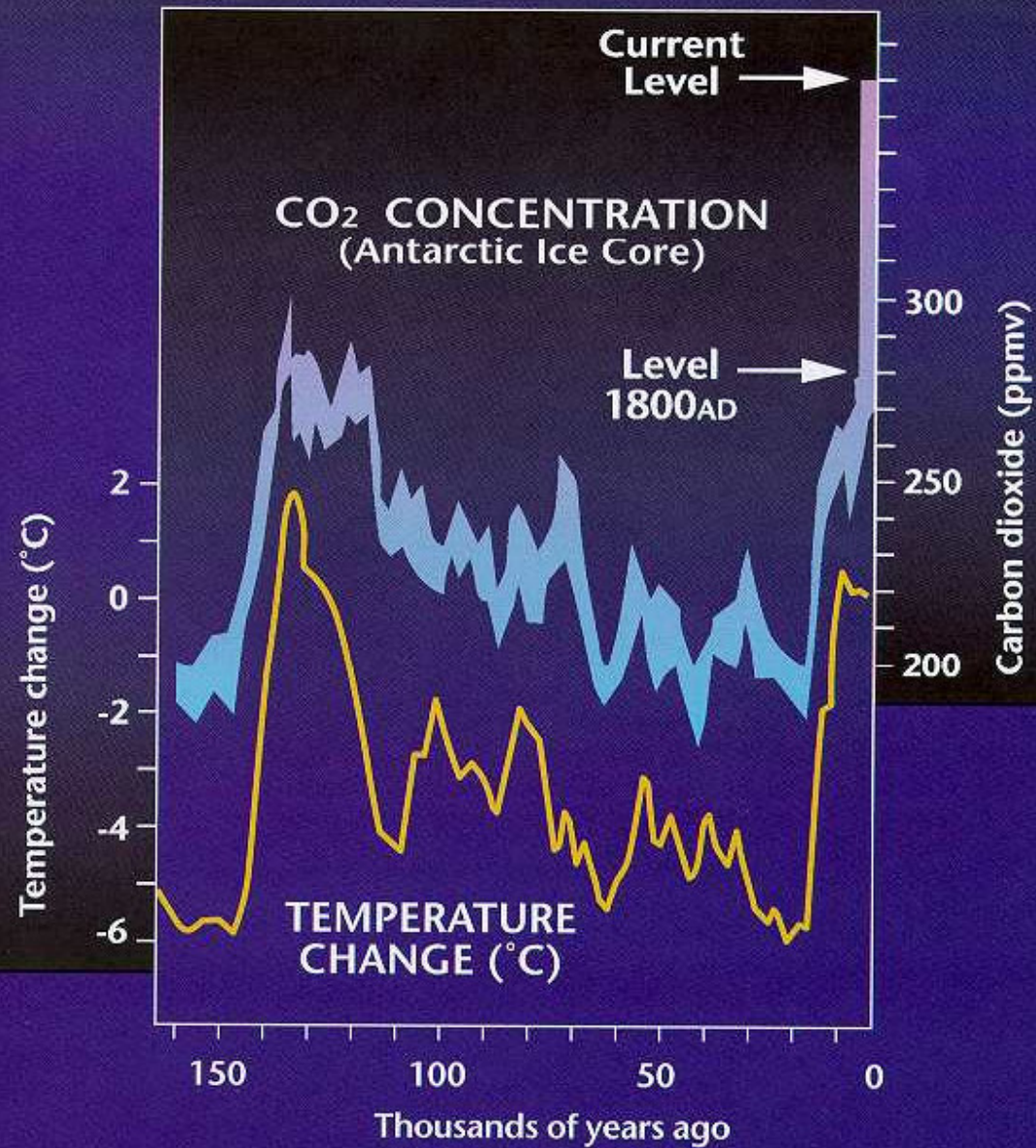
Anomalias de temperatura global (em relação a 1961-90), desde o início do período industrial.

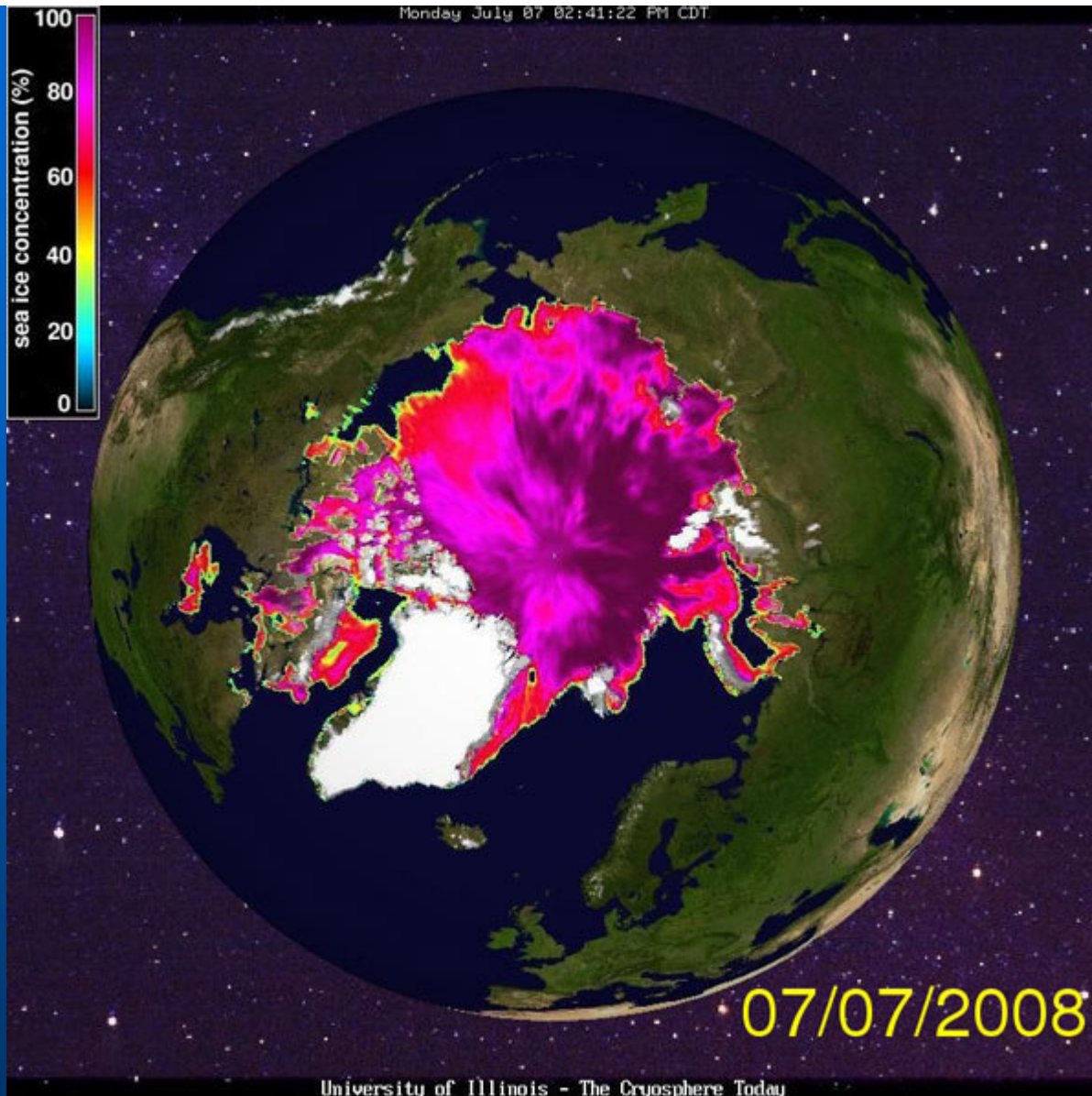
A linha negra representa a média corrida de 10 anos.

(Fonte: Climate Research Unit 2006)



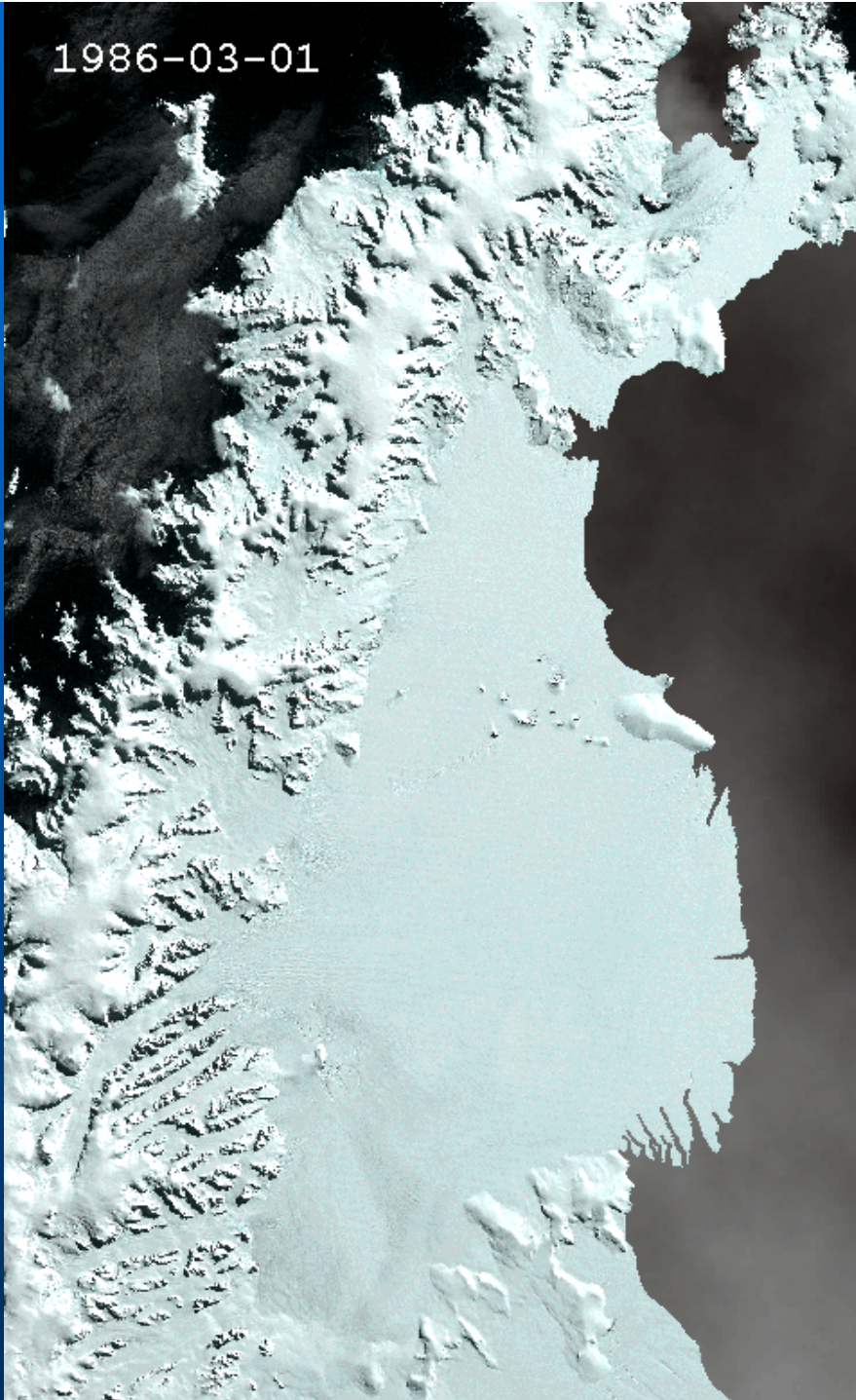
Atmospheric Carbon Dioxide Concentration and Temperature Change





<http://climate.jpl.nasa.gov/ClimateTimeMachine/ClimateTimeMachine.cfm>

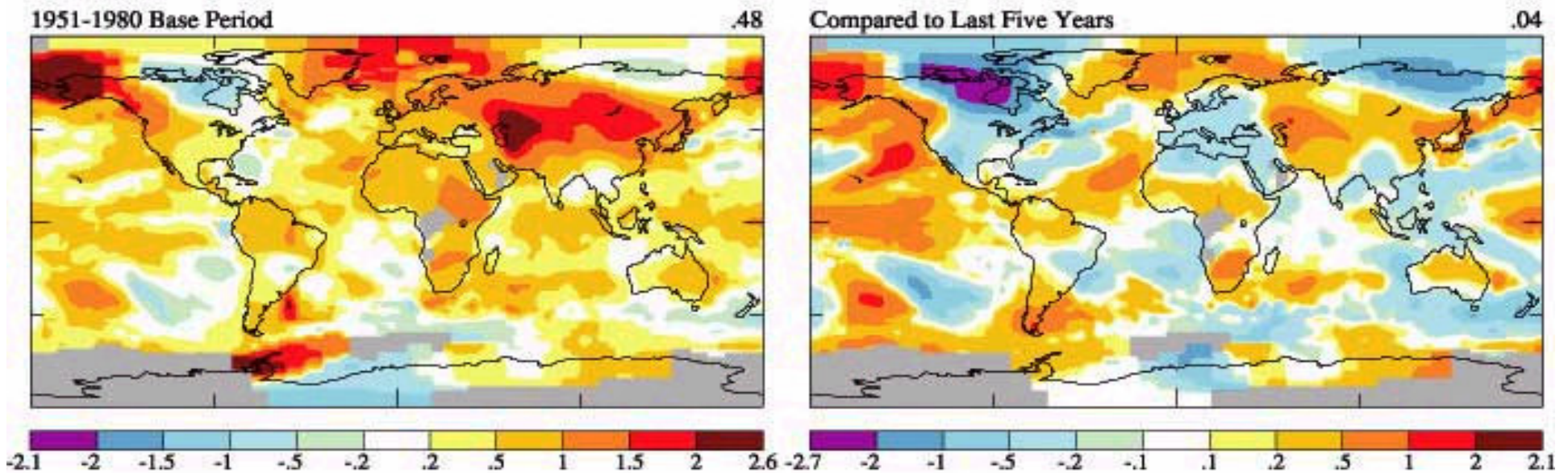
1986-03-01



http://dude.uibk.ac.at/Projects/Larsen_Ice_Shelf

O norte da Península seria um dos locais com aquecimento mais intenso.

2004 Annual Mean Surface Temperature Anomalies (°C)

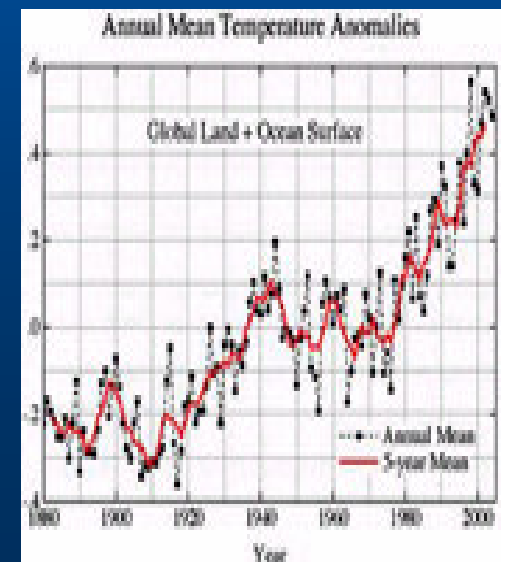


“The 2004 meteorological year was the fourth warmest year in the period of accurate instrumental data (since the late 1800s).”

The annual-mean global surface temperature is 0.48 °C above the climatological mean (1951-1980 average) in the GISS analysis, which uses meteorological station measurements over land and satellite measurements of sea surface temperature over the ocean.

James Hansen and Makiko Sato at

<http://www.giss.nasa.gov/data/update/gistemp/2004/>



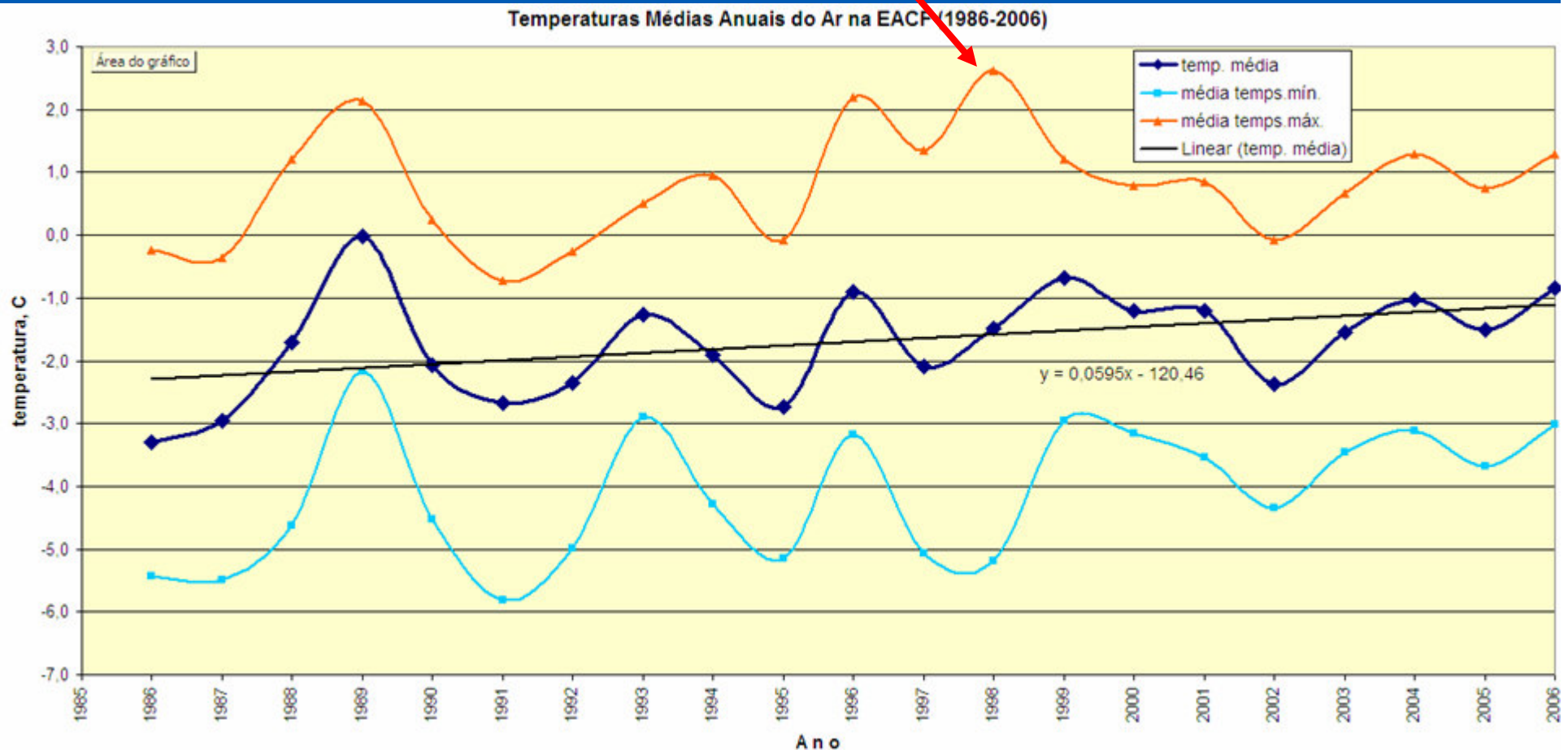
O detalhe do resfriamento no norte da Península mostra decréscimo de 0.5°C in 6 anos.

(fonte: <http://www.cptec.inpe.br/antarctica>)



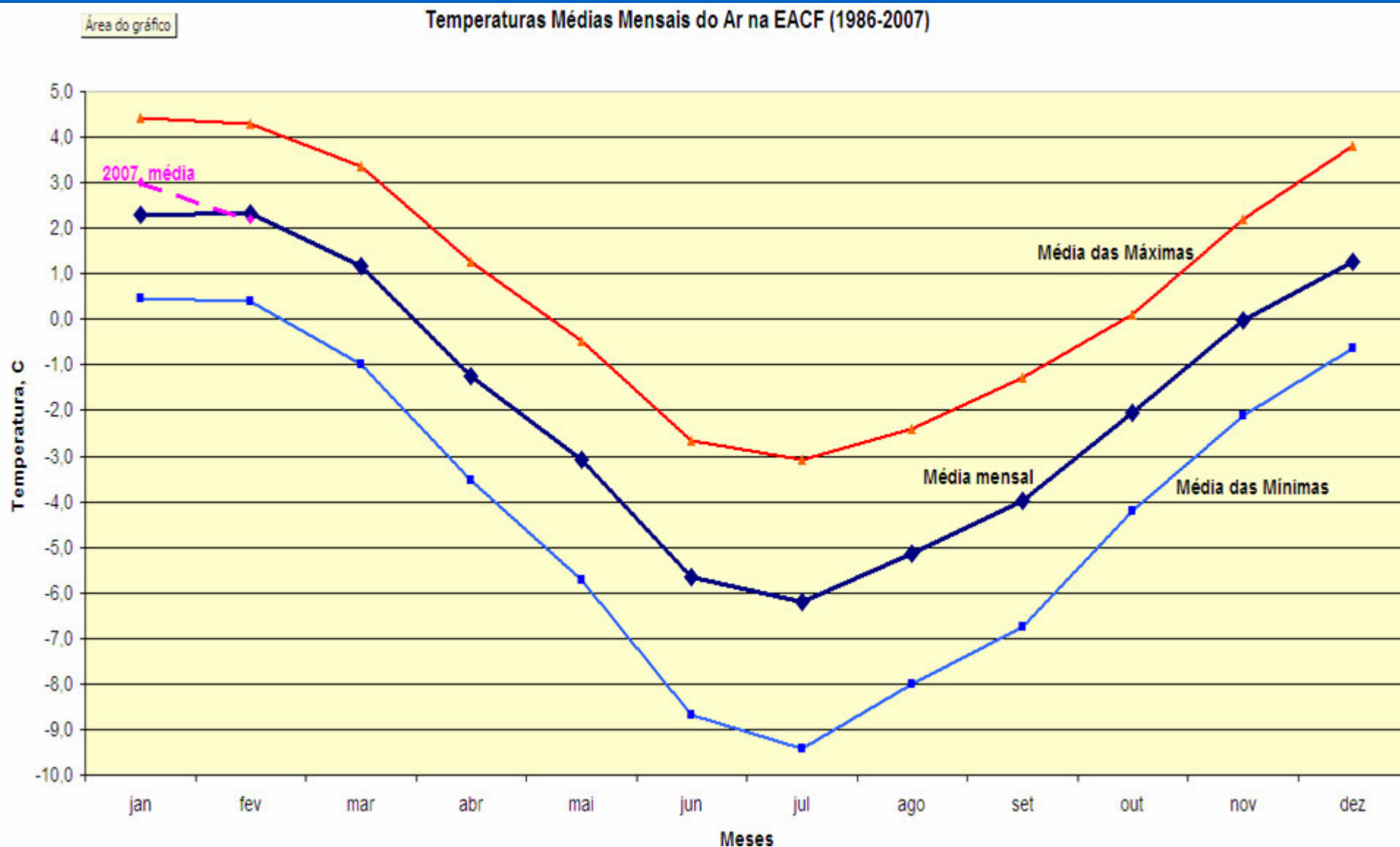
A redução é notada também nas temperaturas médias extremas, a partir de 1998. O ano 2006 foi novamente quente, indicando a retomada do aquecimento; 2007 indicará a tendência de aumento ou queda da temperatura.

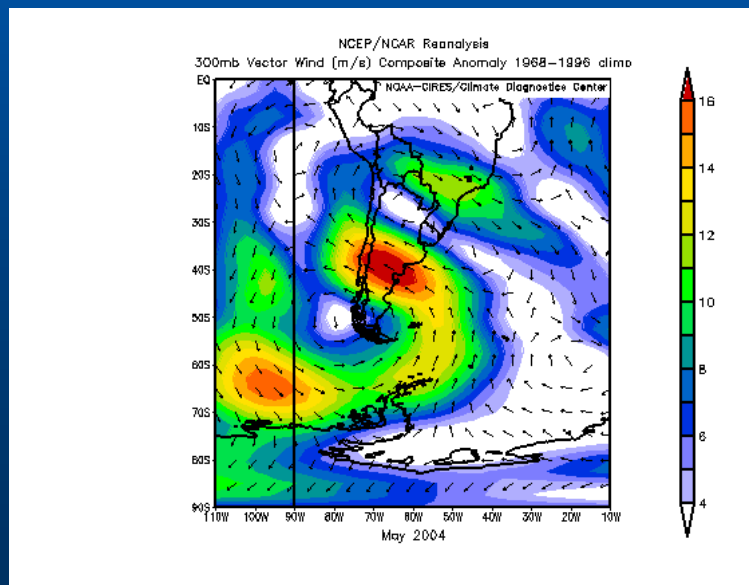
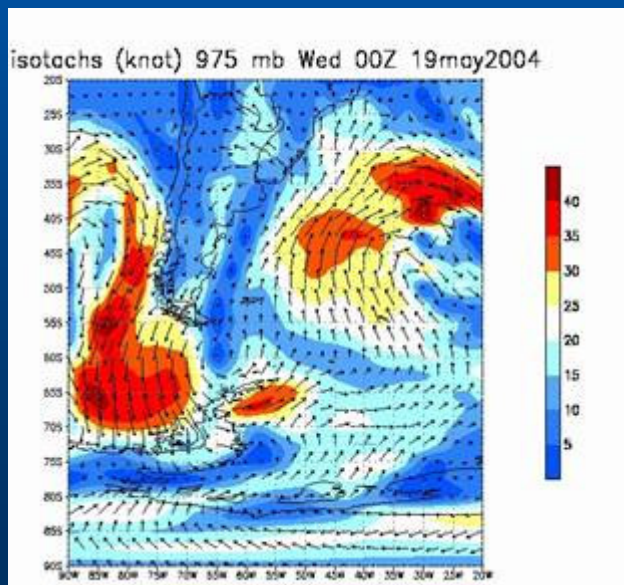
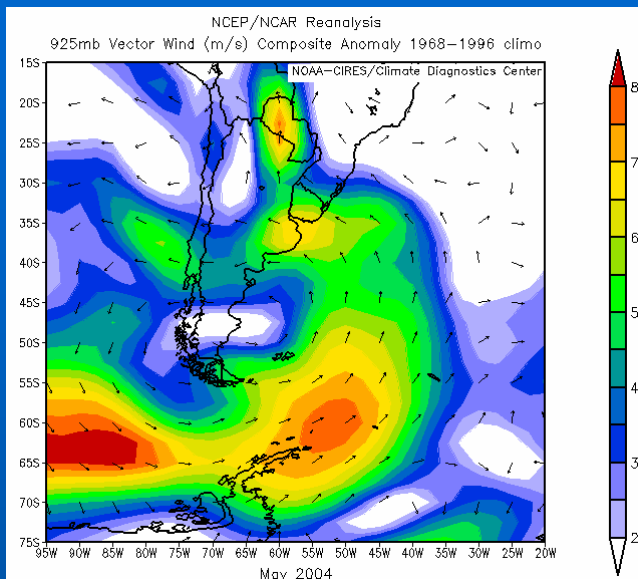
(fonte: <http://www.cptec.inpe.br/antarctica>)



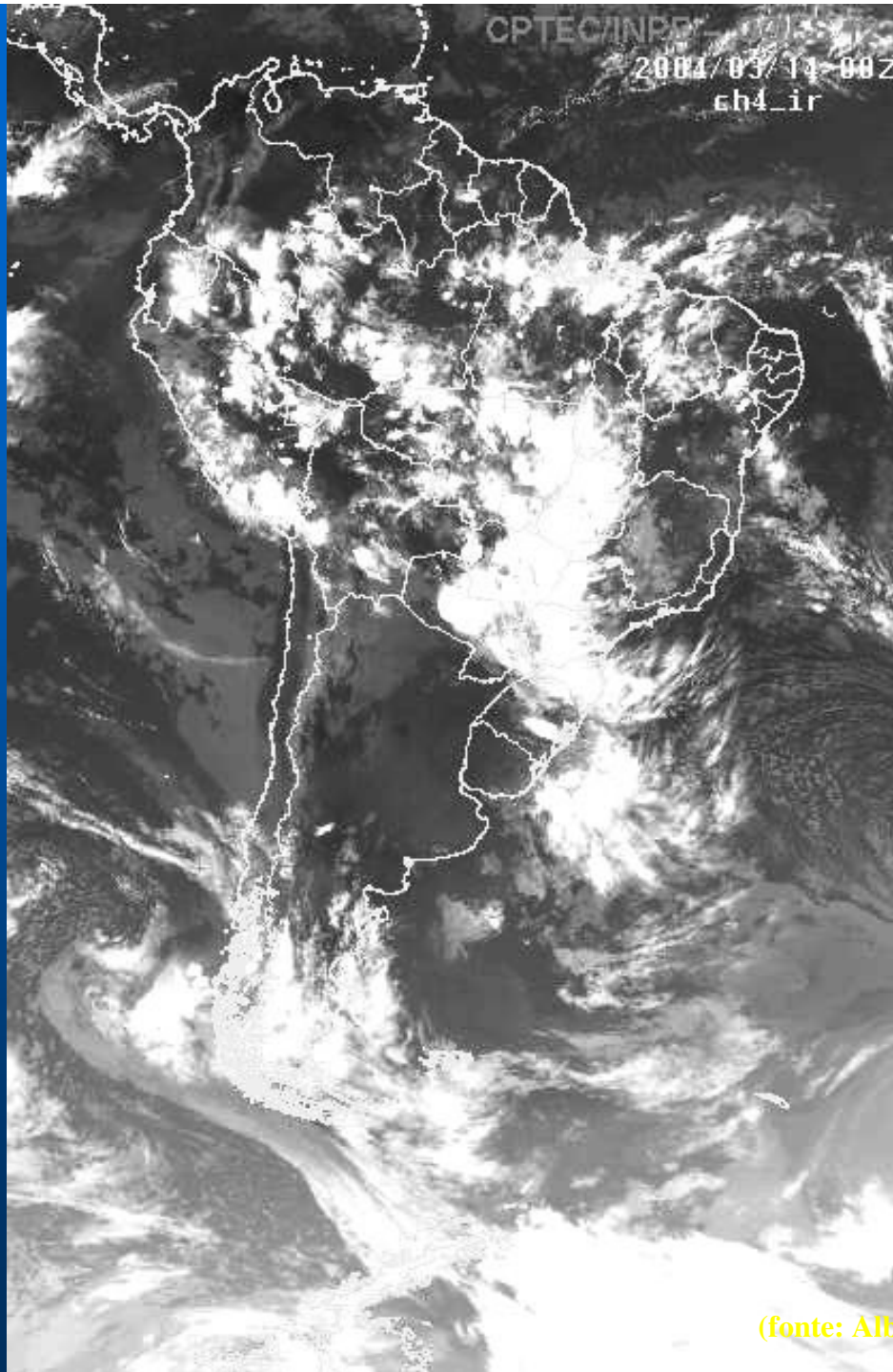
2007 iniciou com janeiro acima da média climatológica, e fevereiro e março abaixo da média. Aguarda-se com grande expectativa o que irá suceder no decorrer do ano. Continua o aquecimento com perspectivas preocupantes?

(fonte: <http://www.cptec.inpe.br/> antarctica)





Existe uma relação entre essas massas de ar com ondas de frio e calor, geadas e estiagens no sul do Brasil e repercussões nos recursos hídricos, na indústria, no comércio e na agricultura, inclusive com necessidade de revisão no calendário agrícola.

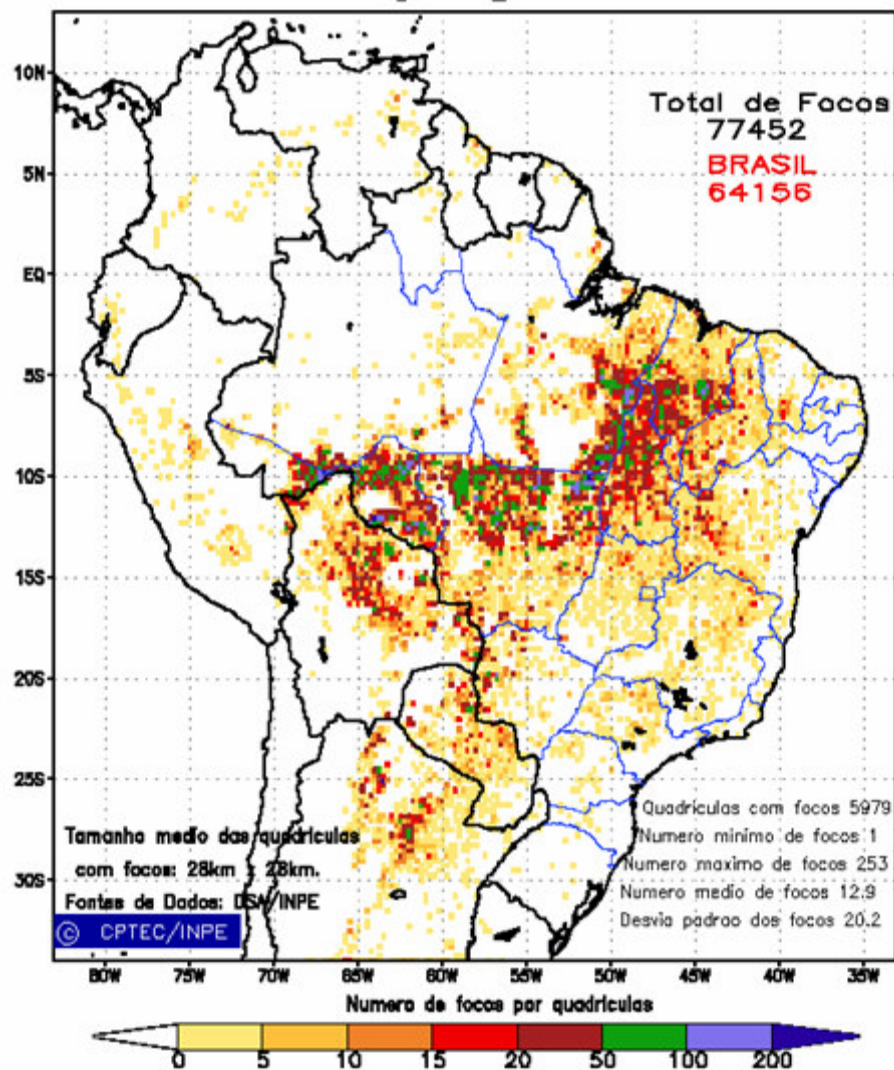


“Catarina”
vindo da
Antártica e
atingindo a
costa
brasileira

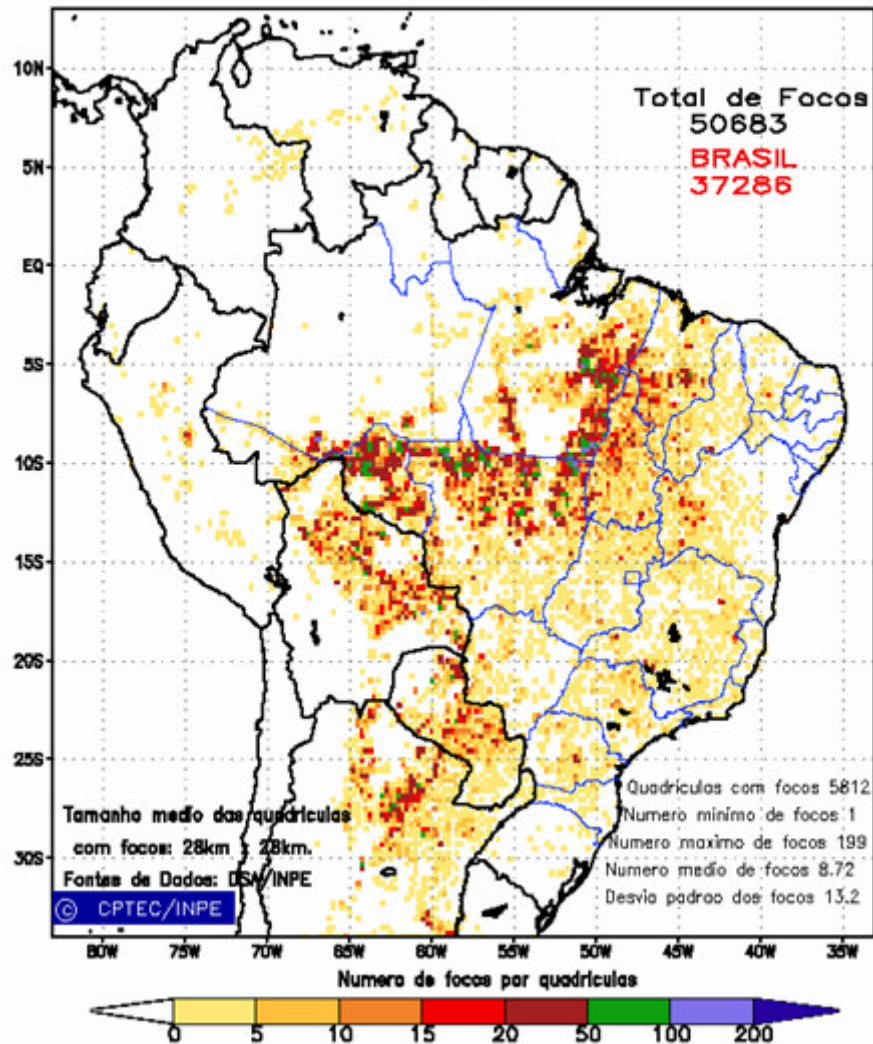
(fonte: Alberto Setzer – <http://www.cptec.inpe.br/antarctica>)

Queimadas na América do Sul (a maior contribuição do Brasil para os gases do "efeito estufa")

Focos de Queima
Acumulado de setembro de 2005
NOAA12 - passagem as 21GMT



Focos de Queima
Acumulado de setembro de 2006
NOAA12 - passagem as 21GMT





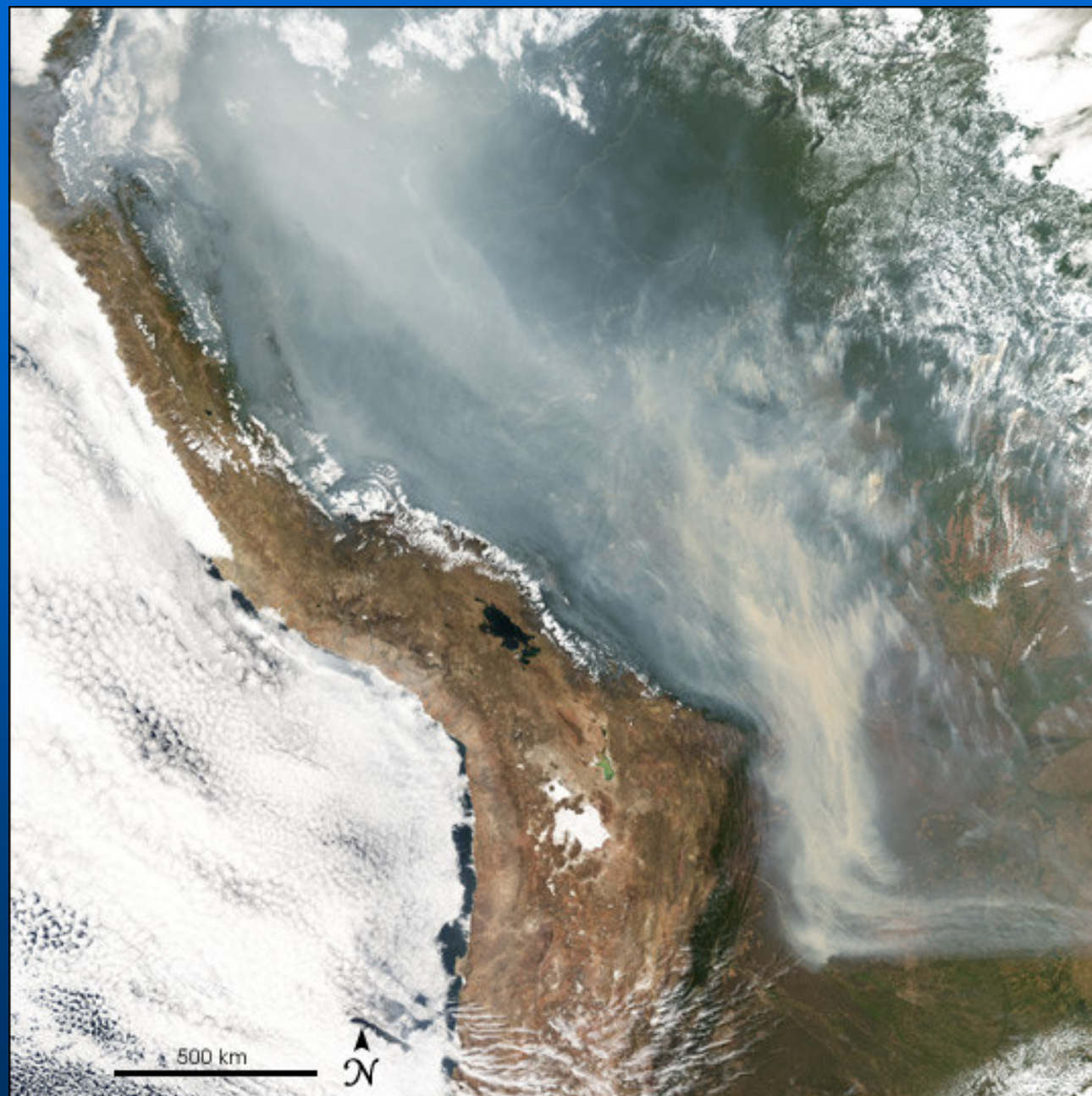
15.000 a 30.000 km²
de desmatamento
anualmente !!!

**Exemplo de pluma
atingindo altos níveis
da atmosfera
(Queimadas de
desmatamento, R
ondônia, 2002)**

(fonte: Alberto Setzer – <http://www.cptec.inpe.br/antarctica>)

Fumaça das
queimadas na
América do Sul
na imagem
AQUA/MODIS
de 14/Set/2004.

Notar a
dimensão
continental da
pluma e seu
transporte para
o Sul.



(fonte: Alberto Setzer – <http://www.cptec.inpe.br/antarctica>)

Trabalho de 2006 mostrando as emissões das queimadas brasileiras em 1997, seu modo de transporte para o sul e as medidas da contaminação na Est. Antártica Com. Ferraz.

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 111, XXXXXX, doi:10.1029/2005JD006086, 2006

Apportionment of black carbon in the South Shetland Islands, Antarctic Peninsula

Enio Bueno Pereira

Center for Weather Forecasts and Climate Studies, National Institute for Space Science, Cachoeira Paulista, São Paulo, Brazil

Heitor Evangelista and Kely Cristine Dalia Pereira

Laboratory of Radioecology and Global Change, State University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Iracema F. A. Cavalcanti and Alberto W. Setzer

Center for Weather Forecasts and Climate Studies, National Institute for Space Science, Cachoeira Paulista, São Paulo, Brazil

Received 25 April 2005; revised 24 August 2005; accepted 11 October 2005; published XX Month 2006.

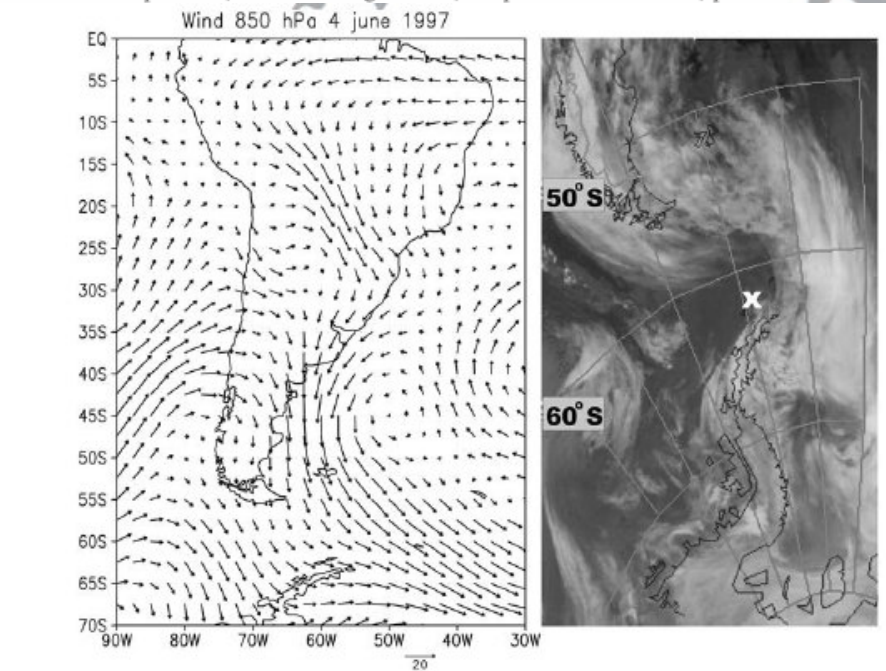
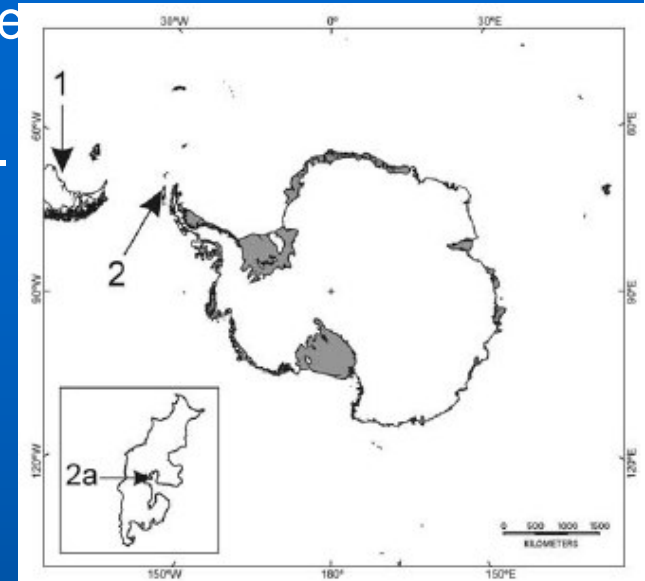


Figure 10. (left) Wind vectors at 850 hPa from NCEP reanalysis during 04/06/1997 and (right) NOAA 12 satellite image for the same day.

XXXXXX PEREIRA ET AL.: BLACK CARBON IN THE ANTARCTIC PENINSULA XXXXXX

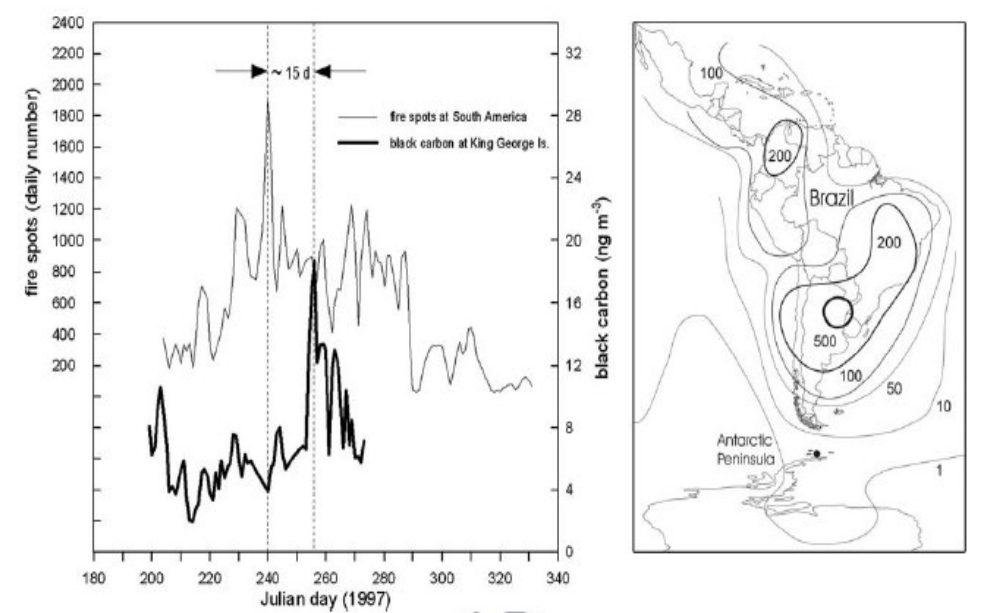


Figure 9. (left) BC and fire spot numbers monthly averages for the winter-to-spring; (right) a global dispersion model of BC with focus on Latin America-West Antarctic area (based on *Perner et al.* [1993]).



MEDIDAS DE OZÔNIO E RADIAÇÃO UV

SÃO INÚMEROS OS INSTRUMENTOS UTILIZADOS PARA MEDIR
O OZÔNIO, GASES MINORITÁRIOS E A RADIAÇÃO UV.

Instrumentos de superfície, radares, sensores em balão, em avião, foguetes ou satélites.

SUPERFÍCIE :

DOBSON

ESPECTROFOTÔMETROS BREWER

RADIÔMETROS

ESPECTRORADIÔMETROS

RADAR DE LASER - LIDAR

NA ATMOSFERA :

SONDAS DO TIPO ECC

SATÉLITES - ESPECTRORADIÔMETROS

FOGUETES - RADIÔMETROS E ESPECTRORADIÔMETROS

SENSORES EM AVIÕES - COLETORES DE GASES

LOCAIS DE OBSERVAÇÃO:

SÃO 7 LABORATÓRIOS COM
COLETAS CONTÍNUAS DE DADOS
MOSTRADOS NO MAPA AO LADO.

O INPE TEM 2 TRAILERS PARA
CAMPANHAS DE MONITORAMENTO
DE QUEIMADAS E GASES
DO EFEITO ESTUFA.

South America



INSTRUMENTAÇÃO PARA MEDIR OZÔNIO, NO₂, SO₂ e RADIAÇÃO UV

ESPECTROFOTÔMETROS

RADIÔMETROS:

RADIOSSONDAS



BREWER
(7)

DOBSON
(2)



GUV
(3)

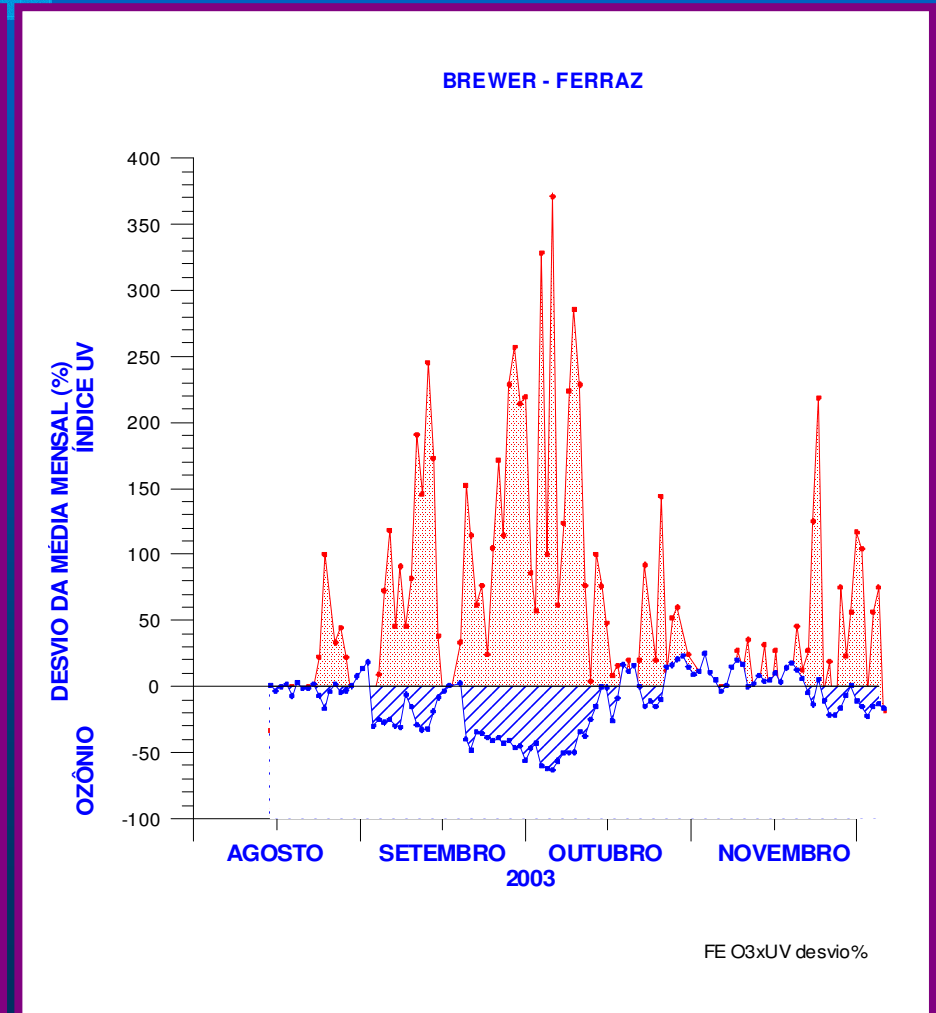
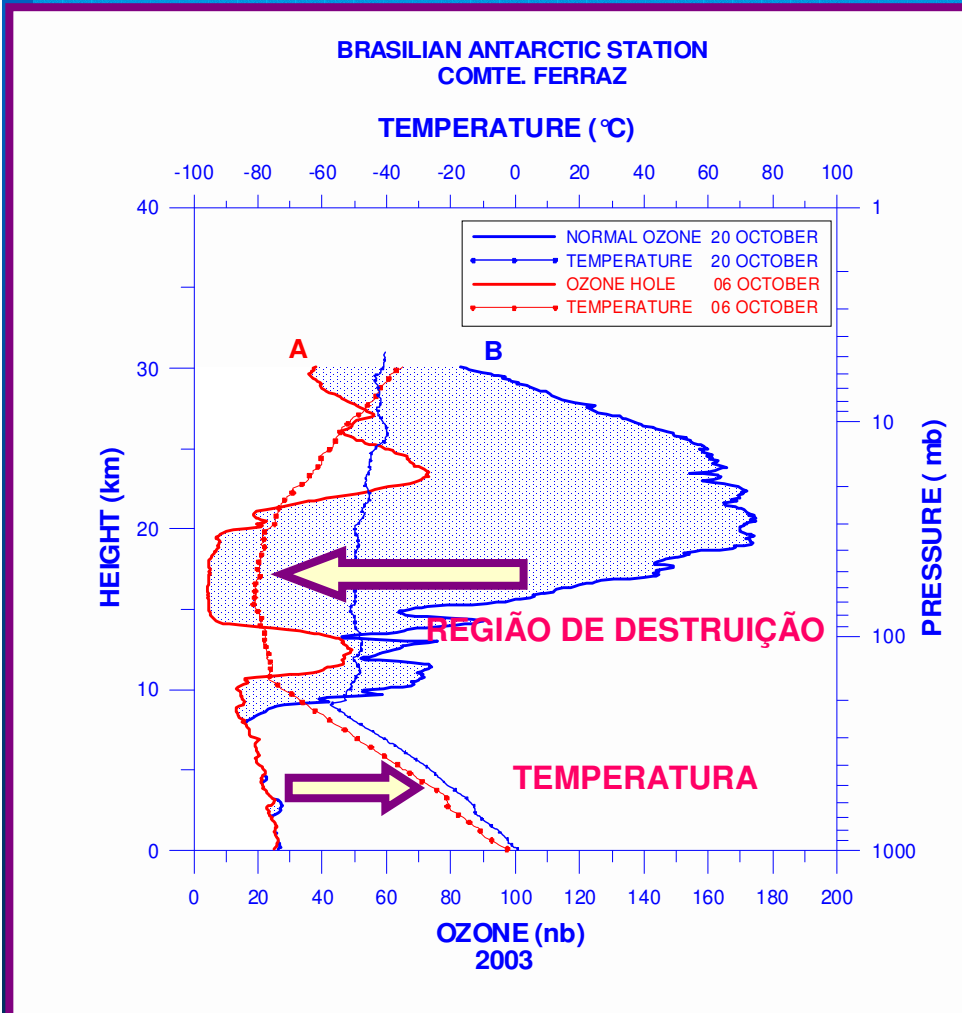


BIÔMETRO
(7)





AS INFORMAÇÕES OBTIDAS DO SOLO ATÉ 30 km DE ALTURA SÃO: CONCENTRAÇÃO DO OZÔNIO, TEMPERATURA, PRESSÃO, UMIDADE E VENTOS.



O BRASIL NO ANO POLAR INTERNACIONAL



A photograph of a sunset over a coastal city. The sun is low on the horizon, casting a bright orange glow across the sky and reflecting on the water. The city buildings are silhouetted against the bright light. The sky is filled with soft, wispy clouds.

Obrigado pela atenção!

Agradecimentos:

SBPC

SBMET

UFRN

MCT

INPE

PROANTAR/CNPq

SECIRM