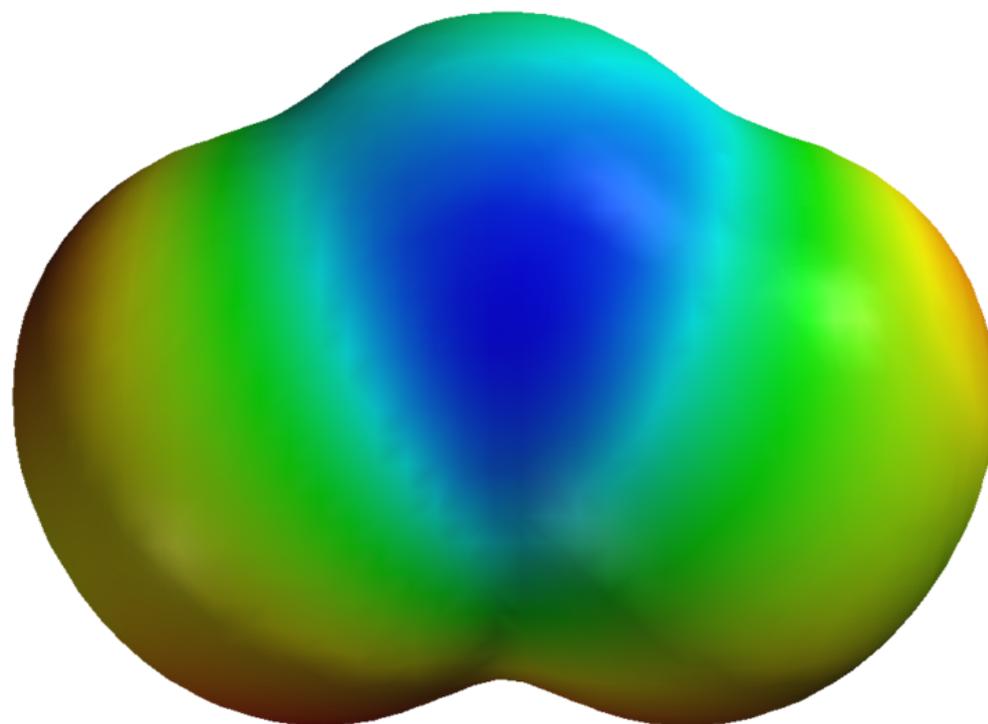




# Transformações Radicalares na Atmosfera

reações de degradação radicalar



# Transformações Fotoquímicas

Leitura Recomendada

*Environmental Organic Chemistry*

Schwarzenbach, Gschwend, Imboden, 2a ed., Wiley, Hoboken, NJ, EUA, 2003

*Capítulos 15 e 16*

*Química Ambiental*

Spiro, Stigliani, 2a ed., Prentice Hall, São Paulo, SP, Brasil, 2009

*Capítulos 7-9*

# Reações Radicaisares

## Formação de Espécies Radicaisares

### Fotólise

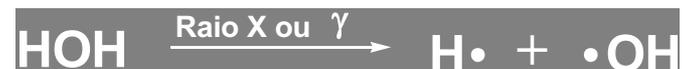


### Transferência de Elétrons (redox)



(Reação de Fenton)

### Radiólise



### Termólise



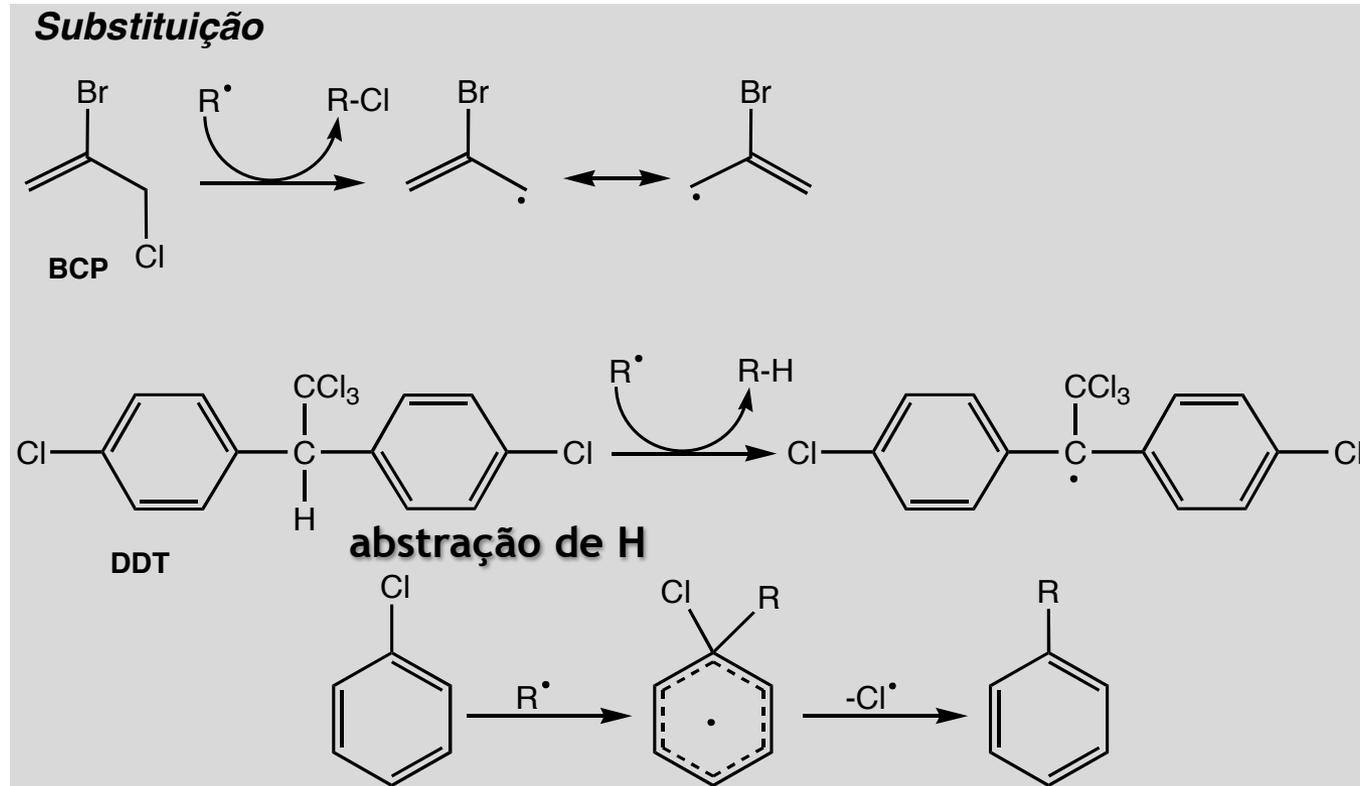
*clivagem homolítica*



*clivagem heterolítica*

# Reações Radicais

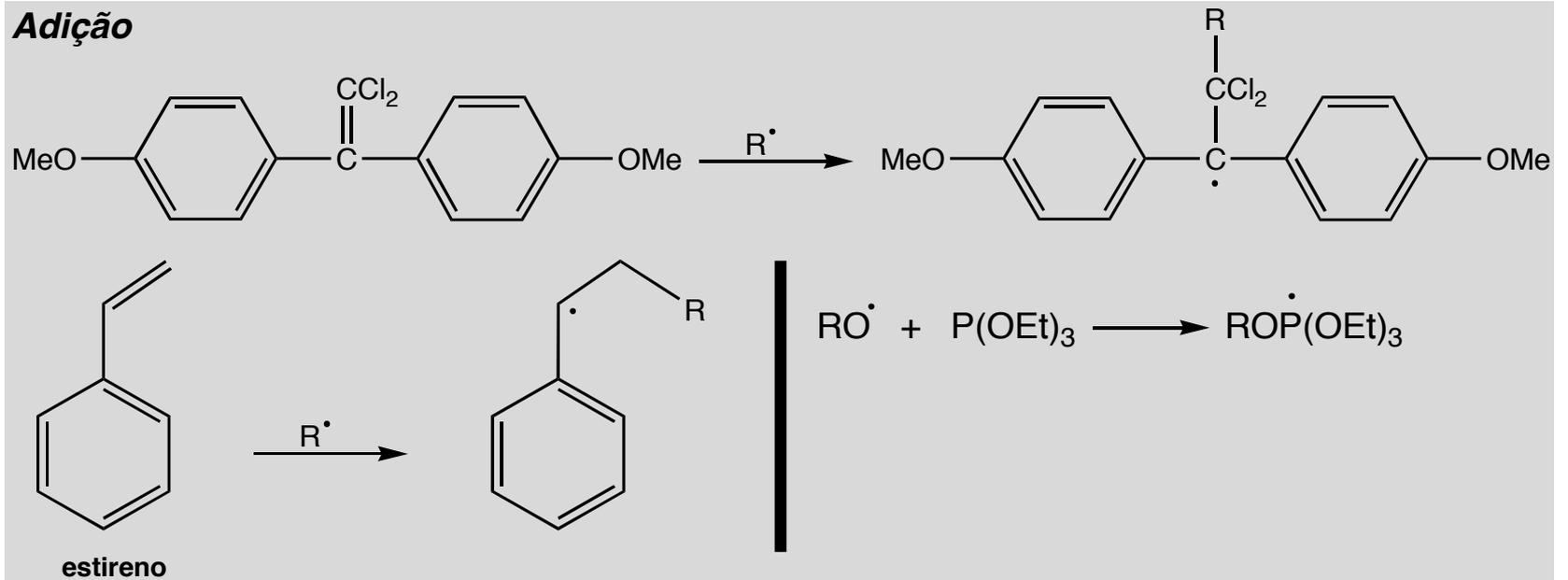
## Tipos de Reação Radicais



# Reações Radicalares

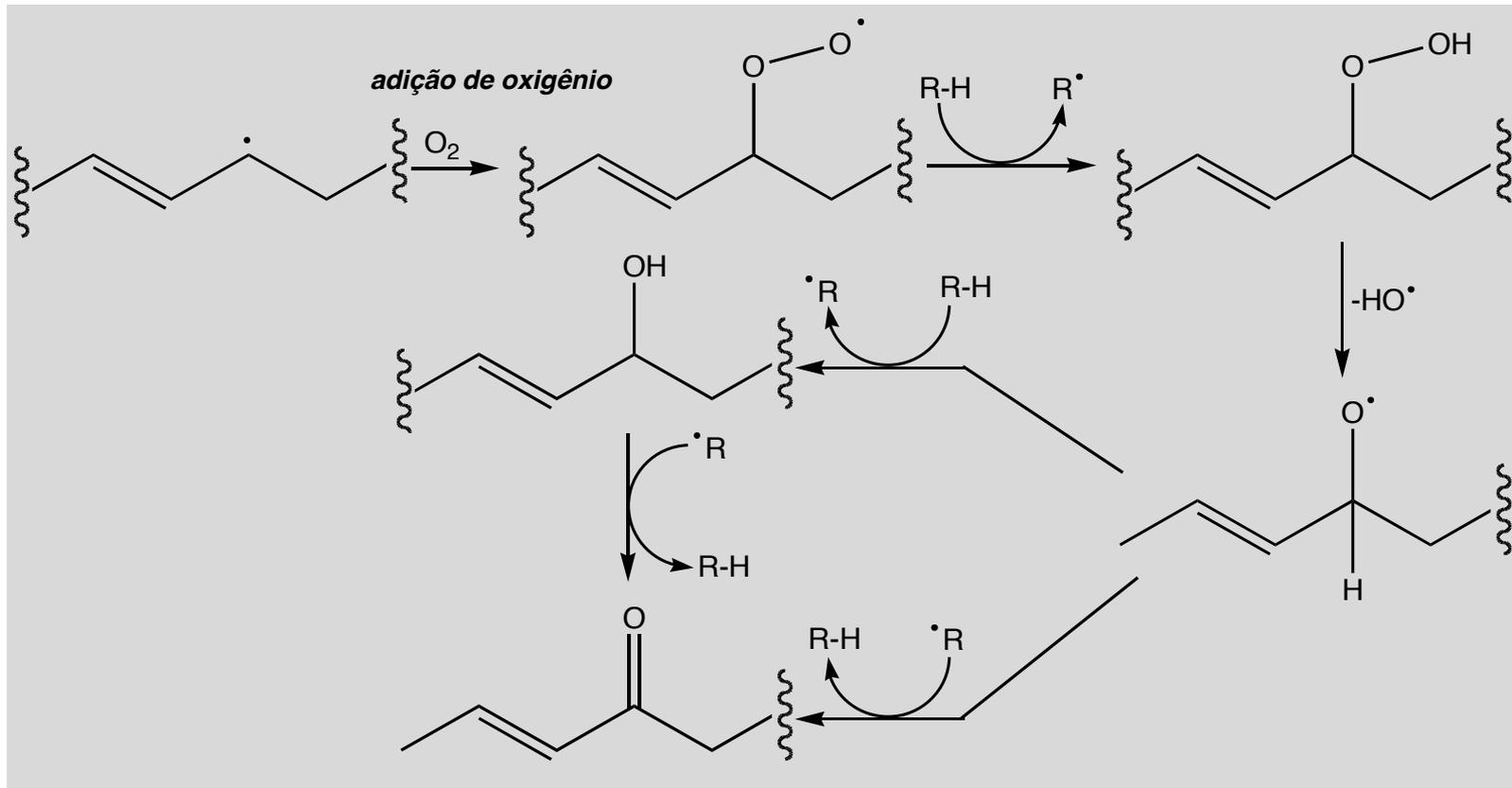
## Tipos de Reação Radicalares

### Adição



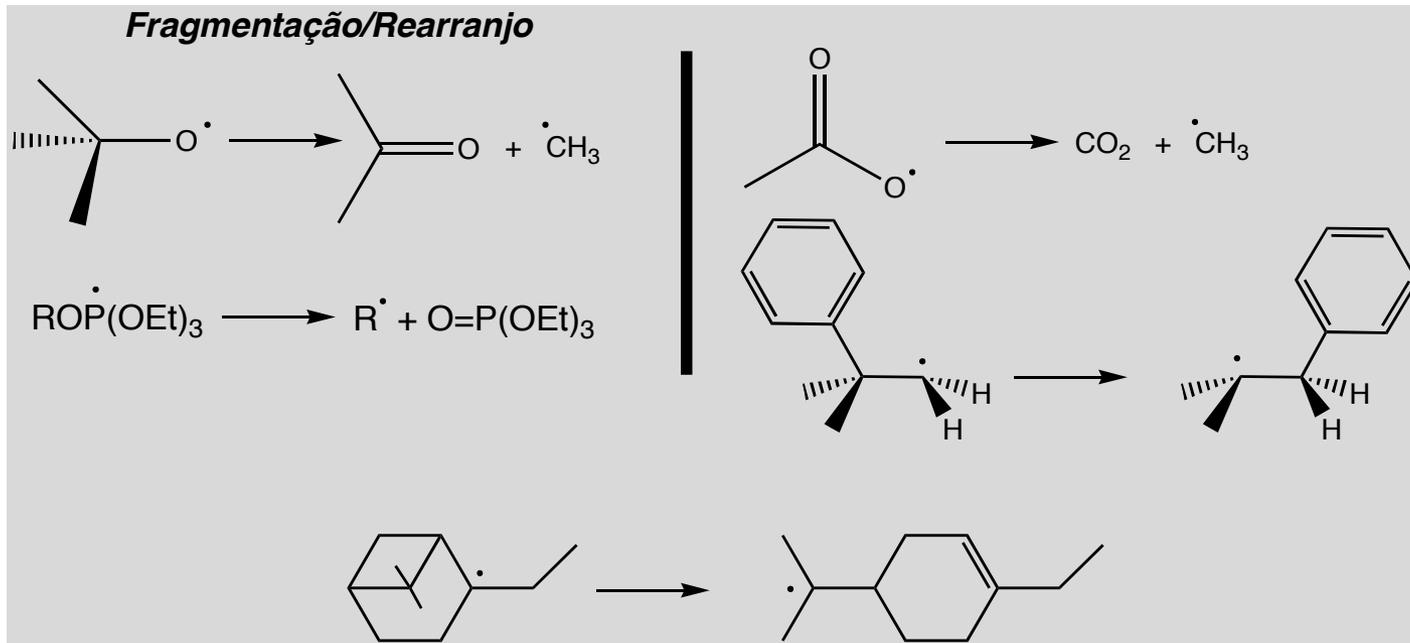
# Reações Radicais

## Tipos de Reação Radicais

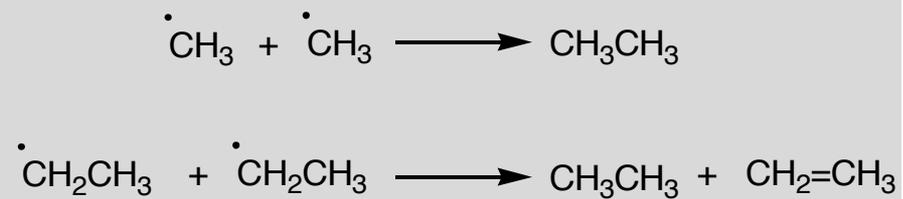


# Reações Radicais

## Tipos de Reação Radicais

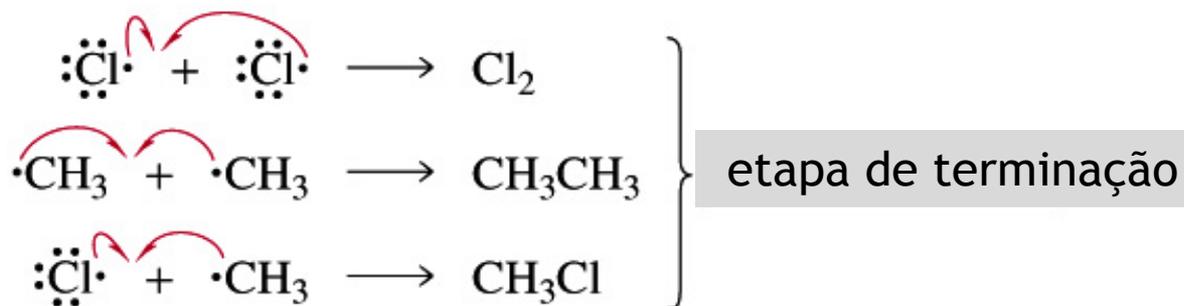
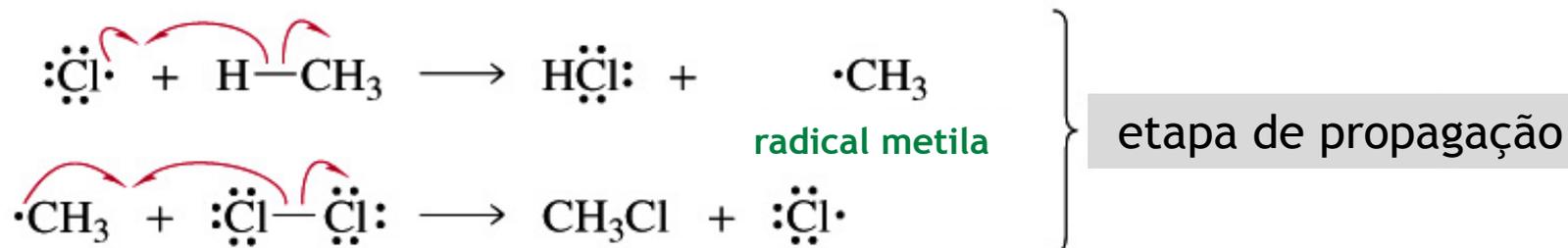
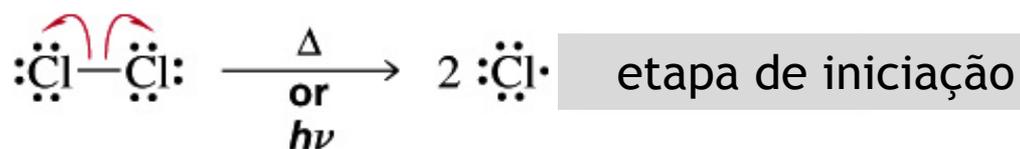


### **Dimerização/Desproporcionamento**



# Reações Radicais

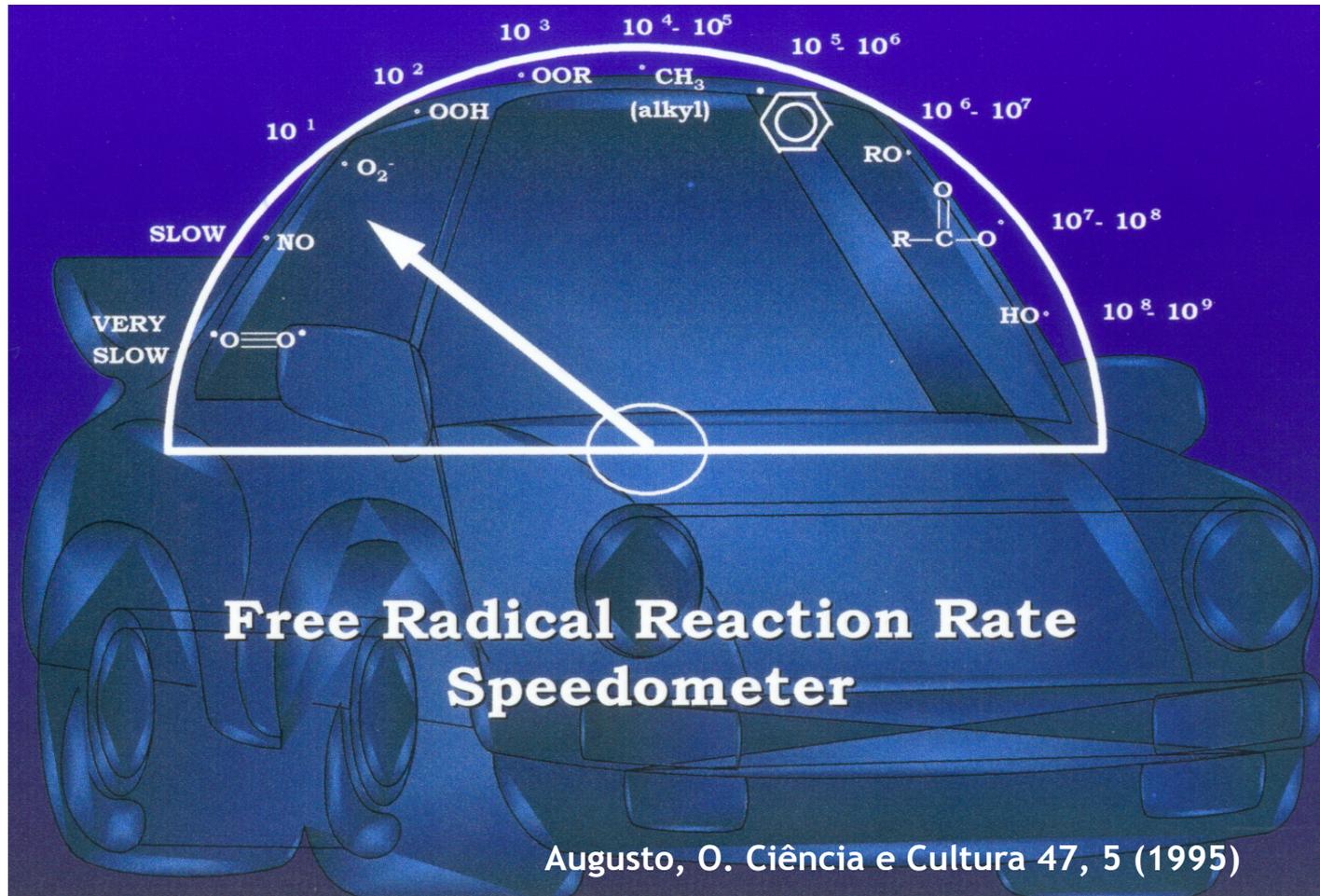
## Etapas de Reações Radicais em Cadeia



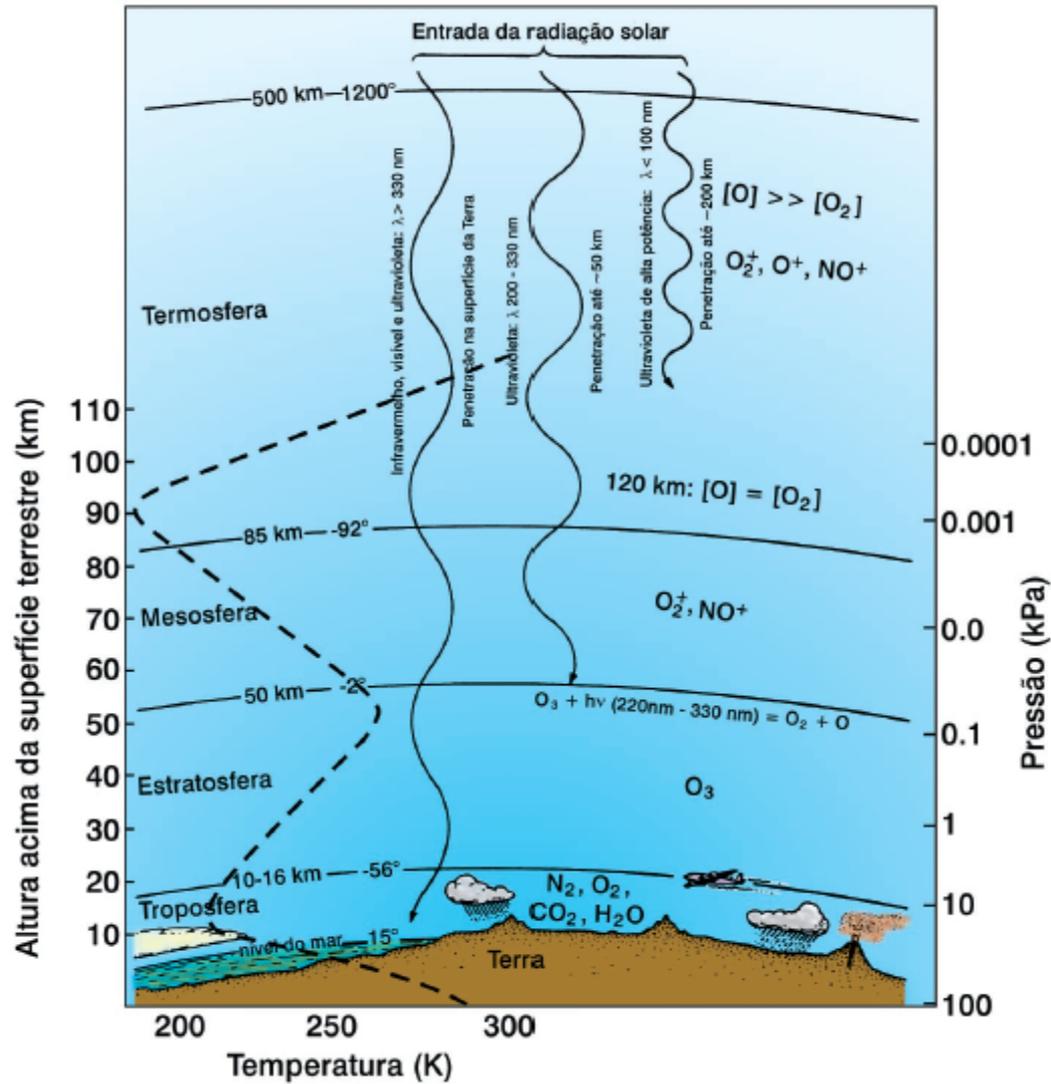


# Reações Radicalares

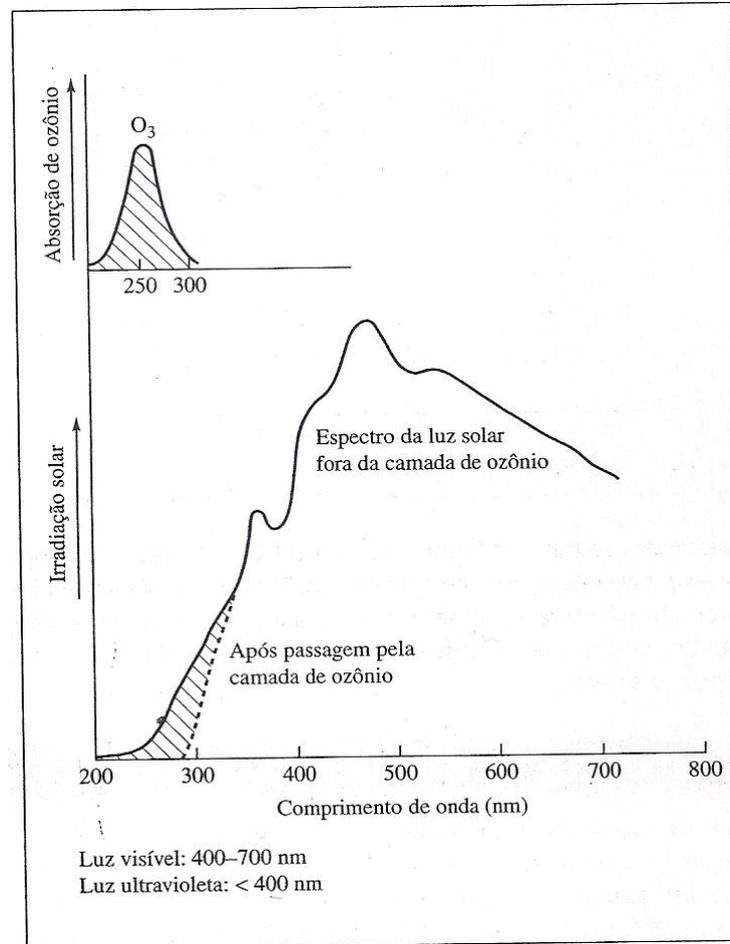
Constantes de velocidade observadas ( $M^{-1}s^{-1}$ )



# Atmosfera



# Camada de Ozônio



# Troposfera

## Formação do ozônio troposférico

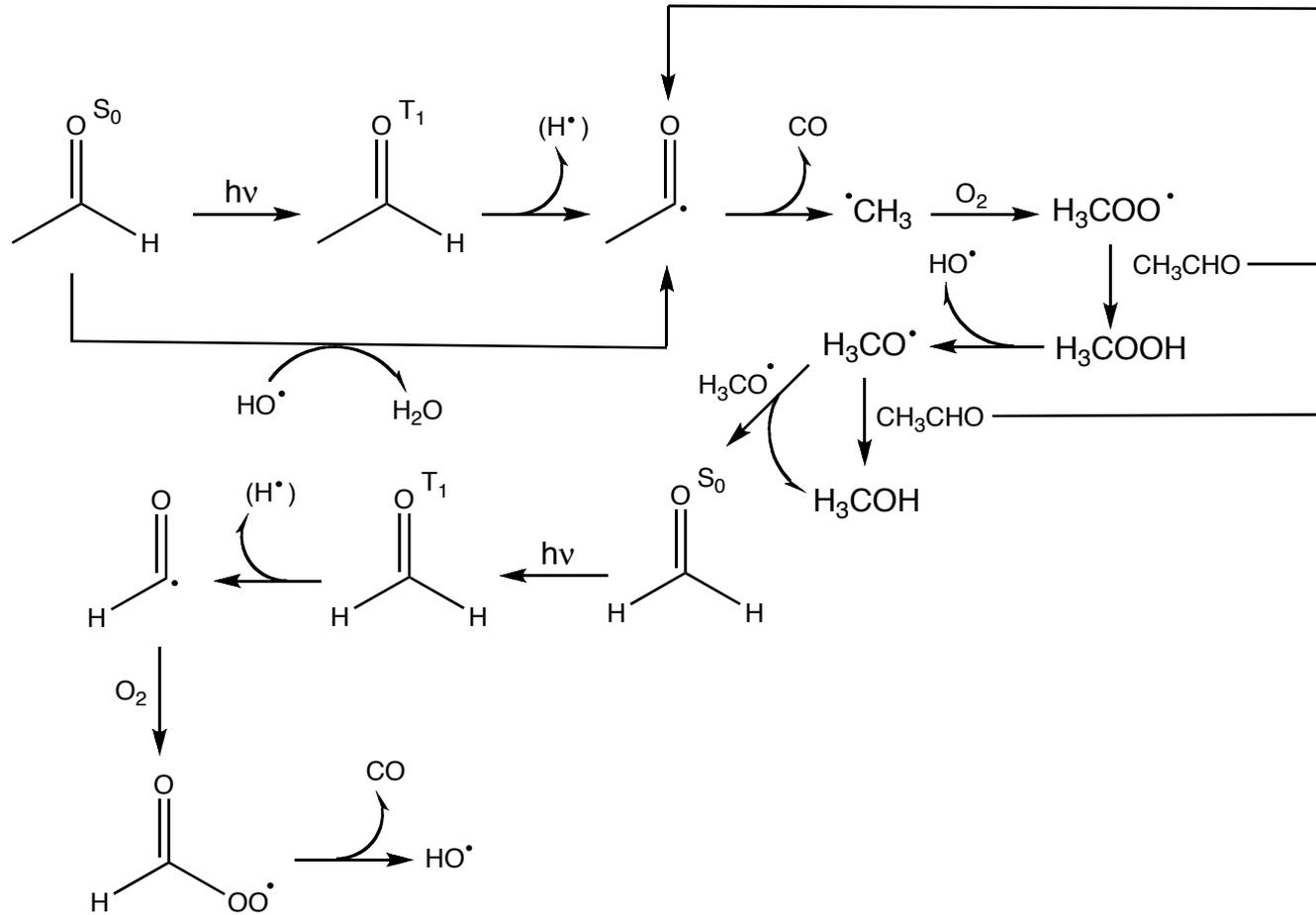
O **ciclo fotoquímico** do  $\text{NO}_x$  não gera níveis ELEVADOS de  $\text{O}_3$ . Com base apenas nas reações entre  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$ , o  $\text{NO}_2$  (que produz  $\text{O}_3$ ) só é gerado através da destruição do  $\text{O}_3$ , não havendo produção líquida de  $\text{O}_3$ .





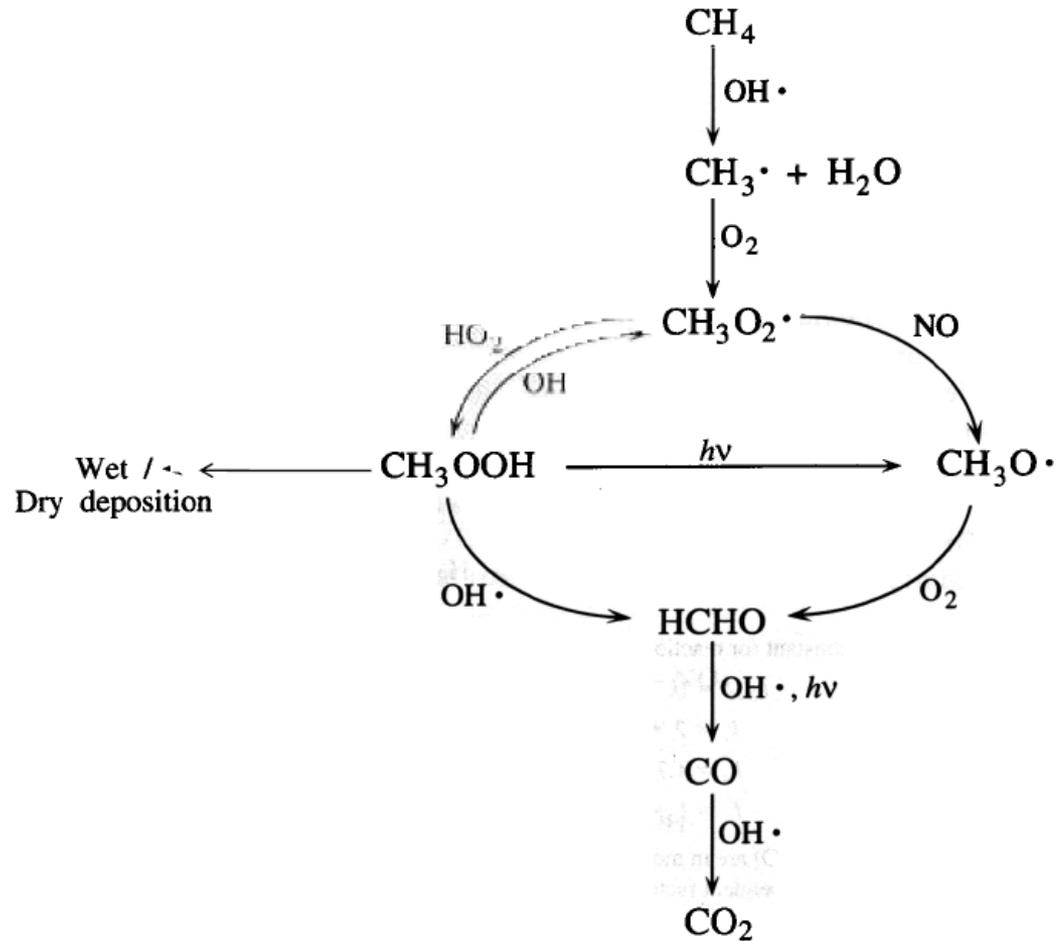
# Troposfera

Exemplo, oxidação do acetaldeído



# Troposfera

Exemplo, oxidação do metano



# Estratosfera

## Reação de Chapman

A formação do ozônio ocorre na Estratosfera a uma altitude média de 30 km onde os radiação solar ultravioleta tem tamanho de onda menor que 242 nm



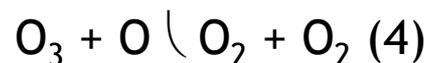
O átomo de O reage rapidamente com  $\text{O}_2$  na presença de uma terceira molécula M ( $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ), para formar o ozônio



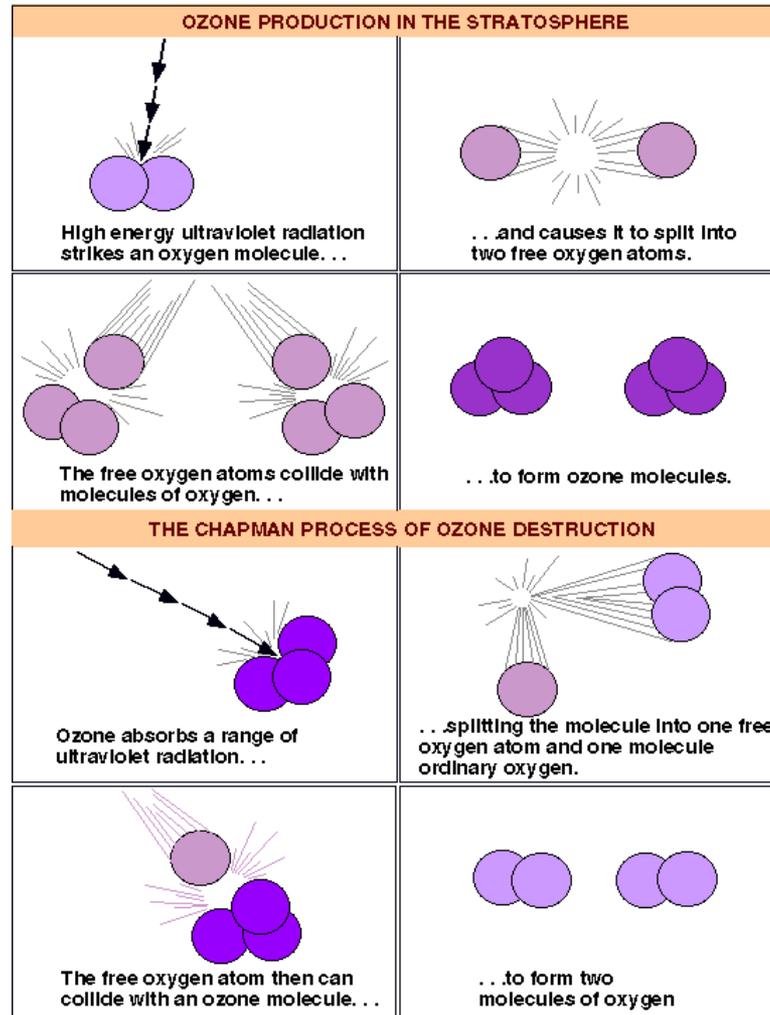
Radiação na faixa de 240 a 320 nm provoca



E também

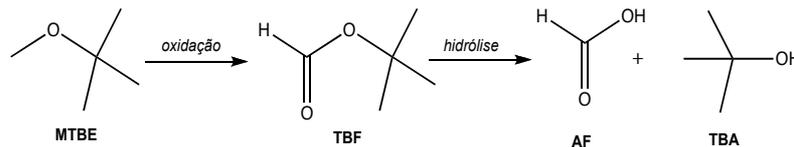


# Estratosfera



# Exercícios

1. Diversos estudos sobre o destino (“fate”) do aditivo da gasolina, metil *t*-butil éter (MTBE), mostram que ele pode ser oxidado rapidamente na atmosfera ao formiato de *t*-butila (TBF), cuja posterior hidrólise leva ao ácido fórmico (AF,  $pK_a$  3,77) e álcool *t*-butílico (TBA) - Church e colaboradores (*Environ. Toxicol. Chem.* 1999, **18**, 2789).



Dados:  $k_A = 2,7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $k_N = 2,7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_B = 1,7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $k_h = k_A 10^{-\text{pH}} + k_N + k_B K_w 10^{\text{pH}}$ .  $K_{\text{aw-MTBE}} = 1,1 \times 10^{-2}$ ;  $K_{\text{aw-TBF}} = 2,4 \times 10^{-2}$ ;  $K_{\text{aw-TBA}} = 2,3 \times 10^{-3}$   $K_{\text{aw-AF}} = 4,7 \times 10^{-6}$ .  $\alpha = 1/(1+10^{\text{pH}-\text{p}K_a})$ .

- Qual o mecanismo de formação do TBF na estratosfera?
- Calcule a meia-vida do TBF em uma gota de chuva com pH 5 e em um lago com pH 10.
- Calcule a fração de TBF, AF e TBA na gota de chuva (razão de volume de  $\sim 10^6$ ).
- Interprete os dados obtidos em a-c do ponto de vista ambiental. Seja sucinto e vá direto ao ponto.

# Exercícios

2. Os nitratos de peróxiacila (PANs) são agentes altamente irritantes do sistema respiratório e olhos, suspeitos de mutagênicos e formados no smog fotoquímico. Eles são formados através de reações radicalares entre hidrocarbonetos ou compostos carbonílicos com  $\text{NO}_2$ . O mais comum deles é o nitrato de peróxiacetila.

- a) Mostre o mecanismo de formação deste PAN na troposfera, a partir de etano e do acetaldeído. Cite uma provável fonte destes dois compostos em regiões urbanizadas.
- b) Sabe-se que, por serem relativamente estáveis, os PANs podem poluir regiões mais afastadas de grandes centros urbanos, onde podem levar a produção de ozônio troposférico. Mostre como se dá este processo.