

MICROFÍSICA DA PRECIPITAÇÃO

Capitulo 7 – Composição química de hidrometeoros

**Prof. OSWALDO MASSAMBANI, Ph.D.
Professor Titular**

**Departamento de Ciências Atmosféricas IAG-USP
massambani@usp.br
Maio - Junho de 2006**

Conteúdo

- ❑ Objetivos
- ❑ Introdução à microestrutura de nuvens e da precipitação
- ❑ Equilíbrio de fases
 - Potencial químico do vapor de água no ar úmido
 - Calor latente da mudança de fase
 - A equação de Clausius-Clapeyron
 - A variação da energia livre de Gibbs no processo de nucleação homogênea
- ❑ Aerossol atmosférico
 - A variação da energia livre de Helmholtz no processo de nucleação heterogênea
 - O equilíbrio entre gotas de solução aquosa e o ar úmido
 - A nucleação por íons
- ❑ O processo de difusão de vapor no crescimento e na evaporação de gotículas
 - O crescimento de uma população de gotículas em nuvens quentes
- ❑ A interação dinâmica entre as gotículas – O processo de colisão e coalescência
 - O crescimento de gotas na corrente ascendente
- ❑ A formação de gelo na atmosfera
 - O crescimento de cristais de gelo por difusão de vapor
 - O desenvolvimento da precipitação na fase gelo
- ❑ **Composição química de hidrometeoros**
- ❑ Microfísica da carga e da eletricidade atmosférica
- ❑ O sensoriamento remoto da precipitação
 - O espectro de tamanho de gotas
 - A taxa de precipitação e os parâmetros integrais e suas variabilidades

Capítulo 7 - Composição química de hidrometeoros

Como vimos nos capítulos anteriores, o ar contém uma grande variedade de partículas sólidas e líquidas além das gotas de água e dos cristais de gelo. Uma fração considerável dessas partículas servem como CCN e IFN, incorporando-se dentro das gotículas, das gotas e dos cristais de neve.

Esse é um processo de remoção de material particulados da atmosfera, geralmente denominado como **nucleation scavenging**. Quando as partículas da atmosfera é removida por colisão com os hidrometeoros, denominamos o processo de **impactation scavenging**.

Além disso, o ar contém uma variedade de gases além do vapor de água e dos constituintes permanentes. A maioria desses gases possuem solubilidade na água, de modo que é esperado que contribuam adicionalmente para a carga de espécies químicas na água da nuvem e da precipitação. A captura desses gases pelos hidrometeoros é também um processo de remoção denominado de **gas scavenging**. Os gases que particularmente contribuem para esse processo de remoção são as espécies quimicamente reativas como o CO₂, SO₂, NO₂, HNO₃, NH₃, HCL, H₂O₂, O₃, e os ácidos orgânicos como o HCOOH (ácido fórmico), CH₃COOH (ácido acético), e os aldeídos como o HCHO (formaldeído), como também os radicais OH, HO₂, NO₃, NO, Cl. Os gases não são somente “**colhidos**” pelas nuvens e pelas gotas, mas também pelos cristais os quais adsorvem os gases em suas superfícies.

A maioria dos sais contidos nas partículas do aerossol atmosférico se dissociam na água em íons.

A formação de íons também ocorre se certos gases reativos como CO_2 , SO_2 , HNO_3 , NH_3 e HCl são dissolvidos na água.

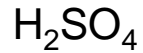
A análise química da nuvem, da água da chuva e da água da neve derretida demonstram a presença desses íons.

Os íons tipicamente encontrados são: H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- , HSO_4^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} e HCO_3^- .

As Tabelas 17.1 a 17.8 do Pruppacher & Klett apresentam uma síntese de muitos resultados de análises químicas da água da chuva e da neve coletadas em regiões urbanas, marítimas e rurais, indicando suas concentrações iônicas.

Observa-se maior concentração iônica em água de nuvens não precipitantes com gotículas pequenas, do que na água da chuva onde há a presença de grandes gotas. O mesmo se observa na nuvens stratus e nas neblinas. Há uma tendência a serem ácidas.

CCN :



Aerosol organico

Sal do mar

.....

IFN:



Micas

Outros silicatos

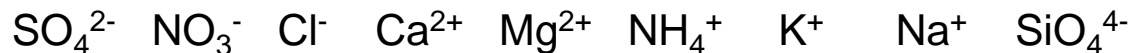
Outros minerais, sal do mar

Fragmentos de vegetal

Aerosol organico

Bactérias...

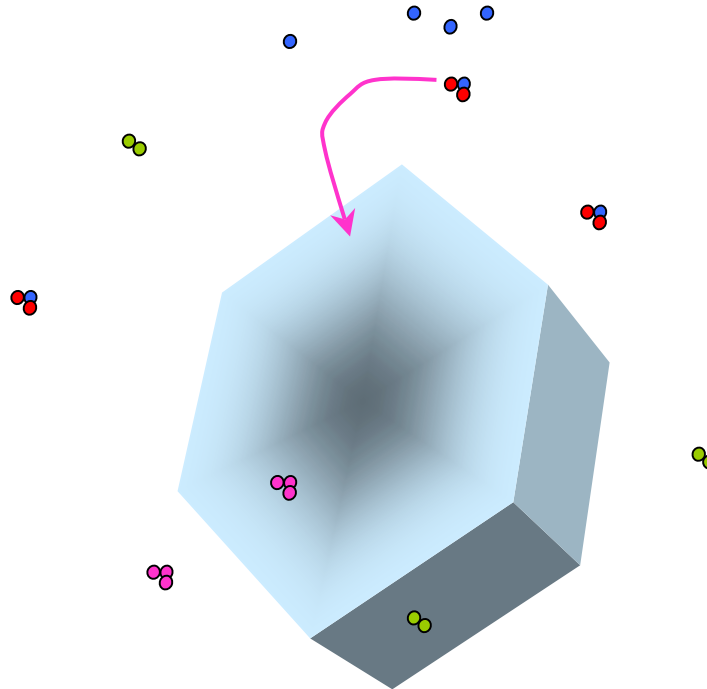
Espécies químicas que contribuem para o CCN e o IFN :



Compostos Orgânicos

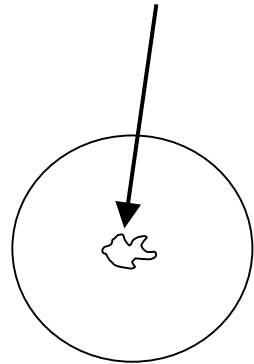
..... Todos os constituintes do aerosol atmosférico...

Cristais e os gases atmosféricos



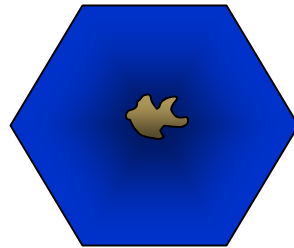
A interação dos gases com as superfícies do gelo

CCN

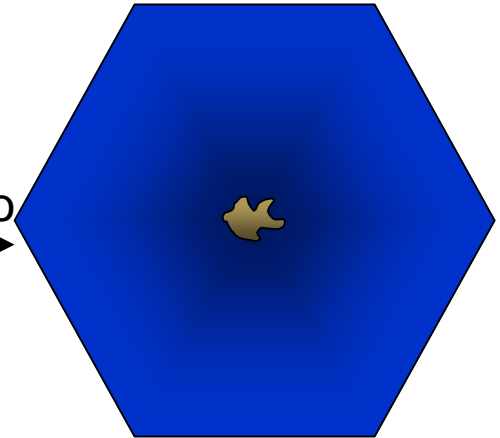


20 μm

Nucleação



Crescimento

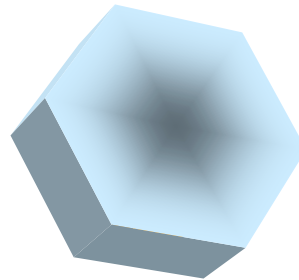


IFN

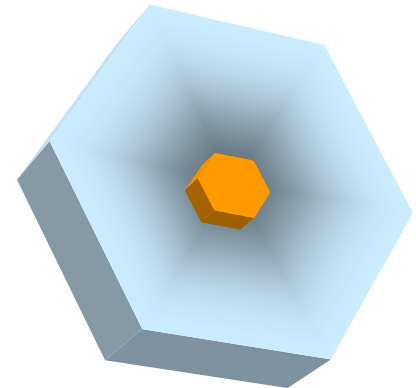


0.01 - 1 μm

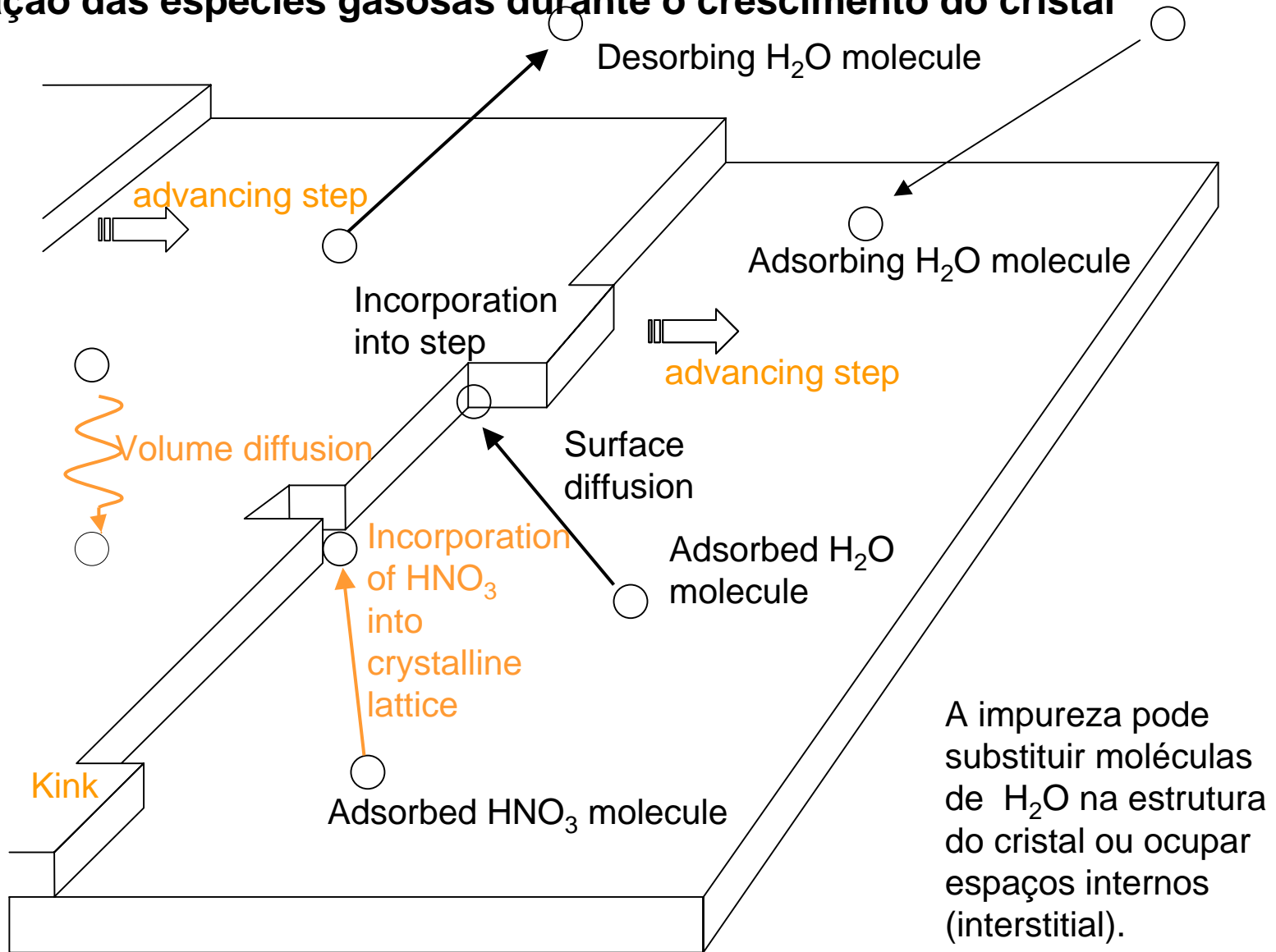
Nucleação

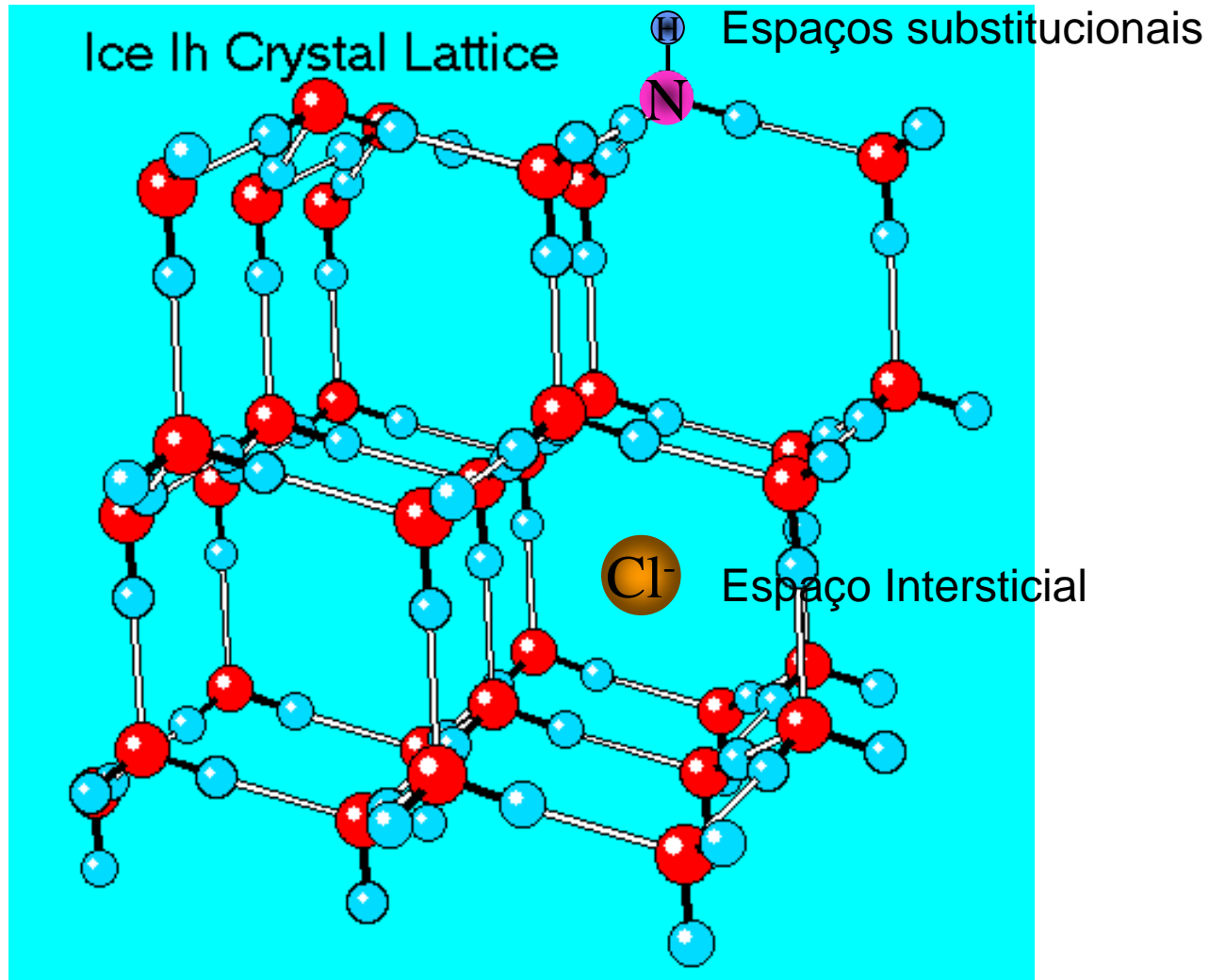


Crescimento

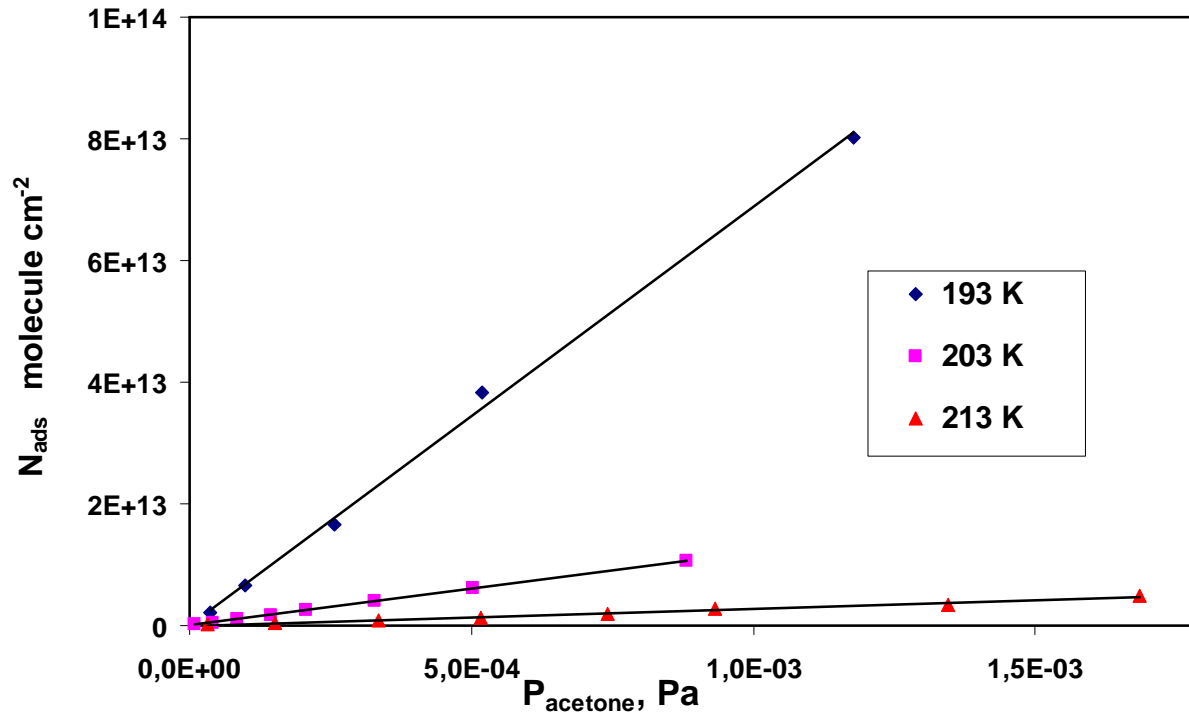


Incorporação das espécies gasosas durante o crescimento do cristal





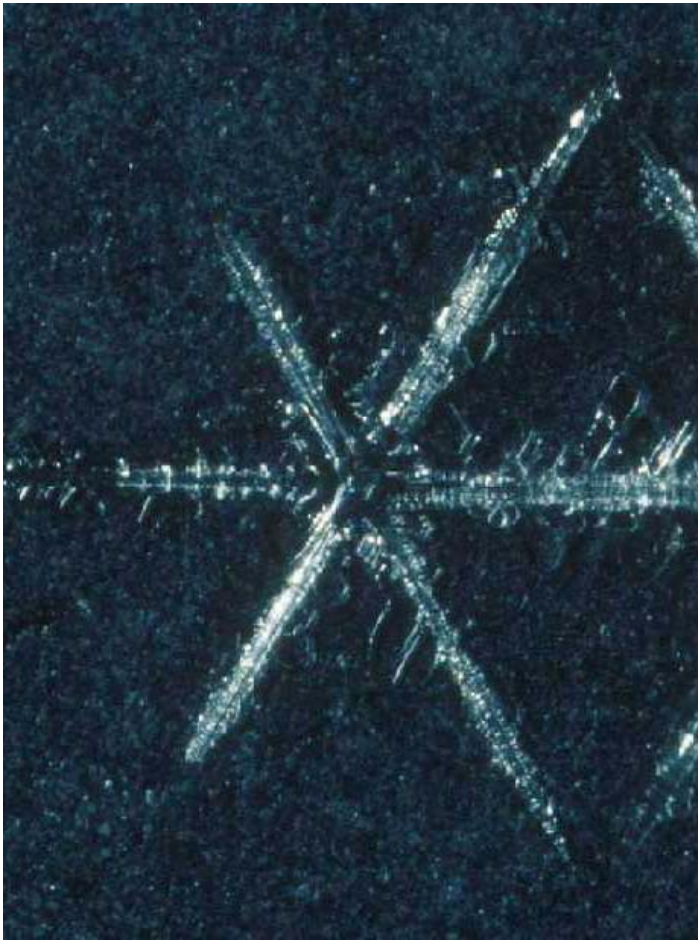
Adsorção de gases sobre a superfície do cristal



Superfície do gelo: cerca de $2 \cdot 10^{14}$ a 10^{15} locais de adsorção cm^{-2} , dependendo da molécula.

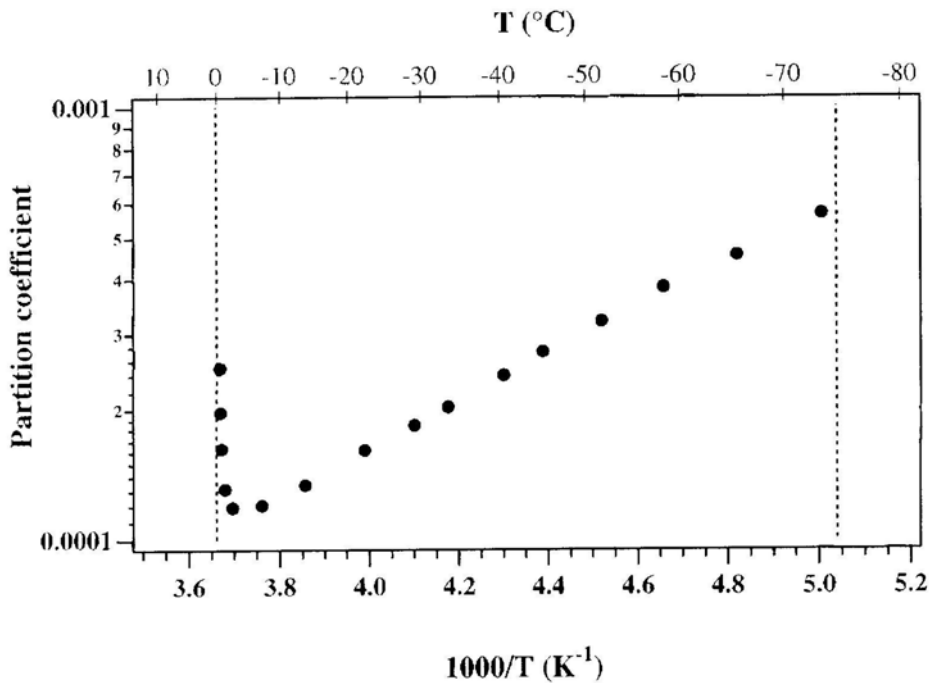
A quantidade adsorvida dependerá da T e da P_{gas}

Incorporação de espécies gasosas durante o riming

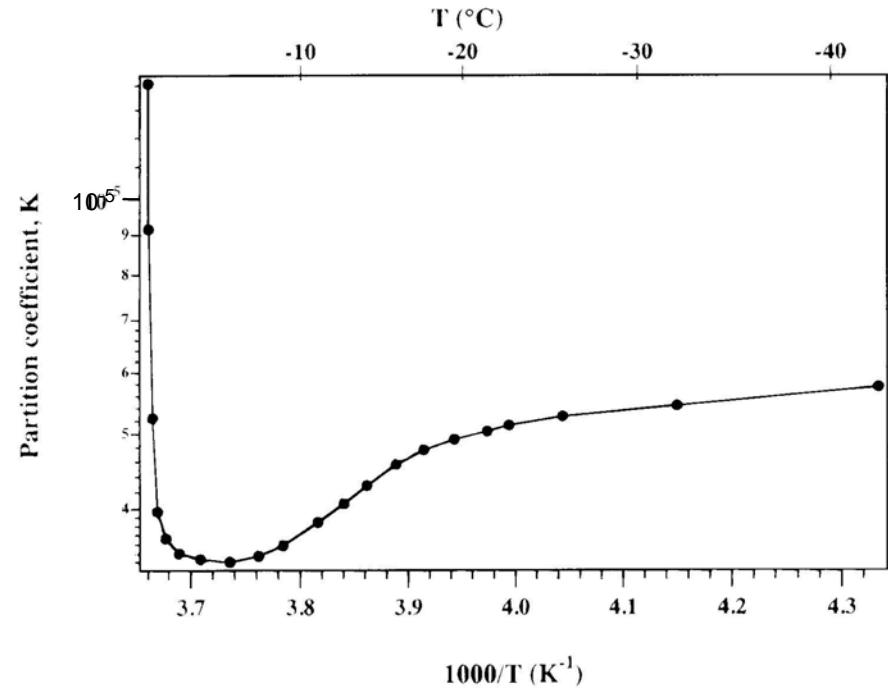


Solubilidade de gases na água e no gelo

HCl



HNO₃



Impurezas incorporadas ao cristal

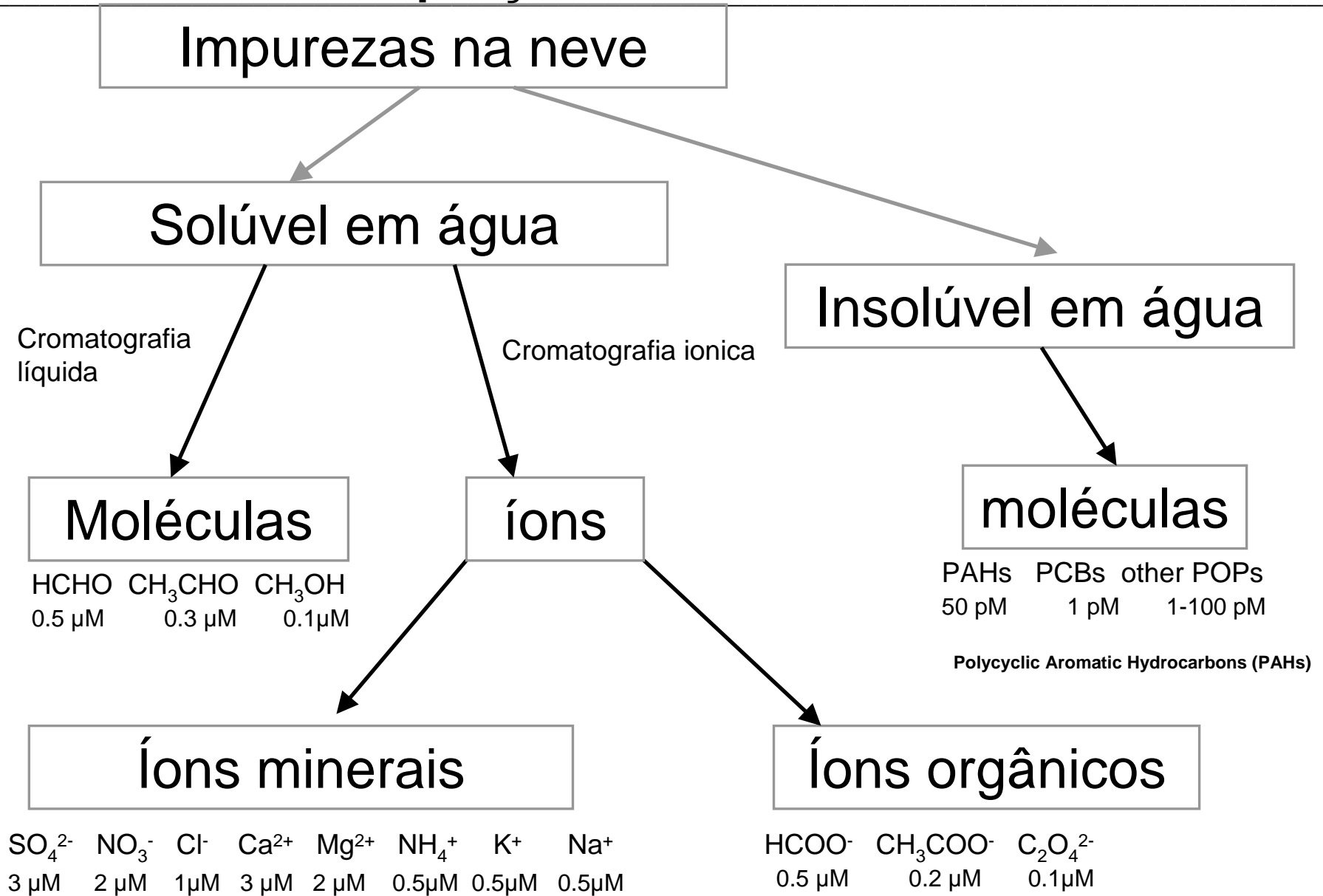
Núcleo: IFN or CCN, presos dentro do cristal

Gases dissolvidos: soluções sólidas são formadas durante o crescimento do cristal

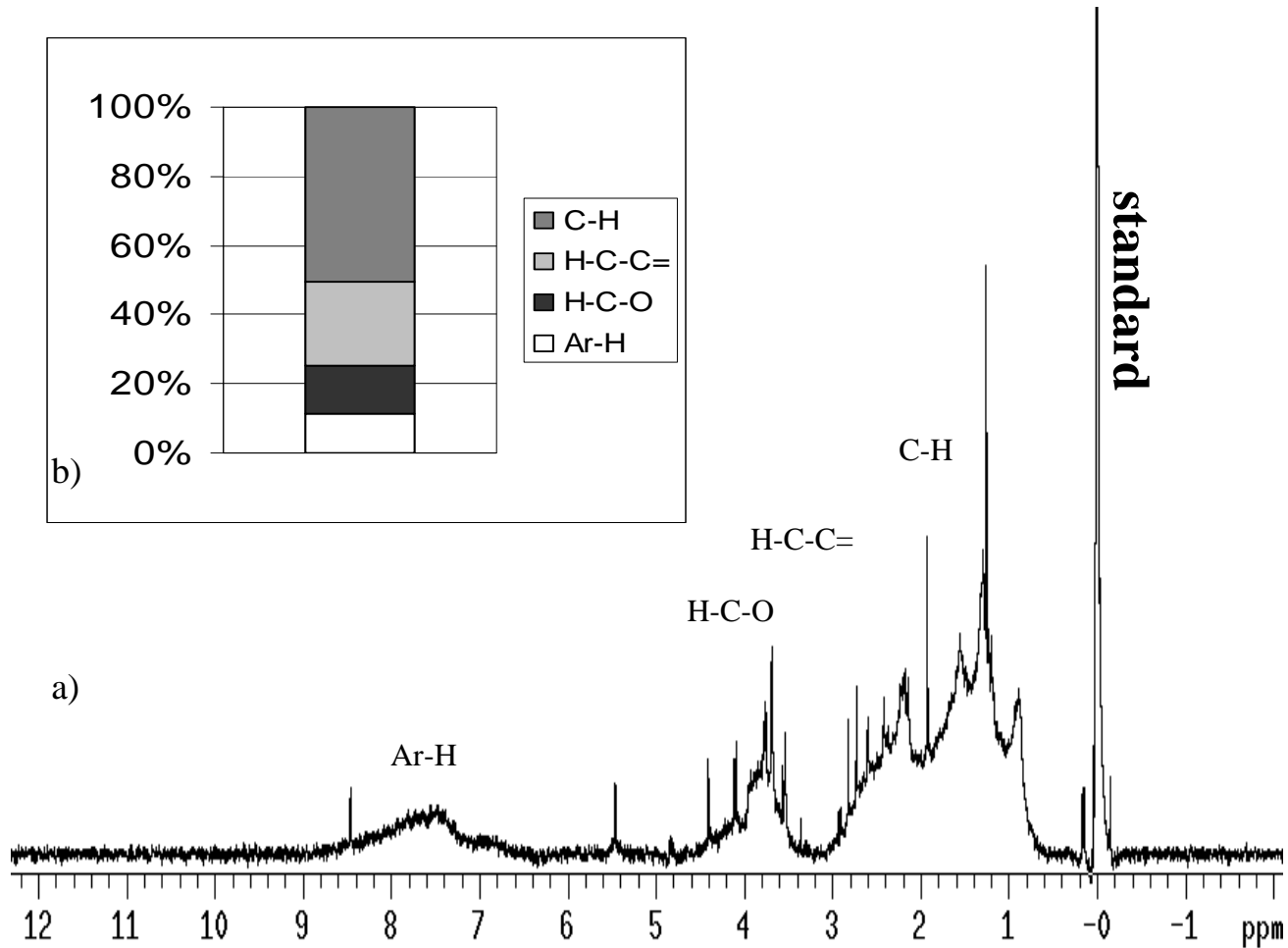
Adsorção de gases: moléculas de gas aderem à superfície do cristal durante qualquer momento durante e depois do crescimento do cristal

Riming : grande concentração de gases solúveis em água podem ser capturados durante o riming

+ partículas podem ser colhidas durante o crescimento ou queda do cristal



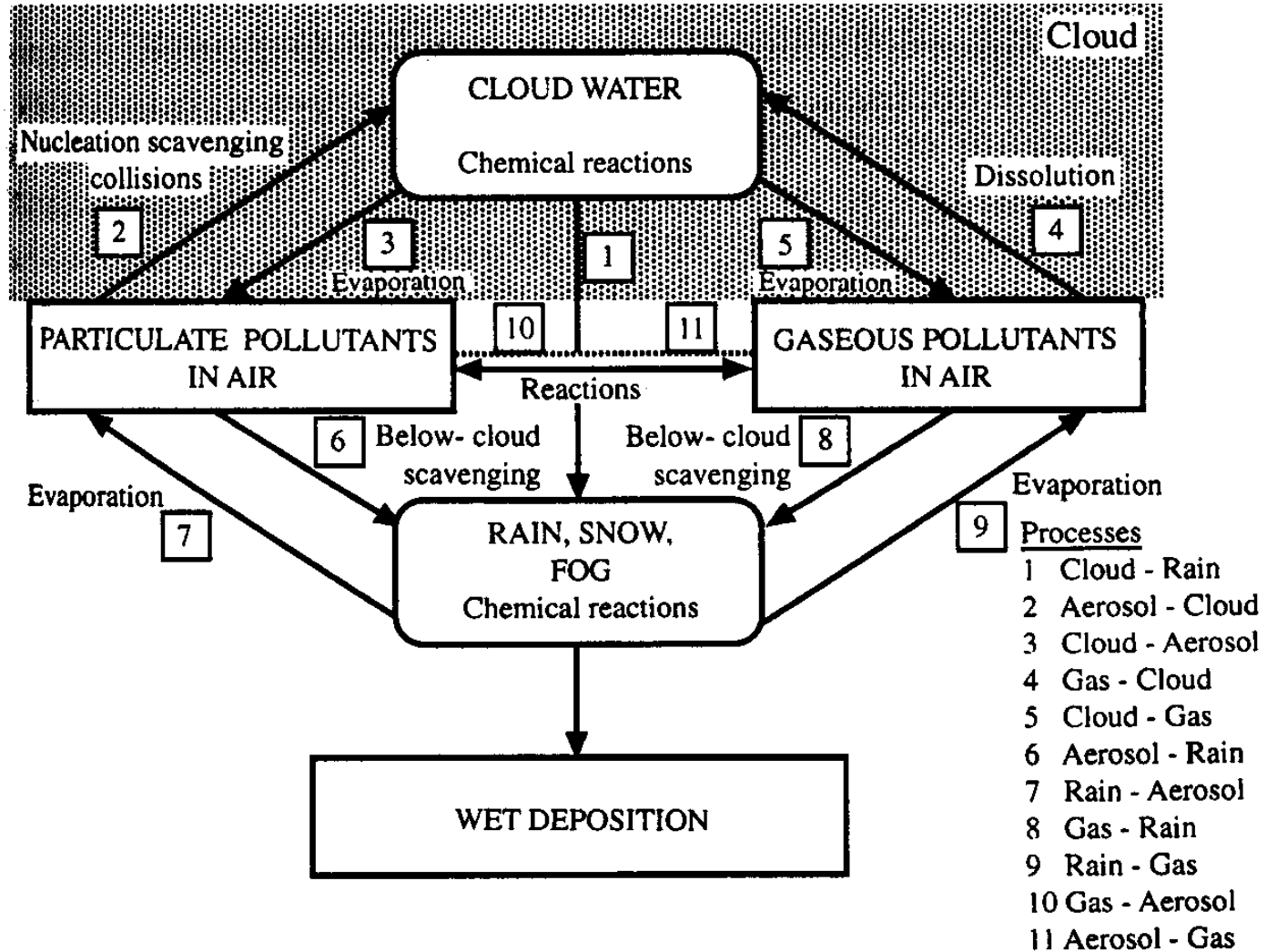
Separação cromatográfica



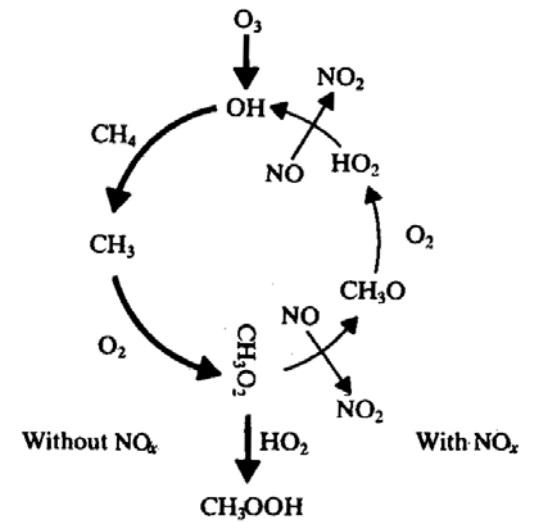
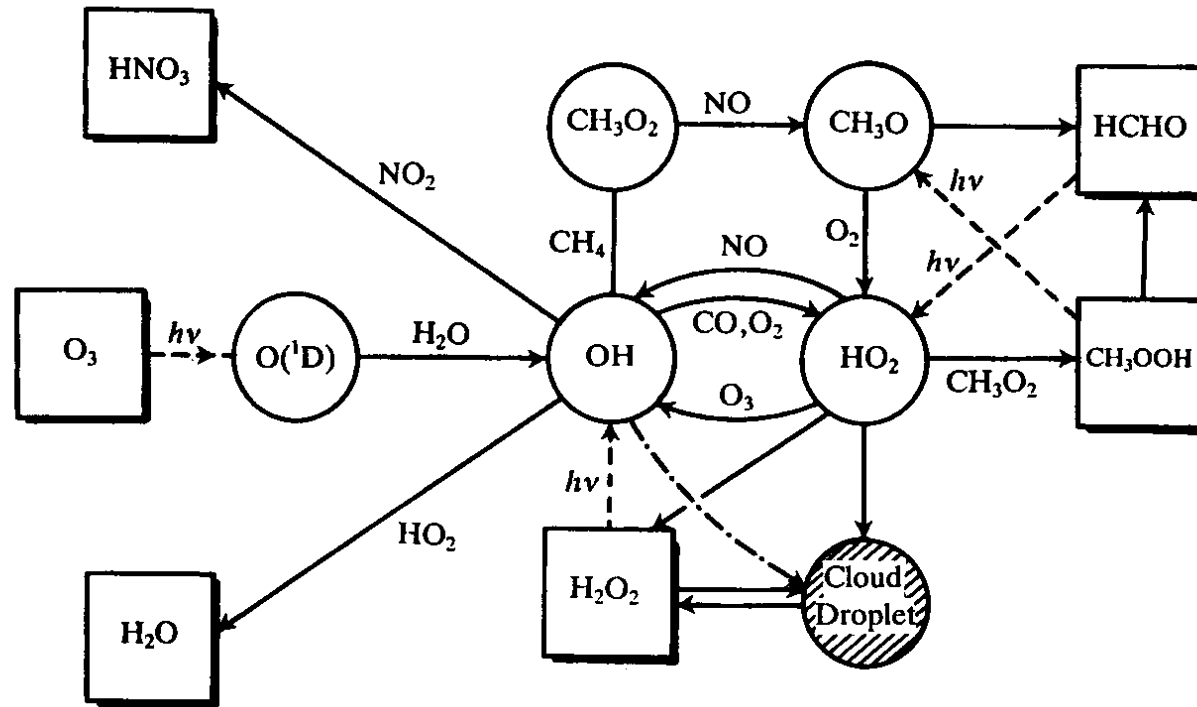
Algumas definições

- Deposição seca – remoção de gases e partículas via transferência direta da atmosfera para a superfície.
- Deposição úmida – remoção de gases e partículas e transportadas para a superfície via chuva, neve ou neblina...
- Deposição seca é conhecida para SO_2 , O_3 , CO_2 , e SO_3 .
- Deposição úmida de espécies gasosas requer que estas sejam solúveis em água - rainout, ou washout.
- Chuva ácida é um exemplo de rainout de ácidos sulfurosos e nítricos, produzidos nas atmosferas poluídas.

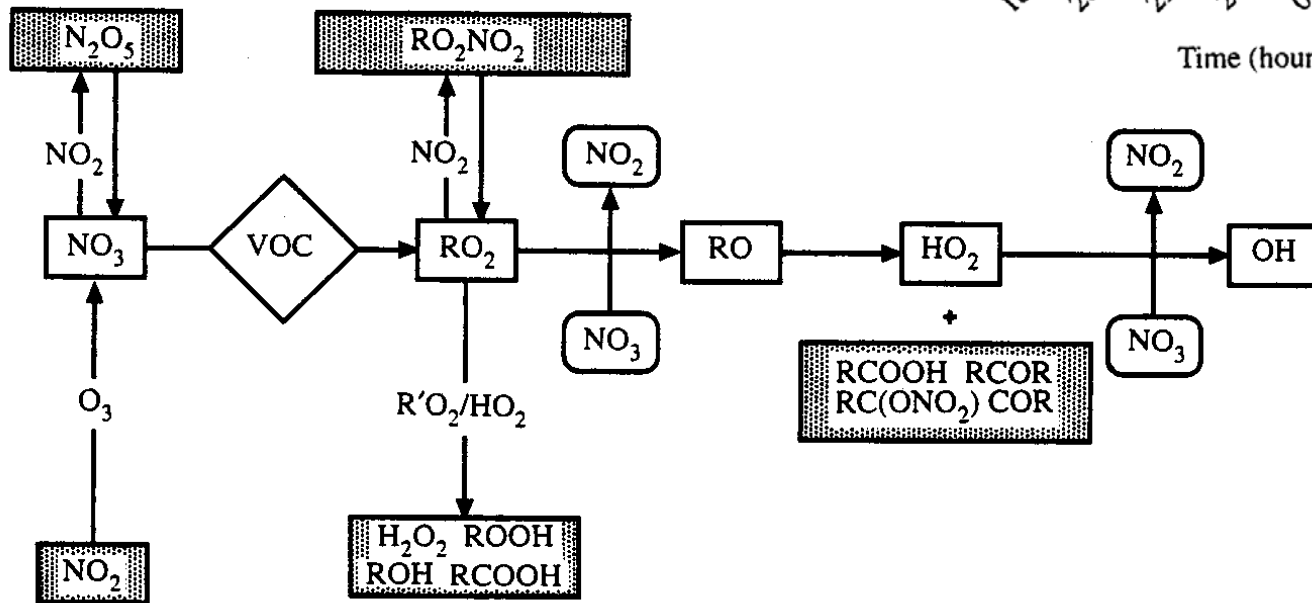
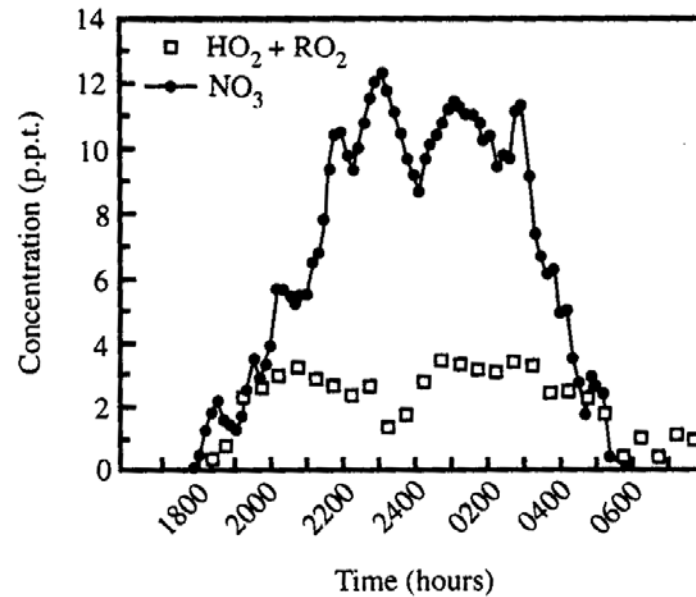
Deposição seca e úmida



Oxidação e Transformação



Os radicais de nitrato



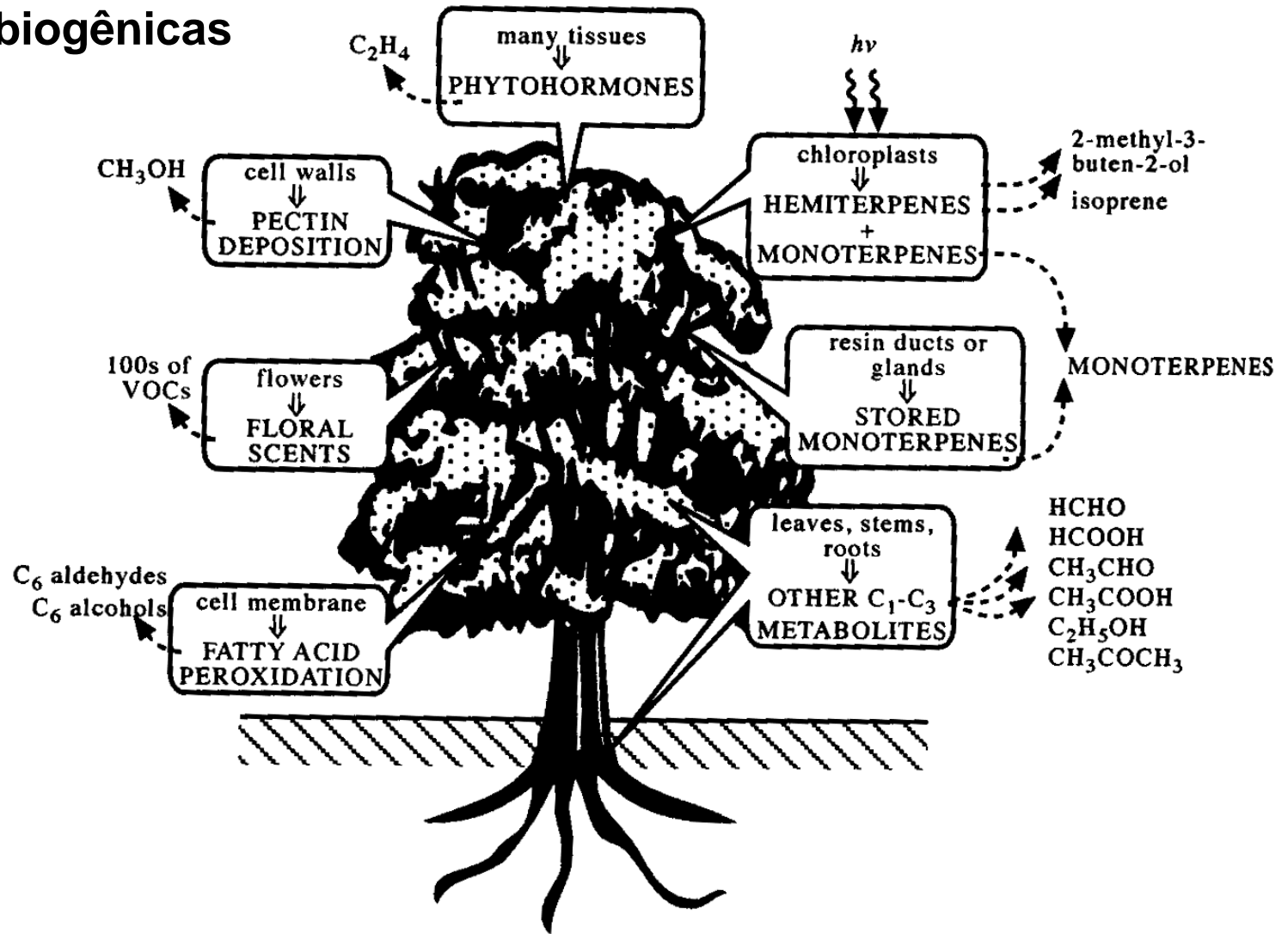
Microfísica da Precipitação

Pós-Graduação IAG 2006

VOC	Lifetime OH	O ₃	NO ₃
Methane	3.0 years		
Ethane	29 days		65 years
Propane	6.3 days		5.6 years
Butane	2.9 days		1.9 years
2-Methyl butane	1.9 days		11 months
Ethene	20 hours	9.7 days	5.2 months
Propene	6.6 hours	1.5 days	3.5 days
1-Butene	5.5 hours	1.6 days	2.5 days
2-Butene	2.9 hours	2.4 hours	2.1 hours
2-Methyl-2-butene	2.0 hours	0.9 hours	0.09 hours
Isoprene	1.7 hours	1.2 days	1.2 hours
Benzene	5.7 days		
Toluene	1.2 days		1.3 years
<i>o</i> -Xylene	12 hours		2.9 months
<i>m</i> -Xylene	7.1 hours		4.7 months
<i>p</i> -Xylene	12 hours		2.4 months
Dimethyl sulphide	1.5 days		0.7 hours ^b

VOC = Volatile Organic Compounds)

Emissões biogênicas



Ácido

Acidez é a medida da quantidade de radicais H^+ na solução.

pH de 7 significa uma concentração de H^+ de 10^{-7} ou 1 em 100,000,000 átomos

pH de 1 significa uma concentração de 10^{-1} ou 1 em 10

pH de 7 é neutro (quantidade iguais de H^+ e OH^-)

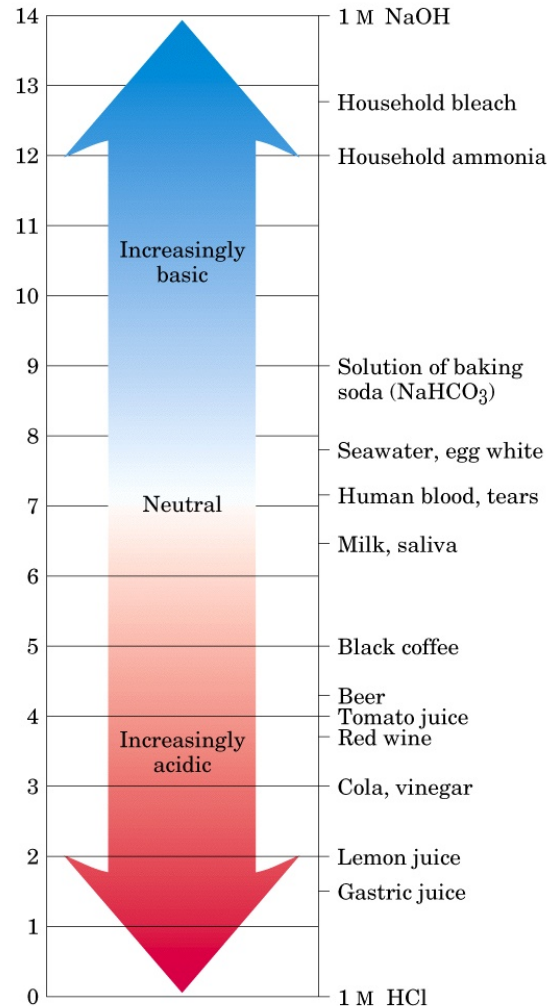


table 4-5

The pH Scale

$[H^+]$ (M)	pH	$[OH^-]$ (M)	pOH*
10^0 (1)	0	10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	10^0 (1)	0

*The expression pOH is sometimes used to describe the basicity, or OH^- concentration, of a solution; pOH is defined by the expression $pOH = -\log [OH^-]$, which is analogous to the expression for pH. Note that in all cases, $pH + pOH = 14$.

“A **Chuva Natural**” é levemente ácida com pH de 5.6

Por que?

CO₂ na atmosfera oxida na forma de ácido carbônico

CO₂ + H₂O = H₂CO₃ (fracamente ácido).

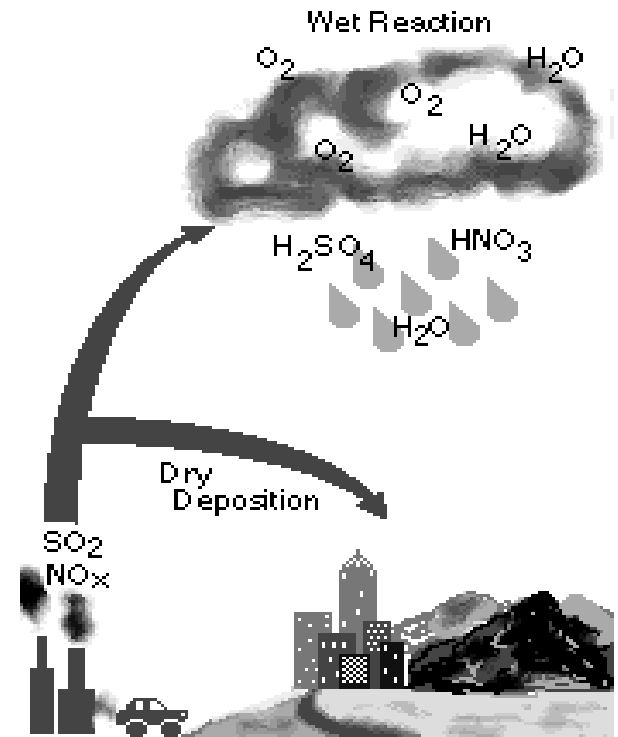
Aplice a Lei de Henry e determine esse valor.

A **chuva ácida típica** é composta de:

Ácido sulfúrico (62%)

Ácido nítrico (32%)

Ácido hidrolórico (6%).



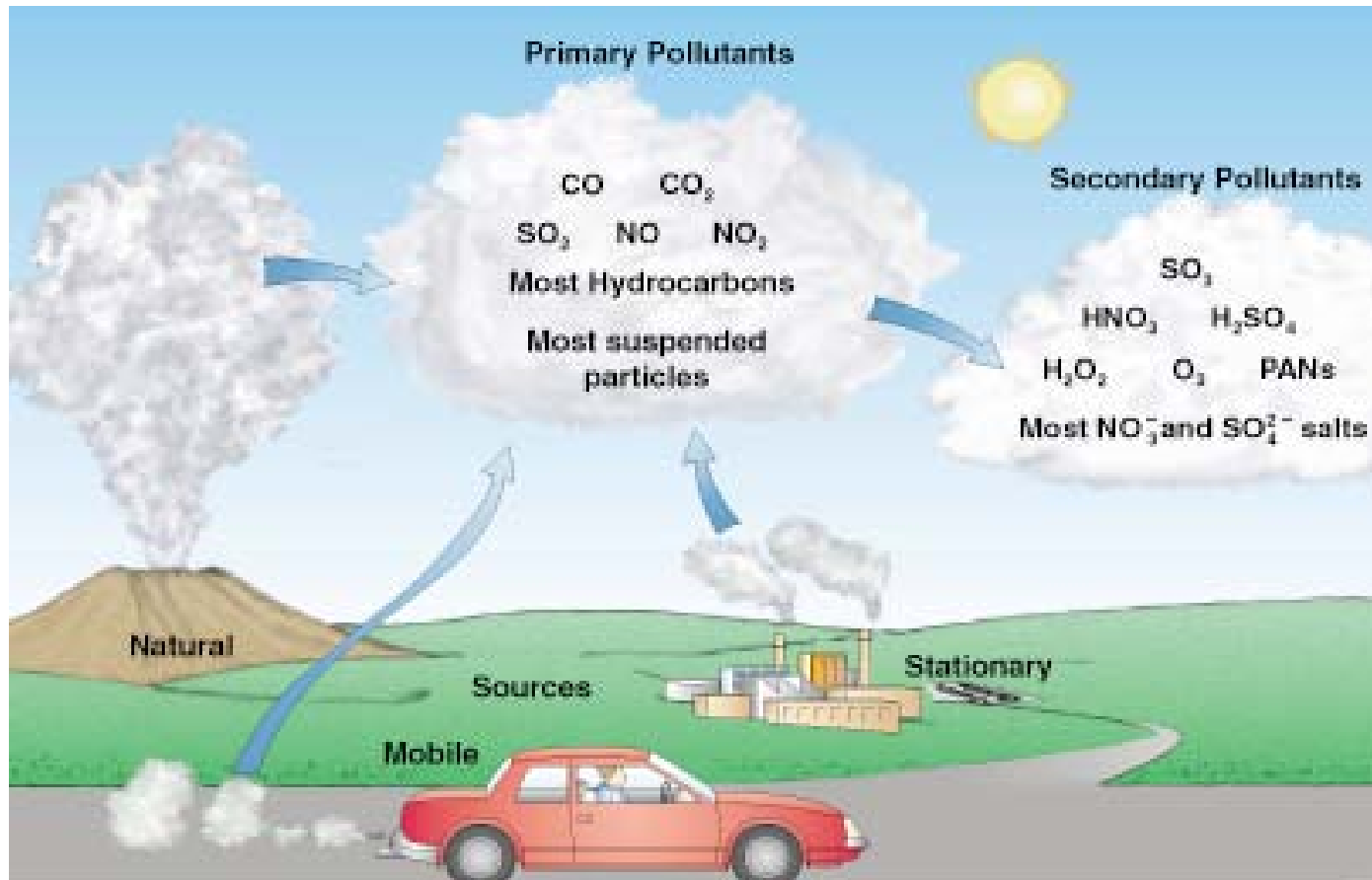
A química da fase aquosa - A Lei de Henry

A massa de um gas que dissolve numa quantidade de líquido a uma dada temperatura é diretamente proporcional à pressão parcial do gas acima do líquido. Esta lei nao se aplica aos gases que reagem com o líquido ou se ioniza no líquido.

GAS		Constante da Lei de Henry (M / atm para 298 K)
OXYGEN	O	1.3×10^{-2}
OZONE	O ₃	9.4×10^{-3}
NITROGEN DIOXIDE	NO ₂	1.0×10^{-2}
CARBON DIOXIDE	CO ₂	3.1×10^{-2}
SULFUR DIOXIDE	SO ₂	1.3
NITRIC ACID (effective)	HNO ₃	2.1×10^{-2}
HYDROGEN PEROXIDE	H ₂ O ₂	9.7×10^{-2}
HYDROPEROXY RADICAL	HO ₂	9.0×10^{-3}
ALKYL NITRATES	(RONO ₂)	1.3

Ver Tabela 17.14 - Pruppacher & Klett

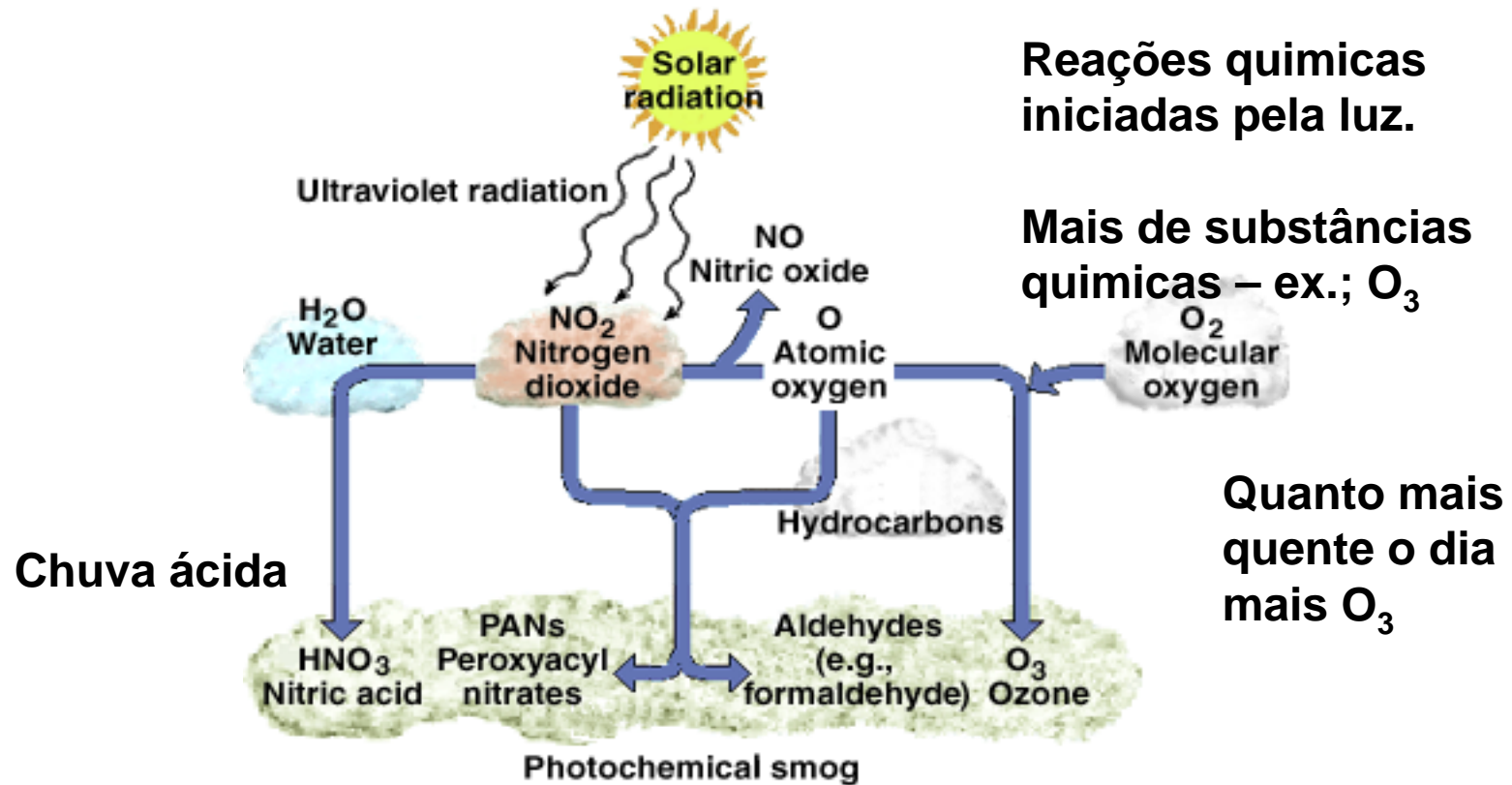
Poluentes primários e secundários



Smog fotoquímico em regiões urbanas

Reações químicas iniciadas pela luz.

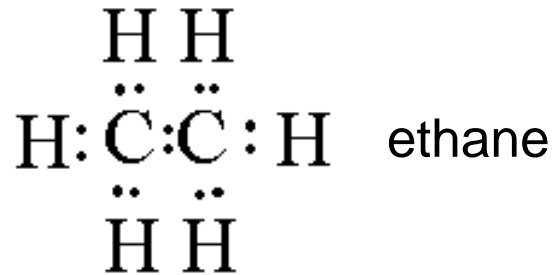
Mais de substâncias químicas – ex.; O_3



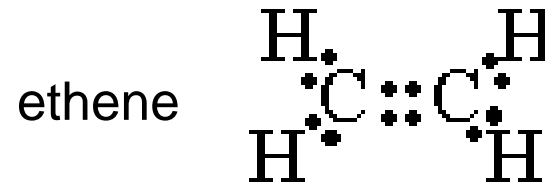
Consiste principalmente de **dióxido de enxofre (SO_2)**, **ácido sulfúrico (H_2SO_4)** suspenso em gotículas e gotas & partículas (soot). **Enxofre** composto do **carvão & óleo** reage com o Oxigênio para formar o dióxido de enxofre: $S + O_2 \rightarrow SO_2$

Hidrocarbonetos Não-Metano

Alkanes (C-C single bonds)



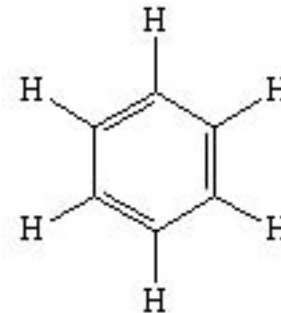
Alkenes (C-C double bonds)



Alkynes (C-C triple bonds)



Aromatic compounds




Benzene

Oxygenated hydrocarbons:


Aldehydes, alcohols, ketones, etc...

Gases com Enxofre

Aumentando o número de oxidação (perde elétrons - oxidação atmosférica)



-2	+4	+6
H ₂ S Hydrogen sulfide (CH ₃) ₂ S Dimethylsulfide (DMS) CS ₂ Carbon disulfide COS Carbonyl sulfide	SO ₂ Sulfur dioxide	H ₂ SO ₄ Sulfuric acid SO ₄ ²⁻ Sulfate



Decrescendo o número de oxidação (ganha elétrons – reação de redução)

Número de oxidação (n.o.)

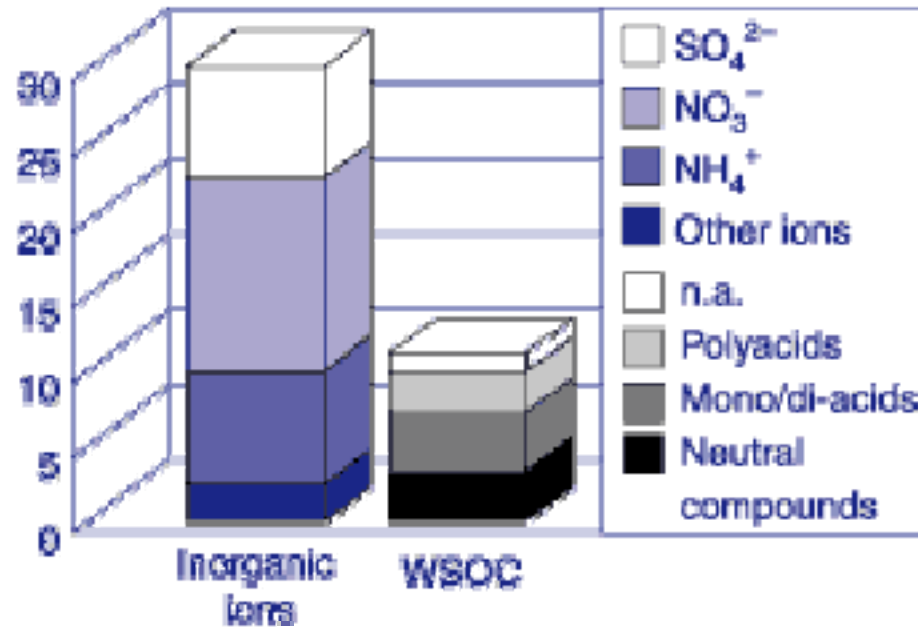
O número de oxidação de um átomo é a carga que este teria se os elétrons de cada ligação fossem apenas do átomo mais electronegativo (a atração que um átomo exerce sobre os elétrons, em uma ligação química)

Exemplos da variabilidade da composição da água da Chuva x Neve

M = mol / litro

RAIN	μM	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{--}		Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}
Rural India Semi arid village¹		30.6	42.6	7.7		19.4	43.4	2.5	39.2	67.1
Polish large city Coastal area²		75	52	67		79	35	55	11.5	71.5
SNOW	μM	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{--}		Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}
Spitsberg 27 April '01		28.9	3.8	5.8		24.6	3.5	0.7	2.9	2.6
Spitsberg 29 April '01		0.5	2.3	0.3		0.7	0.3	0.1	0.1	0.2
Perrier water		649	----	437		500	-----	-----	288	3717

Estude a seção 17.1 do Pruppacher & Klett p. 701 a 707 - Tabelas comparativas



Exemplo de concentração (mg m⁻³) das principais classes de espécies inorgânicas e orgânicas solúveis em água coletadas em amostras de água de neblina. Calculadas através da multiplicação das concentrações medidas na fase líquida pelo conteúdo de água líquida observada [Decesari *et al.*, 2000b].

Conheça os trabalhos desenvolvidos no DCA/IAG/USP por Gonçalves, Massambani, Andrade e Adalgiza, incluindo medidas disdrométricas, coletores de chuva, coletores de neblina, e modelagem de processos de rainout e washout