

Cinética Aplicada a Química Atmosférica: Estudo teórico do mecanismo da reação do l-limoneno com radical hidroxila em nível DFT

Erick P. Libório (IC)^{*1}, Rene Pfeifer (PG)¹, Ricardo R. de Oliveira Junior (PG)^{*1}, Leonardo Baptista (PQ)², Alexandre B. da Rocha (PQ)¹, Graciela Arbilla de Klachquin (PQ)¹

rrodrigues.iq@gmail.com

¹Instituto de Química da UFRJ, Departamento de Físico-Química

²Faculdade de Tecnologia, UERJ, Departamento de Química e Ambiental

Palavras Chave: cinética química, reações atmosféricas, limoneno, radical hidroxila

Introdução

Terpenos ao reagirem com radicais ·OH iniciam uma sequência de reações em cadeia, na qual os produtos contribuirão para a formação do aerossol orgânico secundário (SOA). No mecanismo completo dessa cadeia, há também formação de ozônio e dióxido de nitrogênio¹.

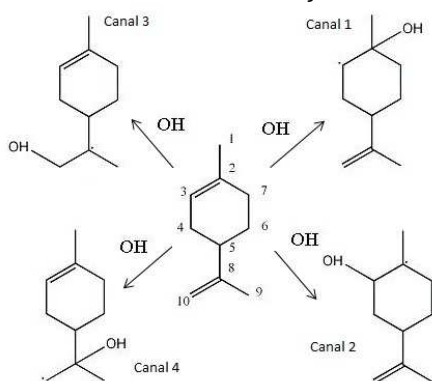
Sendo o limoneno o segundo terpeno mais abundante na atmosfera, o estudo do mecanismo da reação com radicais ·OH é importante para compreensão da Química Atmosférica.

Esse trabalho tem como objetivo o estudo teórico da etapa determinante do mecanismo de reação do limoneno com radicais ·OH em nível DFT com o funcional BHandHLYP na base cc-PVDZ. Todos os cálculos foram realizados no pacote Gaussian 2003².

Resultados e Discussão

Os seguintes canais do mecanismo foram estudados:

Figura 1: Possíveis canais de reação



O coeficiente de velocidade para essa etapa foi calculado segundo a Teoria do Estado de Transição Convencional.

Equação 1: Coeficiente de velocidade

$$k(T) = \alpha \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Os valores calculados de ΔG para os quatro canais seguem na tabela 1.

Tabela 1: Valores de ΔG_r e ΔG^\ddagger para os quatro canais

Canal	ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ΔG_r (kcal/mol)
1	6,795	-16,209
2	7,871	-19,140
3	8,119	-16,304
4	6,864	-19,959

O valor do coeficiente de velocidade obtido foi de $8,26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molécula}^{-1}$. O valor experimental para o coeficiente³ é de $1,69 \times 10^{-10}$ a $8,26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molécula}^{-1}$.

Conclusões

O coeficiente de velocidade obtido possui uma diferença de 2 ordens de grandeza quando comparado com o valor experimental, o que indica que a barreira calculada tenha sido sobre-estimada em duas ou 3 kcal/mol. Os canais de reação são competitivos. Essa reação possui uma variação de energia livre bastante negativa indicando ser favorável termodinamicamente. Cálculos mais refinados serão necessários para reproduzir corretamente os coeficientes de velocidade experimentais.

Agradecimentos

A CAPES, CNPQ e FAPERJ pelo auxílio dado a esse trabalho.

¹ Atkinson, R., Atmospheric Environment **2000**, 34, 2063.

² Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch et al.

³ Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Pitts, J. N., Jr., Int. J. Chem. Kinet., 1986, 18