

Cinética da Reação de Decomposição Atmosférica do Ácido Metanossulfônico por Radicais OH.

Nathália Fernandes Carvalho(IC)*, Stella Maris Resende(PQ)

*nathaliaufs@yaho.com.br

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, 36301-160, São João del-Rei, MG, Brasil.

Palavras Chave: cinética, MSA, ab initio, TST.

Introdução

O ácido metanossulfônico (MSA, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) exerce um importante papel na regulação do clima e da temperatura do planeta, devido à sua atuação na formação de aerossóis de sulfato.¹ Esses aerossóis agem como núcleos de condensação de nuvens (CCN) e aumentam o albedo. Para avaliar quantitativamente a decomposição atmosférica do MSA por radicais OH, realizamos cálculos *ab initio* em alto nível de correlação eletrônica e com conjuntos de funções-base estendidos, usando a Teoria do Estado de Transição (TST) convencional. Com isso, acreditamos ser possível elucidar, em parte, a decomposição atmosférica do ácido metanossulfônico, o que deve ser relevante na regulação do clima global.

Cálculos

Realizamos otimizações e cálculos das frequências vibracionais de todas as espécies envolvidas nos canais de reação propostos em nível UMP2/cc-pV(T+d)Z. Posteriormente, empregamos cálculos de energia nos pontos estacionários para todas essas espécies nos níveis UMP2/cc-pV(X+d)Z, onde X=D e Q e CCSD(T)/cc-pV(T+d)Z. Assim, empregou-se a Aproximação da Aditividade e o Método CBS a fim de avaliar o efeito, na energia do sistema, de um conjunto de funções de base infinito e da influência da correlação. Com isso, obtivemos as energias eletrônicas das espécies investigadas em nível CCSD(T)/CBS. A partir dos cálculos realizados, obtivemos as energias de Gibbs padrão de ativação e de reação para os dois canais, através da Termodinâmica Estatística. Usando as energias livres de Gibbs de ativação obtidas, calculou-se as constantes de velocidade dos canais de reação estudados, segundo a Teoria do Estado de Transição (TST) convencional. Todos esses dados foram obtidos para 298,15 K e pressão de 1 atm.

Resultados e Discussão

Os canais investigados na reação do MSA com radicais OH foram os seguintes:



Na Tabela 1, são apresentados os valores de energia de Gibbs de ativação e de reação para os dois canais de reação investigados até o momento. A partir dos valores de energia de Gibbs de reação, verificamos que os canais serão espontâneos e, portanto, favoráveis termodinamicamente. Entretanto, as constantes cinéticas calculadas mostram que estes canais serão muito lentos na atmosfera.

Estamos, no momento, avaliando um terceiro possível canal para essa reação, levando a ácido sulfúrico e radical metil como produtos, devido ao fato do ácido sulfúrico ser, reconhecidamente, um dos produtos de decomposição de compostos de enxofre no ambiente.

Tabela 1. Energias livres de Gibbs de reação e de ativação dos dois canais de reação investigados e as constantes de velocidades obtidas para os mesmos conforme TST.

Canais de reação	$\Delta G_{r,298}$	$\Delta G_{ativ,298}$	$k / \text{L.mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	-14,52	38,60	$1,3 \times 10^{-35}$
2	-7,70	12,21	$2,8 \times 10^{-16}$

Conclusões

Pelos valores obtidos para as constantes de velocidades das duas reações, observa-se que o canal (2) será mais rápido que o canal (1). No entanto, os dois canais se processarão muito lentamente na atmosfera, o que indica que deve existir outro caminho para esta reação. Esta investigação está em andamento. Não foram encontrados dados prévios acerca da cinética da reação entre o MSA e radicais OH.

Agradecimentos

À FAPEMIG pelo suporte financeiro.

¹ Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N.; *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*; 2ª edição; Wiley Editora, New York, 2006.