

Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a ozonólise do d- e l-limoneno em fase gás

Rene Pfeifer¹(PG)*, Leonardo Baptista²(PQ), Edilson C. Da Silva¹(PQ), Graciela Arbillá¹(PQ)

*renepfeifer18@yahoo.com.br

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco A, 408, 4ª andar, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

²Departamento de Química Ambiental, FAT/UERJ, Rodovia Presidente Dutra km 298, Resende, RJ, Brasil

Palavras Chave: limoneno, SOA, ozonólise, DFT, IRC, TST

Introdução

A função do aerossol atmosférico líquido na química da troposfera e sua influência no clima global já estão bem reconhecidas na literatura. No entanto, muito pouco é conhecido sobre a formação do aerossol orgânico secundário (SOA) e a fonte de seus precursores¹. Estudos experimentais determinaram que a oxidação de monoterpenos na atmosfera contribuem para a formação do SOA.

Sendo o limoneno um dos terpenos mais abundantes na atmosfera, um estudo do mecanismo da ozonólise é de grande valia para a compreensão de processos que ocorrem na atmosfera e esclarecimento da formação do SOA.

Este trabalho tem como objetivo estudar o mecanismo de ozonólise do d e l-limoneno e avaliar a decomposição dos ozonídeos e a reatividade dos intermediários radicalares presentes no mecanismo proposto inicialmente por Criegee.

Resultados e Discussão

Todas as espécies que participam do mecanismo foram otimizadas sem restrição em nível BHANDLYP/cc-pvdz e caracterizadas segundo a análise dos modos normais de vibração. O caminho de reação foi calculado pelo método da coordenada intrínseca de reação (IRC) para todas as estruturas de transição. Em todo o trabalho foi usado o pacote Gaussian 03².

Os coeficientes de velocidade foram calculados usando a Teoria do Estado de Transição e os dados de energia previamente obtidos em nível BHANDLYP.

A Figura 1 apresenta a estrutura do d-limoneno e a numeração dos átomos de carbono utilizada.

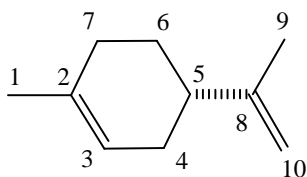


Figura 1: d-limoneno e a numeração utilizada neste trabalho.

De acordo com os dados da Tabela 1, a formação do ozonídeo nos carbonos 2 e 3 é levemente favorecida em relação a formação nos carbonos 8 e 10. Considerando essa etapa como a

determinante da velocidade e a formação de um pré-complexo limoneno-ozônio, o valor calculado de coeficiente de velocidade é $1.6 \cdot 10^{-16}$ molécula $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, num excelente acordo com os dados experimentais disponíveis³ ($2.01 \cdot 10^{-16}$ molécula $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$).

Tabela 1: Parâmetros de ativação e termodinâmicos para a formação do ozonídeo (valores em kcal/mol).

Produto	ΔG^\ddagger	ΔG
Ozonídeo (C ₂ C ₃)	11,16	-57,71
Ozonídeo (C ₈ C ₁₀)	12,23	-58,91

Na Figura 2 estão representadas as energias livres da reação (ΔG) e de ativação (ΔG^\ddagger) para a etapa de decomposição dos ozonídeos. Pode-se observar pelos valores de (ΔG^\ddagger), que ambos os canais são competitivos.

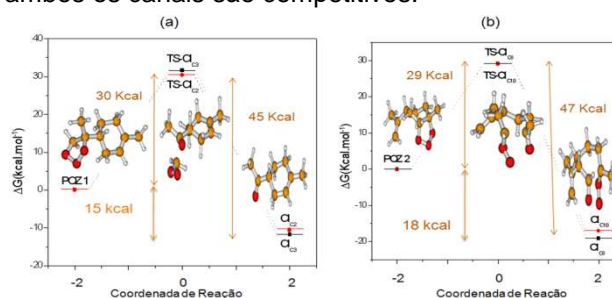


Figura 2: Decomposição dos ozonídeos primários em espécies birradicalares. a) reação endocíclica; b) reação exocíclica.

Conclusões

A metodologia utilizada descreve corretamente a primeira etapa de reação, considerada a determinante da velocidade. A decomposição dos ozonídeos formados acontece através de canais competitivos de reação.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPERJ e ao CNPq pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

¹Leonardo, T.; Silva, E. C.; Arbillá, G. K., J. C. *Journal of Physical Chemistry A*, **2008**, *112*, 6636.

²Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, et al.

³Y. Shu, R. Atkinson, *International Journal of Chemical Kinetics*, **1994**, *26*, 1193.