

Reações Fotoquímicas na Atmosfera

Grupo 03

Natalia Ballaminut

Cibele Luccas

Fernando Freire

Denis Garcia

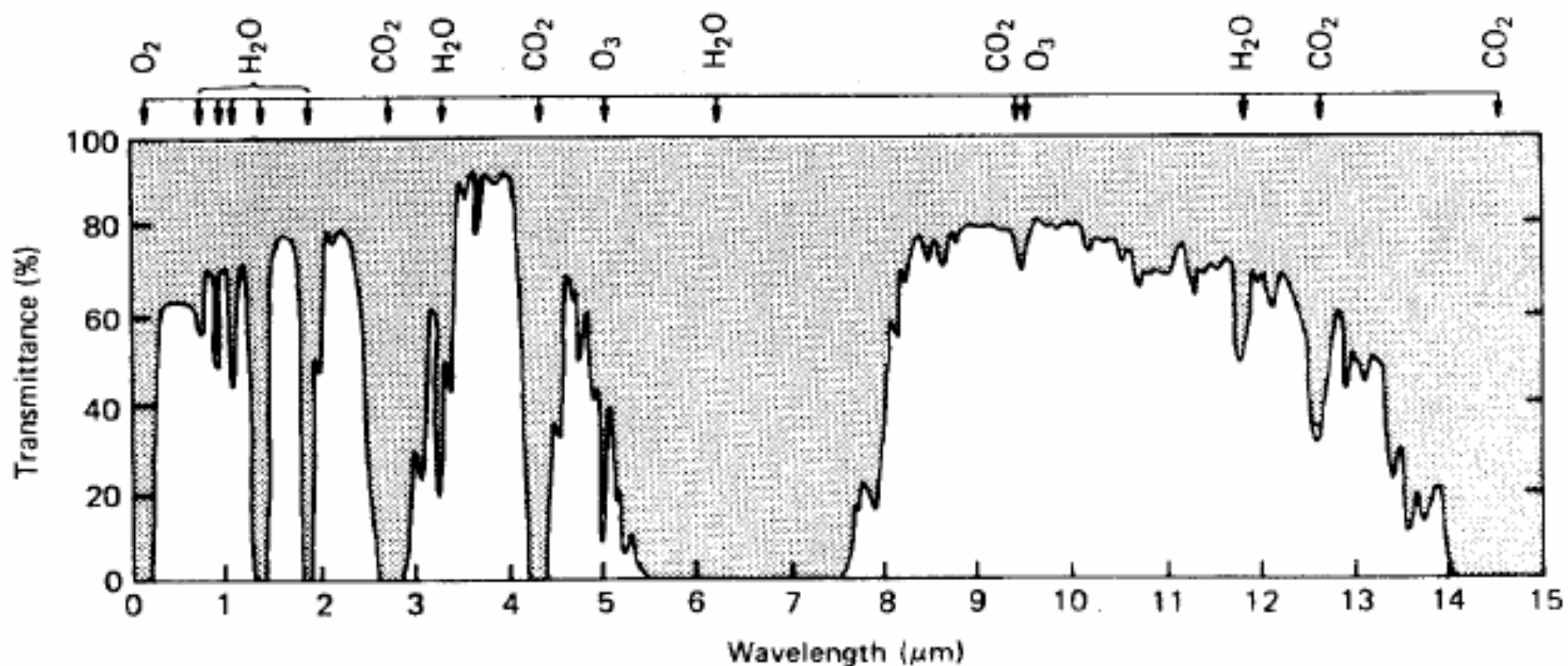
Introdução

Os principais componentes da atmosfera são: o nitrogênio diatômico (N_2) (78%), o oxigênio diatômico (O_2) (21%), o argônio (Ar) (1%) e o gás carbônico (CO_2) (cerca de 0,04%). Essa mistura de gases aparenta ser não reativa na baixa atmosfera, mesmo em temperaturas e intensidades solares muito além daquelas encontradas na superfície da Terra, mas o fato é que muitas reações ambientalmente importantes ocorrem no ar, independente de estar limpo ou poluído.

Reações Fotoquímicas e Faixas de Absorção

- O oxigênio diatômico absorve radiação *UV* (λ entre 50 e 400 nm) especialmente na faixa de 70 a 250 nm.
- Na estratosfera, moléculas de O_2 e N_2 filtram a radiação solar com comprimento de onda menor que 220 nm.
- O ozônio (O_3), filtra a radiação na faixa de 220 a 320 nm (com pico de absorção entre 250-260 nm) na parte baixa da atmosfera.

Atmospheric molecules responsible for absorption



Fotoexcitação

- $A + h\nu \rightarrow A\hat{\uparrow}^*$
- Dissociação: $A\hat{\uparrow}^* \rightarrow B1 + B2 + \dots$
- Reação Direta: $A\hat{\uparrow}^* + B \rightarrow C1 + C2 + \dots$
- Fluorescência: $A\hat{\uparrow}^* \rightarrow A + h\nu$
- Desativação por Cessão: $A\hat{\uparrow}^* + M \rightarrow A + M$
- Ionização: $A\hat{\uparrow}^* \rightarrow A\hat{\uparrow}^+ + e\hat{\uparrow}^-$

Produção de O_3 na Atmosfera – Ciclo de Chapman

Formação

Processo não catalítico

- $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$
- $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

Esta reação consome radiação com $\lambda < 242 \text{ nm}$.

Destruição

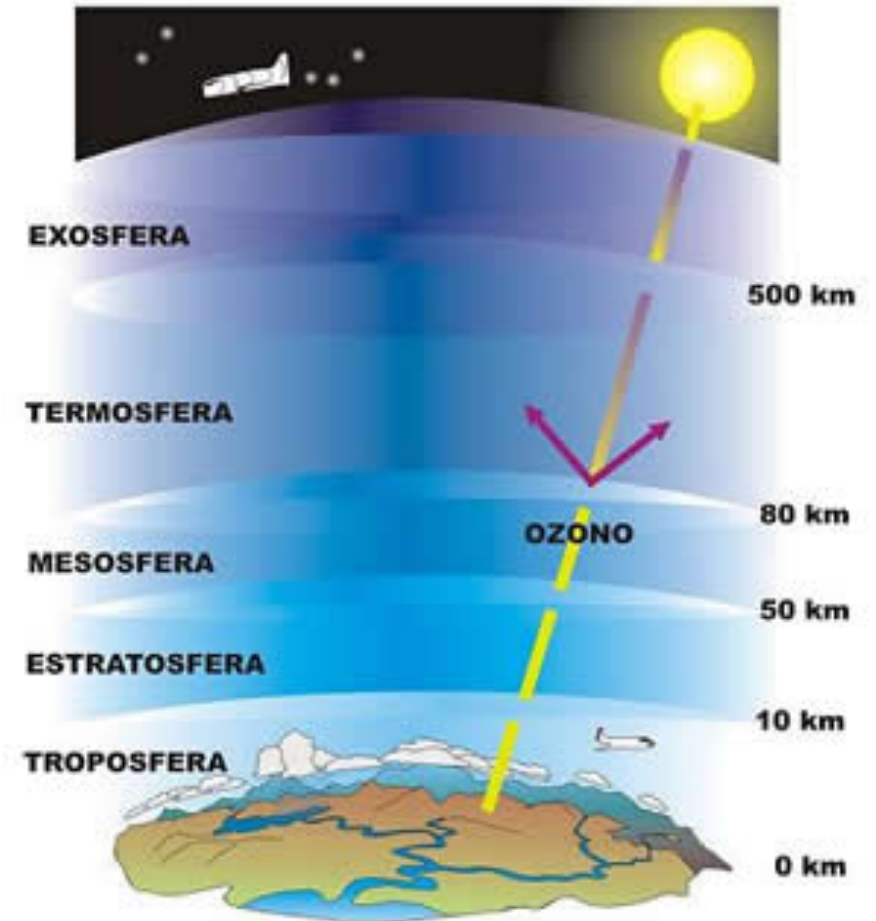
- $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$
- $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$

Esta reação consome radiação com $\lambda < 320 \text{ nm}$.

Forma geral do ciclo catalítico da destruição da camada de ozônio:

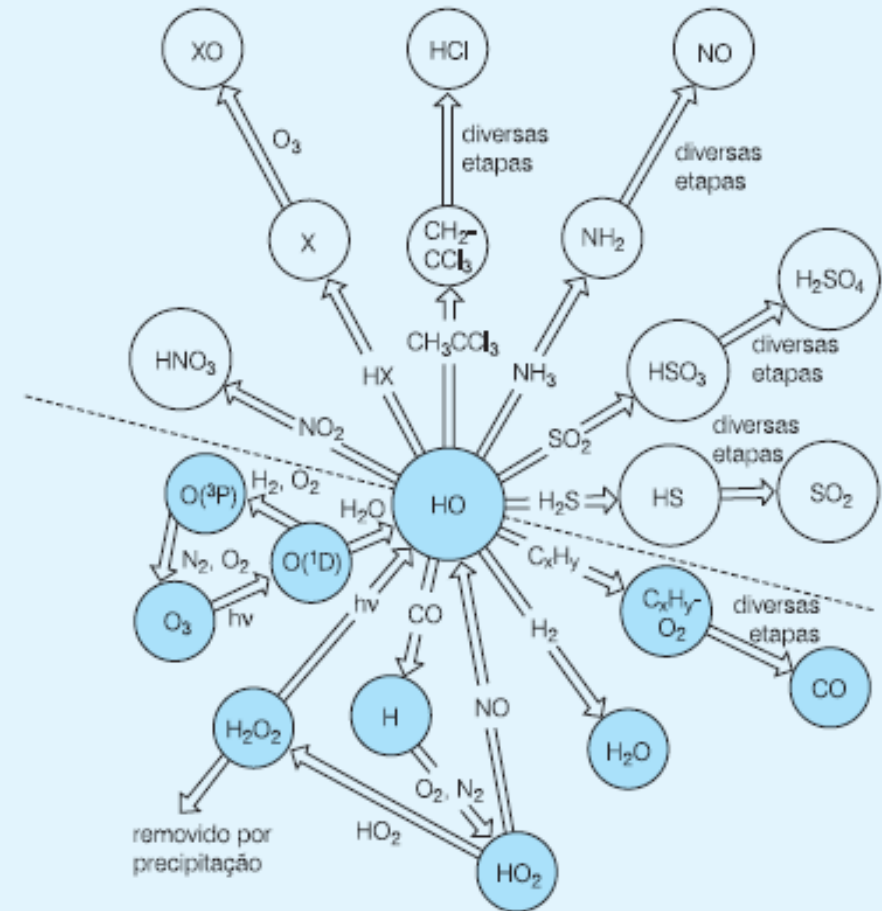
- $X + O_3 \rightarrow XO + O_2$
- $XO + O \rightarrow X + O_2$

Os componentes que têm sido observados no papel de X , são: H , OH , NO , Cl e Br .



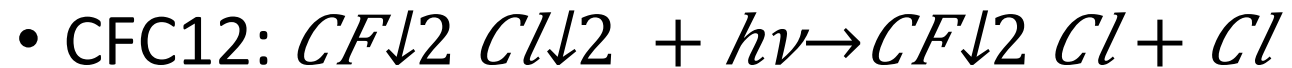
Reações com Radicais

Quadro 1. Controle da concentração de gases traços pela fotoquímica dos radicais hidroxila. A fotoquímica dos radicais livres hidroxila exerce forte controle na taxa que muitos gases traços são oxidados e removidos da atmosfera. Os processos mais importantes no controle da concentração do radical hidroxila estão abaixo da linha pontilhada deste quadro. Aqueles que têm efeitos desprezíveis sobre os níveis de OH mas que são importantes no controle das concentrações dos reagentes e produtos estão marcados em azul claro. Os círculos indicam os reservatórios ou estoques na atmosfera. As setas indicam as reações de conversão entre as espécies com os reagentes ou fótons necessários para ocorrerem. As reações de vários passos consistem de duas ou mais reações intermediárias. HX—HCl, HBr, HI ou HF. C_xH_y denota hidrocarbonetos (Chameides & Davis, 1982).

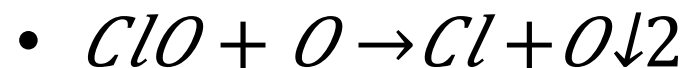
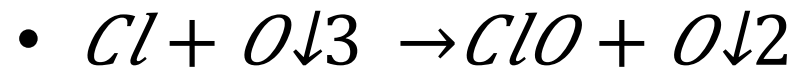


Reação com CFC

✓ Na estratosfera, os CFCs encontram fótons com energia suficiente para dissociá-los ($\lambda < 185$ a 210 nm):



✓ E reagem com a camada de ozônio:



Buraco da Camada de Ozônio

- $ClONO_2 + (\text{luz solar}) \rightarrow ClO + NO_2$
- $HOCl + (\text{luz solar}) \rightarrow OH + Cl$

- $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$
- $OH + O_3 \rightarrow HOO + O_2$

- $ClO + HOO \rightarrow HOCl + O_2$

Destruição da Camada de Ozônio

Ciclo catalítico de destruição do ozônio
– interação com o *NO*:

- $NO + O\downarrow 3 \rightarrow NO\downarrow 2 + O\downarrow 2$
- $NO\downarrow 2 + O \rightarrow NO + O\downarrow 2$

Reação total:

- $O\downarrow 3 + O \rightarrow 2O\downarrow 2$

A partir de radicais de *OH* na alta estratosfera ($>45\text{ km}$):

Produção do *OH*:

- $O\uparrow^* + H\downarrow 2O \rightarrow 2\bullet OH$
- $O\uparrow^* + CH\downarrow 4 \rightarrow \bullet OH + CH\downarrow 3$

Reação com o ozônio:

- $\bullet OH + O\downarrow 3 \rightarrow HOO\bullet + O\downarrow 2$
- $HOO\bullet + O \rightarrow \bullet OH + O\downarrow 2$

Reação total:

- $O\downarrow 3 + O \rightarrow 2O\downarrow 2$

Produção de Ozônio na Troposfera

O NO_2 é a base para sua formação na troposfera, segundo as reações:

- $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$
- $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

E um caminho possível para a destruição é:

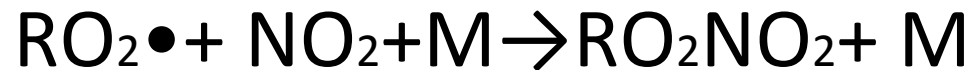
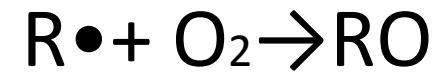
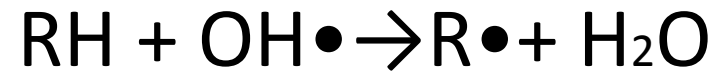
- $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$

A primeira ocorre para $\lambda < 424 \text{ nm}$ e, portanto, não depende do UV filtrado pela camada de O_3 .

Mas o O_3 pode sofrer fotodissociação:

- $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(1D)$
- $H_2O + O(1D) \rightarrow 2OH$

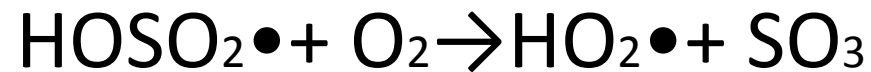
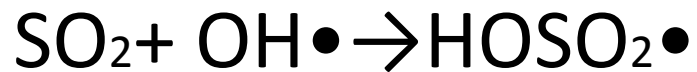
Oxidação típica de compostos orgânicos:



Formação do ácido sulfúrico atmosférico:



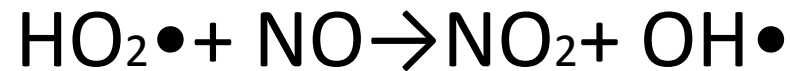
Outro caminho:



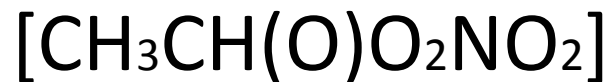
A partir daí: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Hidroxila e Peroxiacetilnitrato (PAN)

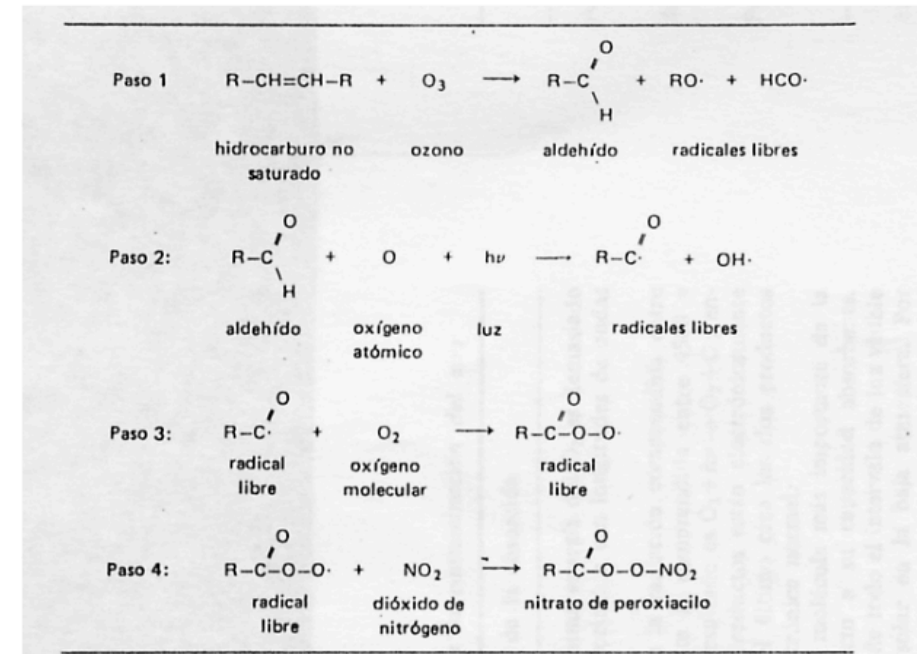
Quebra da hidroxila:



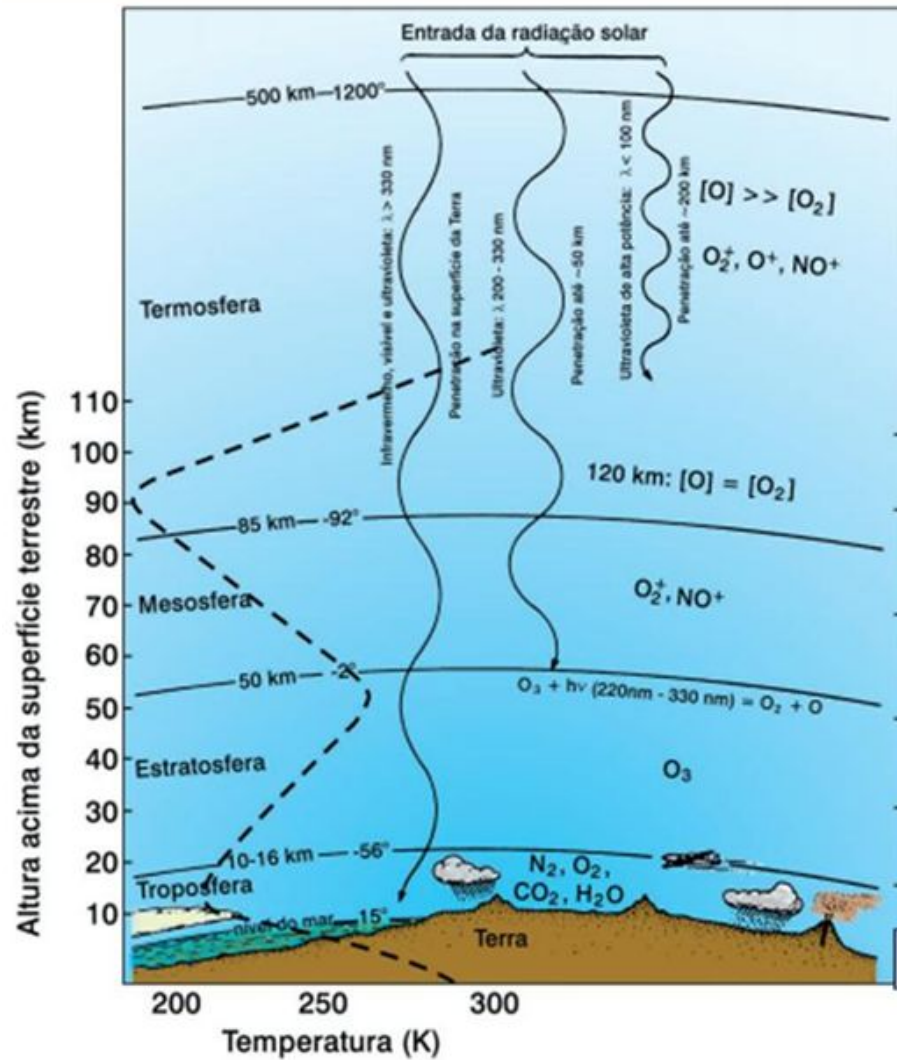
Quando R é CH₃CHO (acetoaldeído),
temos a formação do PAN



PAN é um dos principais componentes do smog urbano.



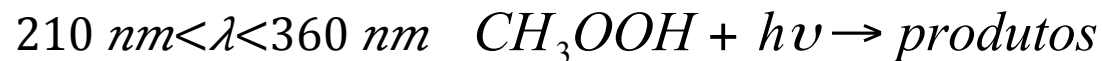
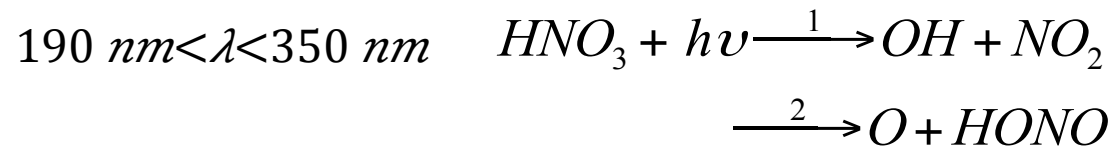
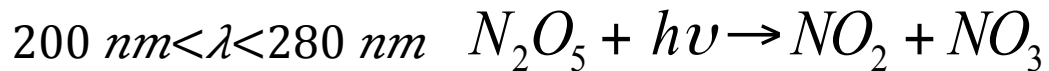
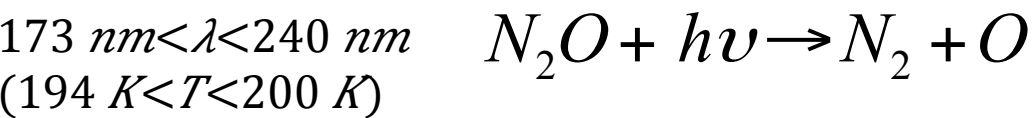
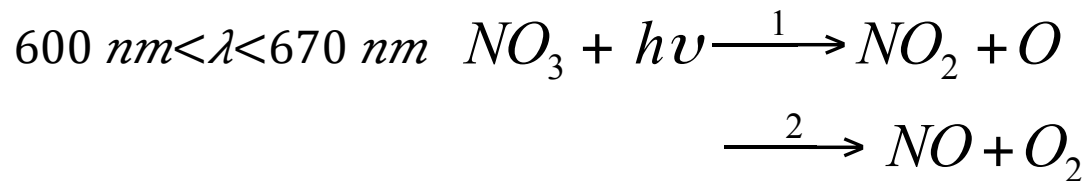
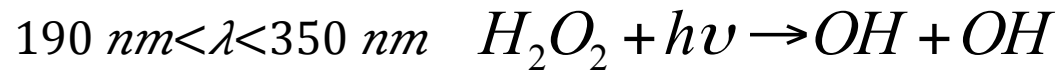
A ATMOSFERA É DIVIDIDA EM CAMADAS



A estrutura das regiões da atmosfera quase sempre é definida de acordo com as variações da temperatura com a altitude

Camada mais instável

Principais reações fotoquímicas na atmosfera



Chuvas ácidas

- ✓ Toda chuva é ácida (em geral: $pH \sim 5,6$);
- ✓ A poluição do ar aumenta a acidez das chuvas (com destaque para os óxidos de nitrogênio (NO_x), o CO_2 e o SO_2);

Consequências

- ✓ Corrosão de estruturas metálicas e monumentos;
- ✓ Alteração do pH de lagos;
- ✓ Morte da flora;
- ✓ Amarelecimento das folhas ou diminuição da folhagem em plantas.

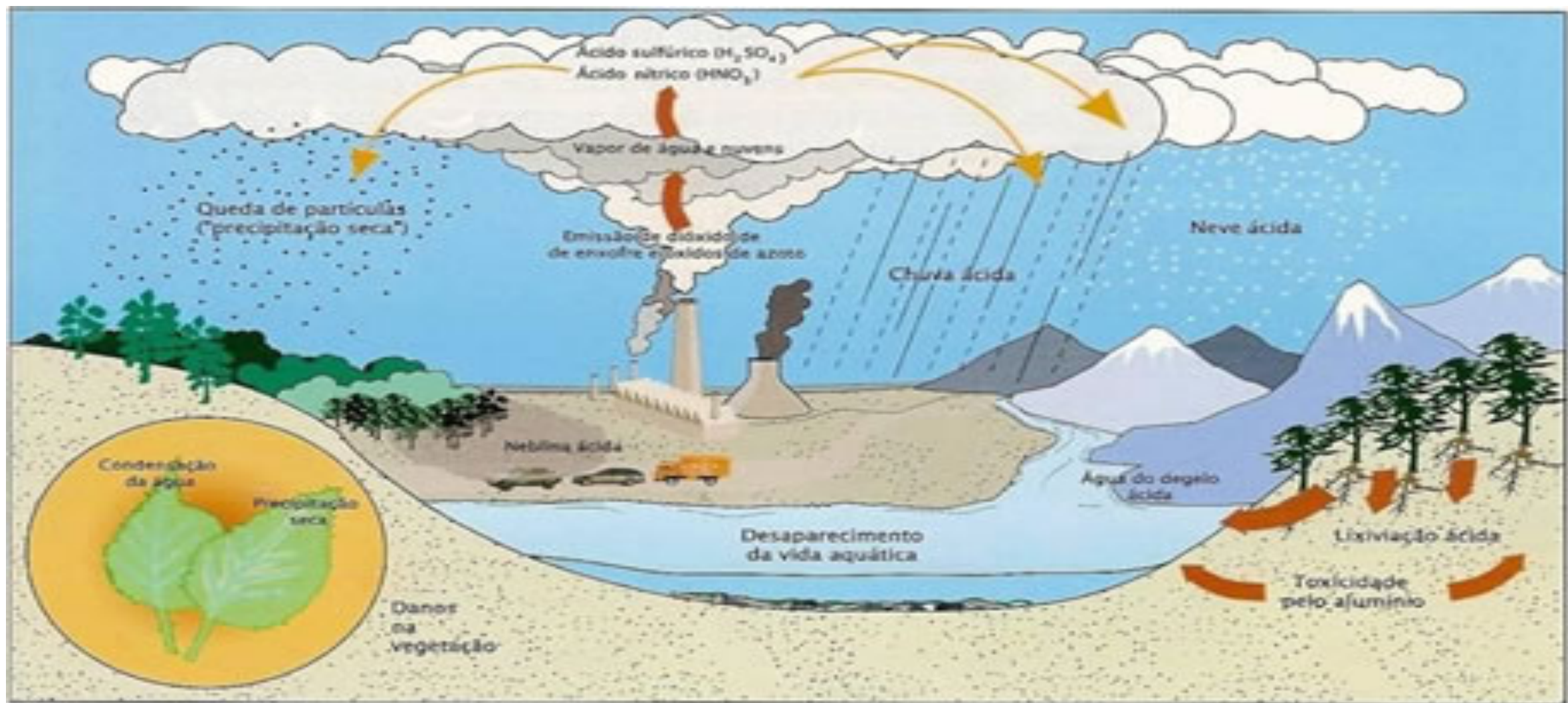


Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4

Reações com o SO₂ atmosférico

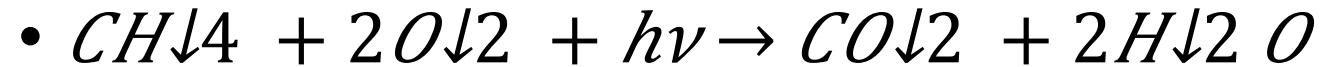
- $SO_2 + hv + O_2 \rightarrow SO_3 + O$ (λ entre 340 e 400 nm).

Combinação do vapor de água com o ácido:

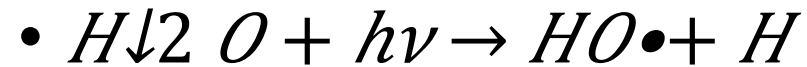
- $SO_3(g) + H_2O(vap) \rightarrow H_2SO_4(g)$
- $H_2SO_4(g) + H_2O(vap) \rightarrow H_2SO_4(aq)$

Outras reações fotoquímicas importantes

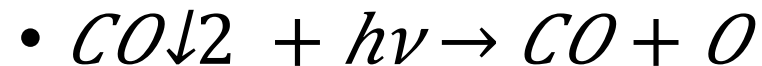
Fonte de água na estratosfera:



Decomposição da água em radical livre:



Única reação química do CO_2 na atmosfera e a fotodissociação:



Radiação Ultravioleta

- Radiação com $100 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$;
- Pode ser dividida em:

λ (nm)	Tipo
$315 \leq \lambda < 400$	UVA
$280 \leq \lambda < 315$	UVB
$100 \leq \lambda < 280$	UVC

- Responsável por cerca de 90% dos casos de câncer de pele;
- Importante papel biológico: UVB atua na síntese de vitamina D pela pele.
- A camada de ozônio retém de 95 a 99% da radiação UV que chega à Terra.

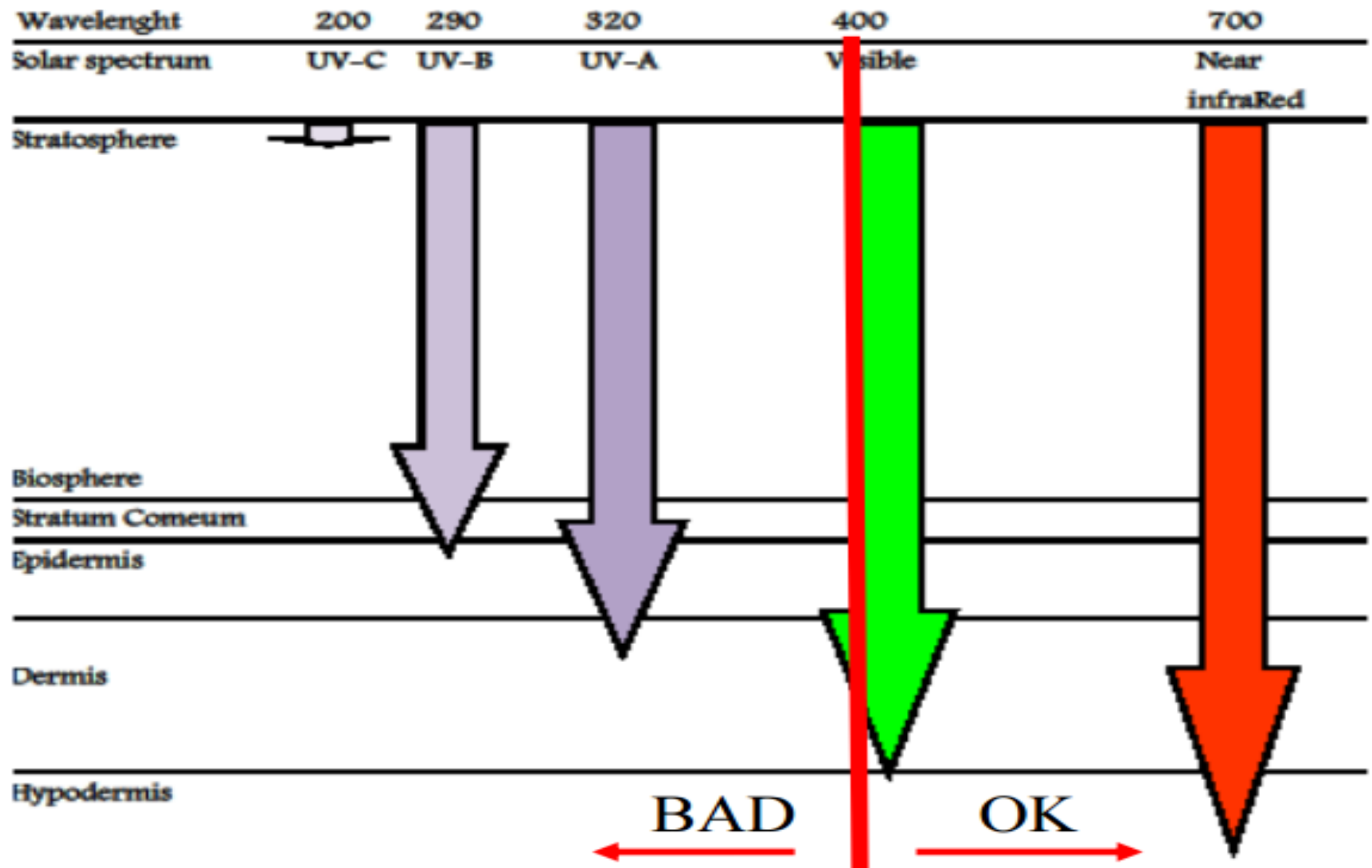


Fig. 5

Espectro de absorção de radiação pelo DNA

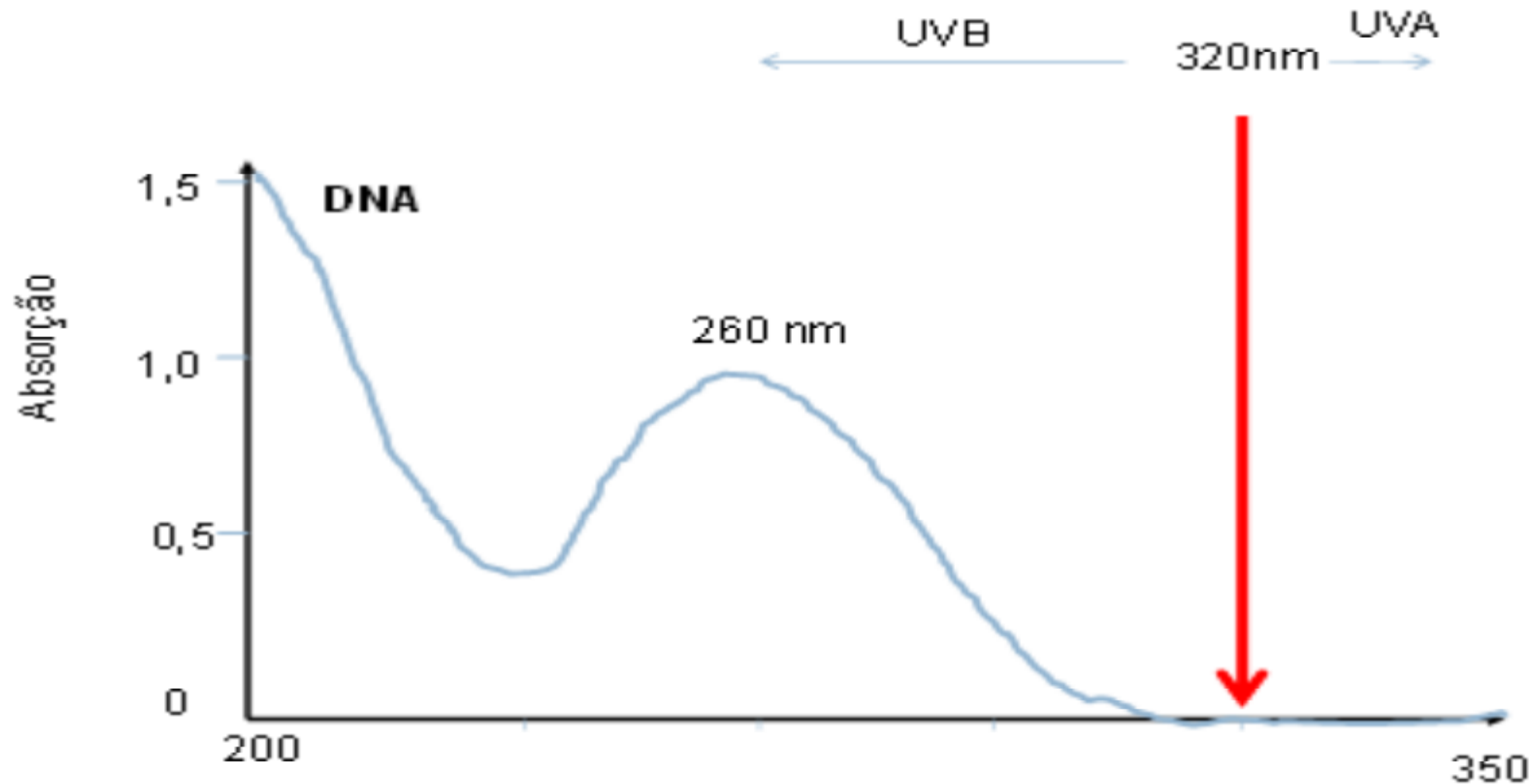


Fig. 6

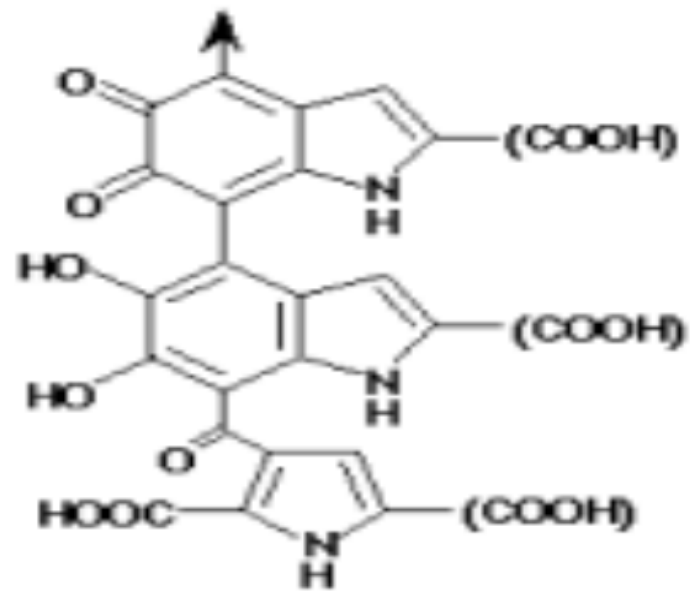


Fig. 7

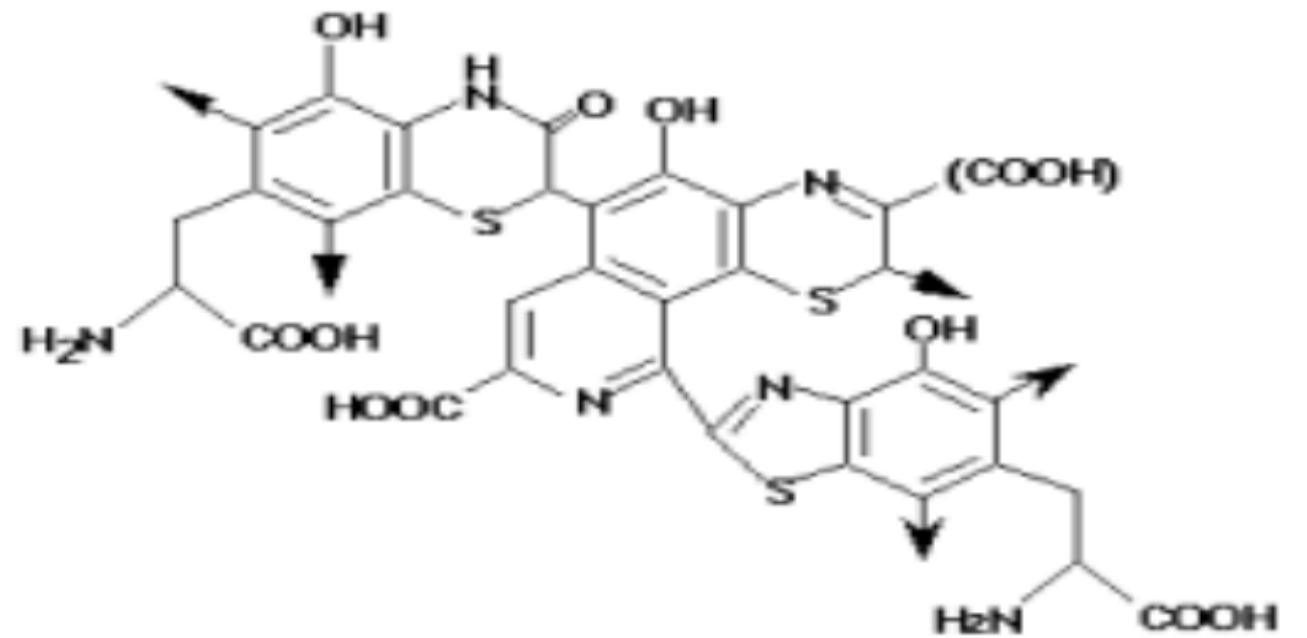


Fig. 8

Melanina



Eumelanin



Pheomelanin

Fig. 9

Interação da melanina com UVB e com a luz visível

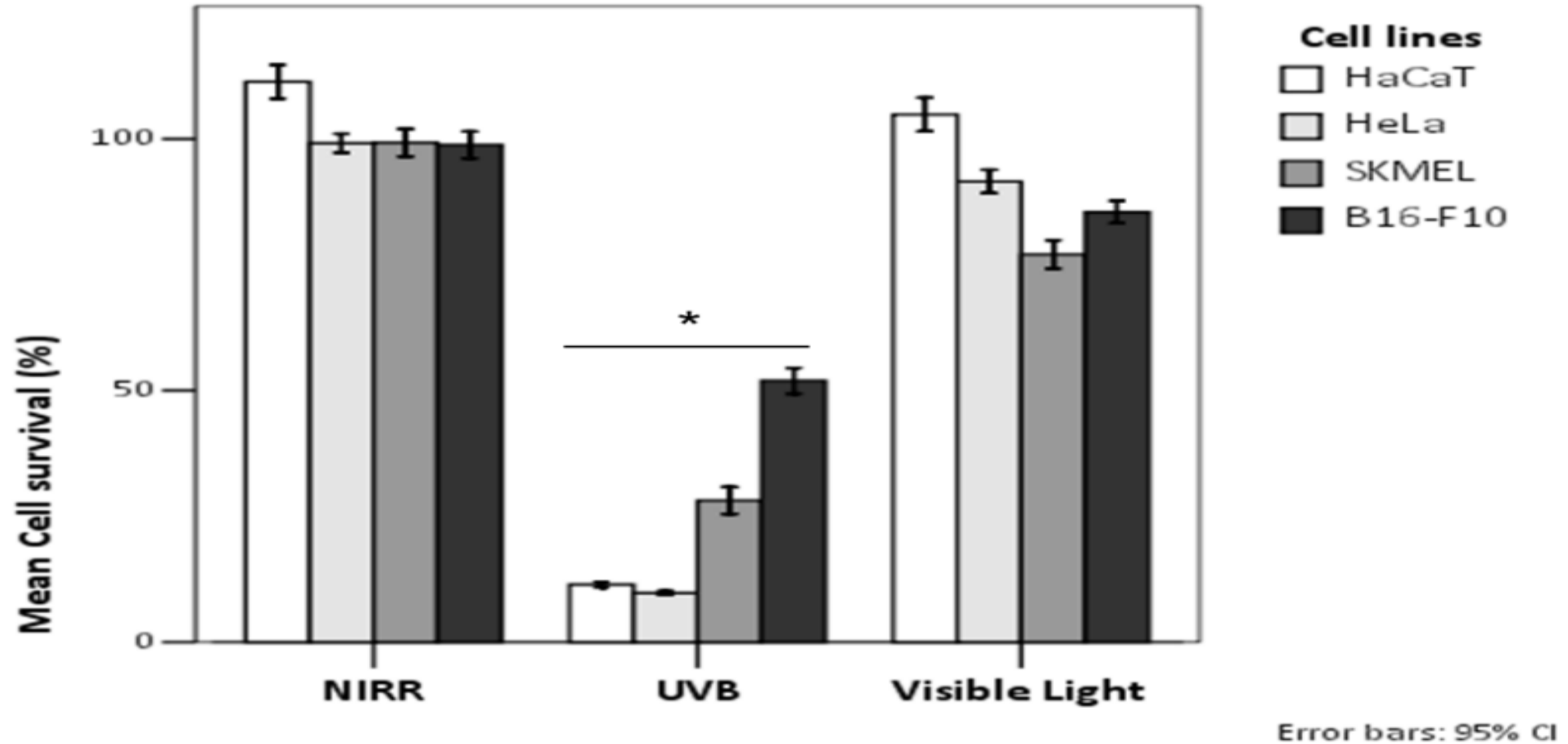
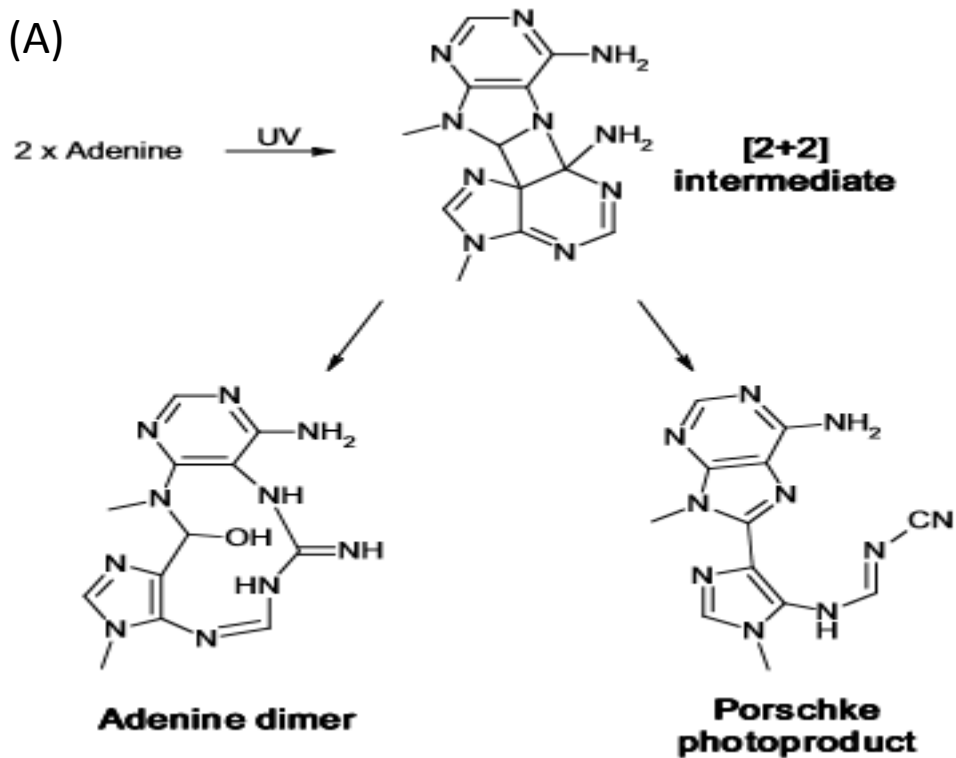


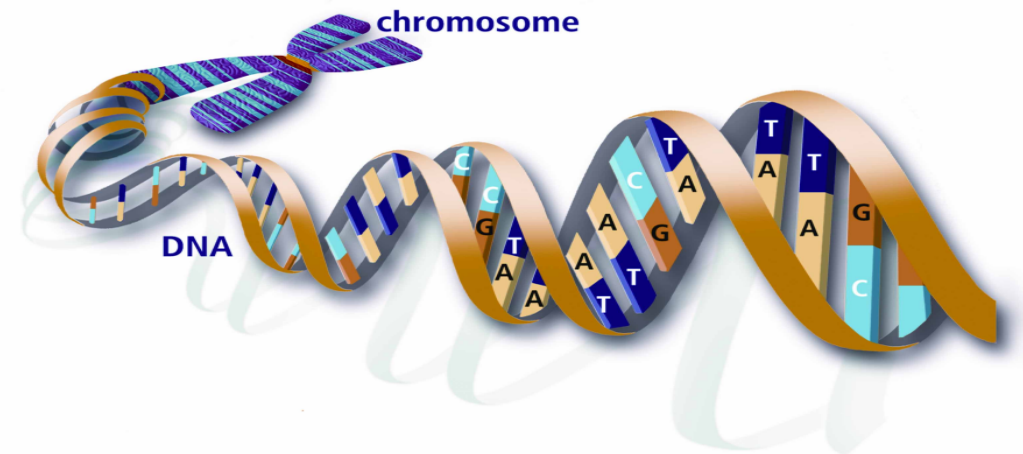
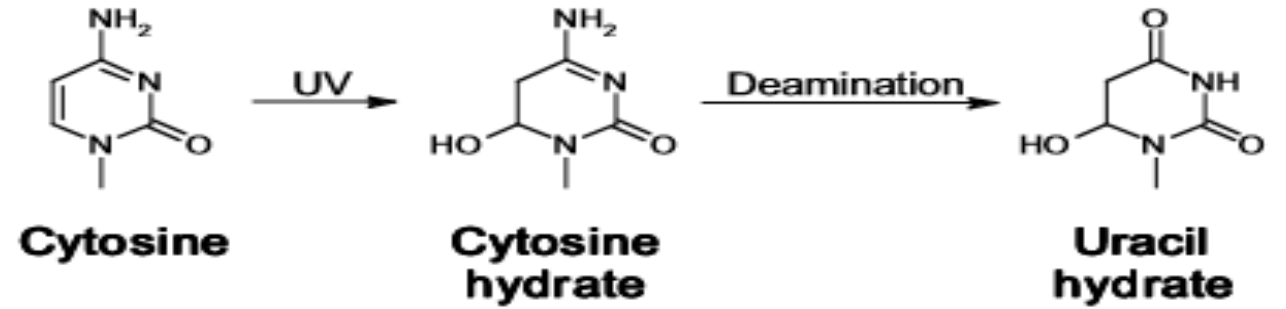
Fig. 10

Raios UV e o DNA

(A)



(B)



Raios UV e o DNA

- As mutações muitas vezes são reparadas por processos biológicos;
- Quando não reparadas, podem desencadear efeitos estocásticos ou reações teciduais;
- As mutações descritas se encaixam em processos estocásticos.

Síntese de “Vitamina” D e raios UV

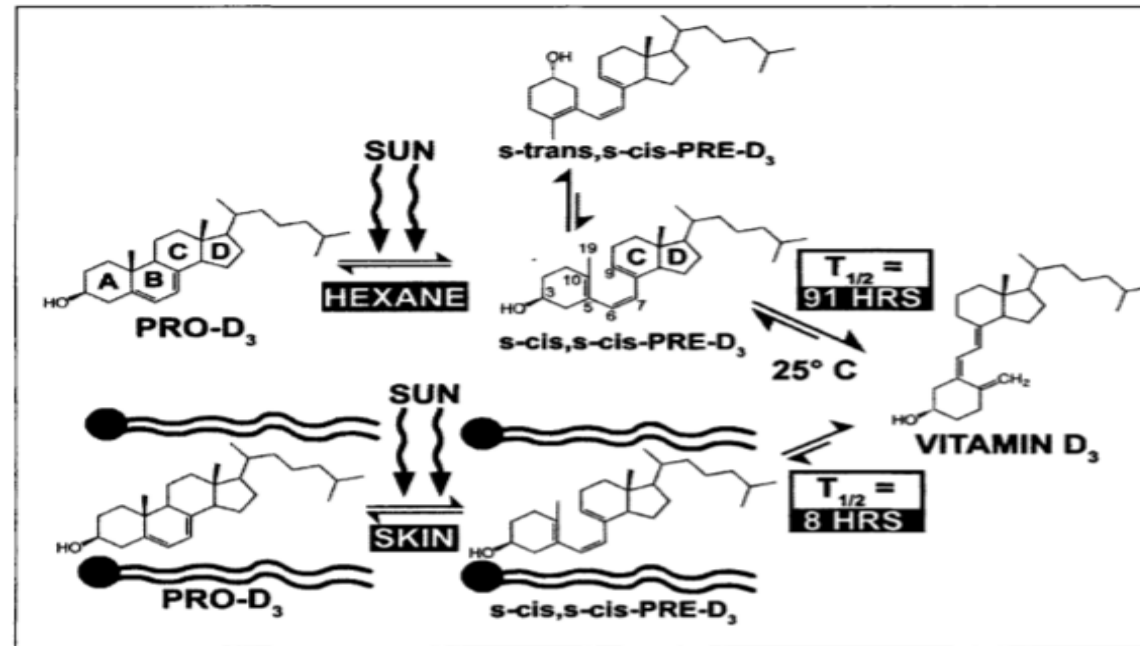


Figure 2. Photolysis of provitamin D₃ (pro-D₃; 7-dehydrocholesterol) into previtamin D₃ (pre D₃) and its thermal isomerization to vitamin D₃ in hexane and in lizard skin. In hexane is pro-D₃ photolyzed to *s-cis,s-cis*-preD₃. Once formed, this energetically unstable conformation undergoes a conformational change to the *s-trans,s-cis*-preD₃. Only the *s-cis,s-cis*-preD₃ can undergo thermal isomerization to vitamin D₃. The *s-cis,s-cis* conformer of preD₃ is stabilized in the phospholipid bilayer by hydrophilic interactions between the 3 β -hydroxyl group and the polar head of the lipids, as well as by the van der Waals interactions between the steroid ring and side-chain structure and the hydrophobic tail of the lipids. These interactions significantly decrease the conversion of the *s-cis,s-cis* conformer to the *s-trans,s-cis* conformer, thereby facilitating the thermal isomerization of *s-cis,s-cis*-preD₃ to vitamin D₃. Reproduced with permission,¹⁵ copyright 1995 National Academy of Sciences, U.S.A.

Relação entre Tempo de Exposição e Latitude

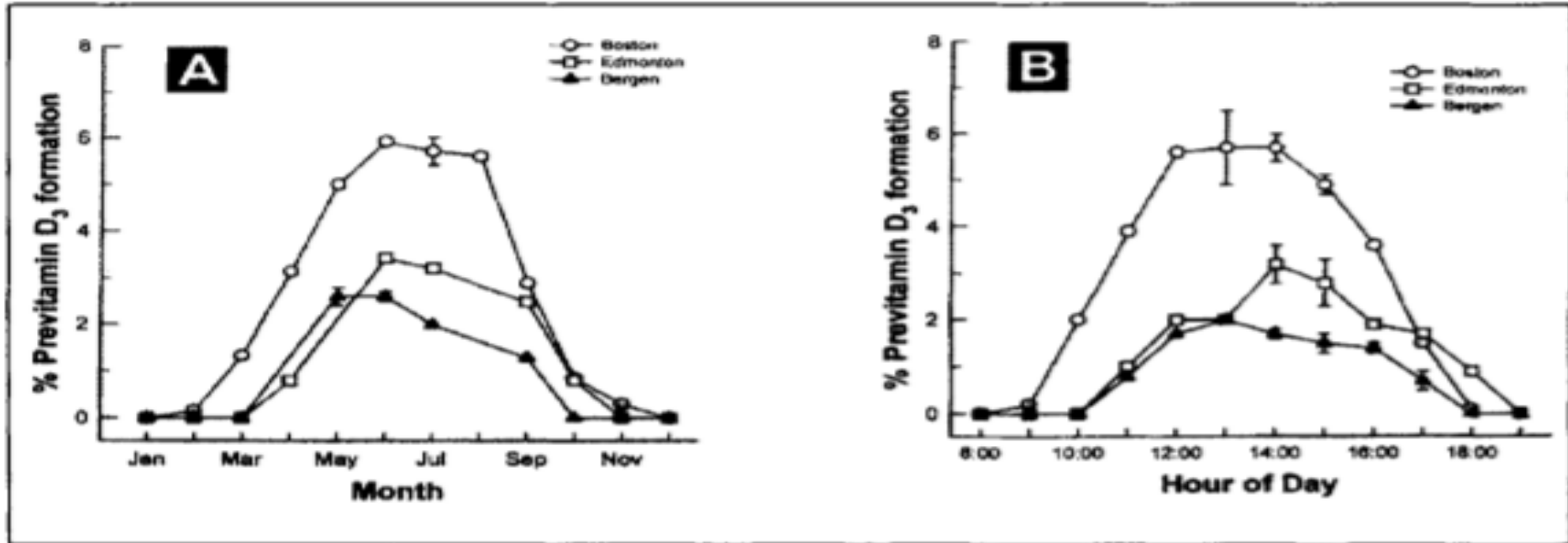
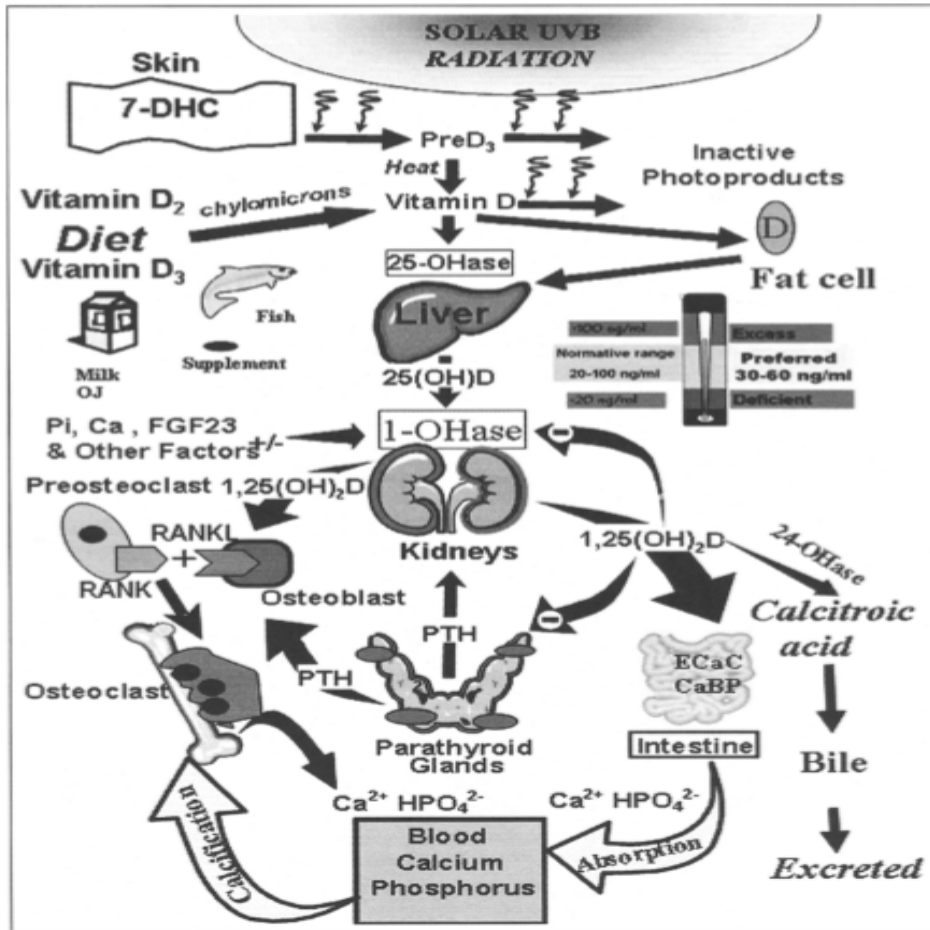


Figure 3. Influence of season, time of day in July and latitude on the synthesis of previtamin D₃ in Boston (42°N)-o-, Edmonton (52°N)-□-, Bergen (60°) -▲-. The hour is the end of the one hour exposure time in July. Holick copyright 2007 with permission.

Metabolismo da Vitamina D



“pele”

UV

7-dehydrocholesterol (7-DHC) → previtamin D3
(color)

-> Vitamin D → transportada para circulação
 -> estocada e liberada por células de gordura
 -> proteínas transportam para o fígado onde é sintetizada em vitamin D-25-hydroxylase (25-OHase) → 25-hydroxyvitamin D [25(OH)D]

-> 25-hydroxyvitamin D-la-hydroxylase (1-OHase)
 -> 1,25-dihydroxyvitamin D [1,25(OH)₂D]

(Rins)

Forma
ativa

Dentre as funções da forma ativa da Vitamina D está a estimulação de bombas de Cálcio para sua absorção pelo intestino.

Deficiência de Vitamina D

- Deficiência em $1,25(\text{OH})_2\text{D}$ está relacionada ao aumento do risco de desenvolver doenças auto-imunes: esclerose múltipla, artrite reumatoide e Doença de Chron.
- $1,25(\text{OH})_2\text{D}$ ajuda na produção de insulina, tendo um importante papel na Diabetes Mellitus tipo II.

Referências

[1] Fotoquímica na atmosfera – Alexandre Santiago, Rosiane Gomes – Universidade Federal do Espírito Santo.

[2] Química da Atmosfera: Constituintes naturais, poluentes e suas reações – Waldir N. Schirmer, Henrique M. Lisboa – Universidade Estadual do Centro-oeste, Universidade Federal de Santa Catarina - 2008.

[3] Notas sobre Poluição do Ar –III – Prof. Américo Sansigolo Kerr (IF-USP).
Disponíveis em:
<http://www.fap.if.usp.br/~hbarbosa/index.php/Teaching/FisPoluicaoAr2016> –
acessado em 03/11/2016.

[4] Química Atmosférica: a química sobre nossas cabeças – Antonio A. Mozeto.

[5] Notas de aula sobre Física da Poluição do Ar do professor Henrique Lisboa (LCQAr-UFSC) – Capítulo 5 (2007). Disponíveis em: <http://www.fap.if.usp.br/~hbarbosa/index.php/Teaching/FisPoluicaoAr2016> – acessado em 03/11/2016.

[6] http://www.uenf.br/uenf/centros/cct/qambiental/ar_ozonio.html.

[7] Light and cells: benefits and pitfalls – Palestra do Prof. Maurício S. Baptista (IQ-USP). Disponível em: <http://www.fap.if.usp.br/~hbarbosa/index.php/Teaching/FisPoluicaoAr2016> – acessado em 03/11/2016.

[8] Pattison D. I., Davies M. J. Actions of ultraviolet light on cellular structures. ResearchGate (2006).

[9] Holick M. F. Sunlight, UV- radiation, Vitamin D, and Skin Cancer. Advances in Experimental Medicine and Biology. Vol. 624 (2007).

Créditos das imagens

Fig. 1 – Retirada de:

<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/chuvas-acidas.htm> – acessado em 03/11/2016.

Fig. 2 – Retirada de: <http://brasilecola.uol.com.br/geografia/chuvaacida.htm> – acessado em 03/11/2016.

Fig. 3 – Retirada de:

http://trabalhomeioambientebiologia.blogspot.com.br/2010_11_07_archive.html – acessado em 03/11/2016.

Fig. 4 – Retirada de: <http://www.colegioprovento.com.br/v02/single.php?id=1476> – acessado em 03/11/2016.

Fig. 5 – Retirada de: <http://www.iq.usp.br/schreier/mauriciobaptistapalestra.pdf> – acessado em 03/11/2016.

Fig. 6 – Retirada de: <http://www.iq.usp.br/schreier/mauriciobaptistapalestra.pdf> – acessado em 03/11/2016.

Fig. 7 – Retirada de:

<http://www.94fmdourados.com.br/noticias/mundo/homem-toma-sol-demais-e-fica-com-queimadura-de-penis-nas-costas> – acessado em 03/11/2016.

Fig. 8 – Retirada de:

http://entretenimento.r7.com/humor/fotos/nao-encosta-eles-tomaram-sol-demais-e-ficaram-ridiculos-06052014?foto=2&escaped_fragment=/foto/2 – acessado em 03/11/2016.

Fig. 9 – Retirada de: <http://www.iq.usp.br/schreier/mauriciobaptistapalestra.pdf> – acessado em 03/11/2016.

Fig. 10 – Retirada de: <http://www.iq.usp.br/schreier/mauriciobaptistapalestra.pdf> – acessado em 03/11/2016.