

AGM5823 – Tópicos em Química atmosférica

Ozônio troposférico **Parte 3 – alguns mecanismos** **de reações**

Profa. Adalgiza Fornaro

São Paulo, novembro de 2023

Resumo: os ingredientes

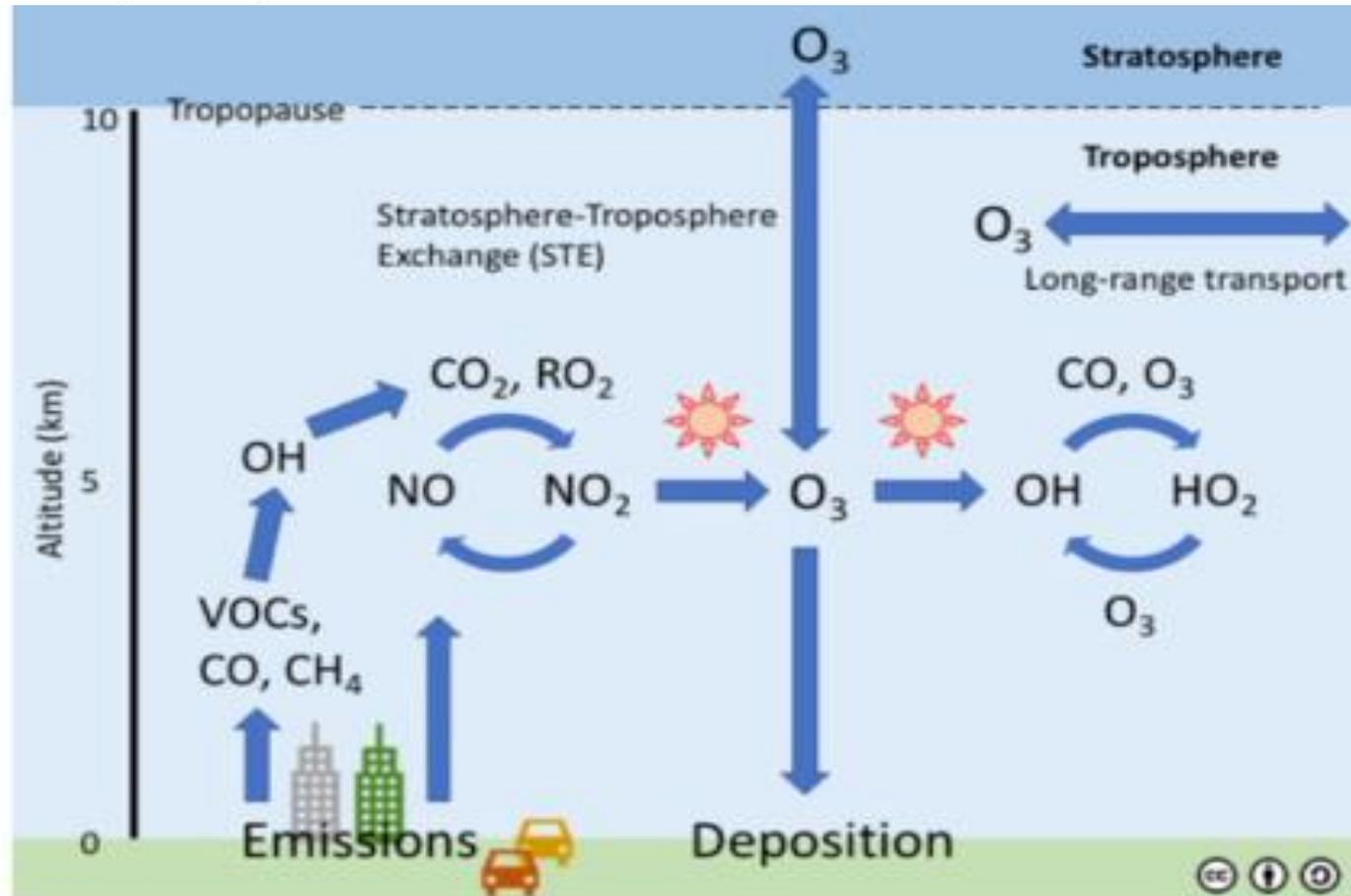
Para formar ozônio na troposfera, é preciso:

- **O próprio ozônio**
(sem ozônio → sem radical OH)
fonte na troposfera livre: estratosfera – mas não explica todo o processo oxidativo observado!!!!
- **NO_x** → fotólise de NO₂ produz oxigênio atômico
fonte: emissões antropicas (queima de combustíveis fósseis) e naturais (relâmpagos)
- **CO** e COV (compostos orgânicos voláteis)
fonte: emissões antropicas (queima de combustíveis, processos industriais em geral) e naturais (queimadas de florestas, florestas, pantanos, etc)

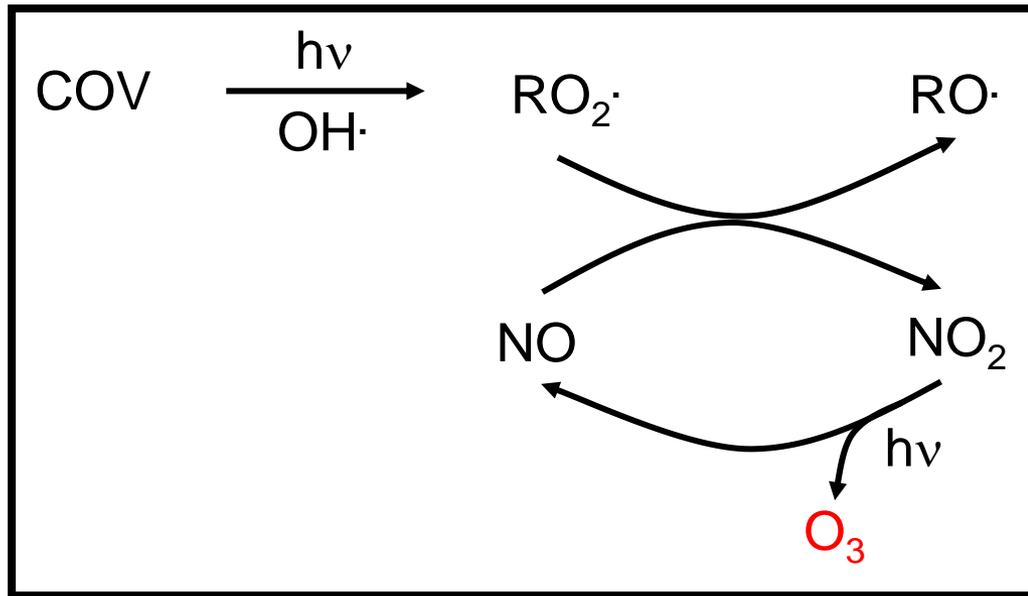
Why is NO₂ important?

- (air pollution) NO and NO₂ together with hydrocarbons form ozone
- (air pollution) NO₂ has direct health effects
- (air pollution) NO/NO₂ are transformed to harmful particles (nitrates)

- (nature) Nitrate deposition is harmful to the ecosystem (fertilisation, acidification)
- (climate) NO/NO₂ play a role in the formation of free tropospheric ozone (greenhouse gas) and aerosol, and have an impact on the lifetime of methane



Etapas principais na produção de ozônio troposférico
(R = H ou radical alquila ou acila).



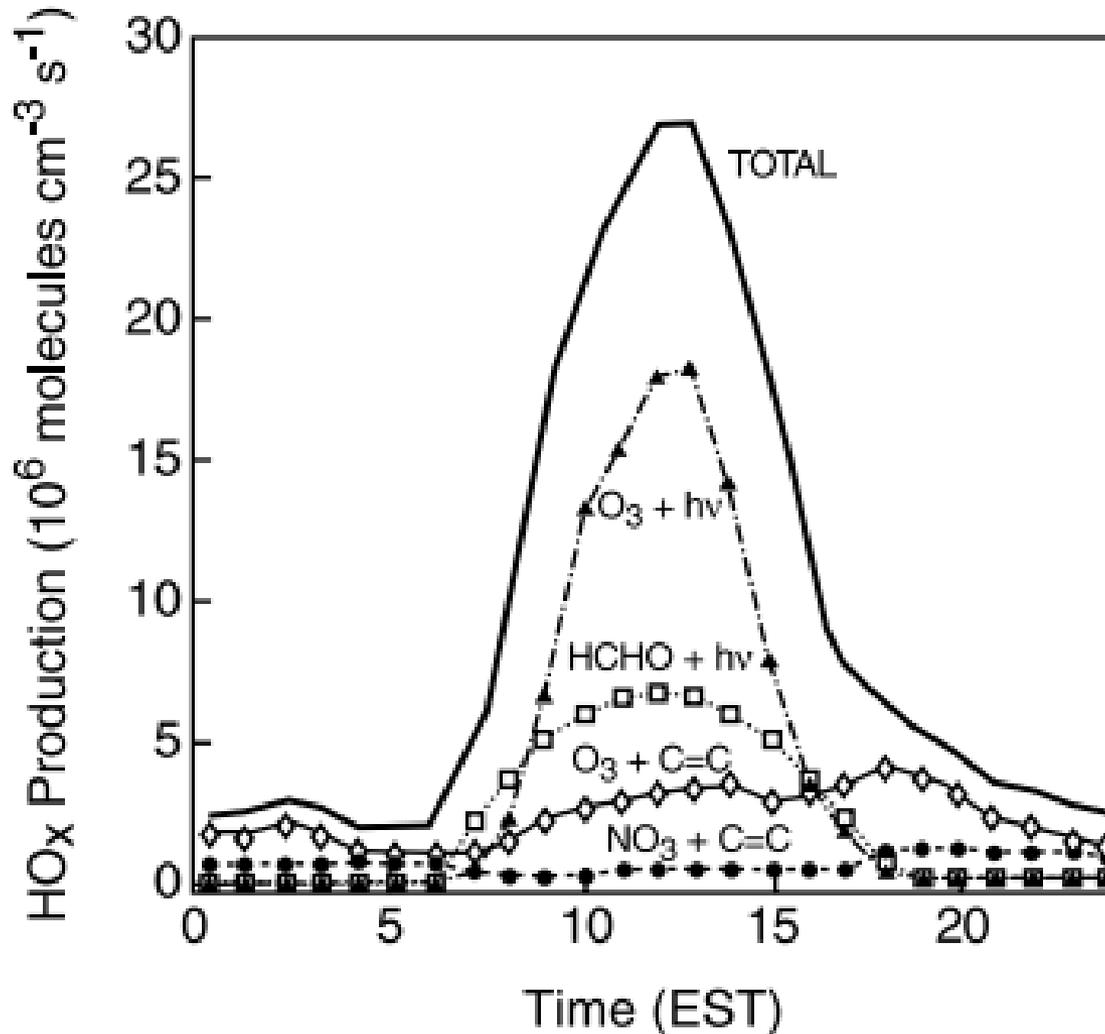
HO₂· = radical hidroperoxila

CH₃O₂· = radical metilperoxila

HO· = radical hidroxila

CH₃O· = radical metoxi

Fontes de radical hidroxila - principal oxidante atmosférico

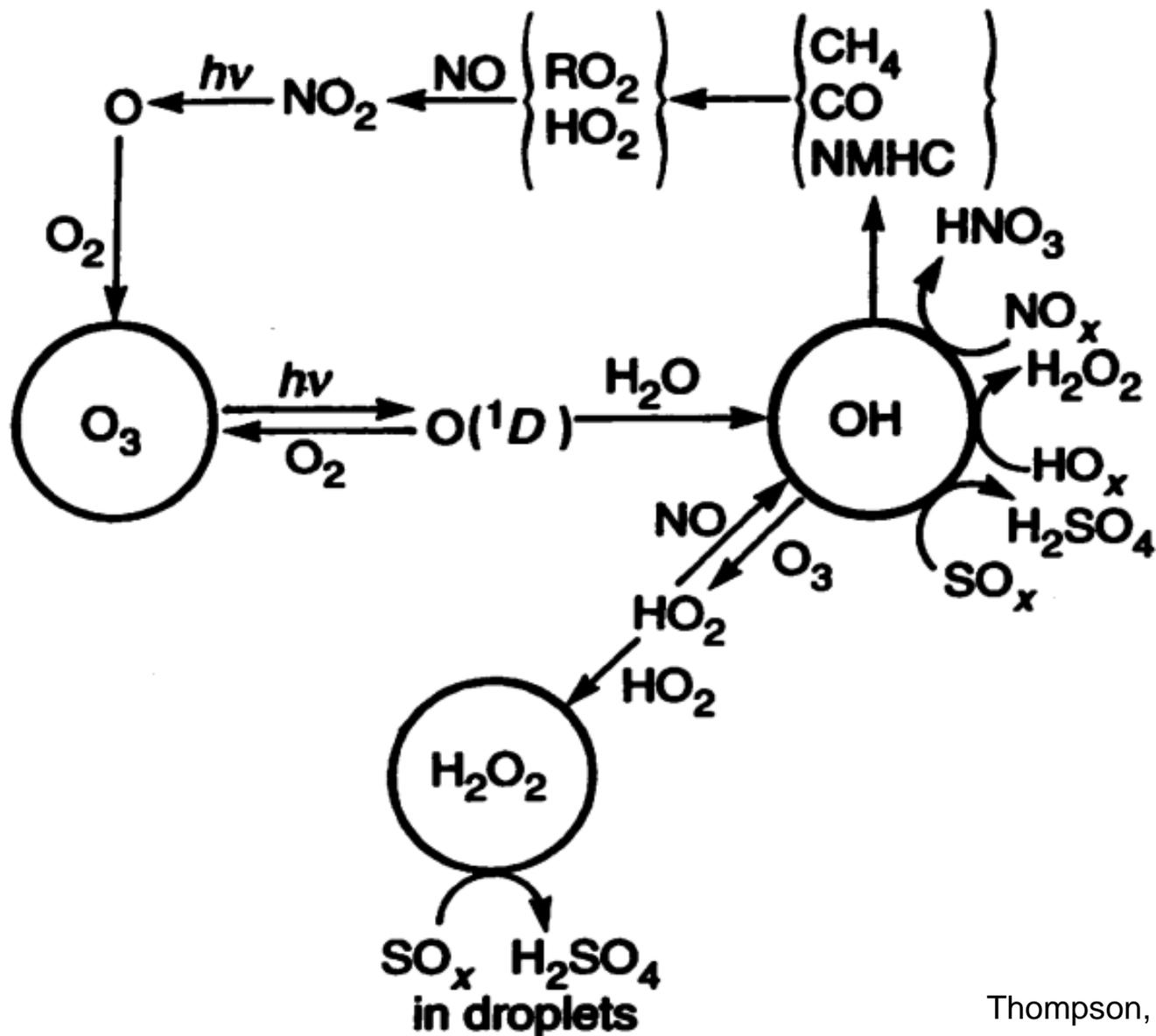


Obs.: a reação do radical nitrato (NO_3) é especialmente importante à noite porque não há fontes fotolíticas de OH.

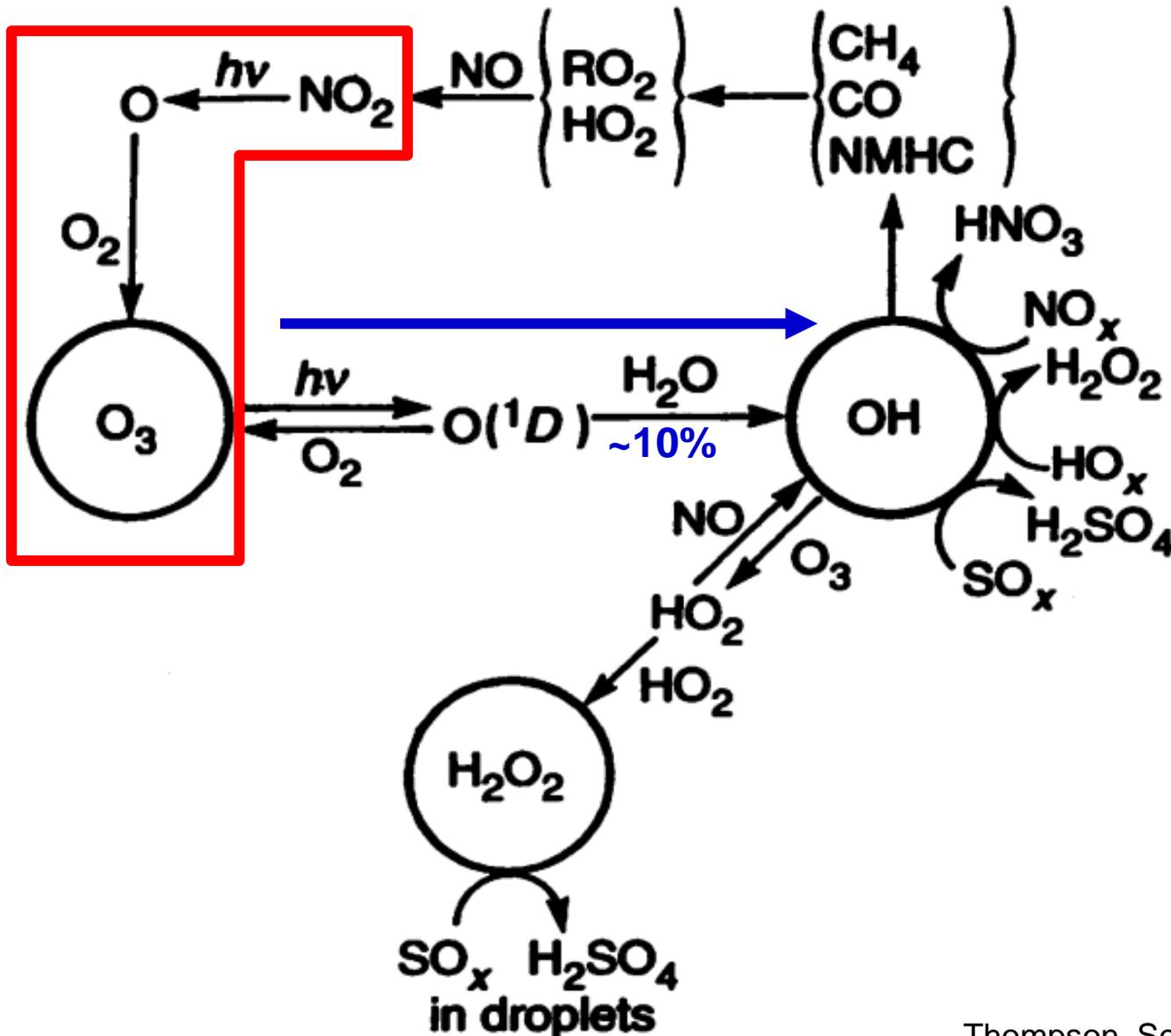
Taxas de geração de radicais HO calculadas a partir de várias fontes para uma área florestal rural no sudeste dos Estados Unidos

(pg. 200, Finlayson Pitts & Pitts, 2000)

Produção dos oxidantes O_3 , OH e H_2O_2 nas reações fotoquímicas atmosféricas (**TROPOSFERA**)



Produção dos oxidantes O_3 , OH e H_2O_2 nas reações fotoquímicas atmosféricas (**TROPOSFERA**)



Constante de velocidade, k (10^{-12} cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) para reações **de alcenos com radical OH**

Ethene	8.52
Propene	26.3
1-Butene	31.4
<i>cis</i> -2-Butene	56.4
<i>trans</i> -2-Butene	64.0
2-Methylpropene	51.4
1-Pentene	31.4
<i>cis</i> -2-Pentene	65
<i>trans</i> -2-Pentene	67
Cyclopentene	67
3-Methyl-1-butene	31.8
2-Methyl-1-butene	61
2-Methyl-2-butene	86.9
1-Hexene	37
Cyclohexene	67.7
1-Heptene	40
<i>trans</i> -2-Heptene	68
Cycloheptene	74
1,3-Butadiene	66.6
2-Methyl-1,3-butadiene (isoprene)	101
Camphene	53
2-Carene	80
Limonene	171
α -Phellandrene	313
β -Phellandrene	168
α -Pinene	53.7
β -Pinene	78.9
α -Terpinene	363
γ -Terpinene	177
Terpinolene	225
Methyl vinyl ketone	18.8 ^d
Methacrolein	33.5 ^d

Constante de velocidade, k (10^{-18} cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) para reações de **alcenos com ozônio**

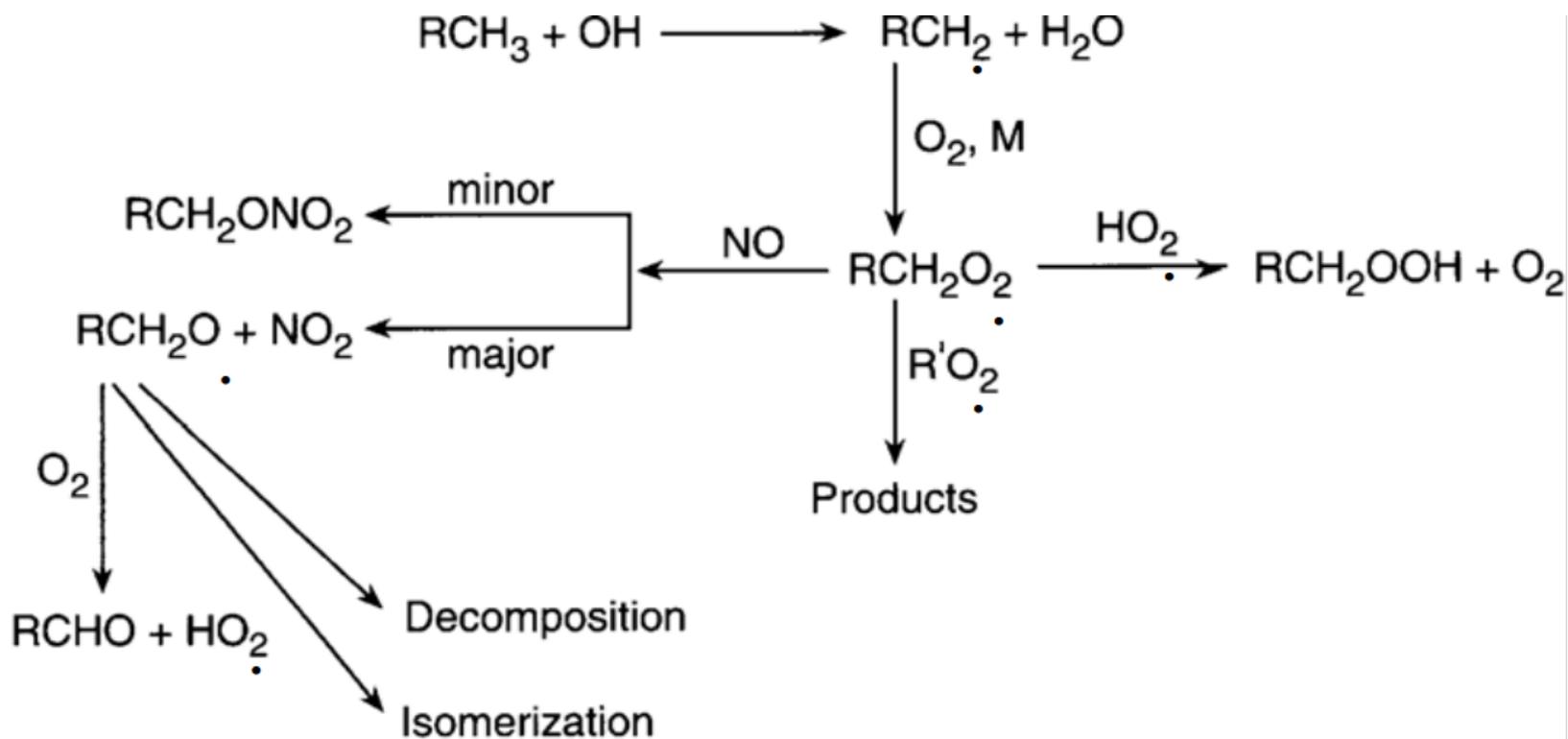
Ethene	1.6
Propene	10.1
1-Butene	9.64
2-Methylpropene	11.3
<i>cis</i> -2-Butene	125
<i>trans</i> -2-Butene	190
1-Pentene	10.0
Cyclopentene	570
2-Methyl-2-butene	403
1-Hexene	11.0
Cyclohexene	81.4
<i>cis</i> -3-Methyl-2-pentene	450
<i>trans</i> -3-Methyl-2-pentene	560
2,3-Dimethyl-2-butene	1130
1,3-Butadiene	6.3
2-Methyl-1,3-butadiene	12.8
Myrcene	470
2-Carene	230
3-Carene	37
Limonene	200
α -Phellandrene	2980
β -Phellandrene	47
α -Pinene	86.6
β -Pinene	15
α -Terpinene	2.1×10^4
γ -Terpinene	140
Terpinolene	1880
Methyl vinyl ketone	5.6 ^e
Methacrolein	1.2 ^e

Constante de velocidade, k ($\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para reações de **alcenos com radical NO_3**

TABLE 6.13 Room Temperature Rate Constants and Temperature Dependence^a for the Gas-Phase Reactions of the NO_3 Radical with Some Alkenes^b

Alkene	k ($\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) at 298 K	A ($\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_a / R (K)
Ethene	2.1×10^{-16}	<i>c</i>	<i>c</i>
Propene	9.5×10^{-15}	4.6×10^{-13}	1156
1-Butene	1.4×10^{-14}	3.14×10^{-13}	938
2-Methylpropene	3.3×10^{-13}		
<i>cis</i> -2-Butene	3.5×10^{-13}		
<i>trans</i> -2-Butene	3.9×10^{-13}	<i>d</i>	<i>d</i>
2-Methyl-2-butene	9.4×10^{-12}		
2,3-Dimethyl-2-butene	5.7×10^{-11}		
1,3-Butadiene	1.0×10^{-13}		
2-Methyl-1,3-butadiene (isoprene)	6.8×10^{-13}	3.03×10^{-12}	446
Cyclopentene	5.3×10^{-13}		
Cyclohexene	5.9×10^{-13}	1.05×10^{-12}	174
Cycloheptene	4.8×10^{-13}		
Camphene	6.2×10^{-13f}	3.1×10^{-12}	481
2-Carene	1.9×10^{-11}		
3-Carene	9.1×10^{-12}		
Limonene	1.2×10^{-11}		
α -Pinene	5.9×10^{-12f}	3.5×10^{-13}	-841
β -Pinene	2.1×10^{-12f}	1.6×10^{-10}	1248
α -Phellandrene	7.3×10^{-11}		
β -Phellandrene	8.0×10^{-12}		
α -Terpinene	1.4×10^{-10}		
γ -Terpinene	2.9×10^{-11}		
Terpinolene	9.7×10^{-11}		
Methyl vinyl ketone	$< 6 \times 10^{-16} d$		
Methacrolein	$3.3 \times 10^{-15} e$		

Diagrama resumido da oxidação de alcanos

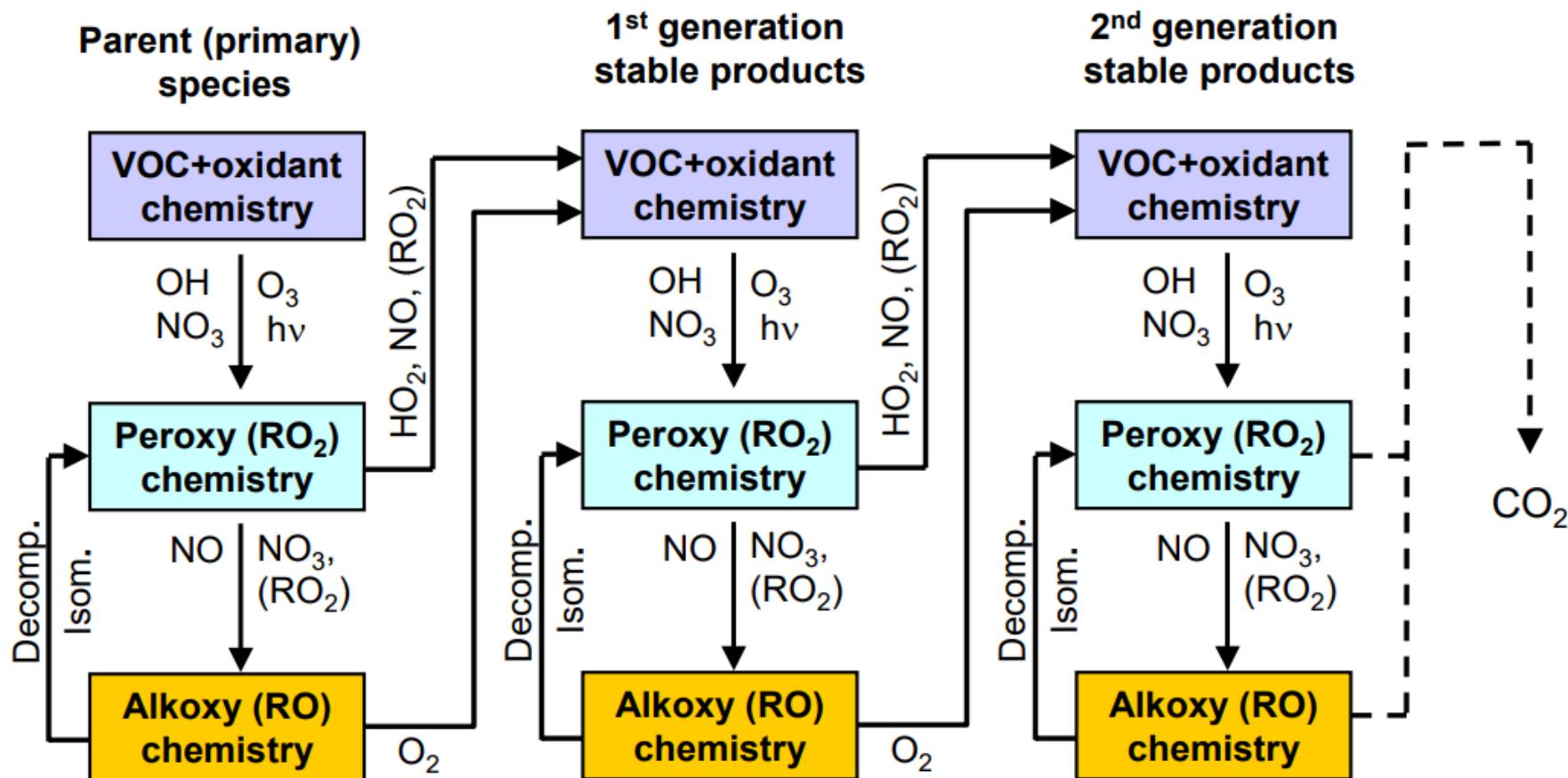


“Química tem tudo a ver com elétrons”

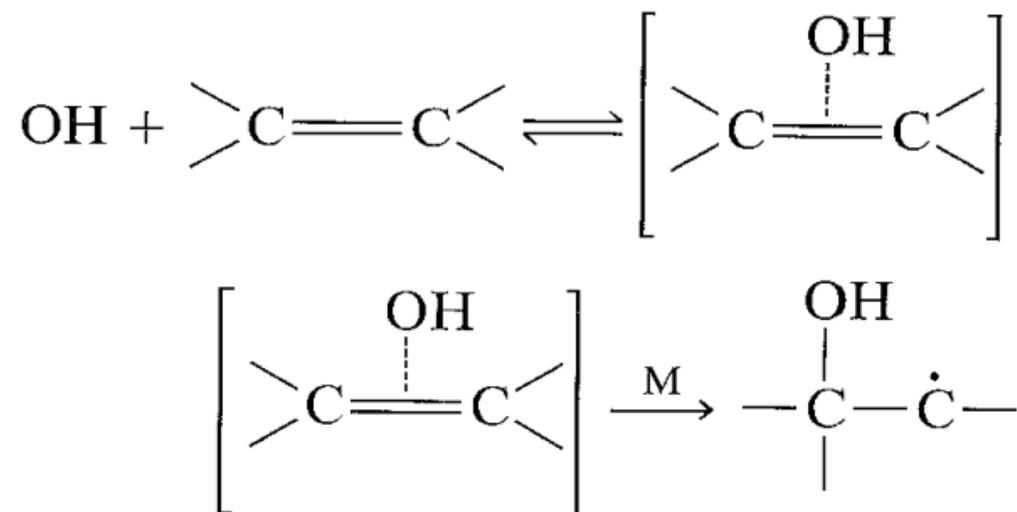
Espécies com elétrons desemparelhados (radicais) fazendo a maior parte do trabalho

Prof. Jose-Luis Jimenez

Representação simplificada das sequências de reação envolvidas na oxidação troposférica de COVs.



Alcenos “são mais reativos” que alcanos



- Reações muito rápidas, mais rápidas para alcenos maiores

- Dependência de pressão,
- dependência T negativa.
 - suporta a importância da adição à dupla ligação.

Compare OH +

- Propane: 1×10^{-12}
- Propene: 26×10^{-12}
- Heptane: 7×10^{-12}
- Heptene: 40×10^{-12}

O₃ + alcenos

- Lembre-se que a taxa de colisão $\sim 2,5 \times 10^{-10}$
- Reações muito mais lentas do que para OH
- Comparar
 - OH + Propene: 2.6×10^{-11}
 - O₃ + Propene: 1×10^{-17}

Mas lembre-se:

- $d[\text{Org}]/dt = -k[\text{Oxidant}][\text{Org}]$
- OH: 0,1 ppt
- O₃: 100 ppb

Assim, embora a reação de ozonólise de alcenos seja um processo lento, ela é importante na atmosfera devido às grandes concentrações de O₃, comparadas às do radical OH.

NO₃ + alcenos

NO₃ é adicionado à ligação dupla

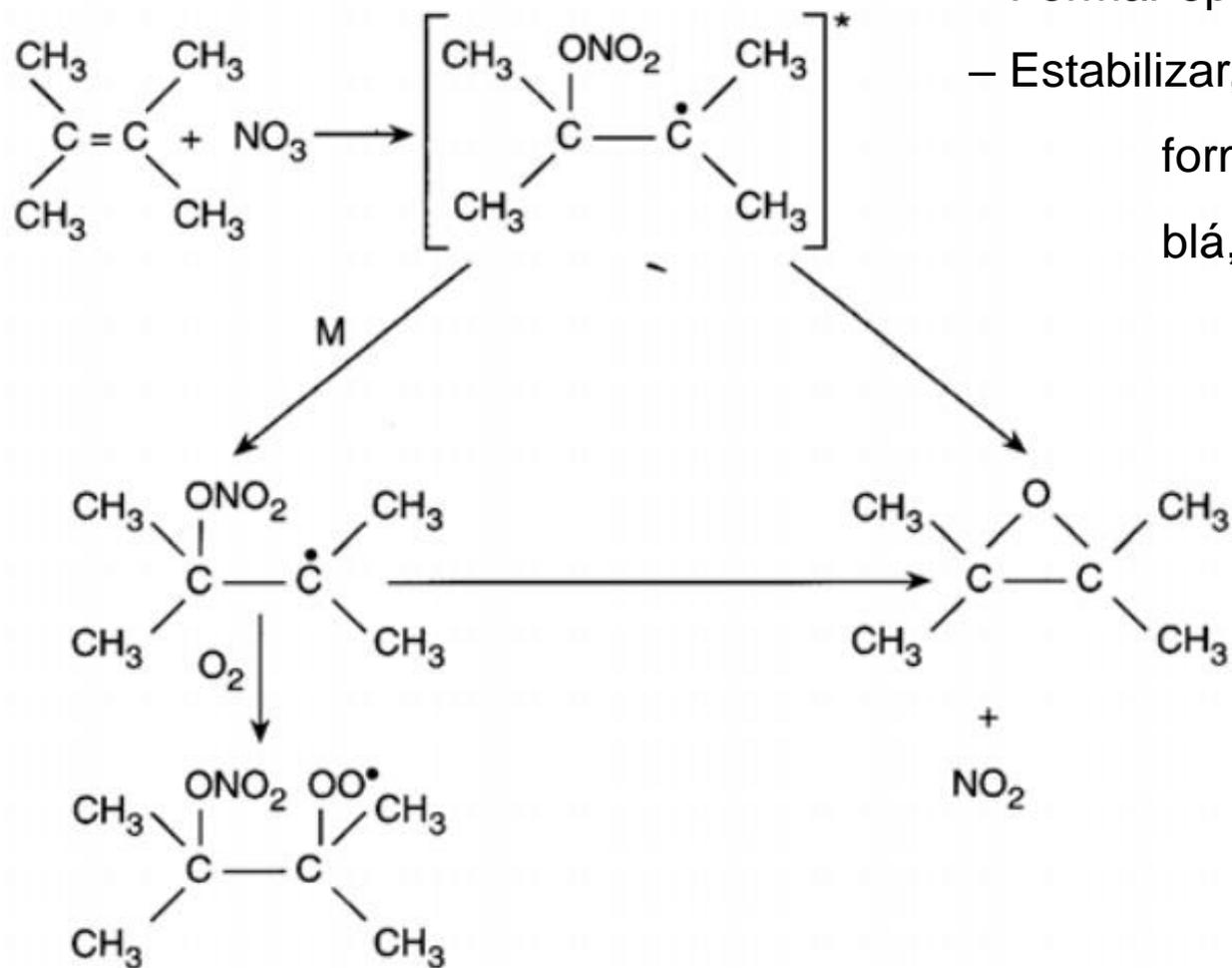
• O aduto excitado pode:

– Formar epóxido

– Estabilizar,

formar radical peróxido,

blá, blá...



Velocidades de reação NO₃

Lembre-se que a taxa de colisão é $\sim 2,5 \times 10^{-10}$

- As reações são bastante rápidas para alcenos biogênicos

- Taxas comparáveis a OH

- $d[\text{Org}]/dt = -[\text{Oxidante}][\text{Org}]$

- NO₃: 50 ppt @ noite

- OH: 0,1 ppt @ dia

- **Reações de NO₃ com alcenos biogênicos à noite são muito importantes**

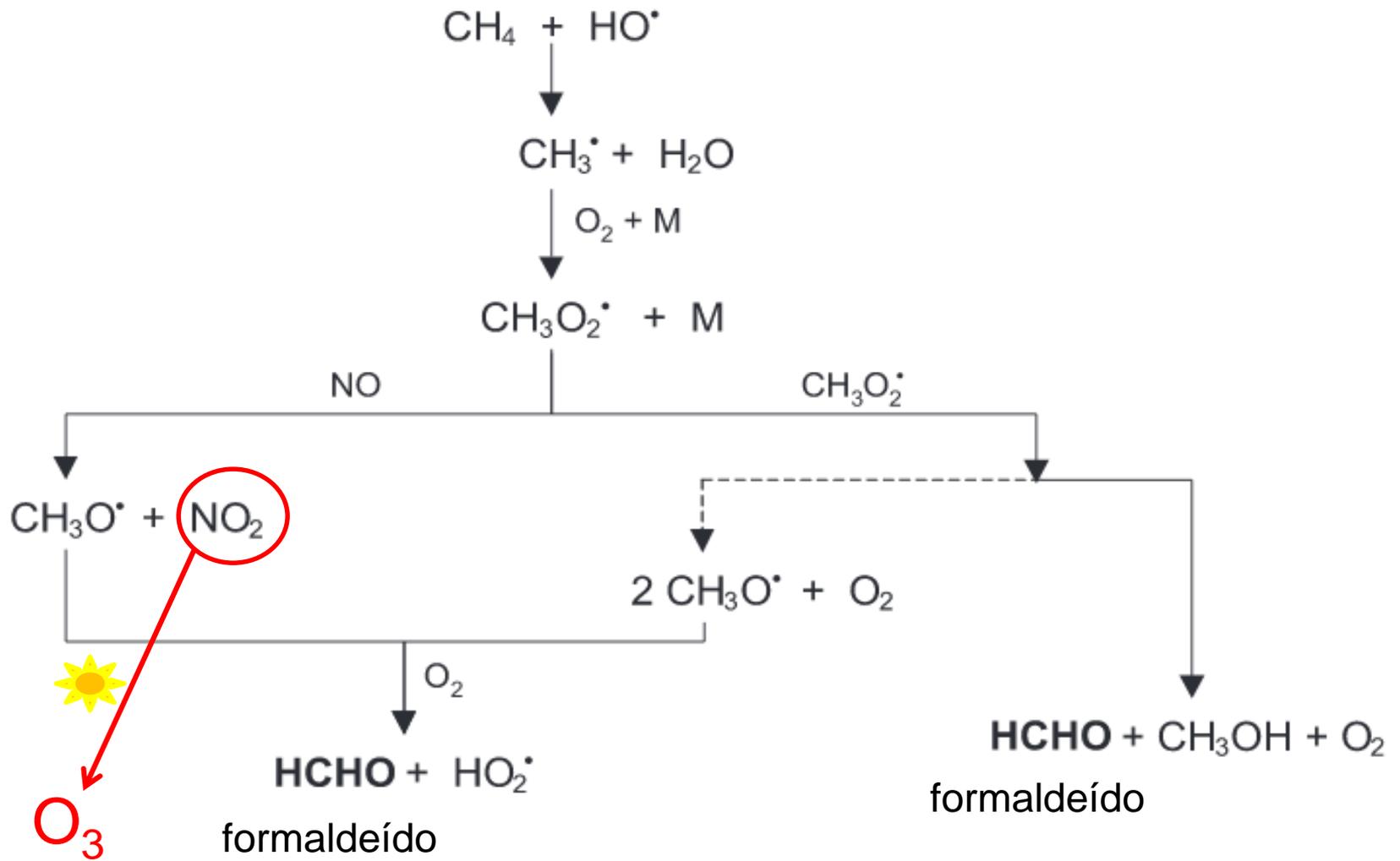
TABLE 6.13 Room Temperature Rate Constants and Gas-Phase Reactions of the NO₃ Radical

Alkene	k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹) at 298 K
Ethene	2.1×10^{-16}
Propene	9.5×10^{-15}
1-Butene	1.4×10^{-14}
2-Methylpropene	3.3×10^{-13}
<i>cis</i> -2-Butene	3.5×10^{-13}
<i>trans</i> -2-Butene	3.9×10^{-13}
2-Methyl-2-butene	9.4×10^{-12}
2,3-Dimethyl-2-butene	5.7×10^{-11}
1,3-Butadiene	1.0×10^{-13}
2-Methyl-1,3-butadiene (isoprene)	6.8×10^{-13}
Cyclopentene	5.3×10^{-13}
Cyclohexene	5.9×10^{-13}
Cycloheptene	4.8×10^{-13}
Camphene	6.2×10^{-13f}
2-Carene	1.9×10^{-11}
3-Carene	9.1×10^{-12}
Limonene	1.2×10^{-11}
α -Pinene	5.9×10^{-12f}
β -Pinene	2.1×10^{-12f}
α -Phellandrene	7.3×10^{-11}
β -Phellandrene	8.0×10^{-12}
α -Terpinene	1.4×10^{-10}
γ -Terpinene	2.9×10^{-11}
Terpinolene	9.7×10^{-11}
Methyl vinyl ketone	$< 6 \times 10^{-16d}$
Methacrolein	3.3×10^{-15e}

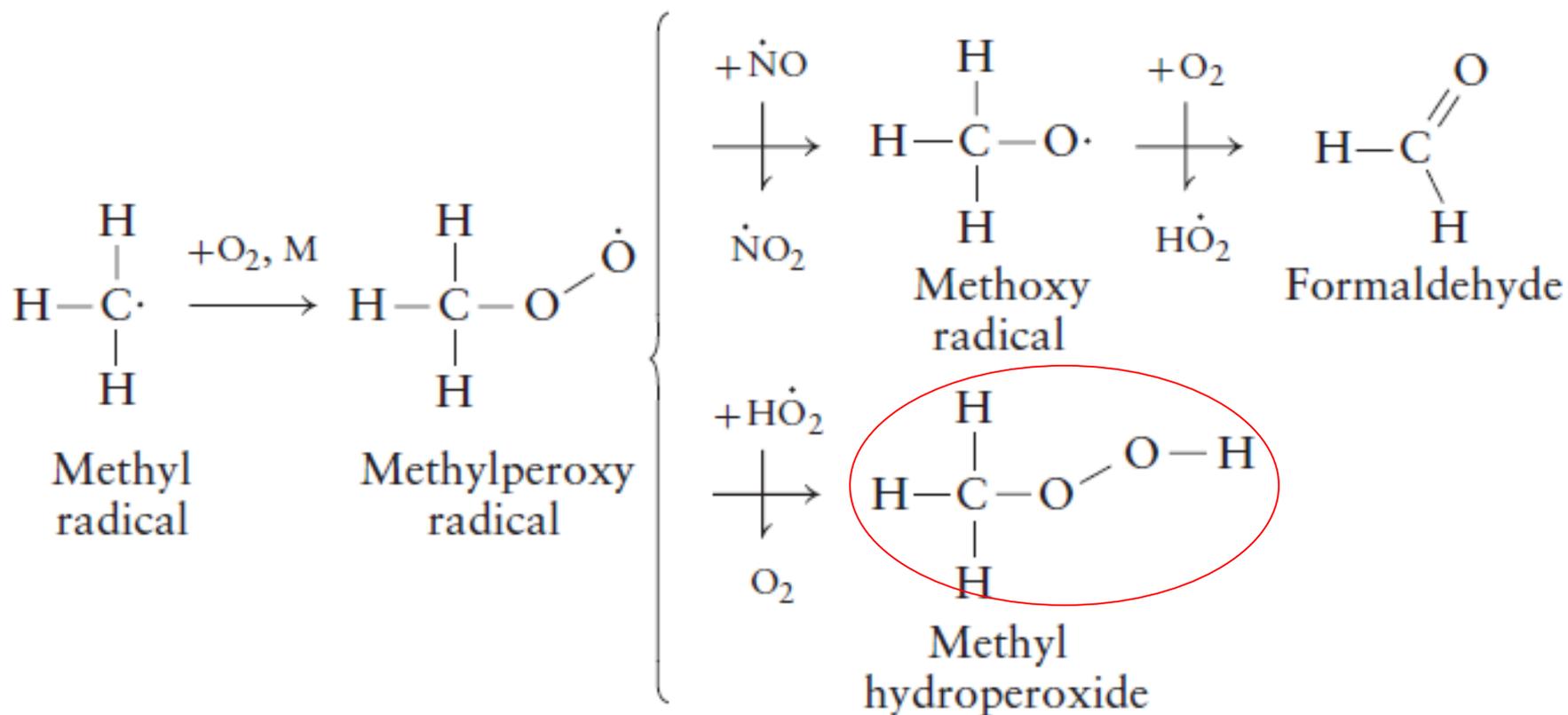
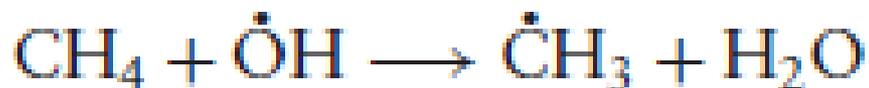
Biogenics

Mecanismos de reação de oxidação de alguns COVs

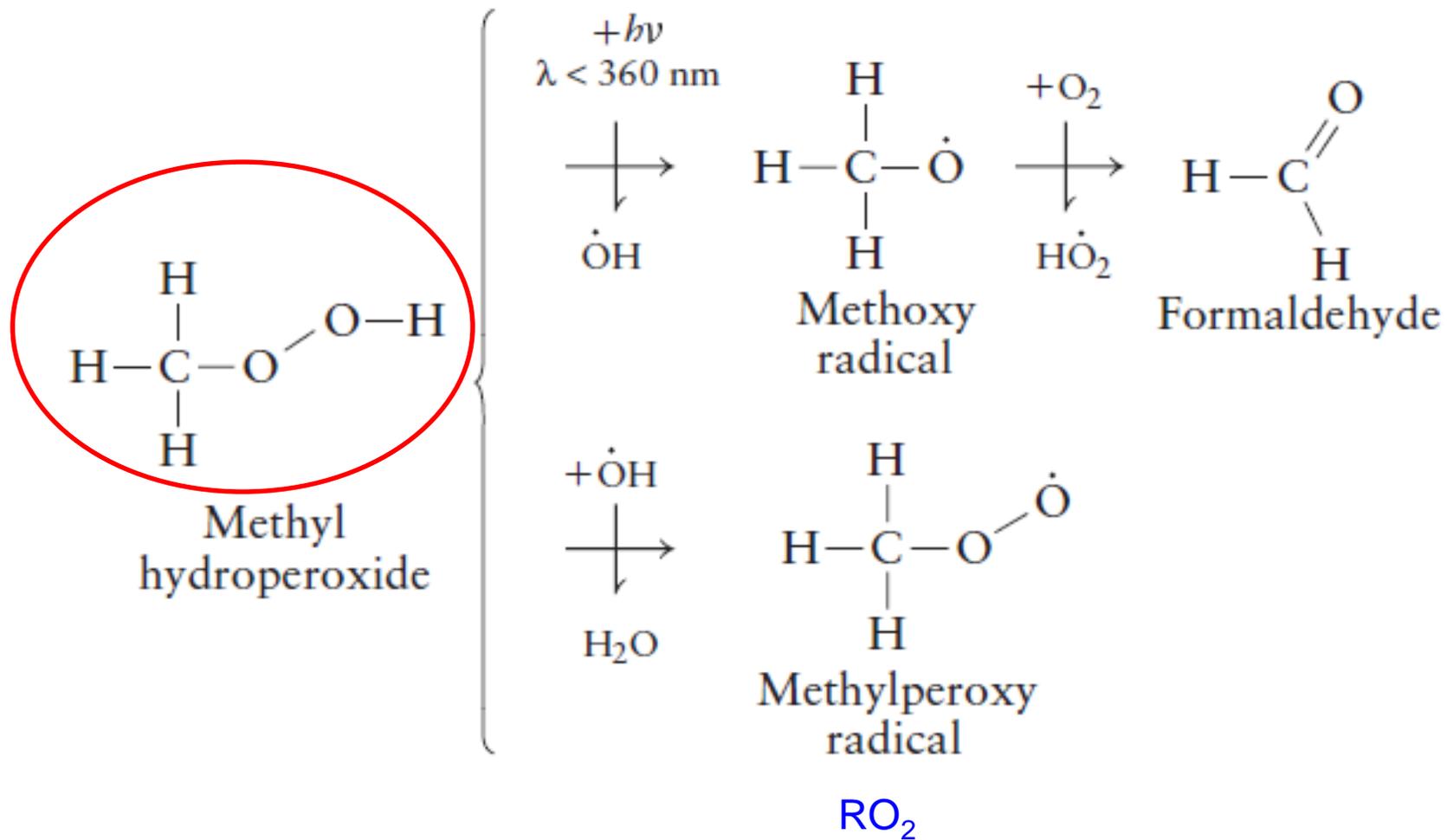
Diagrama simplificado da reação de metano com radical hidroxila



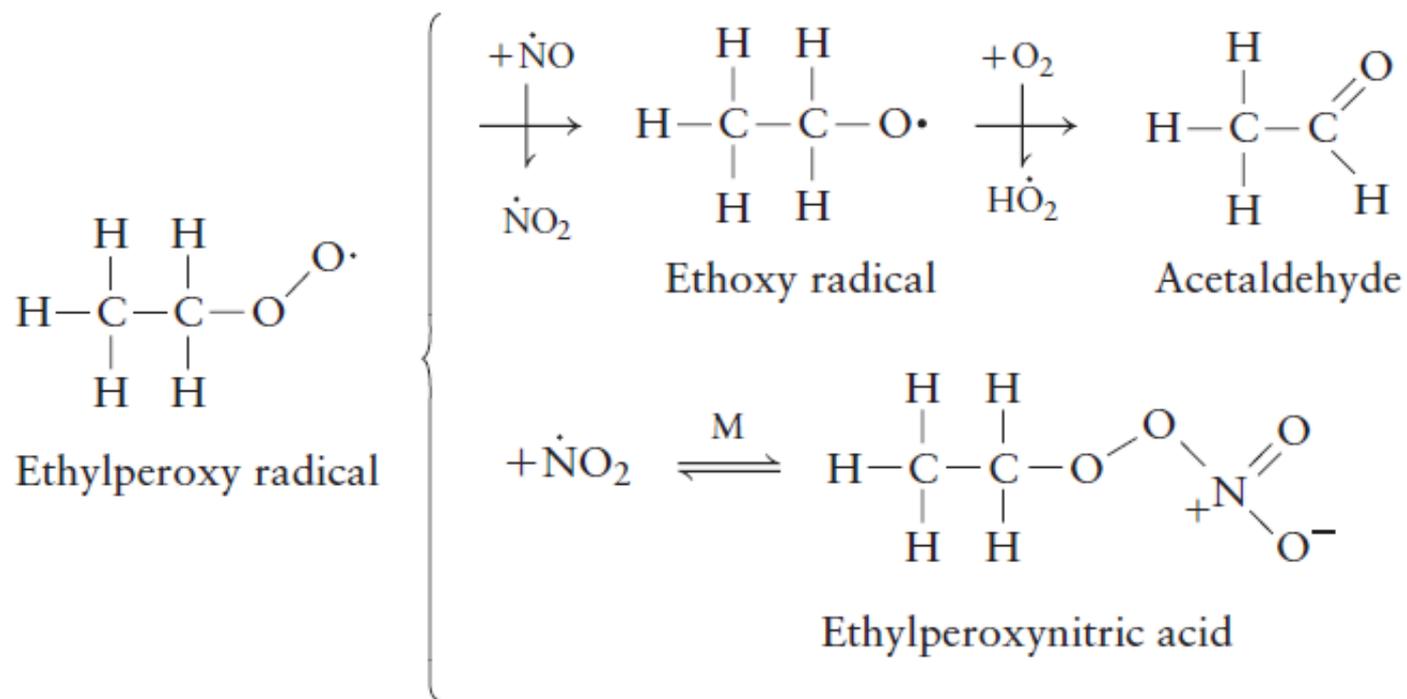
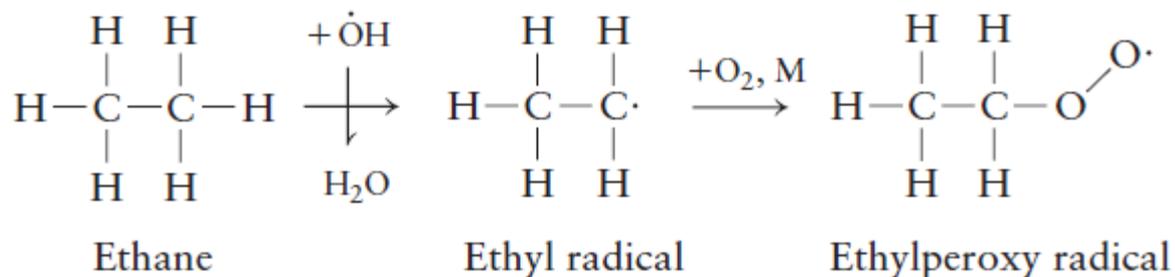
Oxidação do metano



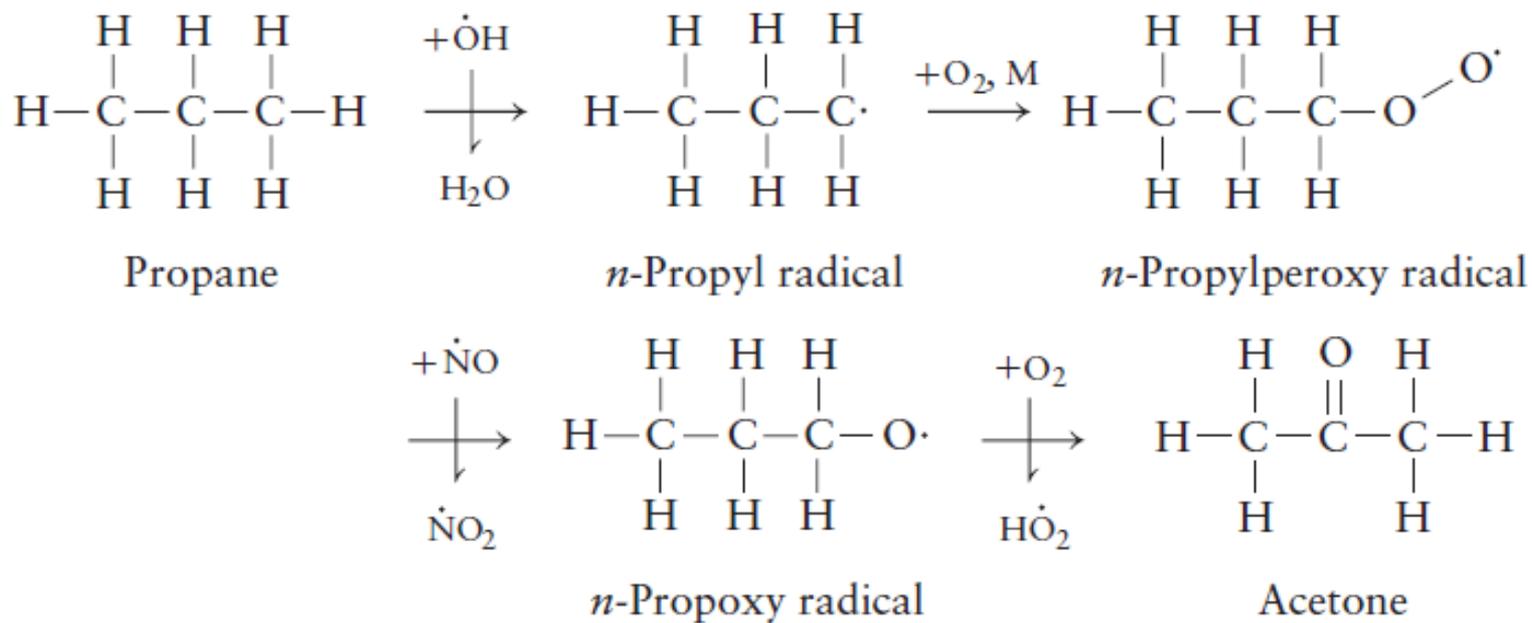
Oxidação do metano



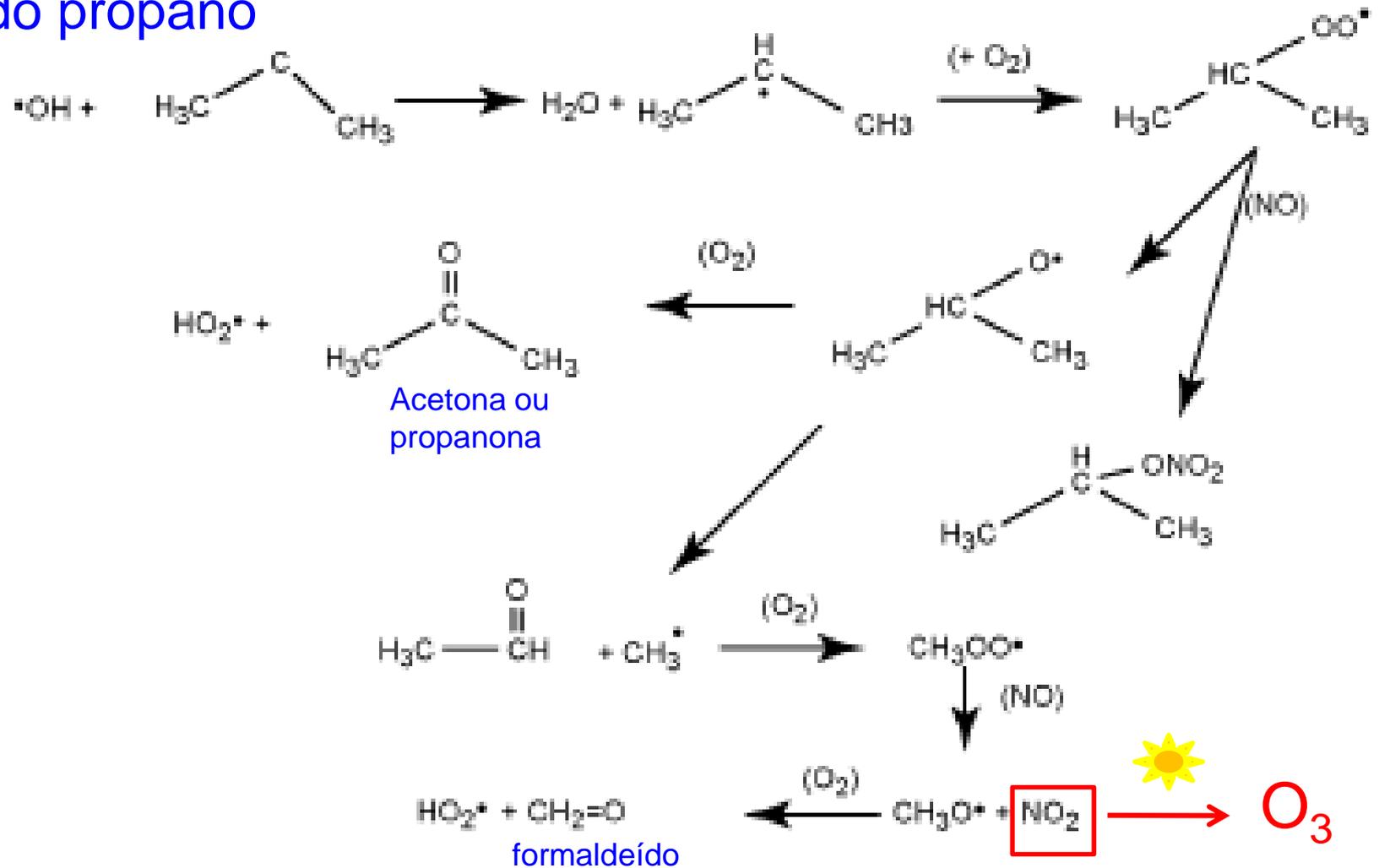
Oxidação do etano



Oxidação do propano

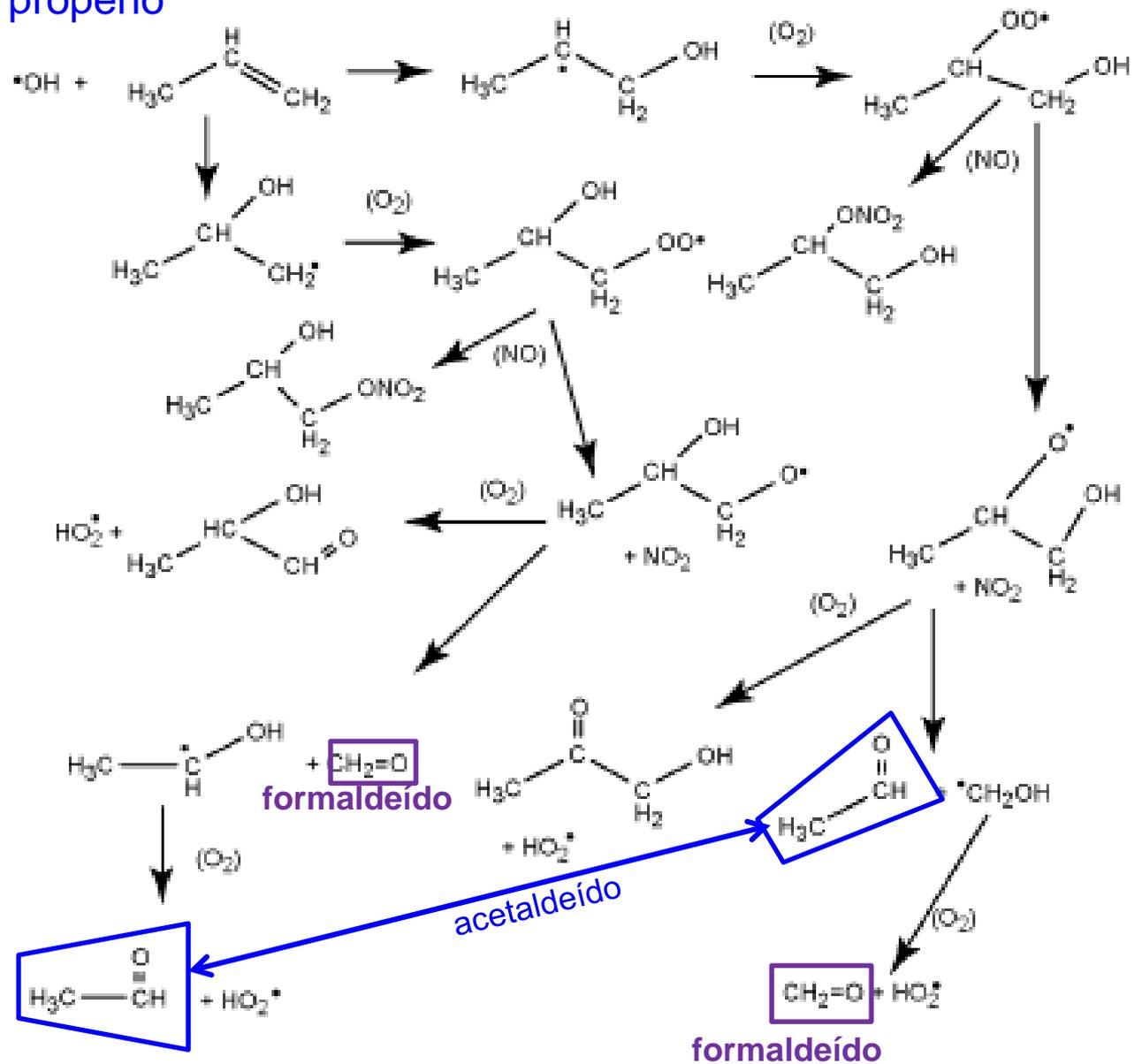


Mecanismo de reação do propano

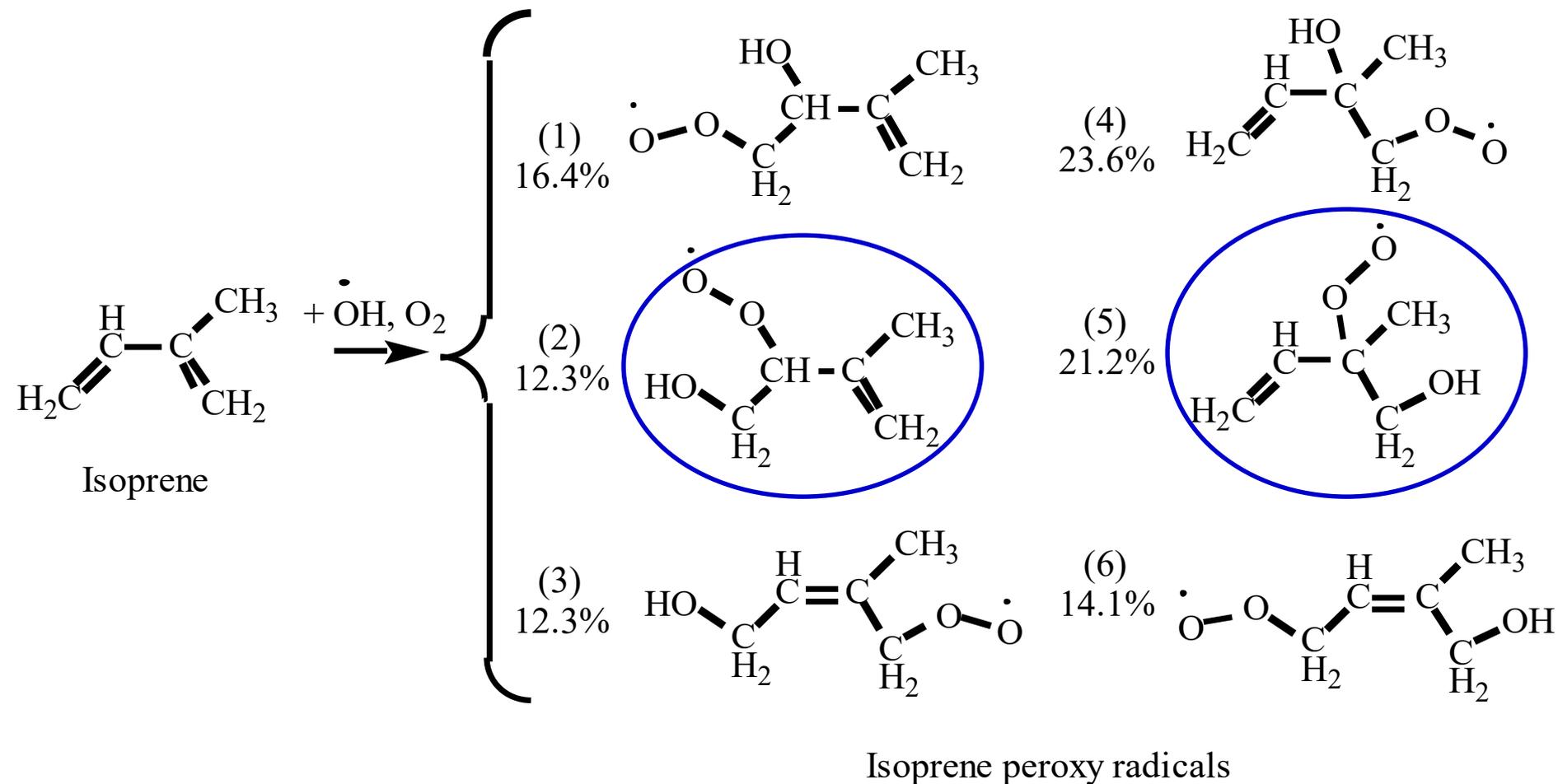


Obs: Carbonilas = cetonas + aldeídos

Mecanismo de reação do propeno



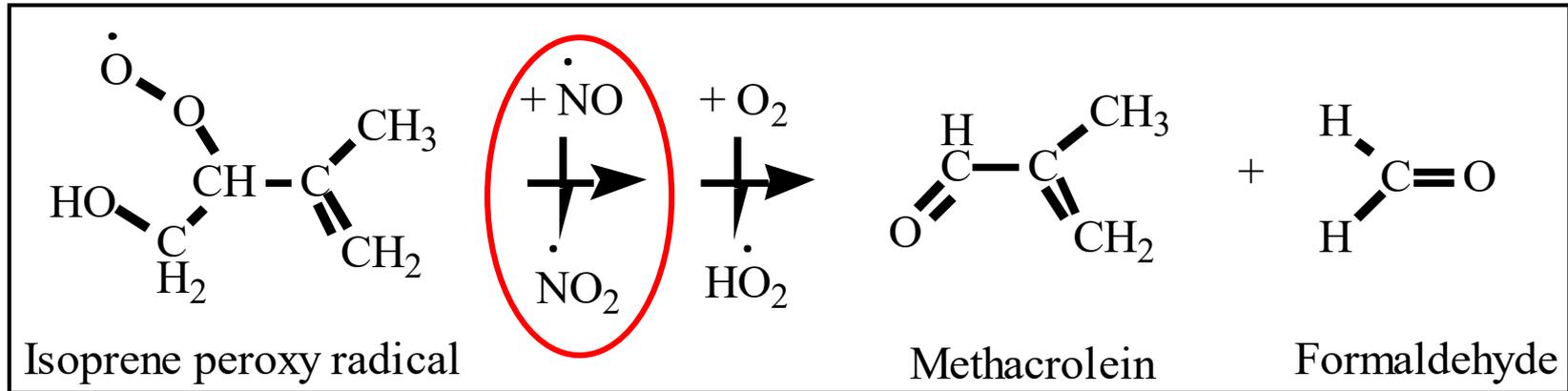
Reação do isopreno com OH



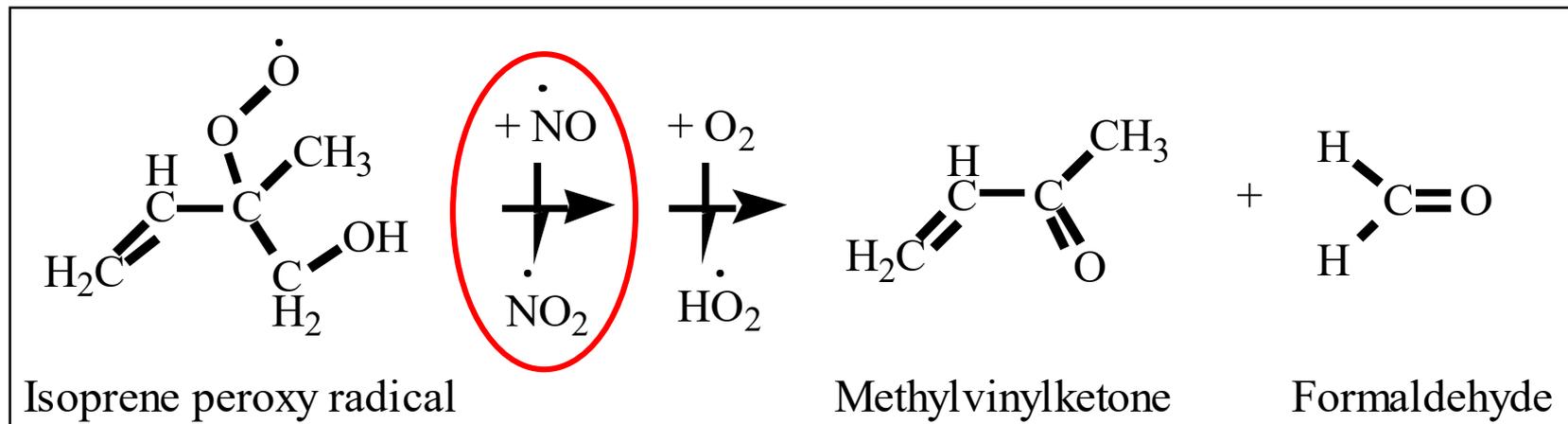
Todos estes seis produtos convertem NO para NO₂

Destino dos produtos de oxidação do isopreno

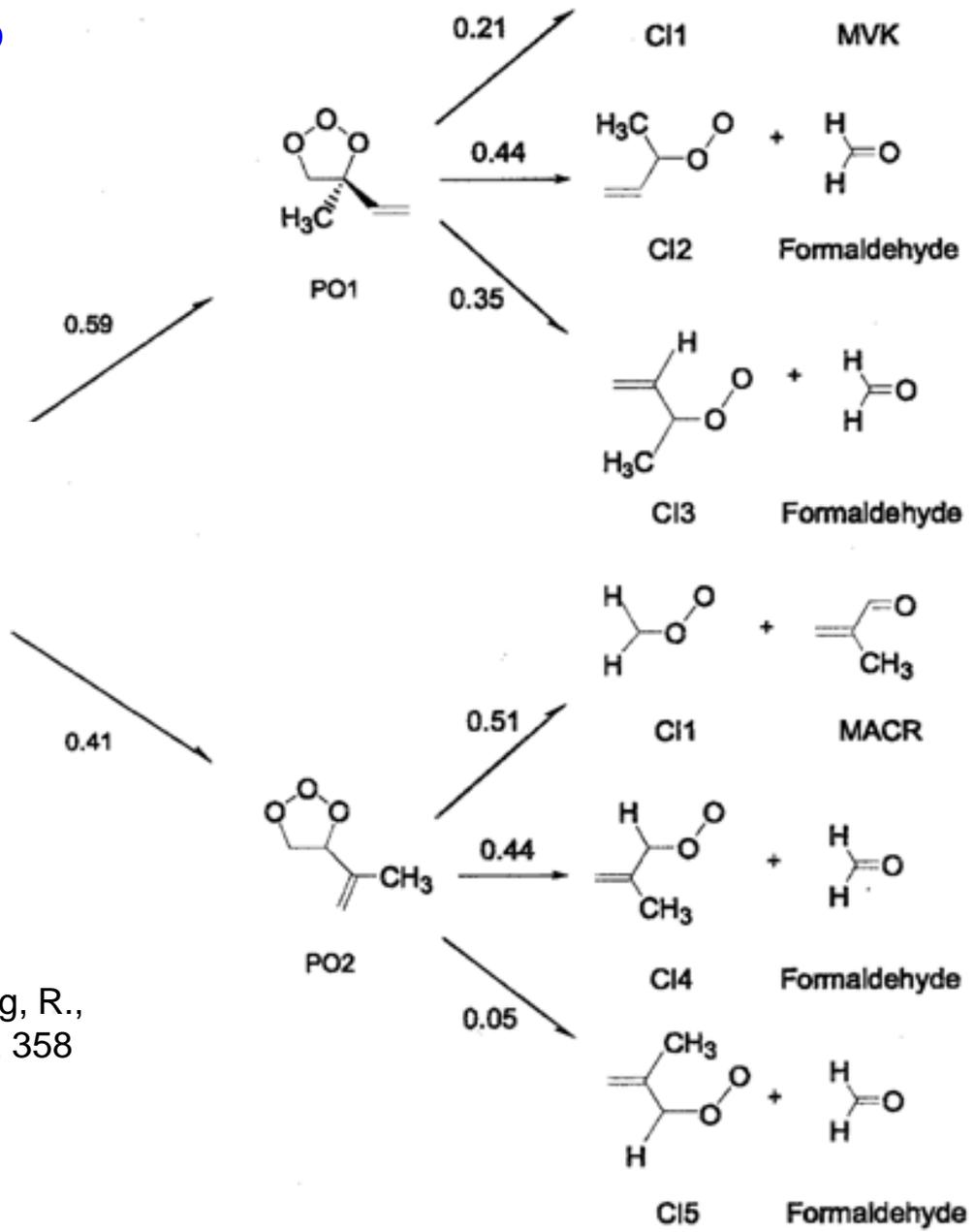
Produção de metacroleína via o segundo produto



Produção do metilvinilcetona via o quinto produto

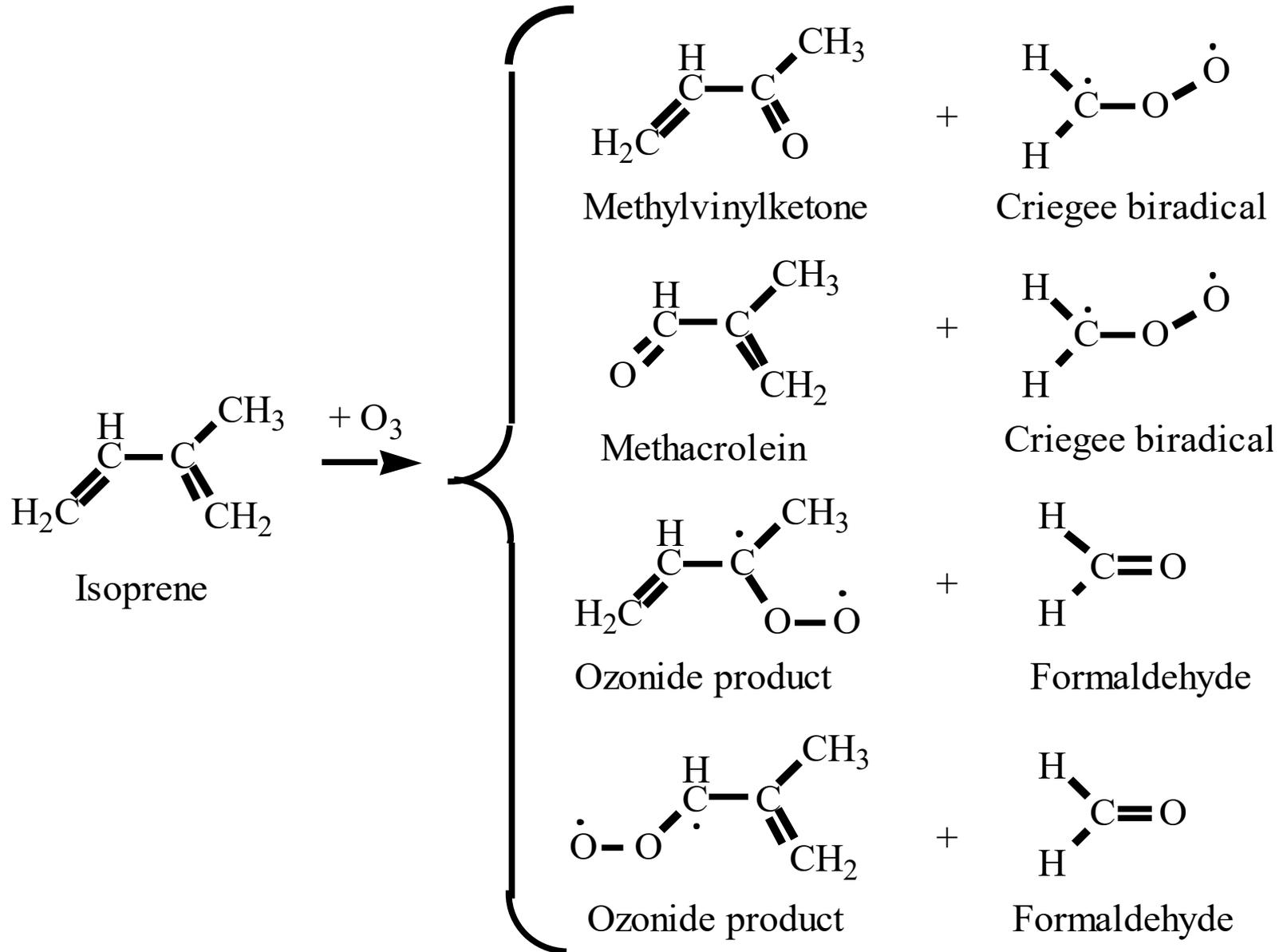


Mecanismos de reação do isopreno com ozônio



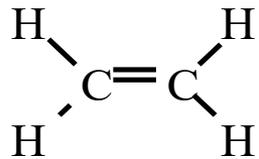
Zhang, D., Lei, W., Zhang, R.,
 Chemical Physics Letter, 358
 (2002) 171-179.

Reação do isopreno com ozônio

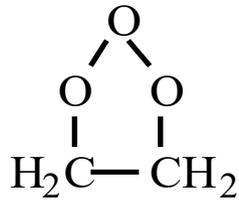


Reações de alceno com ozônio

Eteno



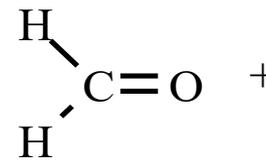
Ethene



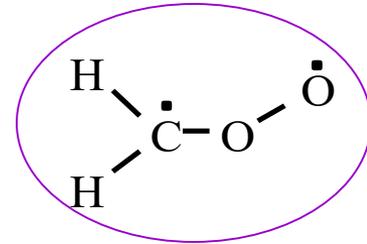
Ethene molozonide



37%

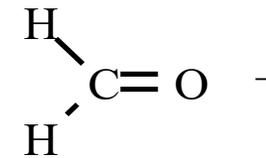


Formaldehyde

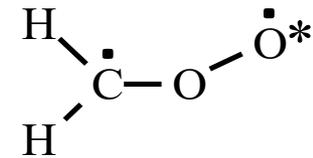


Criegee biradical

63%



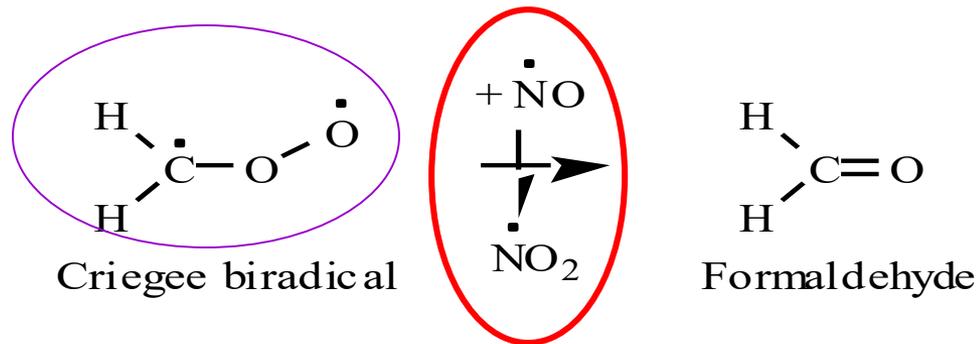
Formaldehyde



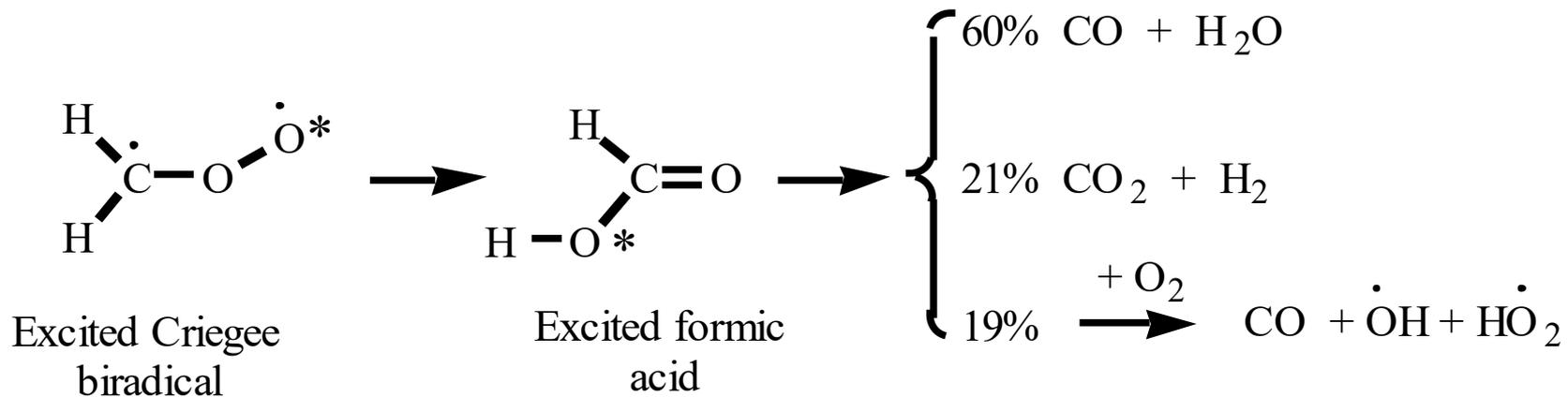
Excited Criegee biradical

Reações de alceno com ozônio

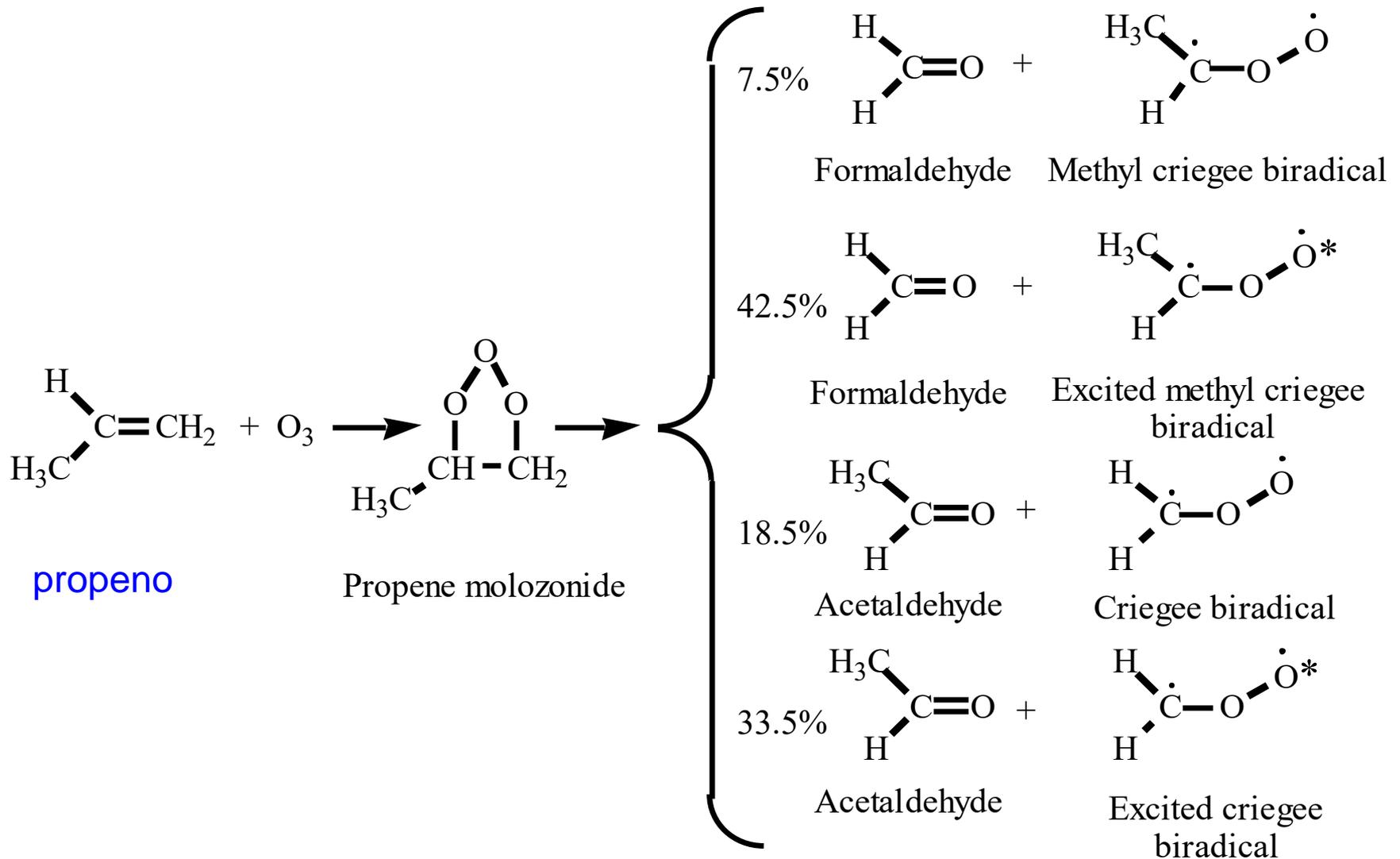
Reação do biradical Criegee com NO



Decomposição do biradical criegee excitado

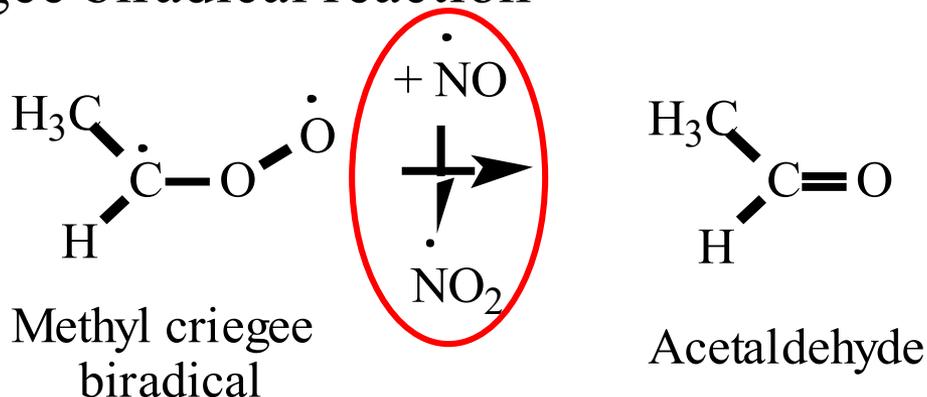


Reações de alceno com ozônio

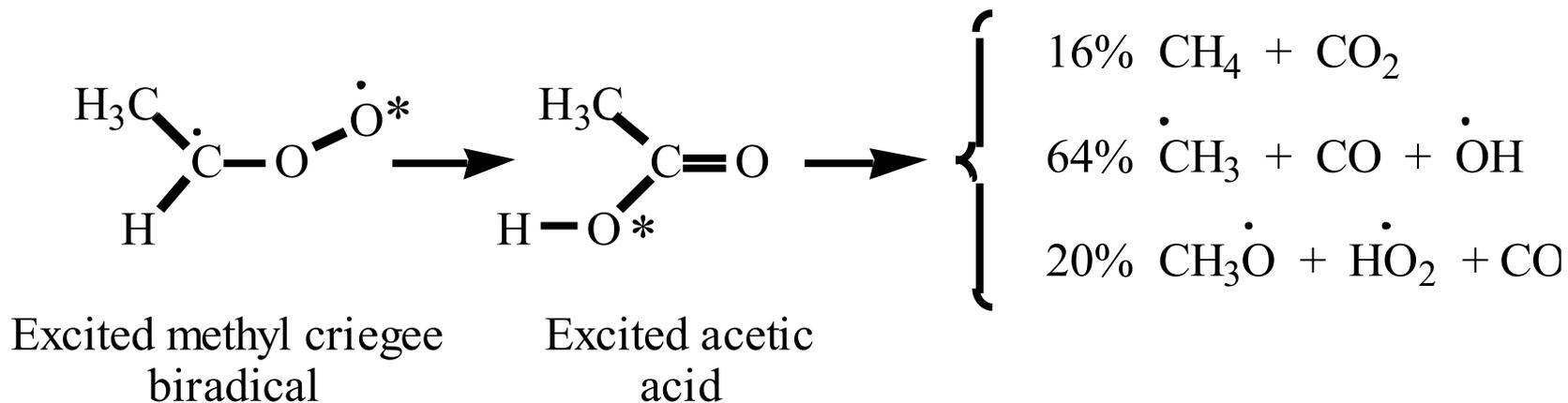


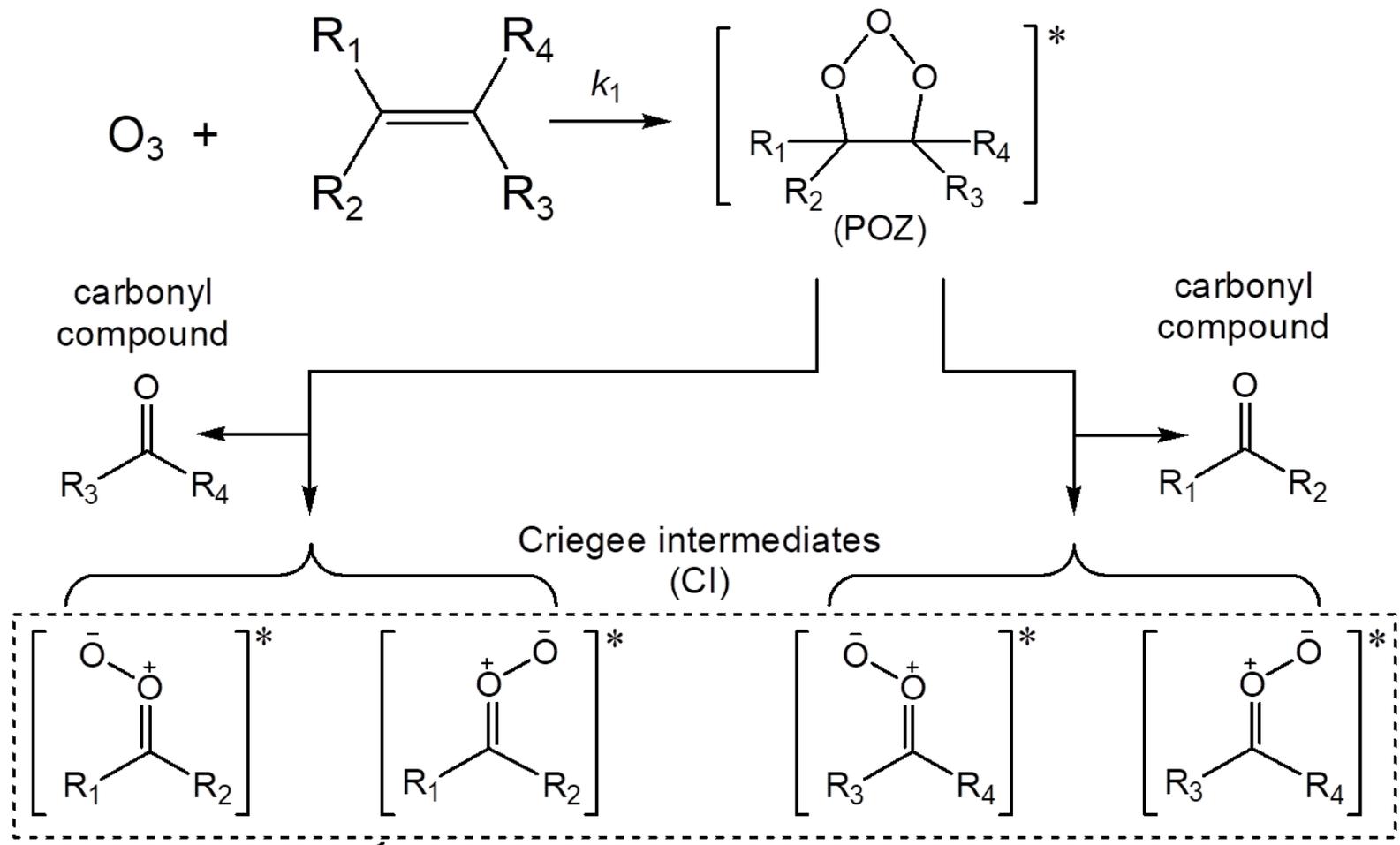
Reação de alceno com ozônio

Methylcriegee biradical reaction

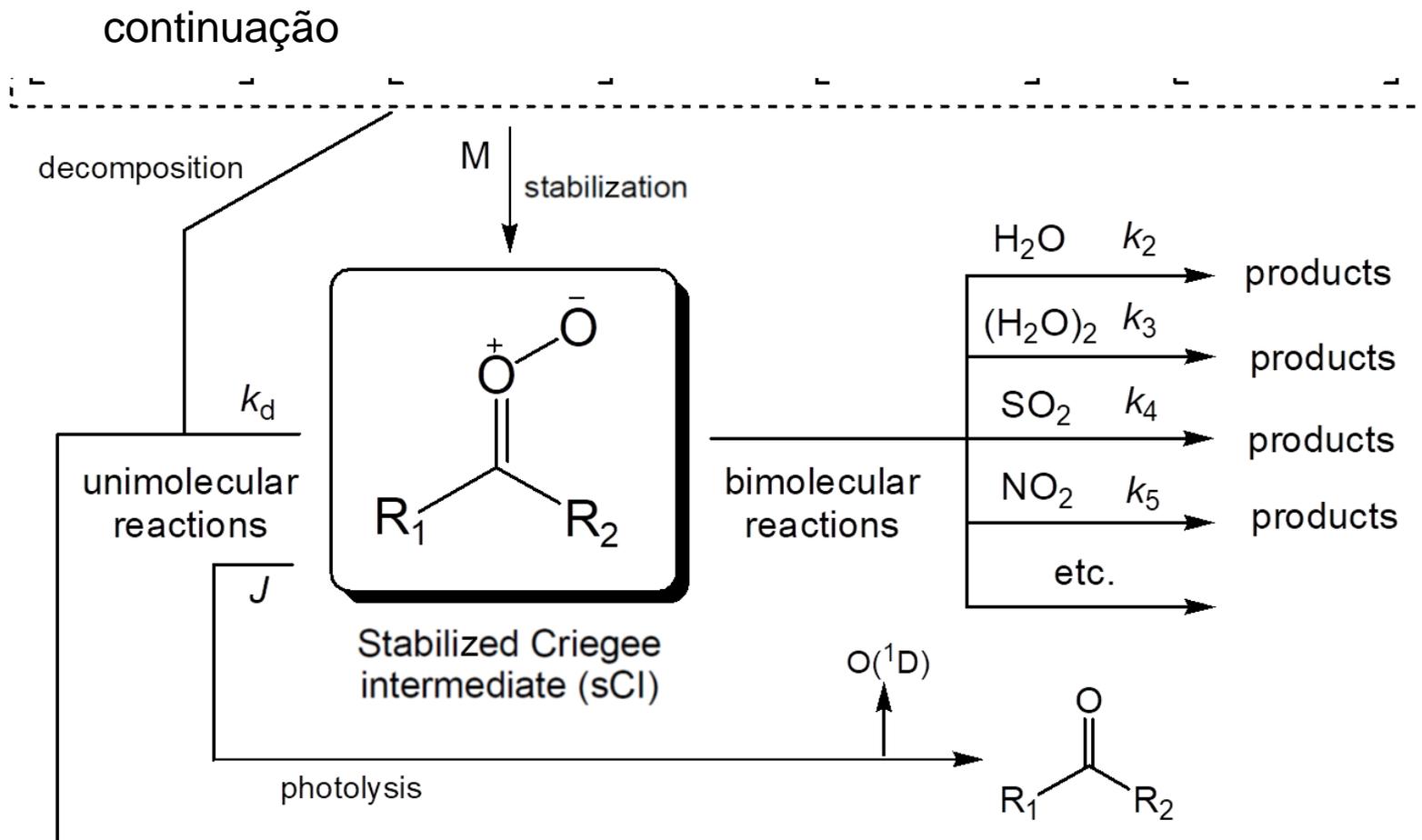


Excited methylcriegee biradical decomposition





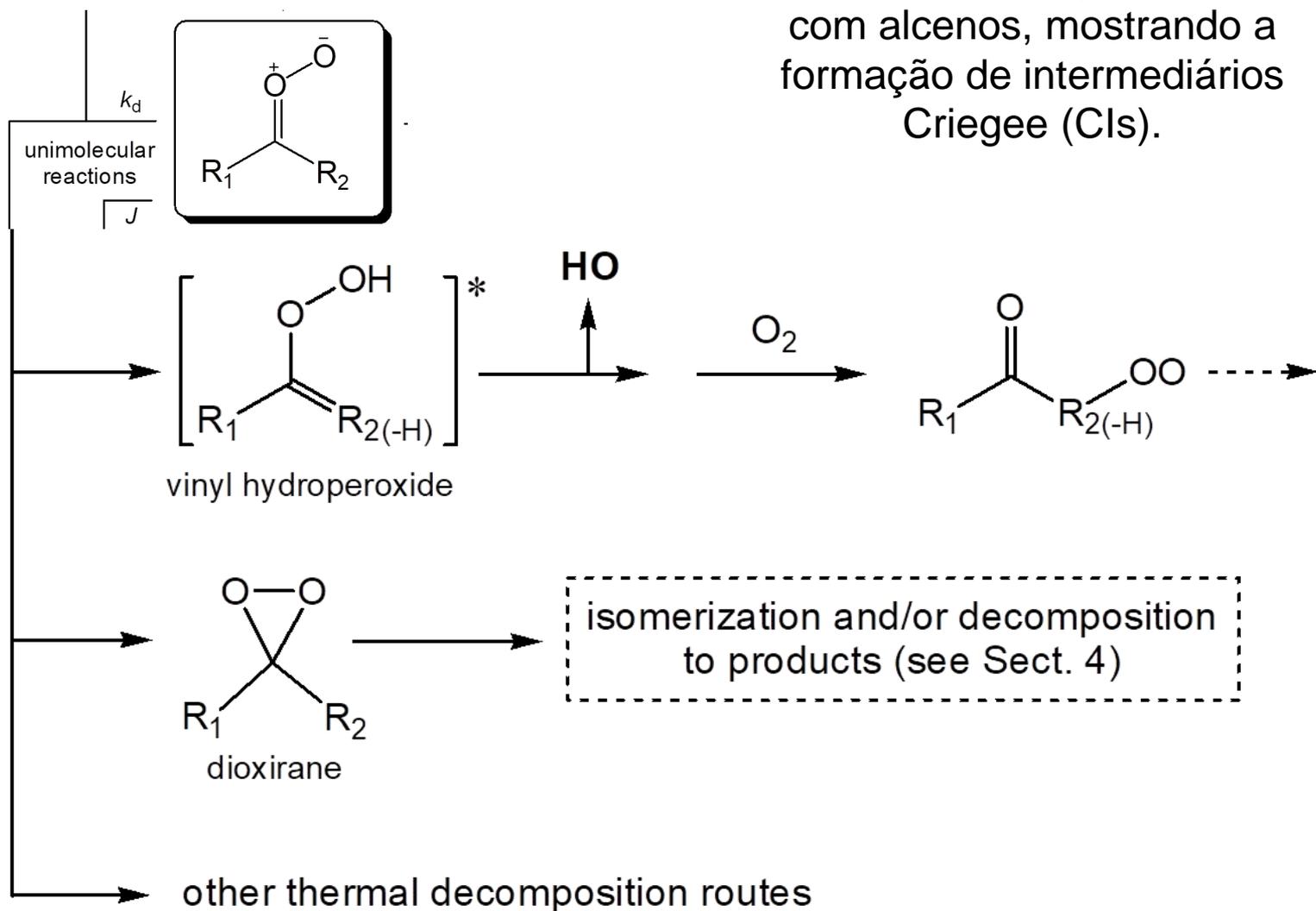
Mecanismo de reação do ozônio com alcenos, mostrando a formação de intermediários Criegee (CIs). Os tipos gerais de reação disponíveis para intermediários Criegee estabilizados (sCIs) também são ilustrados para um exemplo. Os substituintes R_1 a R_4 podem ser átomos de H ou grupos orgânicos, embora a rota de hidroperóxido de vinil sCI / CI ilustrada não esteja disponível se $R_2 = H$.



Mecanismo de reação do ozônio com alcenos, mostrando a formação de intermediários Criegee (CIs).

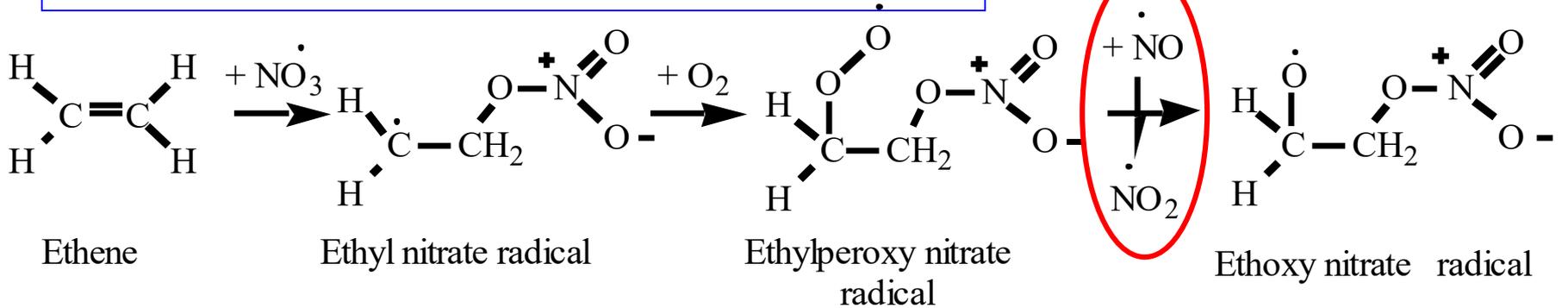
continuação

Mecanismo de reação do ozônio com alcenos, mostrando a formação de intermediários Criegee (CIs).

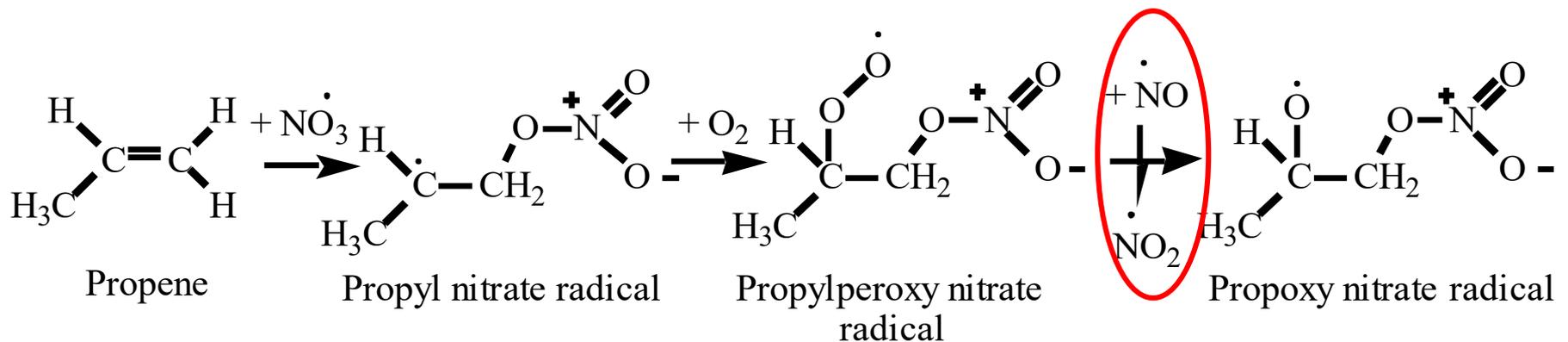


Reações de alceno com radical nitrato (NO_3)

Eteno \rightarrow radicais orgânicos de nitrato

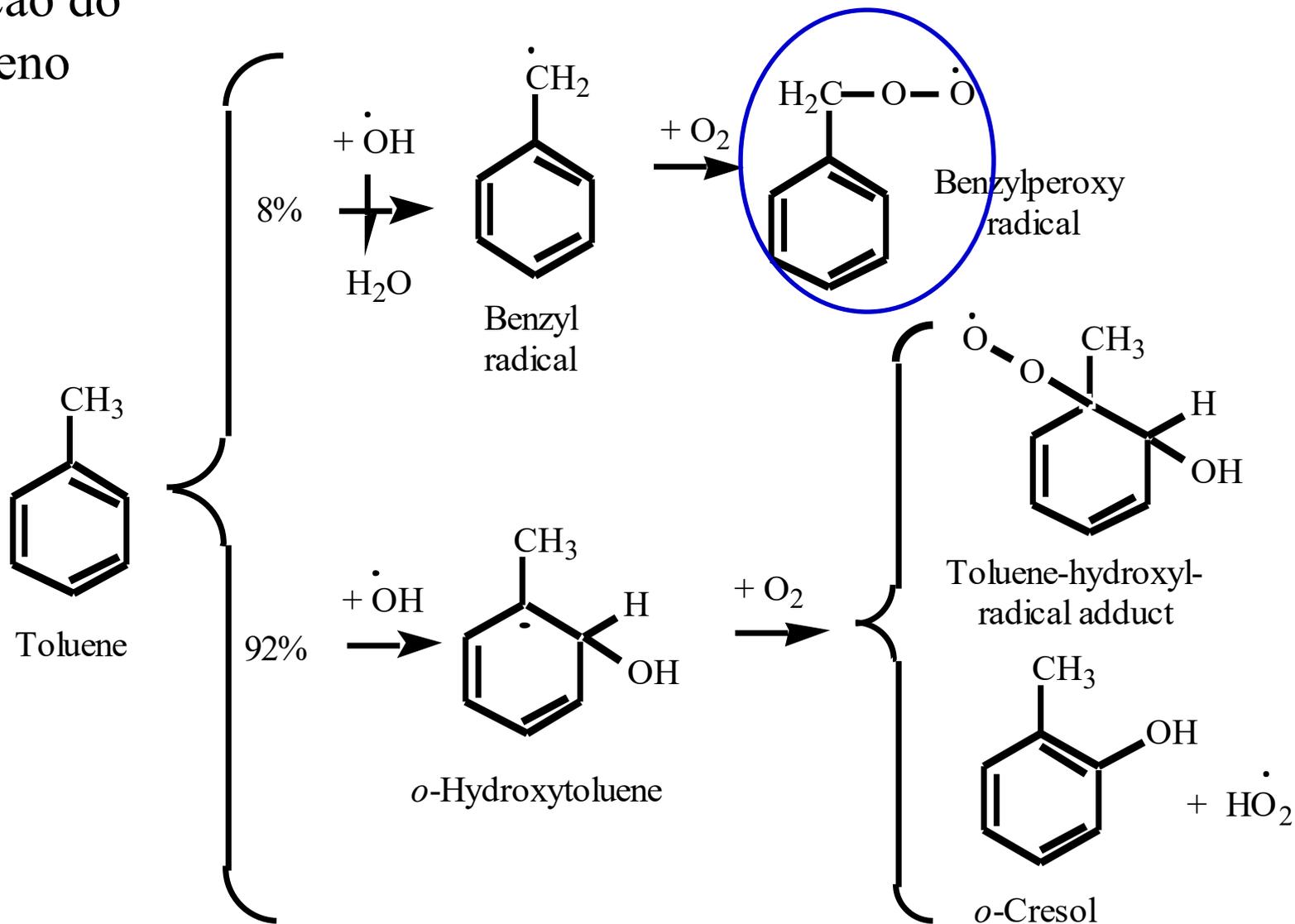


Propeno \rightarrow radicais orgânicos de nitrato



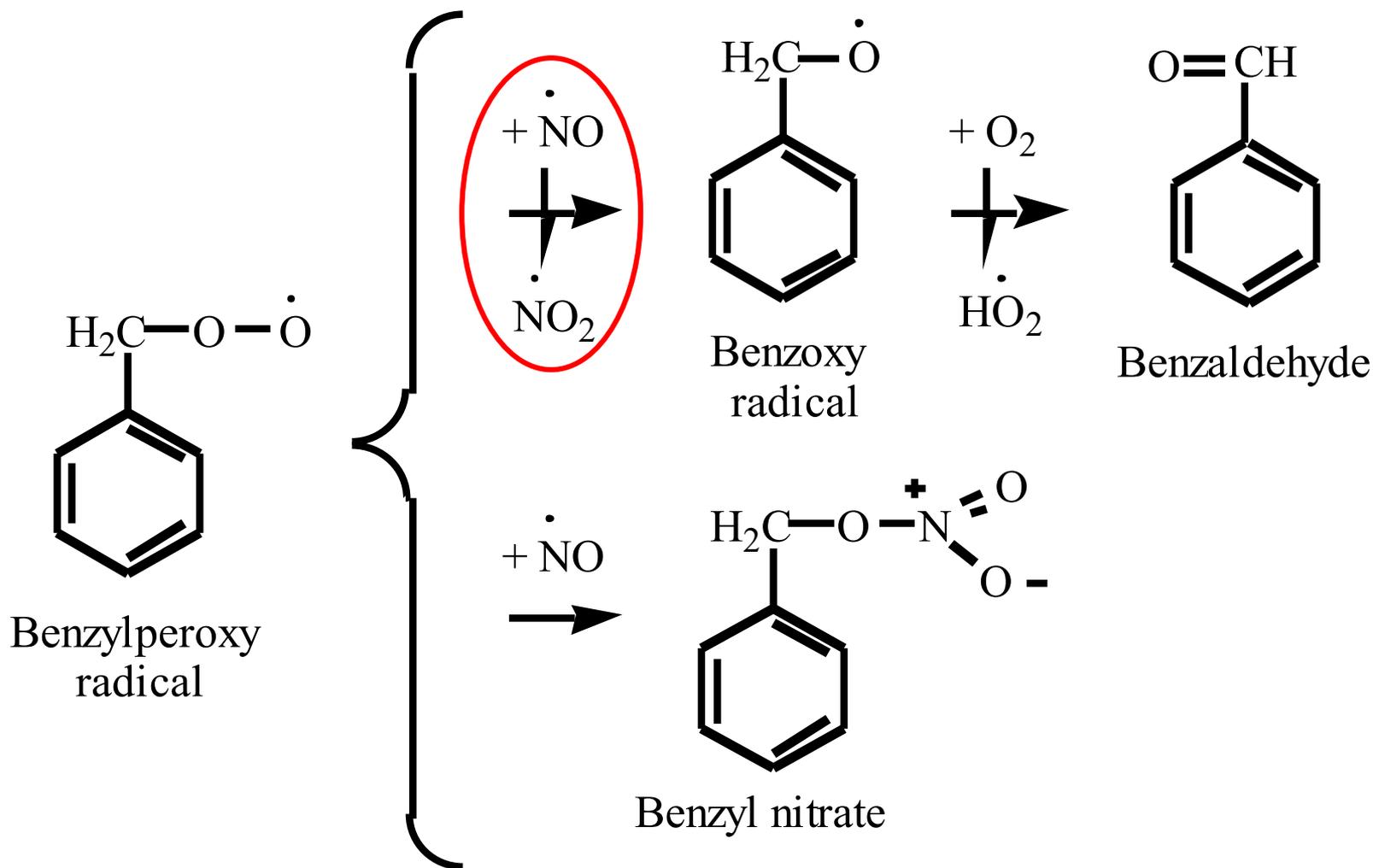
Reação dos compostos aromáticos com radical OH

Oxidação do tolueno



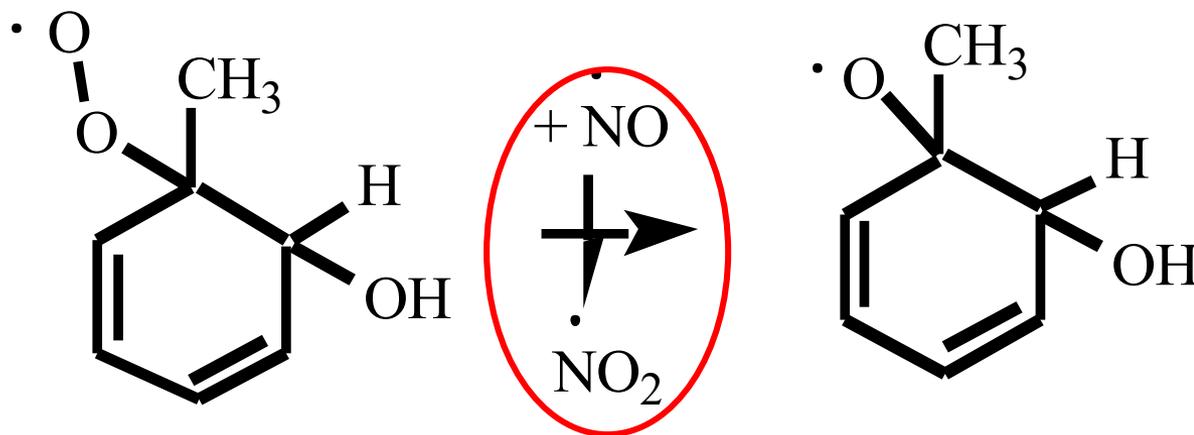
Reação dos compostos aromáticos com radical OH

Reação do benzilperoxi radical com NO



Reação dos compostos aromáticos com radical OH

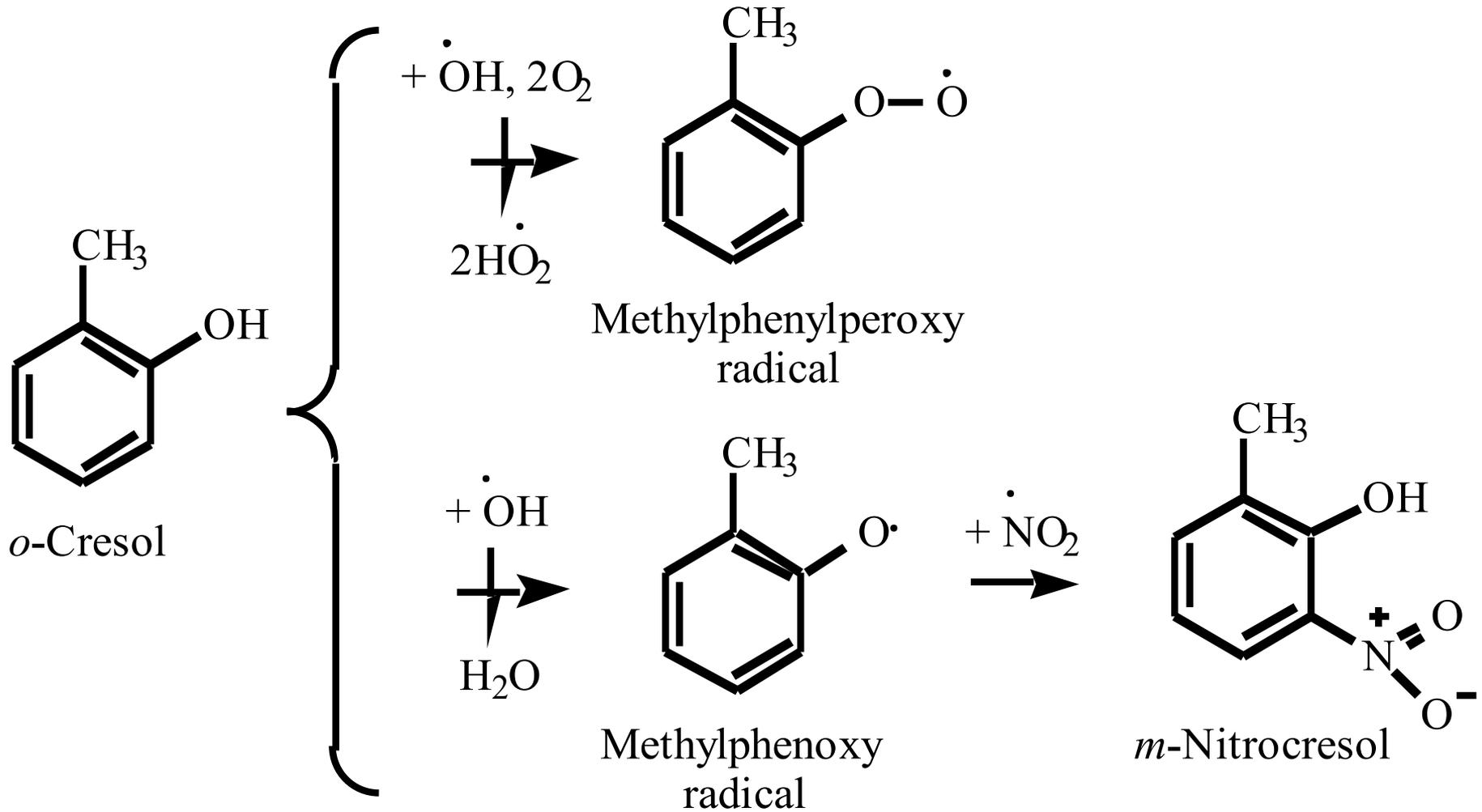
Reação do aducto tolueno-hidroxil radical



Toluene-hydroxyl
radical adduct

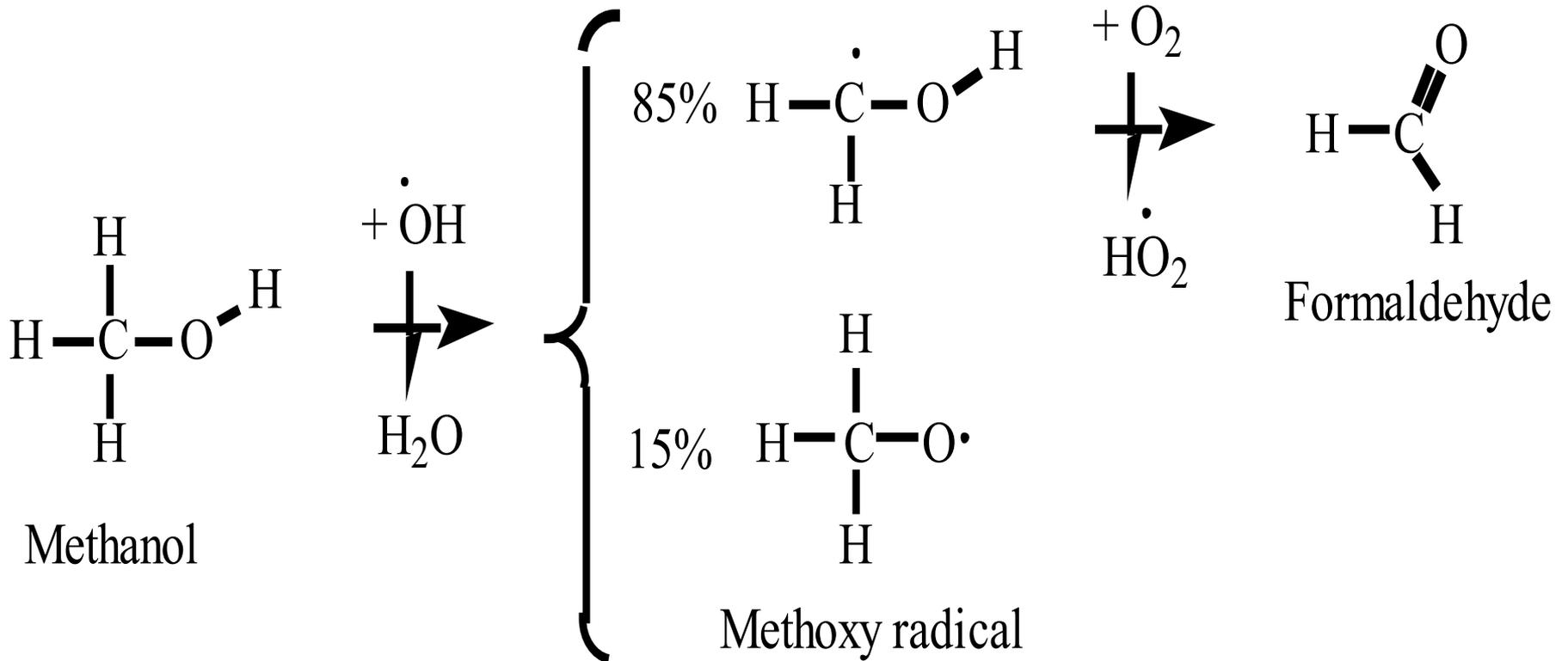
Destino do cresol

Cresol \rightarrow metilfenilperoxi radical e nitrocresol



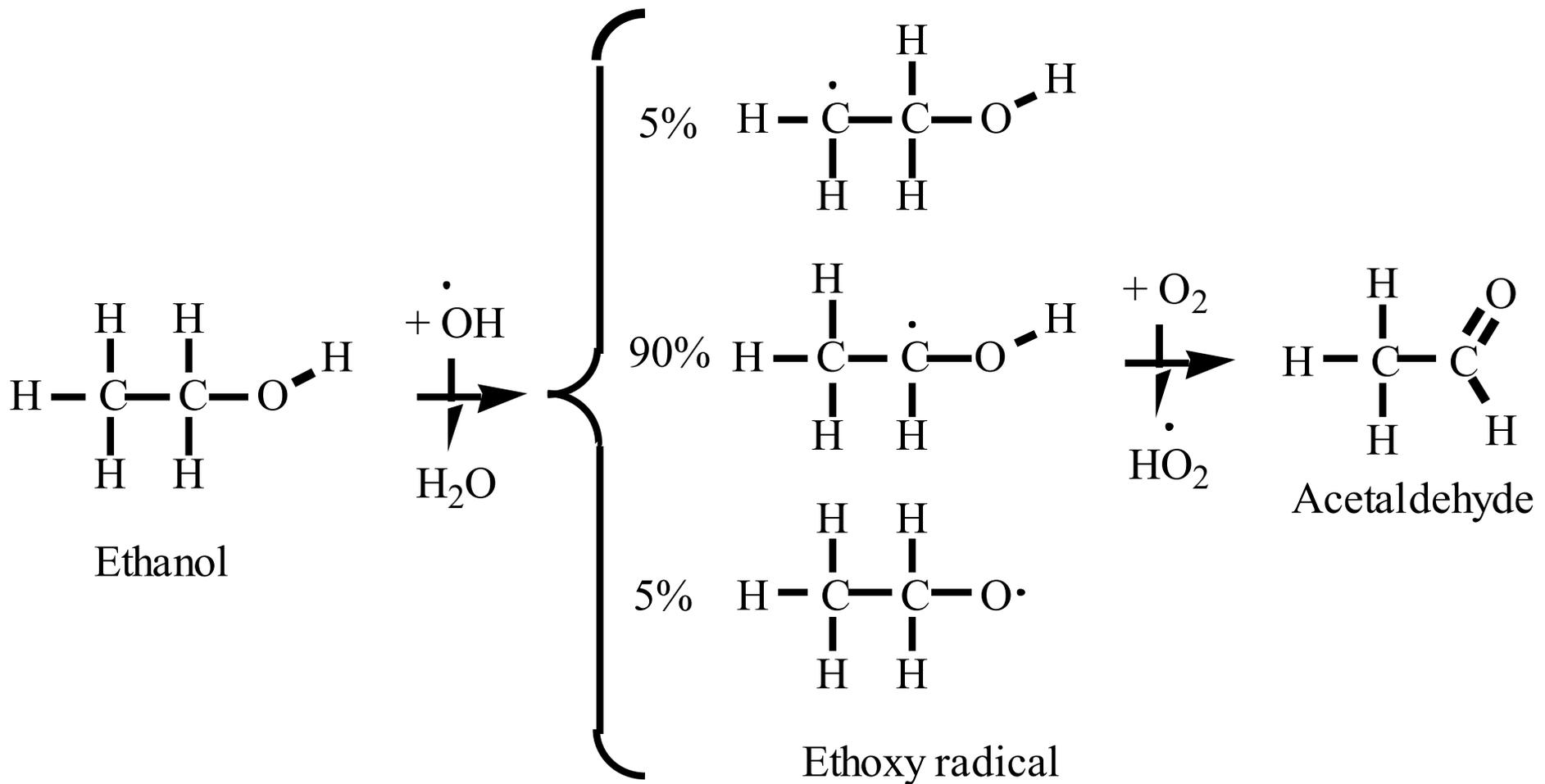
Reações dos alcóois

Oxidação do metanol por OH (36-h de tempo de vida)



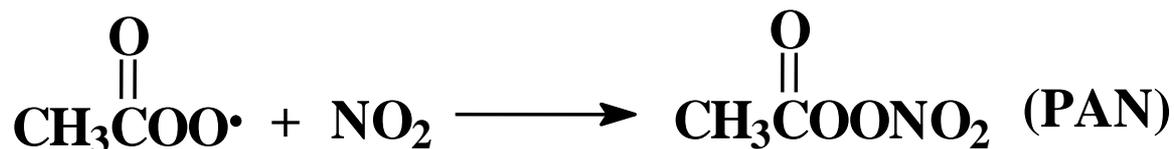
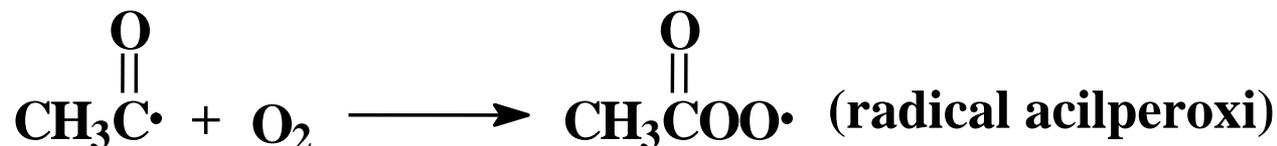
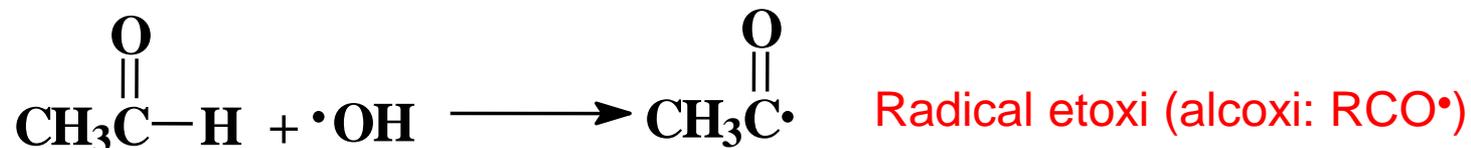
Reações dos alcóois

Oxidação do etanol por OH (10-h de tempo de vida)



Aldeídos podem sofrer mais reações formando PAN

Outro importante poluente atmosférico é o peroxiacilnitrato (PAN), formado a partir de compostos orgânicos no ar:



Entre os principais produtos do *smog* estão ozônio e PAN (peroxiacetilnitrato). O **PAN**, como o ozônio, é um composto tóxico potente e é formado a partir dos hidrocarbonetos na atmosfera.

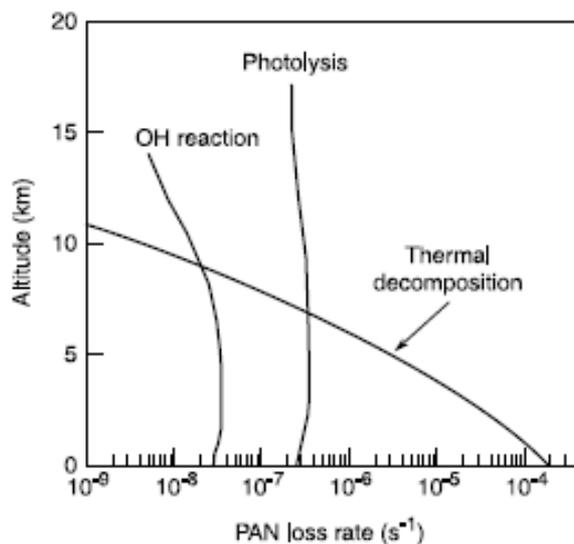
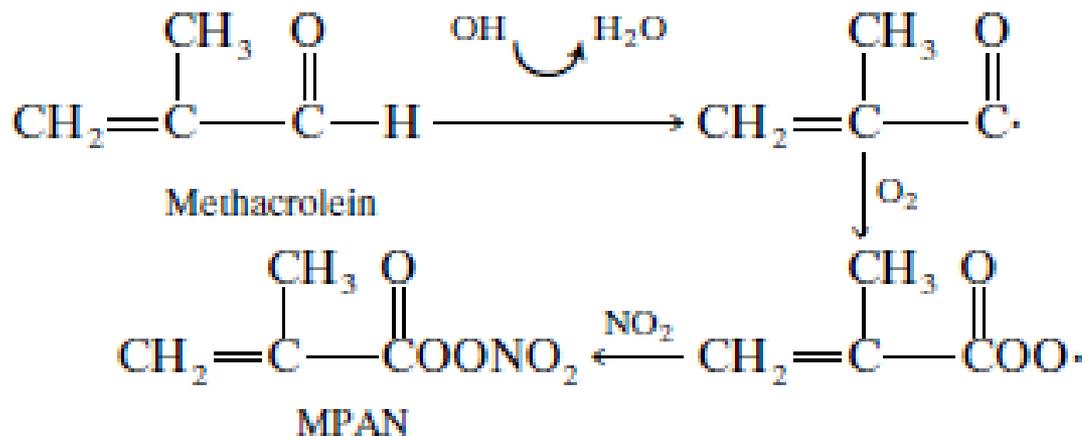
A mistura dos gases O_3 , PAN e NO_2 produzem a aparência castanha e/ou enfumaçada no ar.

Estruturas e nomes de alguns peroxiacil nitratos encontrados na atmosfera ou estudos de laboratório

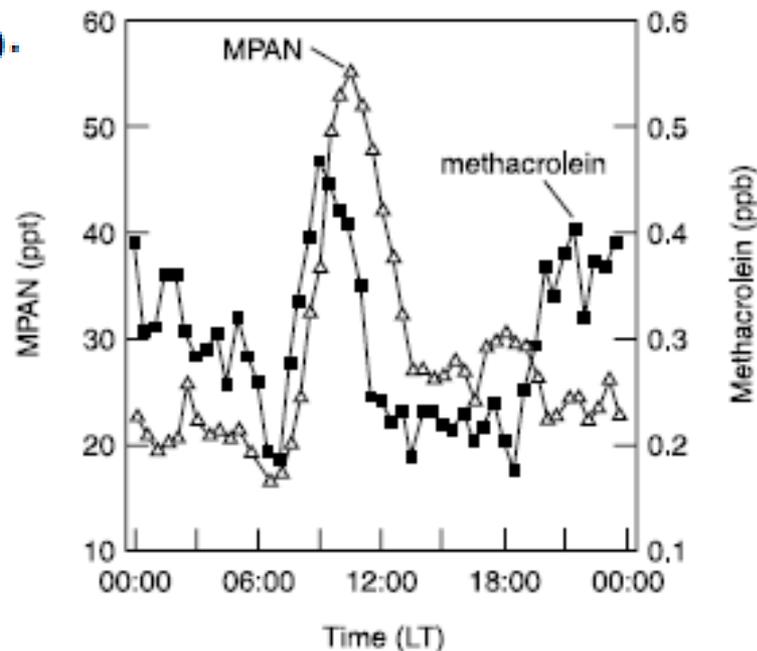
Name	Acronym	Structure
Peroxyacetyl nitrate (peroxyacetic nitric anhydride)	PAN	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COONO}_2 \end{array}$
Peroxypropionyl nitrate	PPN	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONO}_2 \end{array}$
Peroxy- <i>n</i> -butyryl nitrate	PnBN	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONO}_2 \end{array}$
Peroxybenzoyl nitrate	PBzN	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COONO}_2 \end{array}$
Peroxymethacryloyl nitrate	MPAN	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COONO}_2 \end{array}$

- em geral, PAN >> PPN e outros
- Regiões altamente poluídas PAN ~70 ppb
- tempo de vida destes compostos entre 30 e 100 minutos, devido decomposição térmica ⇒ reservatório de NO₂ durante a noite

Metacroleína (aldeído produto da oxidação do isopreno)



Velocidades de primeira ordem calculadas para perda de PAN

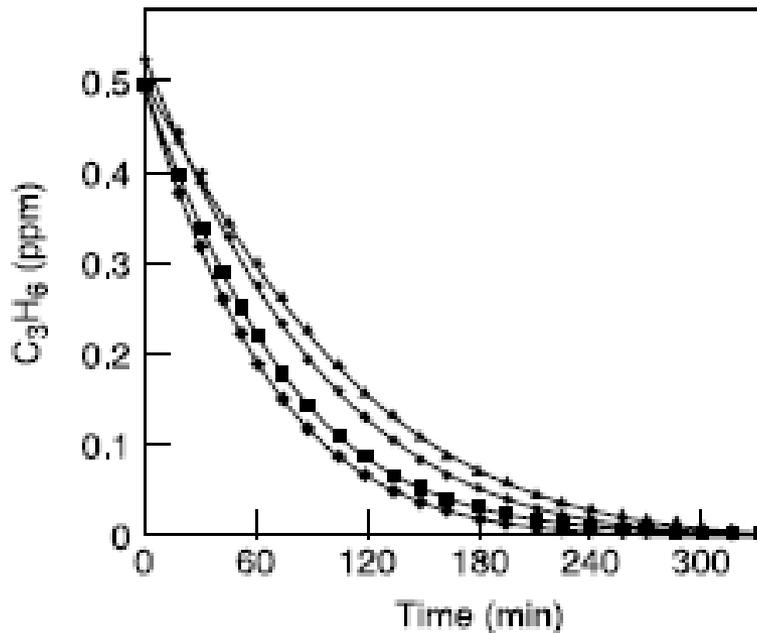


Variações diurnas das razões de mistura de MPAN e seu precursor metacroleína (região rural de Nashville)

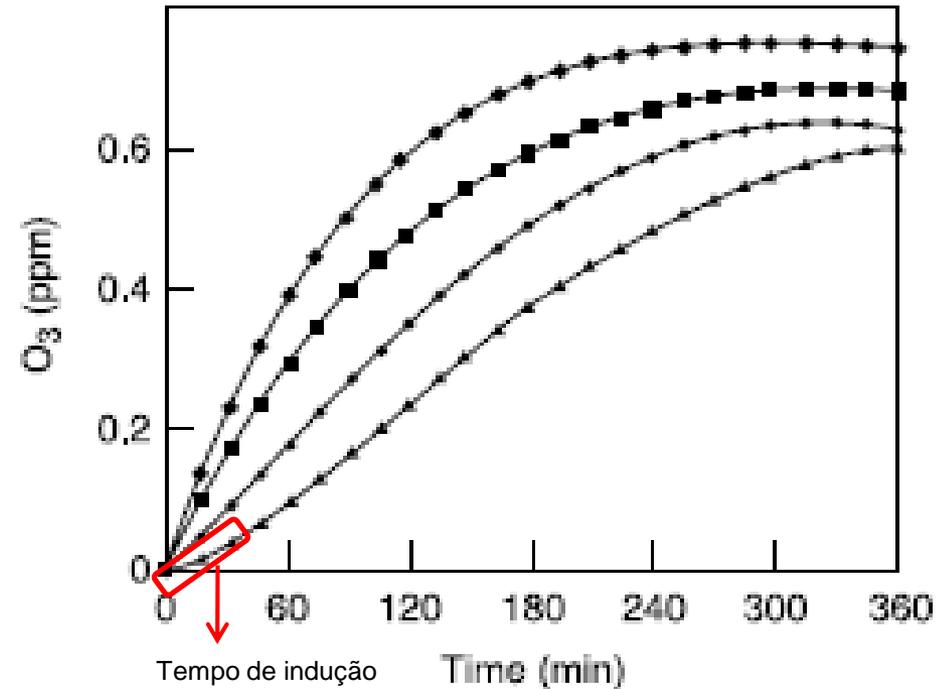
Efeito de presença inicial de PAN na produção de ozônio:

a) Variação de propeno (C_3H_6) consumido; b) variação de ozônio produzido

a



b



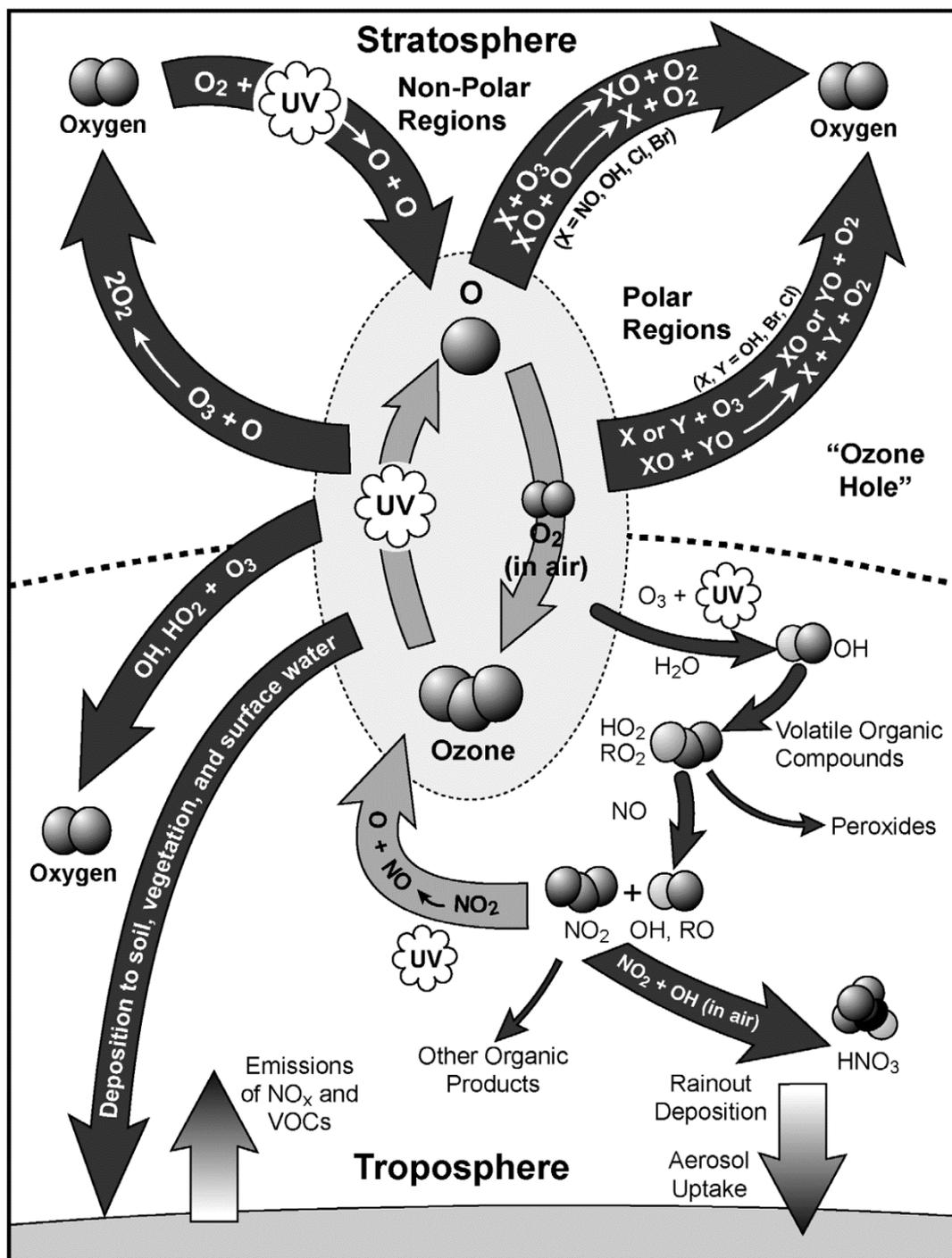
Temperature $\sim 30^\circ C$, relative humidity $\sim 60\%$, $[NO] = [NO_2] = 0.26$ ppm, $[C_3H_6] = 0.5$ ppm. (▲) No added PAN; (●) 0.06 ppm PAN added; (■) 0.13 ppm PAN added; (◆) 0.26 ppm added PAN (adapted from Carter *et al.*, 1981a).

E quanto a outros compostos orgânicos voláteis?

- ❖ Tipos semelhantes de compostos químicos e radicais
 - Aromáticos: adição de OH
 - Aldeídos: abstração aldeídica de H
 - Cetonas e álcoois: abstração H da cadeia alquílica
 - Ácidos carboxílicos: adição de OH ou abstração de H

- ❖ Tipos semelhantes de mecanismos químicos
 - Fica muito complicado rapidamente.

- ❖ Você pode buscar entender mais com base no que abordamos
 - Se precisar saber para sua pesquisa:
 - Veja o livro para introdução de conceitos (FP & P!!)
 - Em seguida, pesquise na literatura



Visão geral dos processos fotoquímicos relacionados ao ozônio troposférico e estratosférico

(EPA, 2005 - EPA/600/R-05/0054aA)

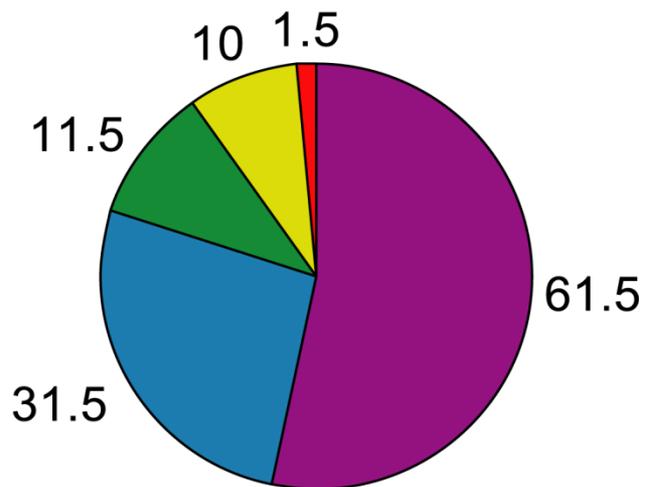
Fatores que favorecem o *smog* fotoquímico em regiões urbanas:

- 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.

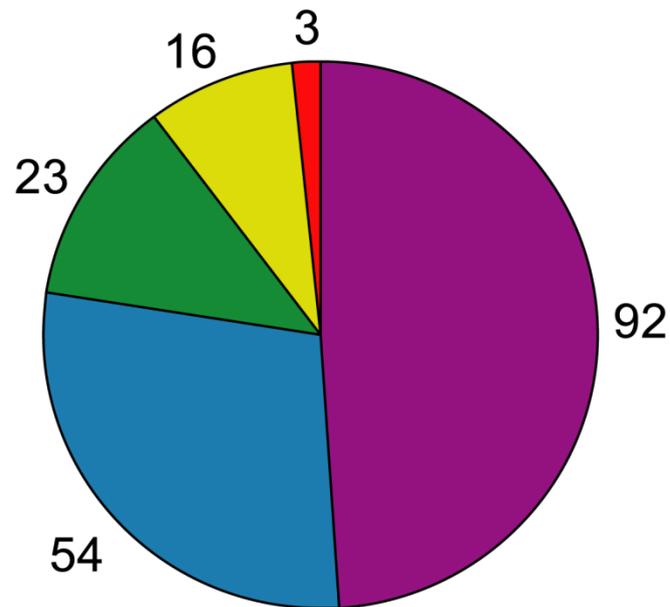
Mudança da capacidade oxidante da atmosfera

Pre-industrial

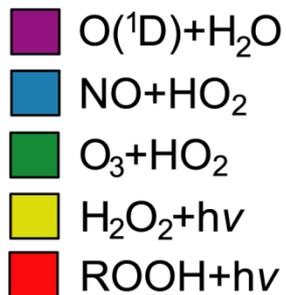


Total 116 Tmol/year

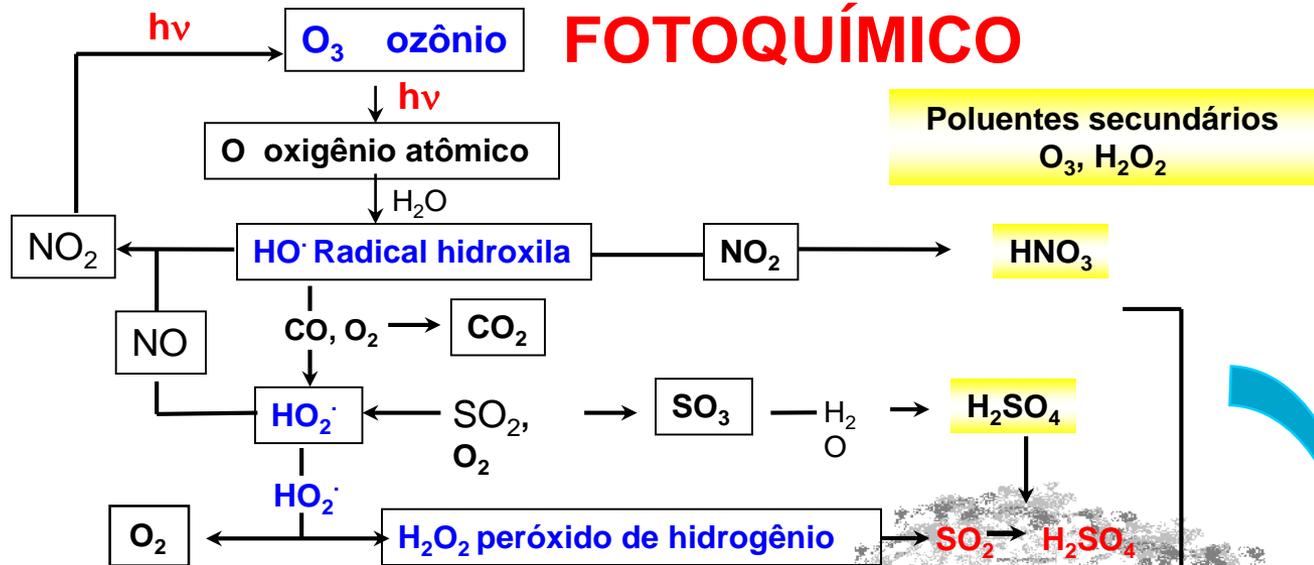
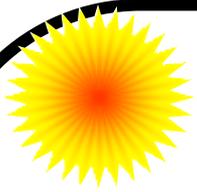
Present



Total 188 Tmol/year



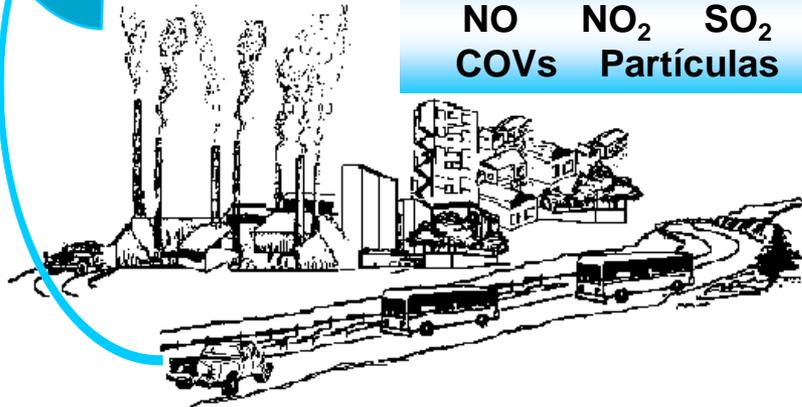
SMOG FOTOQUÍMICO



Poluentes secundários
O₃, H₂O₂

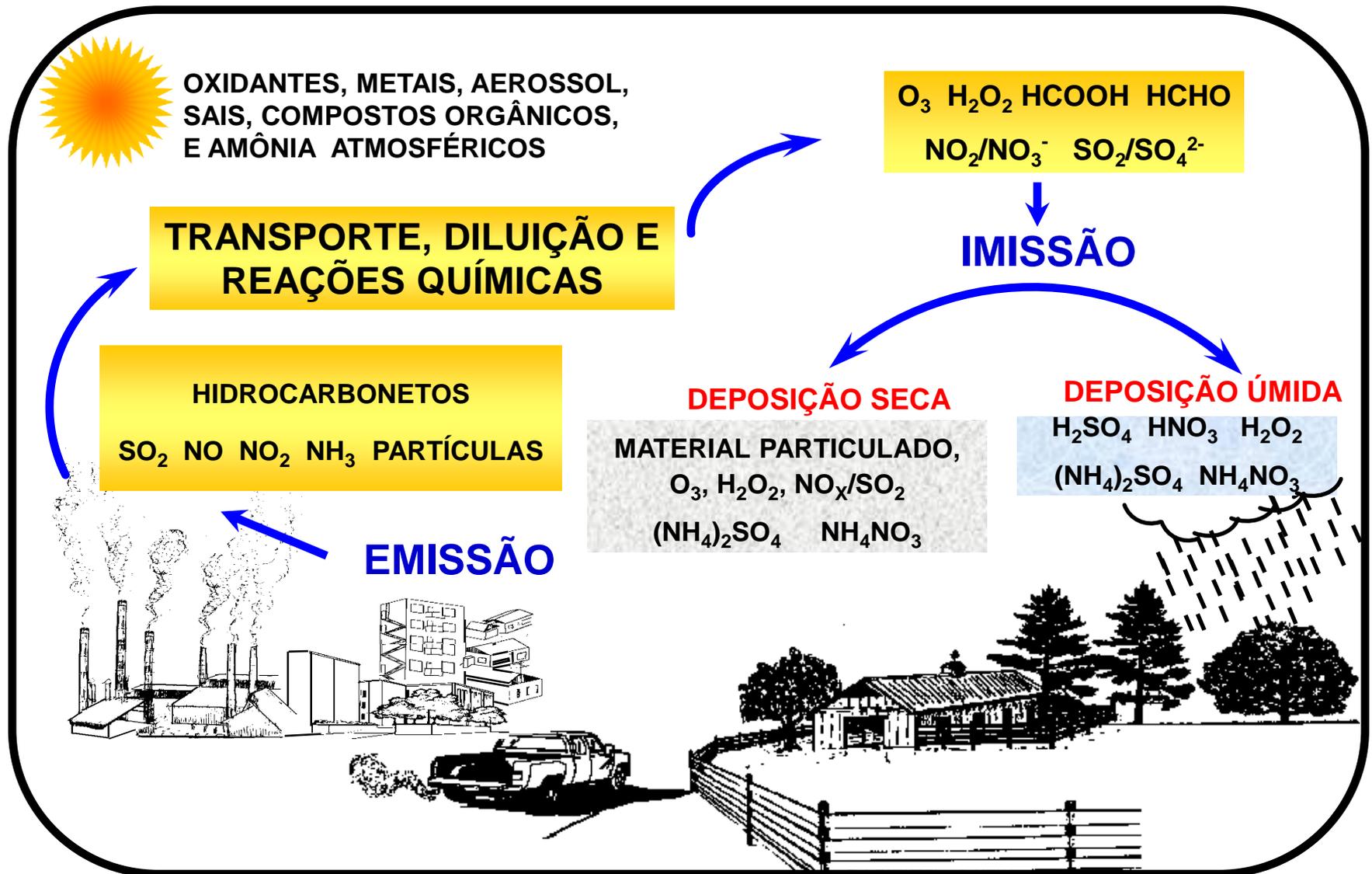
Poluentes primários
NO NO₂ SO₂
COVs Partículas

SO₂ H₂SO₄
H₂O₂ HNO₃
Ácidos carboxílicos
Ions solúveis



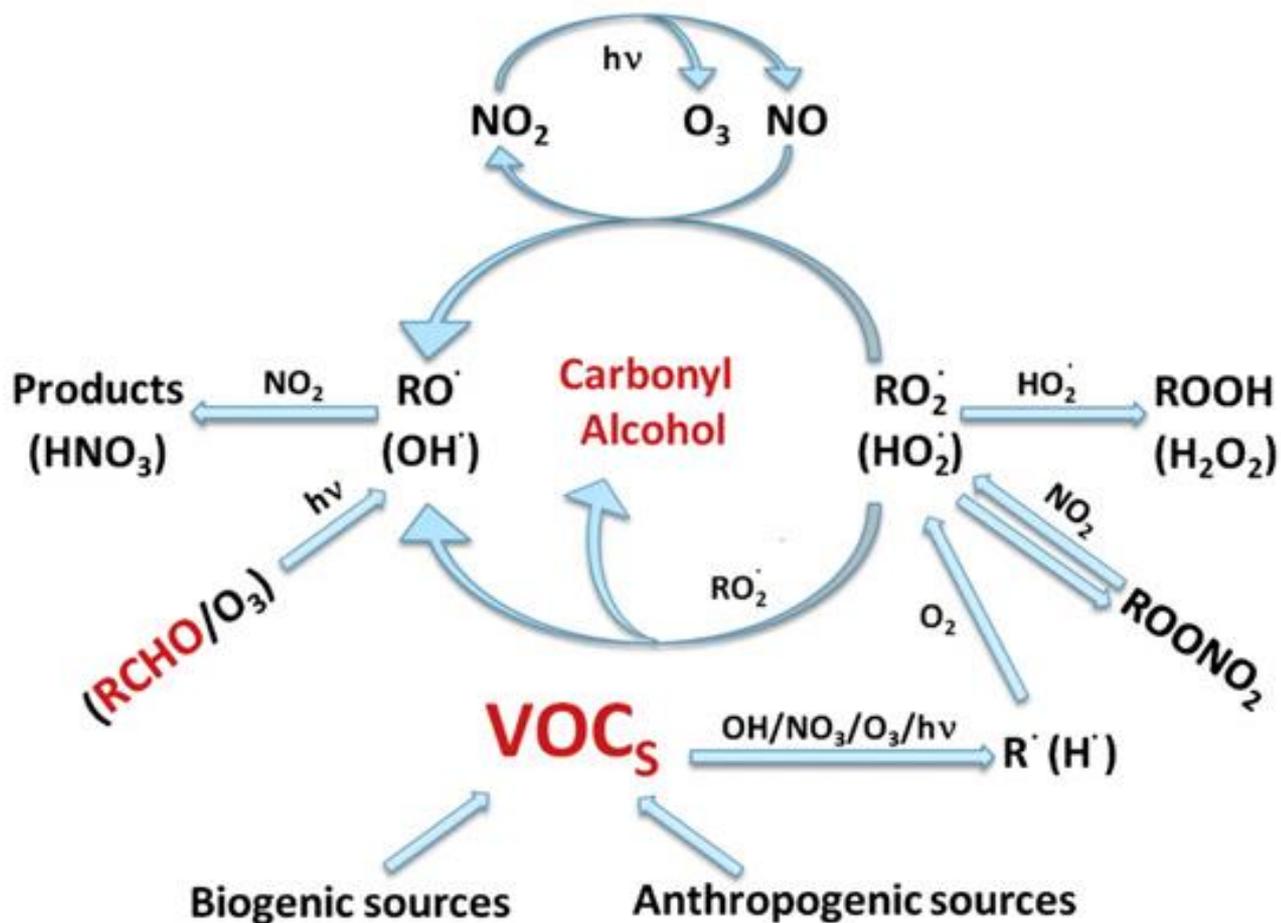
Processos e reações em atmosfera urbana poluída.

Processos e compostos envolvidos na poluição do ar.

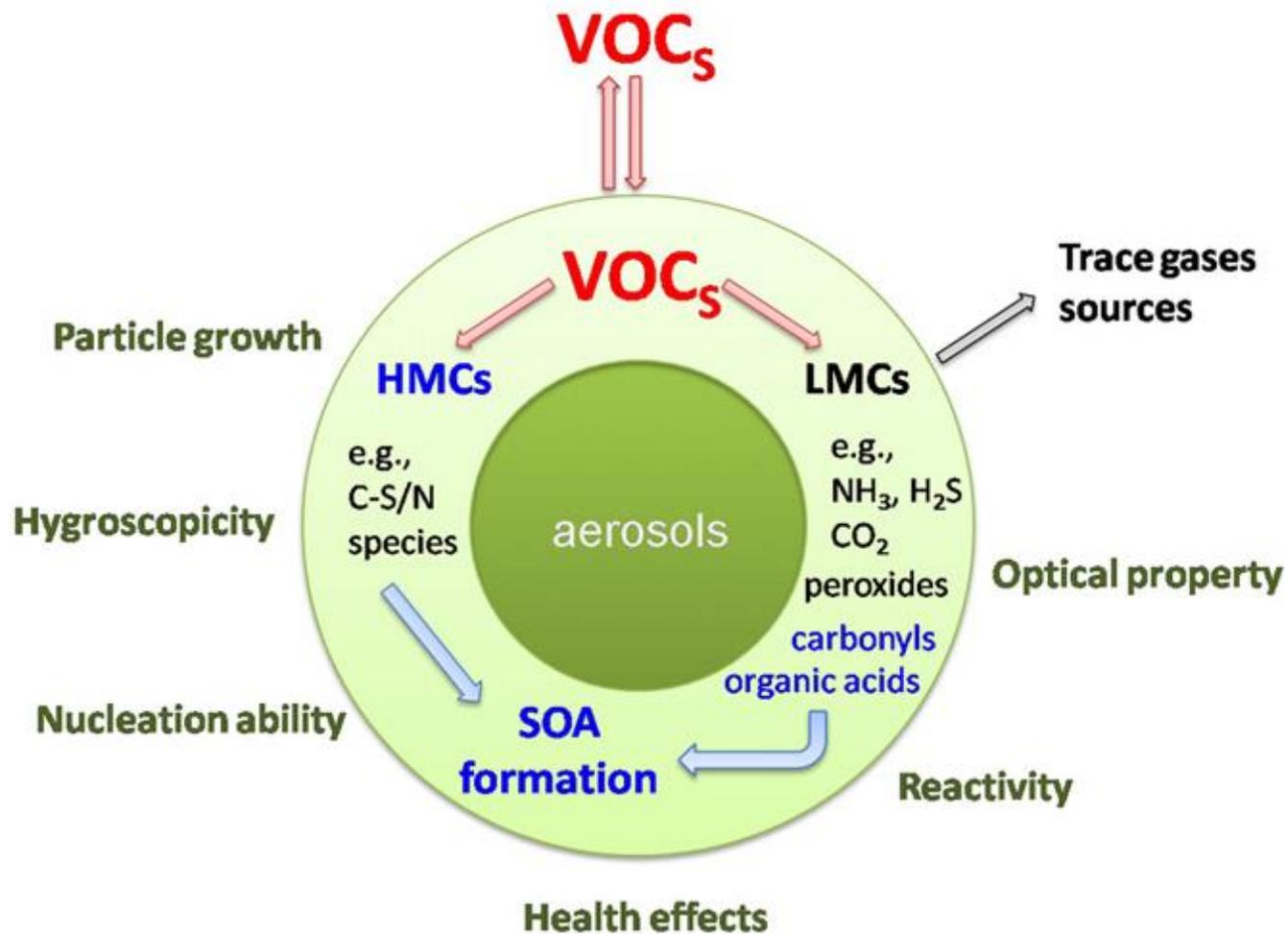


Reações fotoquímicas ambiente poluído ⇒ *smog* fotoquímico ⇒ acidez atmosférica e aerossol secundário.

COVs: processos em fase gasosa



COVs: reações heterogêneas



HMCs: high molecular weight compounds; LMCs: low molecular weight compounds

Bibliografia:

C. Baird. “Química Ambiental”, 2a.ed., Bookman, Porto Alegre, 2002.

D.J. Jacob, “Introduction to Atmospheric Chemistry”, Princeton University Press, Princeton, 1999.

B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., “Chemistry of the upper and lower atmosphere – theory, experiments and applications, Academic Press, San Diego, 1998.

Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press, New York, 1999.

J.H. Seinfeld e S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change", John Wiley & Sons, New York, 1998.

<http://www.abema.org.br/> (Associação Brasileira de Entidades Estaduais de Meio Ambiente)

<http://www.cetesb.sp.gov.br/>

<http://www.epa.gov/air/>

Do, D.H.; Langenhove, H.V.; Walgraeve, C.; Hayleeyesus, S.F.; Wispelaere, P.D.; Dewulf, J.; Demeestere, K., 2013: Volatile organic compounds in an urban environment: a comparison among Belgium, Vietnam and Ethiopia, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(3), 298-314.

Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23–88.

Maka, P. A.; Moran, M. D.; Scholtz, M. T.; Taylor, A., 2003. Speciation of volatile organic compound emissions for regional air quality modeling of particulate matter and ozone, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108 (D2), ACH 2-1–ACH 2-51.

Martins, L.D.; Andrade, M.F.; Freitas, E.D.; Pretto, A.; Gatti, L.V.; Albuquerque, E.L.; Tomaz, E.; Guardani, M.L.; Martins, M.H.R.B.; Junior, O.M.A., 2006. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil, *Environ. Sci. Technol*, 40, 6722-6729.

Penuelas, J.; Staudt, M., 2010. BVOCs and global change, *Trends in Plants Science*, 15(3), 133-144.