



Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas
DCA/IAG/USP

Composição química da atmosfera

8 de agosto de 2019

Atmosfera é a camada de ar que envolve a Terra

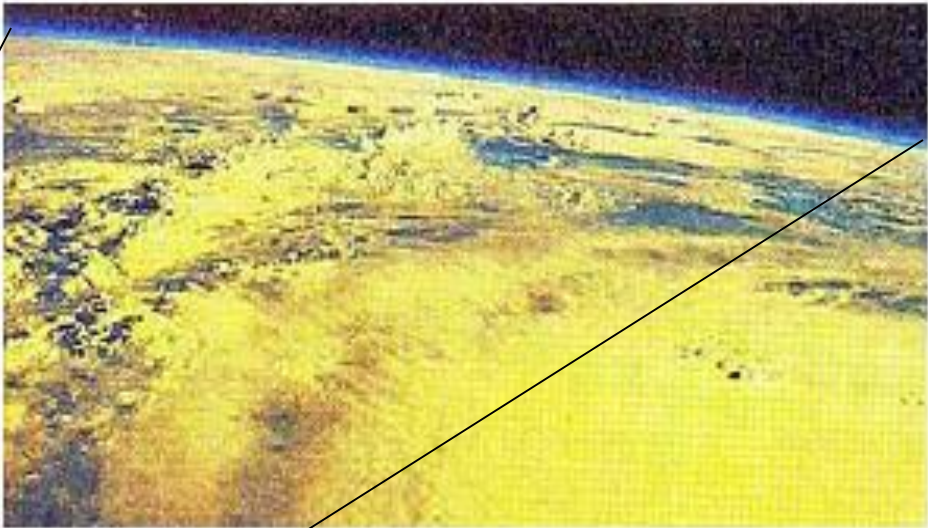
do grego *atmos* = vapor
do latim *sphaera* = invólucro.

Assim, a palavra atmosfera pode significar: invólucro de vapor.

Espessura da atmosfera

Atmosfera ~30 km
~90% do peso da atmosfera em ~15 km

Fina camada que mantém toda a VIDA do Planeta



Meteorology Today

Raio da Terra ~6400 km

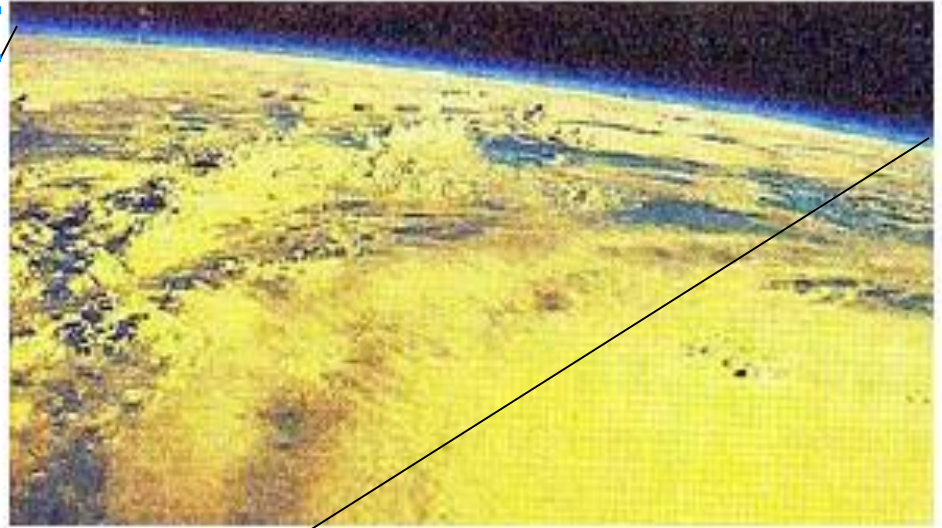


Espessura da atmosfera

Atmosfera ~30 km

~90% do peso da atmosfera em ~15 km

Fina camada que mantém toda a VIDA do Planeta



Meteorology Today

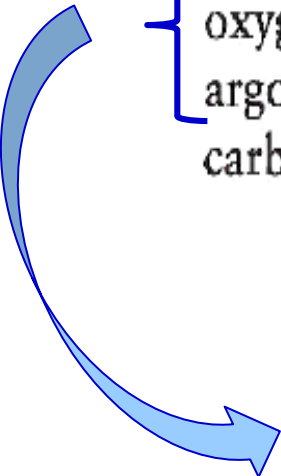
Raio da Terra ~6400 km



Região de estudo da química atmosférica

Composição do **ar seco** ao nível do mar

Constituent	Molar mass* (g·mol ⁻¹)	Composition (%)	
		Volume	Mass
nitrogen, N ₂	28.02	78.09	75.52
oxygen, O ₂	32.00	20.95	23.14
argon, Ar	39.95	0.93	1.29
carbon dioxide, CO ₂	44.01	0.03	0.05



99,97% da composição em volume
99,95% da composição em massa

Massa molar do ar seco (MM = 28,97 g mol⁻¹)

Atmosfera terrestre

Gas	Símbolo	Quantidade				
Nitrogênio	N ₂	78.08%	77.30%	76.52%	75.74%	74.96%
Oxigênio	O ₂	20.95%	20.74%	20.53%	20.32%	20.11%
vapor de água	H₂O	0%	1%	2%	3%	4%
Argônio	Ar	0.93%	0.92%	0.91%	0.90%	0.89%

Ar seco

Composição do ar seco ao nível do mar.

Atmosfera terrestre

Gases
majoritários

99,999%

Gás		% volume
Nitrogênio	N ₂	78,084
Oxigênio	O ₂	20,948
Argônio	Ar	0,934
<u>Dióxido de carbono</u>	CO ₂	0,033*
Neônio	Ne	0,00182
Hidrogênio	H ₂	0,0010
Hélio	He	0,00052
<u>Metano</u>	CH ₄	0,0002*
Criptônio	Kr	0,0001
Monóxido de carbono	CO	0,00001*
Xenônio	Xe	0,000008
<u>Ozônio</u>	O ₃	0,000002*
Amônia	NH ₃	0,000001
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	0,0000001*
Dióxido de enxofre	SO ₂	0,00000002*
<u>Óxido nitroso</u>	N ₂ O	0,00003*

Gases
traço

vapor de água - H₂O 0-5%

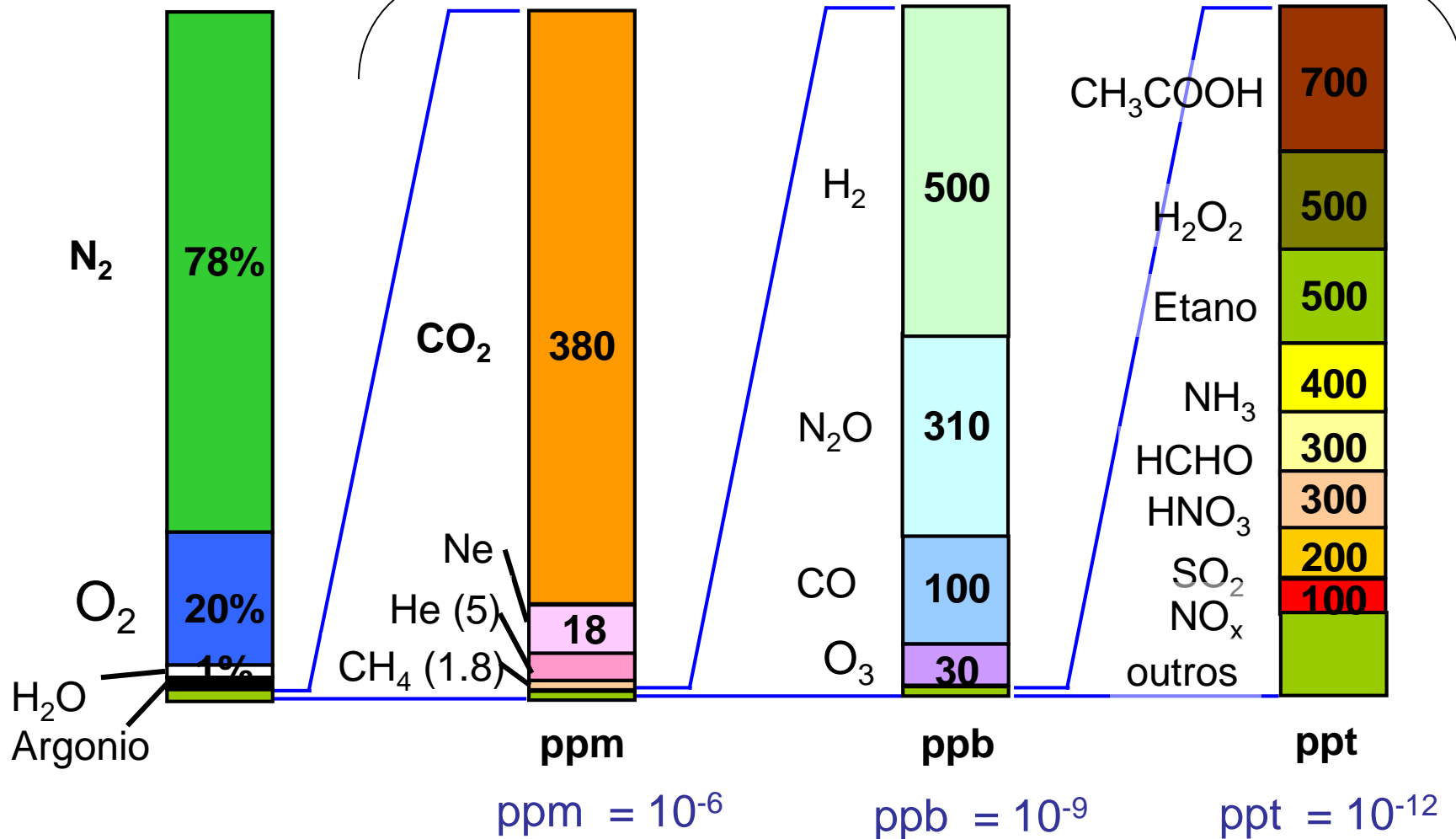
Material particulado 0,01 ppm

~ 10-20 µg m⁻³



Composição química da atmosfera: ar seco

Gases traço



Composição da atmosfera

- A atmosfera terrestre é afetada pela temperatura e pela pressão, bem como pela gravidade.
- As moléculas e os átomos mais leves são encontrados em altitudes maiores.
- Os dois componentes mais importantes da atmosfera são o nitrogênio, N_2 , e o oxigênio, O_2 .

- Os gases são altamente compressíveis e ocupam o volume total de seus recipientes.
- Quando um gás é submetido à pressão, seu volume diminui.
- Os gases sempre formam misturas homogêneas com outros gases.
- Os gases ocupam somente cerca de 0,1 % do volume de seus recipientes.

Atmosfera terrestre **permanente**: Composição do ar seco

Constituent	Formula	Percent by Volume	Molecular Weight
Nitrogen	N ₂	78.08	28.01
Oxygen	O ₂	20.95	32.00
Argon	Ar	0.93	39.95
Neon	Ne	0.002	20.18
Helium	He	0.0005	4.00
Krypton	Kr	0.0001	83.8
Xenon	Xe	0.00009	131.3
Hydrogen	H ₂	0.00005	2.02

Gases nobres Apresentam baixa reatividade, sendo até pouco tempo considerados inertes.

Gases permanentes representam a maior parte da massa atmosférica (99,999 %) e ocorrem em **proporção constante** em toda a atmosfera abaixo de 80 km.

Por causa de sua homogeneidade química, nesta região até cerca de 80 km da superfície da terra é chamada de **HOMOSFERA**.

Acima da homosfera está a

HETEROSFERA, onde gases leves

(como hidrogênio e hélio) tornam-se

predominante com o aumento da altitude.

Devido variação de sua composição com a altitude, a heterosfera não contém nenhum gás verdadeiramente permanente.

Divisão química

Do ponto de vista da concentração relativa dos gases, a atmosfera pode ser dividida em duas camadas: ***homosfera e heterosfera***.

A homosfera até ~100 km da atmosfera, onde predominam o nitrogênio e oxigênio. Acima de 100 km, localiza-se a heterosfera.

Existe ainda, uma camada intermediária entre a homosfera e heterosfera que é denominada de turbopausa.

No limite superior da heterosfera, em torno de 500 km de altitude, está localizado o limite superior da atmosfera. A partir deste nível encontramos a *exosfera*.

Os gases que escapam continuamente da atmosfera ocupam a parte superior da heterosfera e, portanto, apresentam menor peso molecular: hidrogênio e hélio. Assim, a exosfera é a região de escape dos gases atmosféricos.

GASES VARIÁVEIS são aqueles cuja distribuição na atmosfera varia no tempo e no espaço.

O mais abundante dos gases variáveis, vapor de água, ocupa até cerca de 0,25% da massa total da atmosfera. O vapor de água é encontrado em maior abundância até 5 km da atmosfera, enquanto que o ozônio apresenta maiores concentrações entre 25 a 35 km de altitude.

Constituent	Formula	Percent by Volume	Molecular Weight
Water Vapor	H ₂ O	0.25	18.01
Carbon Dioxide	CO ₂	0.036	44.01
Ozone	O ₃	0.01	48.00


Substância no estado gasoso é definida por 4 qualidades:

- Volume

- Quantidade de matéria (mol)

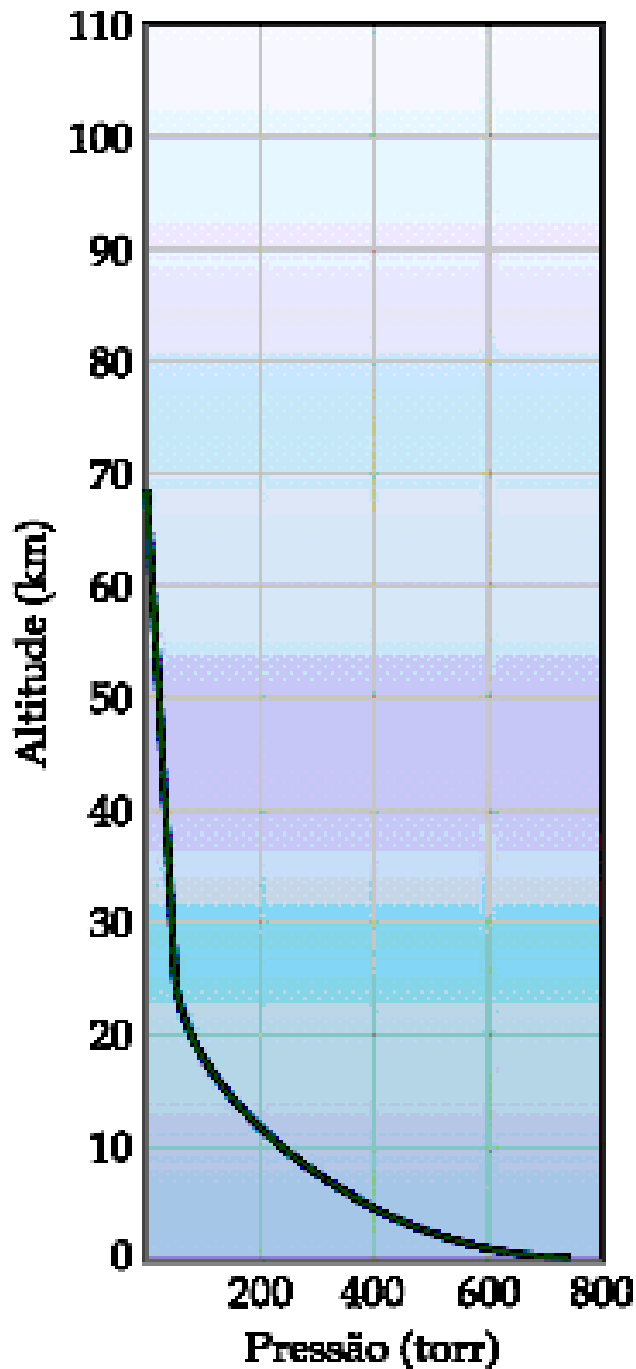
- Temperatura

- Pressão



Na atmosfera?

A pressão atmosférica diminui enquanto a altitude aumenta.



As quantidades relativas dos gases atmosféricos majoritários permanece constante até ~80Km mas, como indicado pela diminuição da pressão com o aumento da altitude (figura ao lado), a quantidade absoluta de cada gás diminui.

Lei barométrica

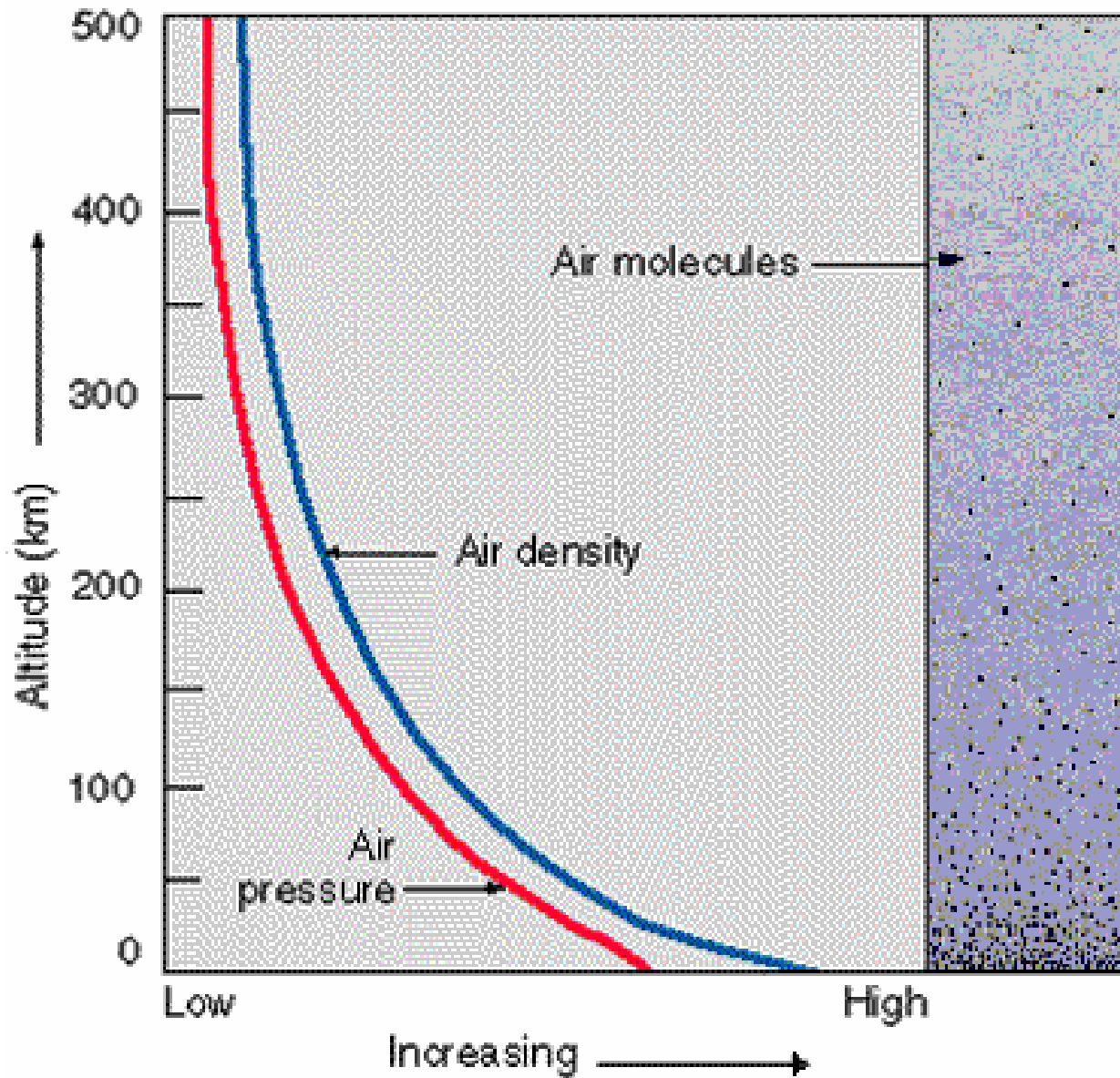


$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{M_a g}{RT} z\right)$$

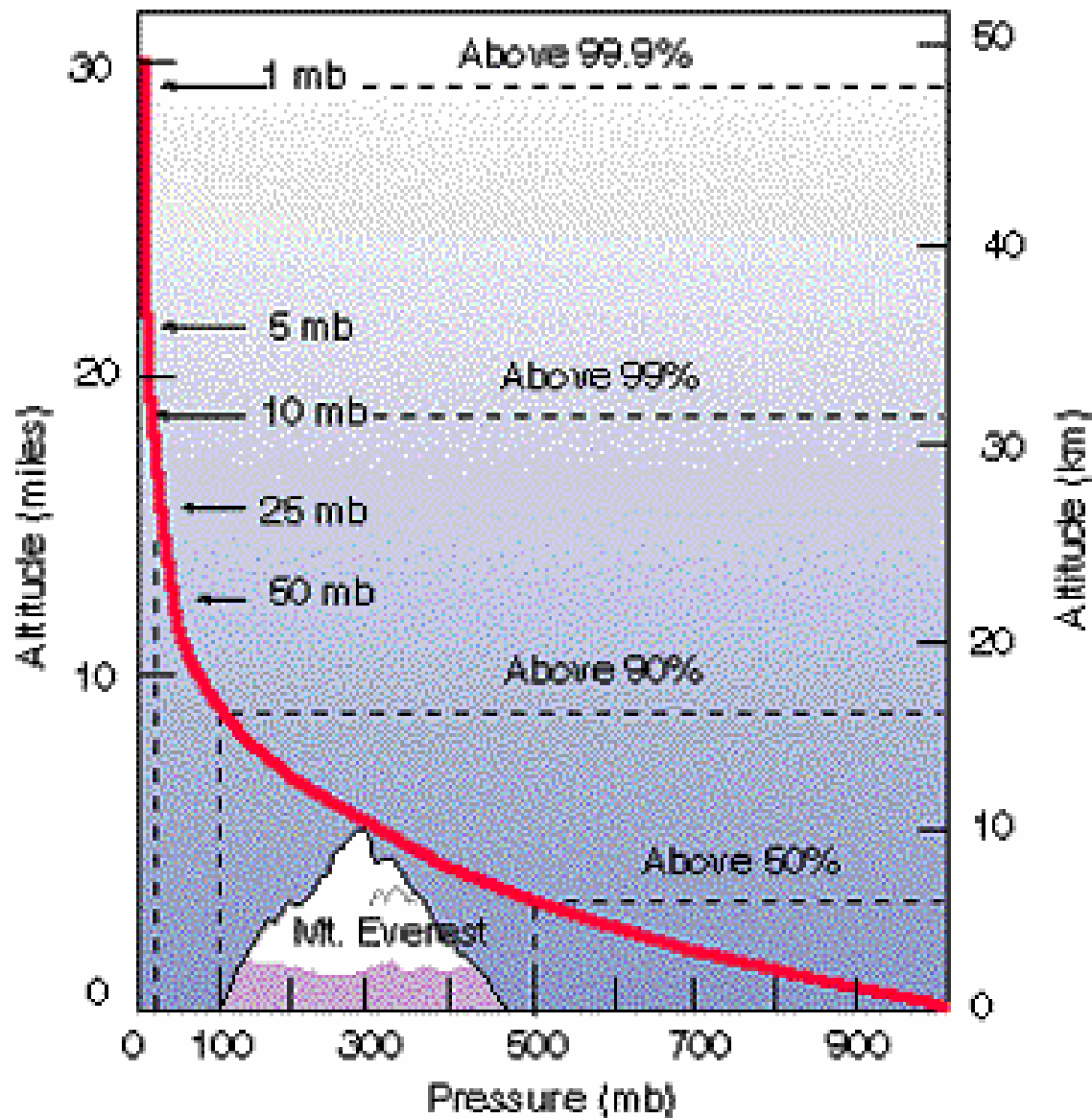
$$P(z) = P(0) e^{-\frac{z}{H}}$$

H (~8 km) =
escala de altura
da atmosfera

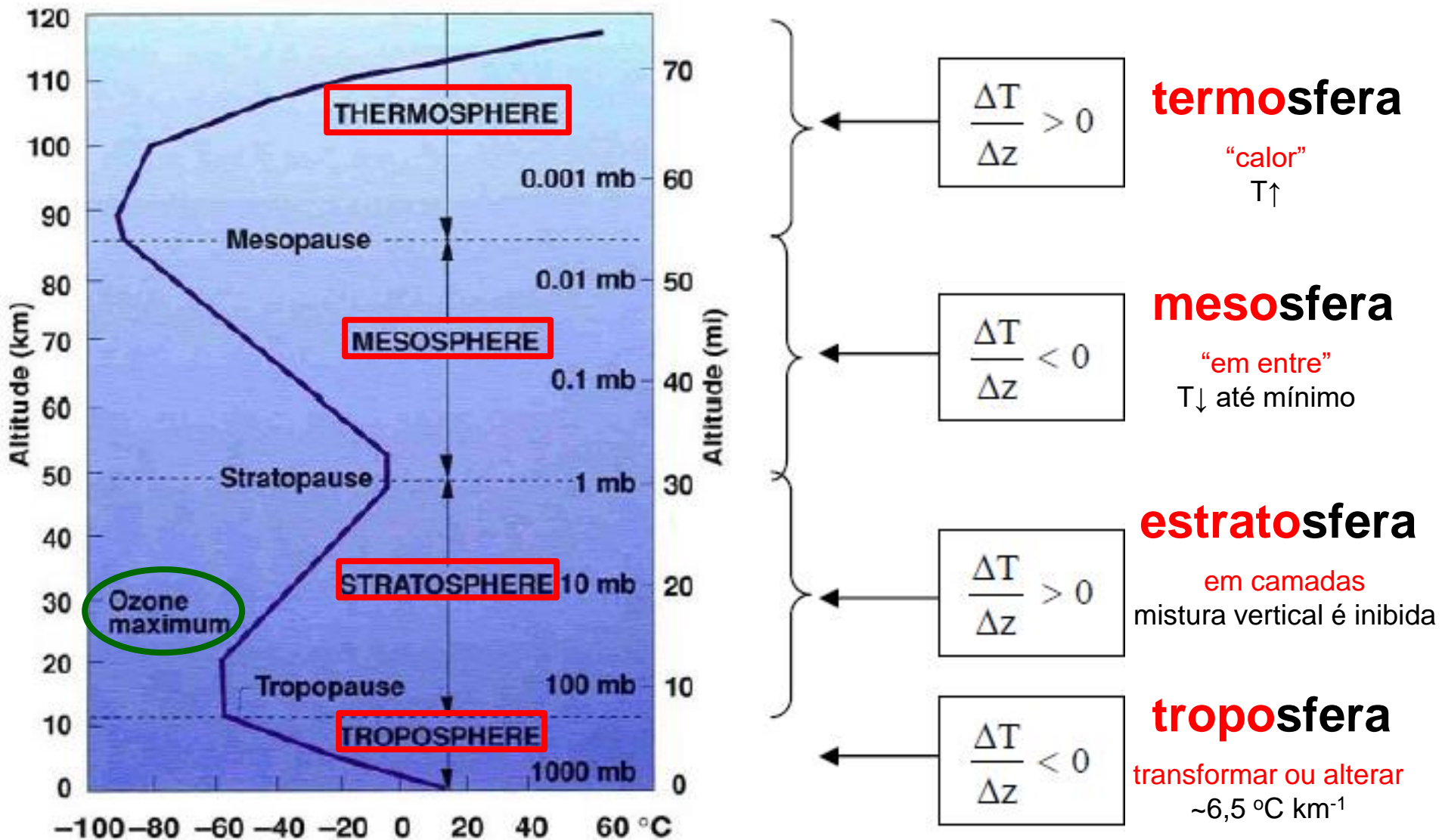
$$H = \frac{RT}{M_a g}$$



Distribuição vertical de massa na atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)



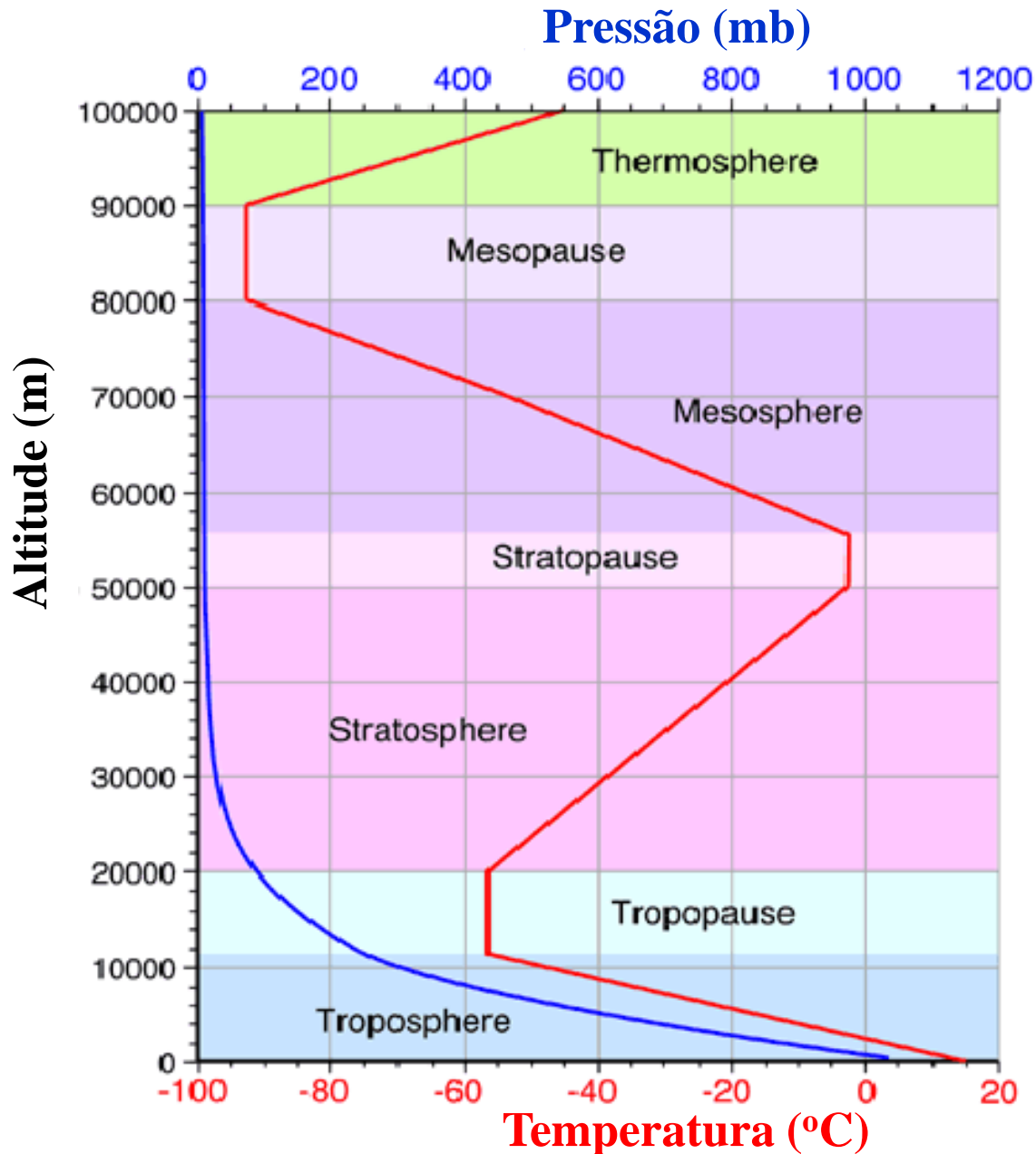
Variação da pressão do ar na atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)



Perfil vertical de temperatura na atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)

- Abaixo de uma altitude de 13 km (troposfera) a temperatura diminui de 290 K ($\sim 17^\circ\text{C}$) para 215 K ($\sim -58^\circ\text{C}$) enquanto a altitude aumenta.
- Na estratosfera (10 km - 50 km) a temperatura aumenta de 215 K para 275 K.
- Na mesosfera (50 km - 85 km) a temperatura diminui 275 K ($\sim -58^\circ\text{C}$) para 190 K ($\sim -83^\circ\text{C}$) e na termosfera (> 85 km) a temperatura aumenta.
- Aos limites entre as regiões são dados o sufixo *-pausa*.
- Há lenta mistura de gases entre as diferentes regiões na atmosfera.

Estrutura vertical da temperatura e da pressão



termosfera

mesopausa

mesosfera

estratopausa

estratosfera

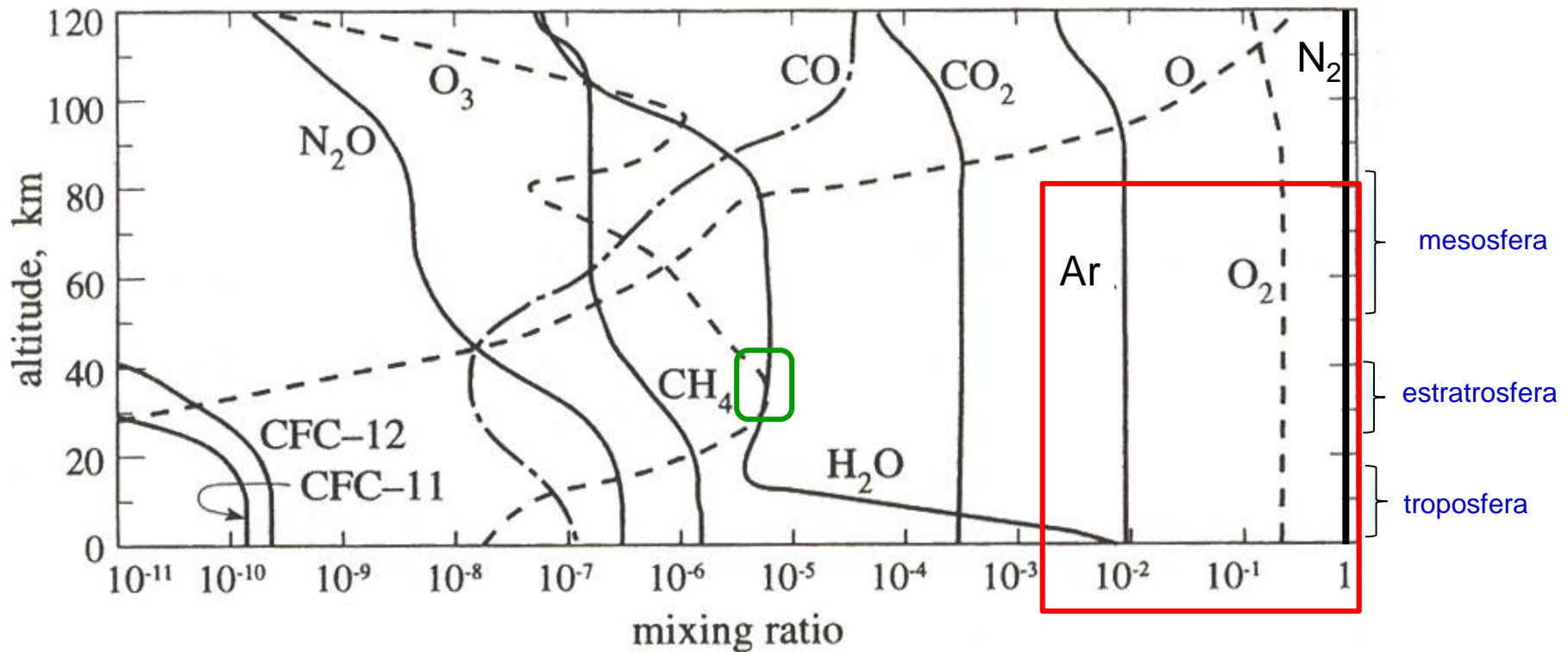
tropopausa

troposfera

Temperatura constante com altitude

$$T_K = T_C + 273,15$$

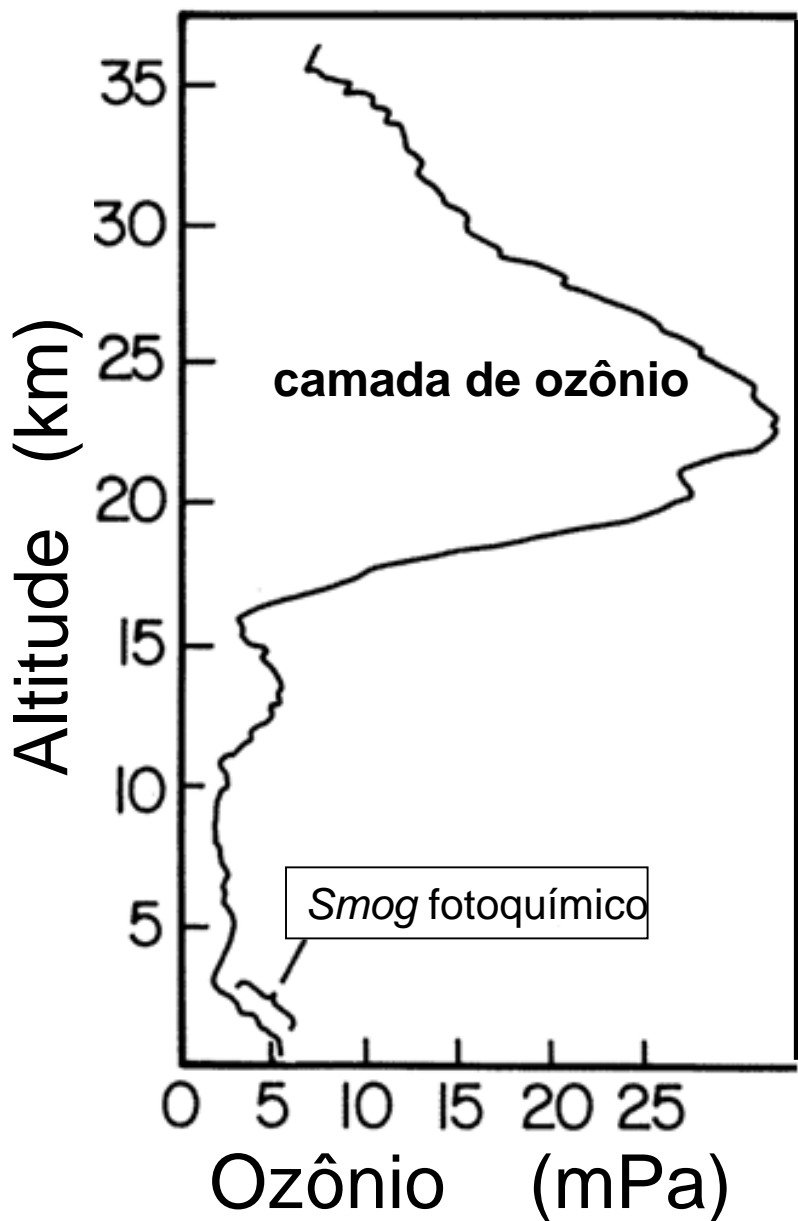
Perfil de variação da razão de mistura de alguns gases atmosféricos com a altitude



**Região da
camada de
ozônio**

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

Ozônio atmosférico



Ozônio estratosférico

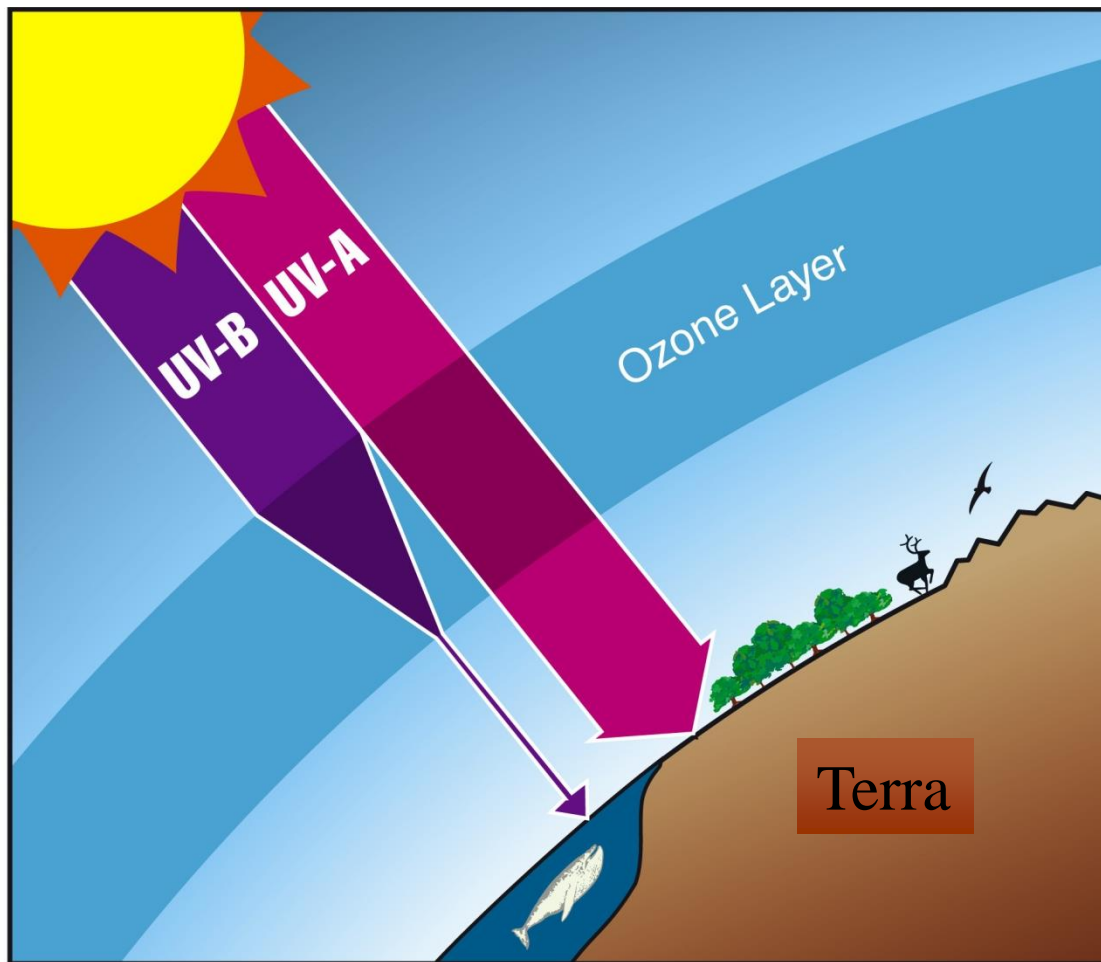
- ❑ 90% do ozônio atmosférico
- ❑ Papel benéfico: age como filtro de radiação UV
- ❑ Assuntos atuais:
 - Tendência global de diminuição
 - Buraco de ozônio todo ano na primavera na Antártica
 - Anos recentes perda de ozônio na primavera no Ártico

Ozônio troposférico

- ❑ Contém 10% do ozônio atmosférico
- ❑ Impacto negativo: efeitos tóxicos em humanos e vegetação
- ❑ Assuntos atuais:
 - Episódios de altas concentrações de ozônio em atmosfera urbana e rural

Importância do ozônio estratosférico:

Proteção da radiação UV a partir da camada de ozônio

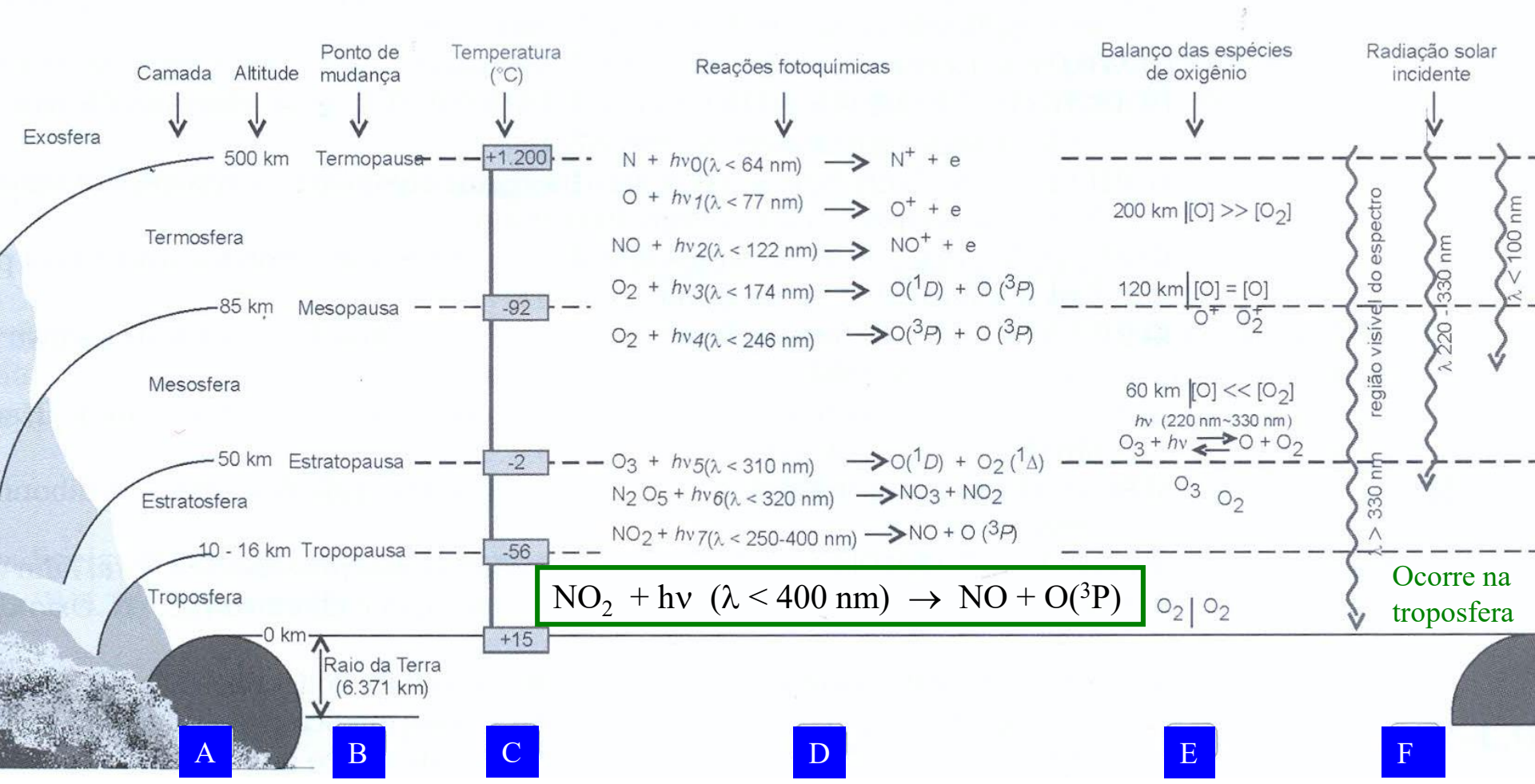


UVC (100 – 280 nm) → absorção por O_2

UVB (280 – 320 nm) → absorção por O_3

UVA (320 – 400 nm) → importante para síntese da Vit. D

Estruturas da atmosfera



A) Camadas atmosféricas e respectivas altitudes;

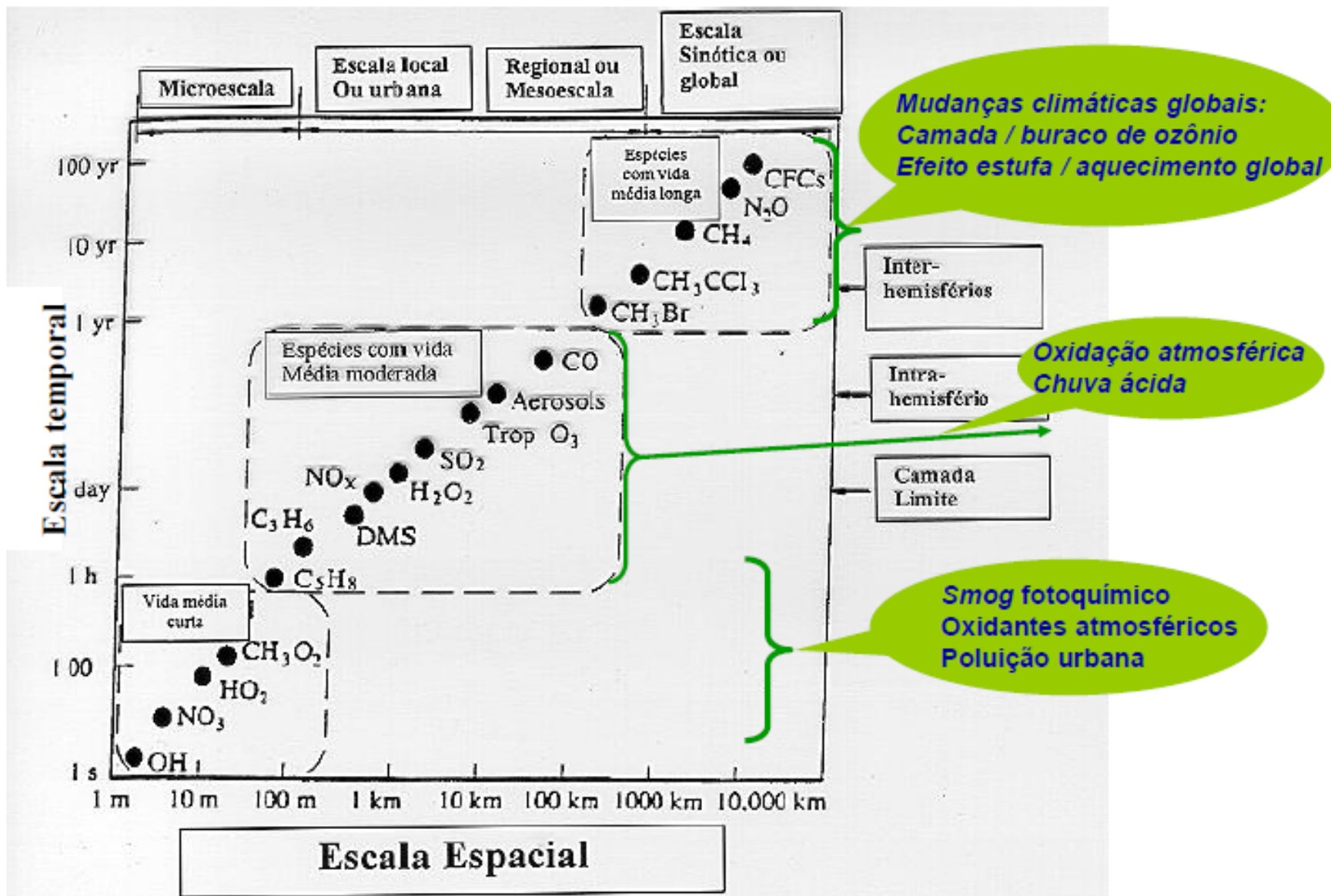
B) região de mudança da camada;

C) temperatura na região de mudança da camada;

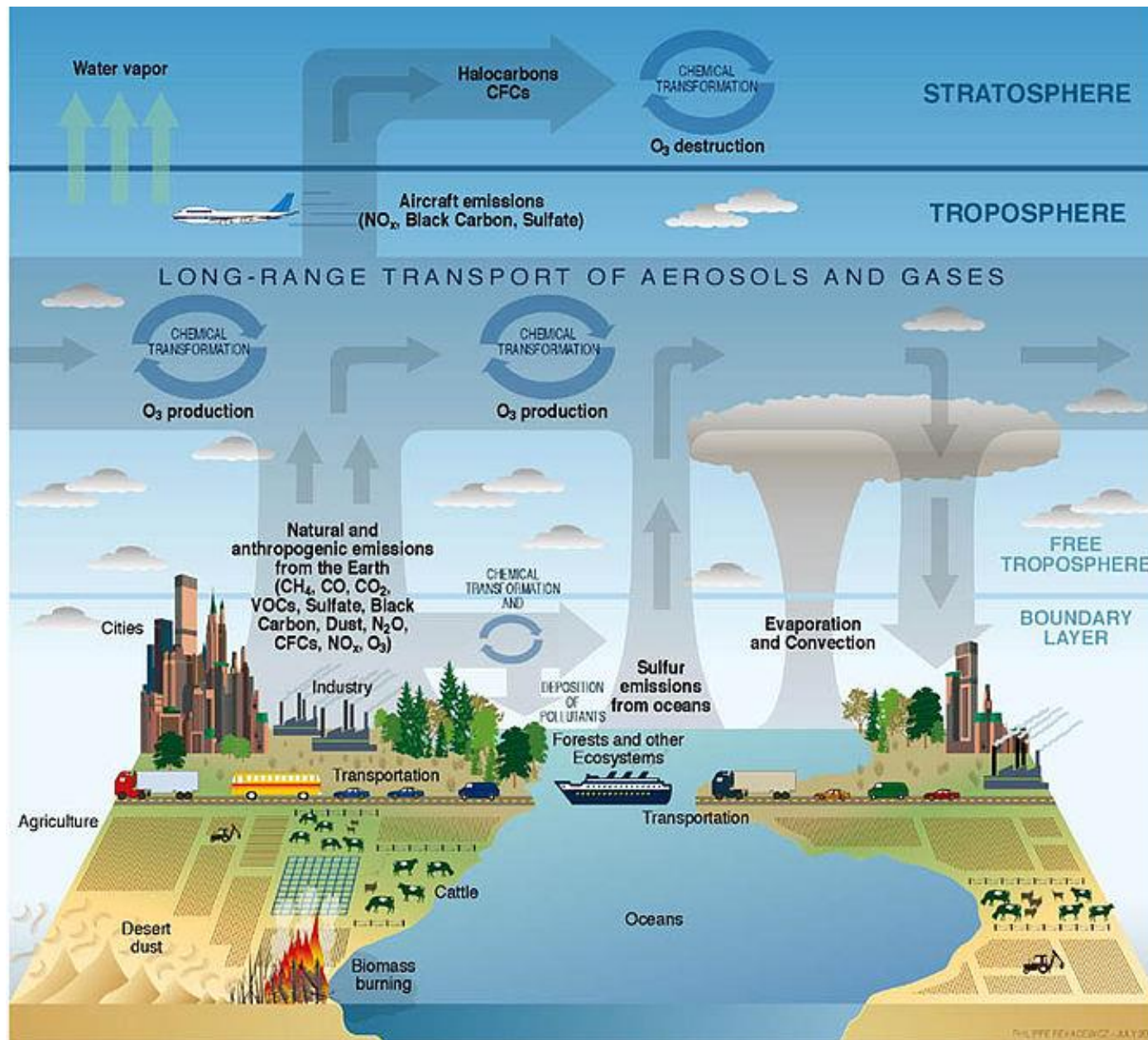
D) reações fotoquímicas;

E) balanço das espécies de oxigênio;

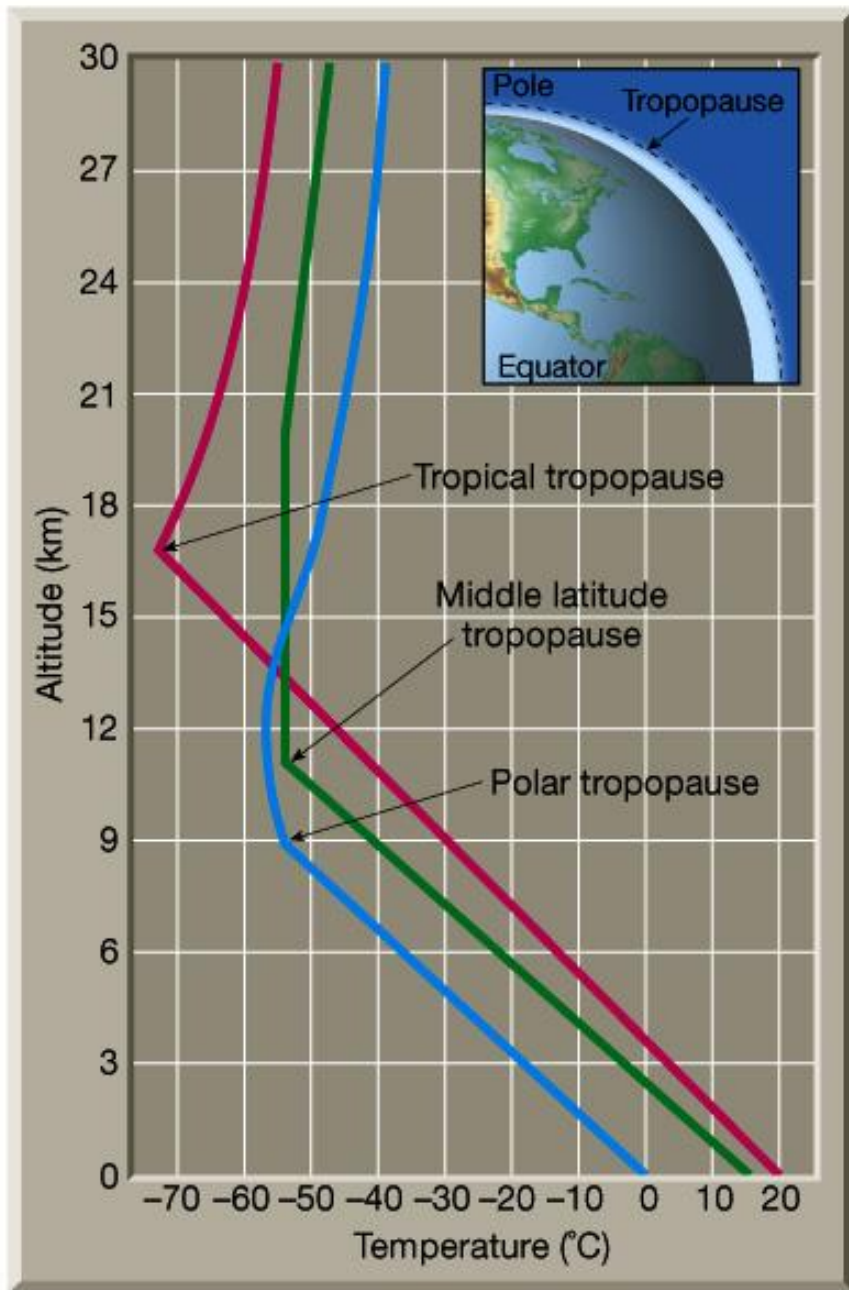
F) radiação solar que chega à superfície da Terra.



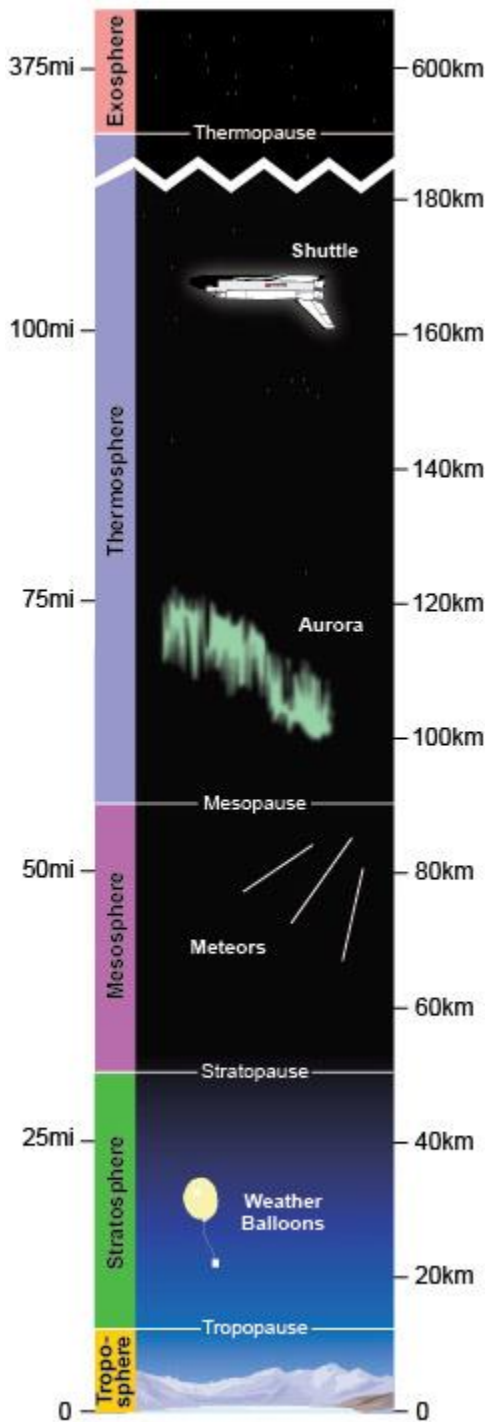
Escalas temporal e espacial da variabilidade dos constituintes atmosféricos (Seinfeld e Pandis, 1998)



Esquema de processos químicos e de transporte relacionados à composição atmosférica

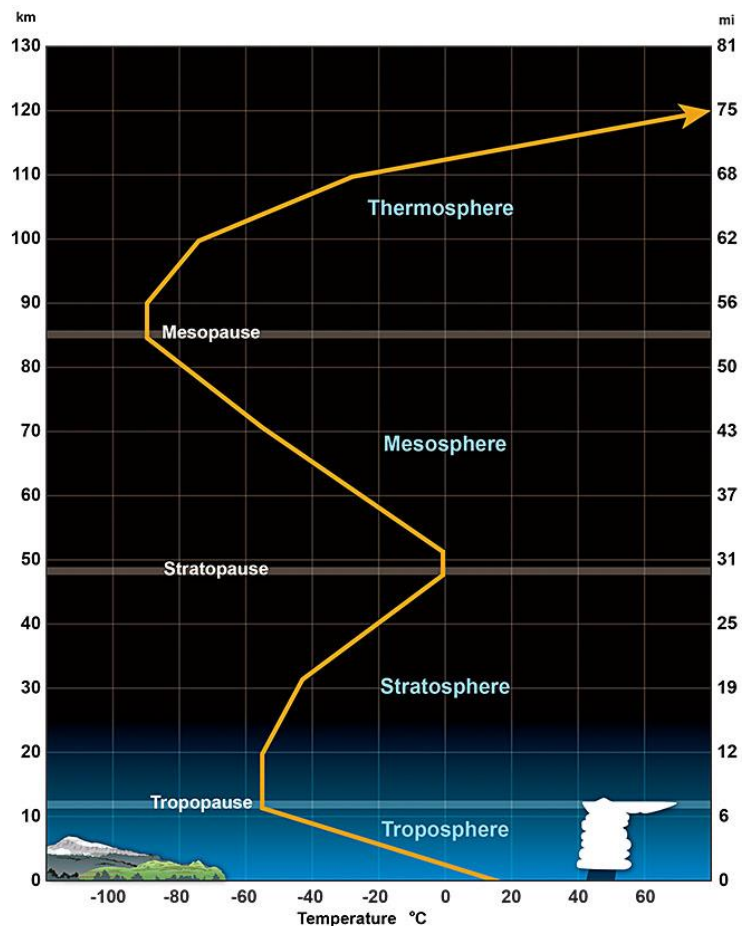


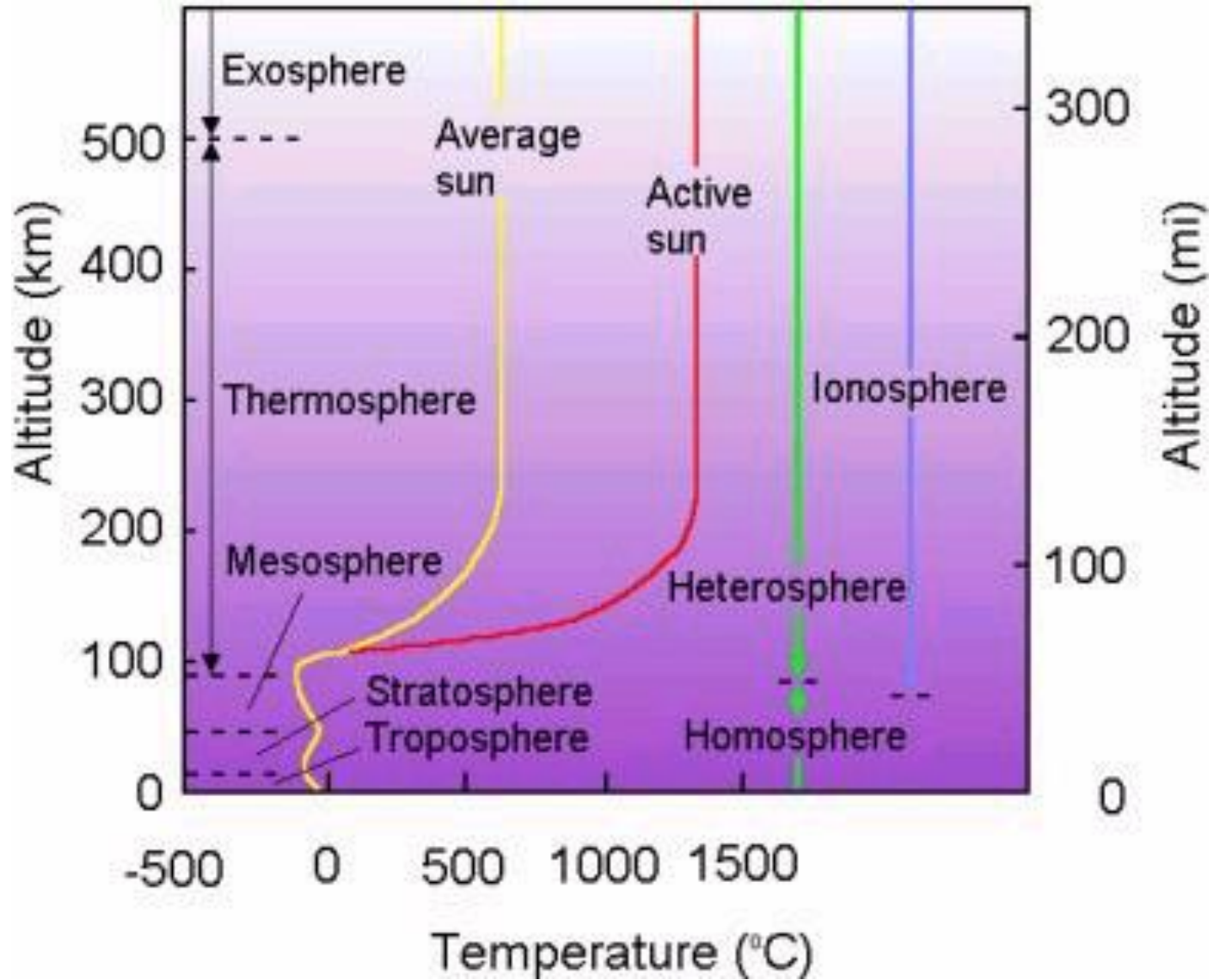
Estrutura atmosférica:
variação do perfil da
temperatura em
diferentes latitudes



Camadas da atmosfera: perfil de temperatura

<http://www.srh.noaa.gov/jetstream/atmos/layers.htm#ion>





Camadas da atmosfera. (Fonte: Meteorology Today)

Ionosfera

Altitude	densidade eletrônica
Abaixo 90km	D
90-140 km	E
Acima de 140 km	F

Entre essas regiões não existe necessariamente um mínimo, nem mudanças acentuadas de gradiente no perfil da concentração eletrônica

A natureza dos íons positivos na ionosfera variam com altitude. Região entre 80 e 110km, existe relativamente grandes concentrações de hidrogênio e oxigênio atômicos, juntamente com espécies reativas OH, NO e O₃.

ionosfera



Airglow in Allier (FRANCE) during the night of 13 August 2015

Essas espécies reativas participam de grande variedade de processos químicos, que levam a formação de produtos em estados excitados, com consequente emissão de fraca mas detectável luminescência \Rightarrow principal componente do **AIRGLOW**, luz emitida para atmosfera como resultado de processos fotoquímicos.



Airglow over the Very Large Telescope (VLT) platform, European Southern Observatory.

\neq **AURORA** \Rightarrow emissão muito mais intensa, resultado do bombeamento da atmosfera por elétrons e prótons provenientes do Sol. Ocorre principalmente nos polos magnéticos.



Exemplos de compostos presentes nas diferentes fases atmosféricas

Fase gasosa

NO óxido de nitrogênio

NO₂ dióxido de nitrogênio

NH₃ amônia

N₂O₅ pentóxido de dinitrogênio

HNO₃ ácido nítrico (vapor)

SO₂ dióxido de enxofre

MOP (POM) matéria orgânica policíclica

HPA (PAH) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Hg²⁺ íon mercúrio

Hg⁰ mercúrio elementar

PCBs bifenilas policlorinadas (pesticidas em geral)

D/F dioxinas/furanos

Exemplos de compostos presentes nas diferentes fases atmosféricas

Fase particulada (poeiras, aerossóis)

NH_4^+ íon amônio

NO_3^- íon nitrato

Compostos nitrogenados orgânicos

H_2SO_4 ácido sulfúrico

SO_4^{2-} íon sulfato

Hg^{2+} íon mercúrio

HgCl_2 cloreto de mercúrio

HgO óxido de mercúrio

Hg^0 mercúrio elementar

Pb chumbo

Cd cádmio

PCBs bifenilas policlorinadas

D/F dioxinas/furanos

MOP (POM) matéria orgânica policíclica

Fase aquosa

NO_3^- íon nitrato

NH_4^+ íon amônio

Compostos nitrogenados orgânicos

SO_4^{2-} sulfato

HSO_3^- bisulfeto

SO_3^{2-} sulfeto

Atrazina, alaclor,

cianazina (herbicidas) e produtos de degradação

PCBs bifenilas policlorinadas

Próxima aula:

Formação e evolução da atmosfera terrestre

Composição majoritária: N₂, O₂, CO₂

Kasting, J.F., Earth's Early Atmosphere, Science, 920-926, 1993.

Shih, P.M., Photosynthesis and early Earth, Current Biology 25, R845–R875, 2015.

Nunn, J.F., Evolution of the atmosphere, Proceedings of the Geologists Association, 109, 1-13, 1998.