

Ciclo de Eliminação Formil: Um Mecanismo para Decomposição de NMHC's (Hidrocarbonetos Não Metano) Oriundos de Emissões Automotivas

Edilton de Souza Barcellos^{1*} (PQ), Márcia Miguel Castro Ferreira² (PQ).

1 Departamento de Química/UFV, 2 Instituto de Química/Unicamp - *barcello@ufv.br.

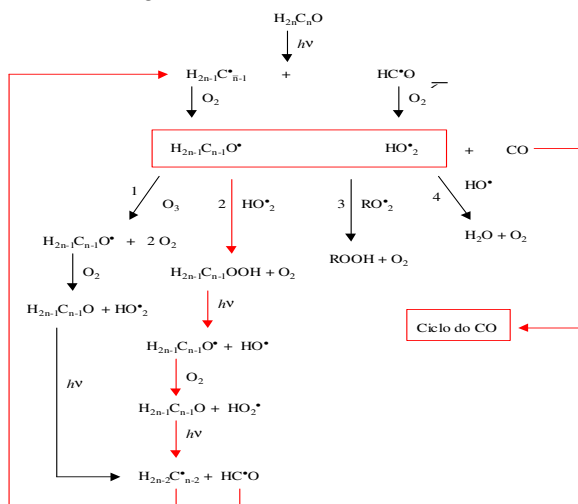
Palavras Chave: ciclo de eliminação formil, poluição atmosférica, alifáticos, aldeídos, óxidos de nitrogênio, ozônio.

Introdução

A principal fonte de ozônio no nível solo se dá por produção fotoquímica direta na própria troposfera, sendo necessário: uma fonte de carbono (CO e ou hidrocarbonetos), óxidos de nitrogênio (NO, NO₂) e luz solar^{1,2,3}. Na região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a principal fonte de emissão é automotiva. Com base nos poluentes de partida (apenas NMHC's) alifáticos (parafinas e/ou olefinas), com até 8 átomos de carbono, em fase gasosa (estudos em câmaras de "smog")⁴, construiu-se mecanismo para a degradação desses compostos no nível solo. O estudo considera dois cenários: baixa e alta concentração de NO_x. Em qualquer deles ocorre formação de aldeídos. No primeiro, para alcanos, produz-se um aldeído e água, no segundo, o aldeído, água e ozônio. Para alcenos (baixa NO_x), produz-se o formaldeído mais um aldeído genérico (n átomos de carbono), e sob alta conc. NO_x, esses mesmos dois aldeídos, e ozônio.

Resultados e Discussão

Abaixo, mecanismo para decomposição do aldeído a partir do ataque (não mostrado) de HO^{*} a alcanos presentes na atmosfera (baixas conc. NO_x). Sob altas conc. NO_x, vale o mesmo mecanismo (para o ciclo de eliminação formil), sendo que o NO^{*} substitui o radical HO₂^{*} na terceira etapa do mecanismo geral.

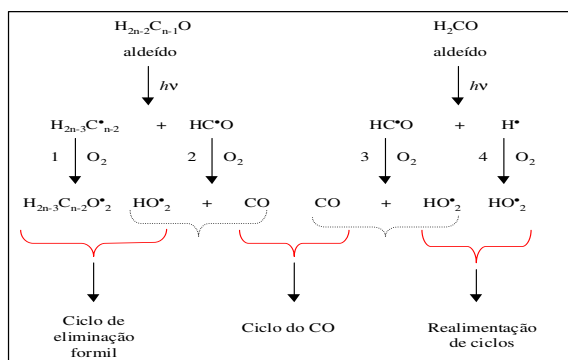


O mecanismo envolve a diminuição do n° átomos de carbono na cadeia via oxidação e decomposição

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

fotoquímica em série, resultando na eliminação do radical formil. Desse modo, denominou-se a via em vermelho de **Ciclo de Eliminação Formil**.

Para a decomposição de um aldeído com n átomos de carbono, a partir do ataque de HO^{*} a alcenos presentes na atmosfera (baixas conc. NO_x), formam-se um aldeído superior e formaldeído. Para altas conc. NO_x, vale o mesmo mecanismo (para a eliminação formil) pois, os aldeídos oriundos da decomposição do alceno de partida sofrem ataque fotoquímico formando novas espécies químicas (radicais). Estas são atacadas pelo NO^{*}, e não HO₂^{*}.



A rota n° 1 leva ao *ciclo de eliminação formil*. Sob altas conc. NO_x, forma-se, adicionalmente, ozônio. Esses mecanismos possuem embutido, o *ciclo de eliminação formil*

Conclusões

Pode-se concluir que o *ciclo de eliminação formil* está presente em situações de emissão de NMHC's (alcanos e alcenos) por fontes automotivas, para quaisquer concentrações de NO_x.

Agradecimentos

A Jesuino Romano e Massayuki Kuromoto, da CETESB, pelo acesso ao Banco de Dados.

¹Baird, C. *Environment Chemistry*. W. H. Freeman and Company, New York, 1995..

²Jacob, D. J. *Atmospheric Environment*. 2000, 34, 2131.

³Jenkin, M. E.; Hayman, G. D. *Atmospheric Environment*, 1999, 22, 487.

⁴Manahan, E. S. *Environment Chemistry*. 6th ed. Lewis Publishers, CRC Press, Inc. 1994.