

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE**

**ESTUDO EM CÂMARAS DE REAÇÃO DO COMPORTAMENTO**  
**ATMOSFÉRICO DE Z-3-HEXENO E Z-3-HEXEN-1-OL**

**THAÍS DA SILVA BARBOSA**

**2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO EM CÂMARAS DE REAÇÃO DO COMPORTAMENTO  
ATMOSFÉRICO DE Z-3-HEXENO E Z-3-EXEN-1-OL**

**THAÍS DA SILVA BARBOSA**

Sob a Orientação do Professor  
**Glauco Favilla Bauerfeldt**

e Co-orientação da Professora  
**Graciela Arbilla de Klacquin**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Química**, no Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química

Seropédica, RJ  
Março de 2017

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B238e Barbosa, Thaís da Silva, 1988-  
Estudo em câmaras de reação do comportamento atmosférico de Z-3-hexeno e Z-3-hexen-1-ol. / Thaís da Silva Barbosa. - 2017.  
160 f. : il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.  
Coorientadora: Graciela Arbilla de Klacquin.  
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Química, 2017.

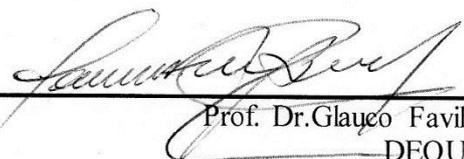
1. Química Atmosférica. 2. Análise Cromatográfica. 3. Cinética Química. 4. Aerosol Orgânico Secundário. 5. Físico-Química. I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974-, orient. II. Klacquin, Graciela Arbilla de, 1956-, coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

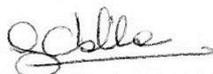
THAÍS DA SILVA BARBOSA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,  
no Curso de Pós-Graduação em Química, área de Concentração em Físico-Química.

TESE APROVADA EM 06 / 03 / 2017.



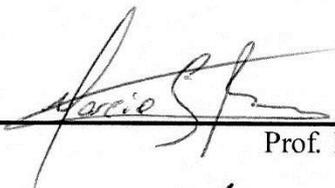
Prof. Dr. Glaucio Favilla Bauerfeldt (Orientador)  
DEQUIM-UFRRJ



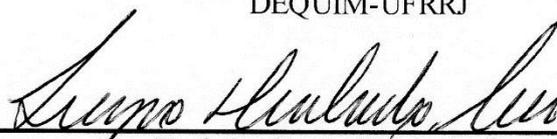
Prof. Dra. Graciela Arbilla de Klacquin (Co-orientadora)  
IQ-UFRJ



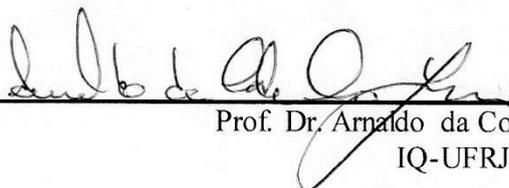
Prof. Dra. Clarissa Oliveira da Silva  
DEQUIM-UFRRJ



Prof. Dr. Marcio Soares Pereira  
DEQUIM-UFRRJ



Prof. Dr. Sergio Machado Correa  
FAT-UERJ



Prof. Dr. Arnaldo da Costa Faro Junior  
IQ-UFRJ



Prof. Dr. Leonardo Baptista  
FAT-UERJ

À minha avó Maria Augusta  
(*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, **Maria Augusta**, pela educação e todo esforço feito ao longo desses anos. Tenho muito orgulho de ter uma mãe tão guerreira e batalhadora, graças a ela pude chegar até aqui.

Aos meus queridos orientadores Glauco e Graciela, que sempre me apoiaram, sempre me ajudaram e são mais que orientadores científicos, são meus grandes amigos. Obrigada pela confiança, pela paciência e por cada minuto de aprendizado. Obrigada pela participação na minha formação acadêmica. **Graciela**, minha amada mãe científica, que me aconselha e me guia nessa caminhada desde 2011, primeiro com o mestrado e agora com o doutorado, agradeço por ter aberto as portas de seu laboratório, onde pude viver momentos únicos de aprendizado na minha vida, tanto profissional como pessoal. **Glauco**, que me acompanha desde 2010, foi um prazer tê-lo como orientador por 7 anos. Obrigada por tudo, por me apoiar em cada decisão, por me ajudar, por ser uma pessoa paciente e tão amável. Obrigada por ter permitido toda essa mudança em minha vida. Obrigada por ser um grande orientador!

Aos meus orientadores externos, professora **Silvia Lane** (UNC-Argentina) e professor **Jason D. Surratt** (UNC- USA), que me receberam muito bem. Tive muita sorte em passar por laboratórios tão especiais, com pessoas incríveis e de referência e melhor ainda, foram as valiosas discussões científicas com esses professores.

Aos meus colegas de laboratório que transformaram essa longa jornada em momentos de diversão: **Gladson, Paula, Thanízia, Elaine, Ednardo, Carolina, Luane, Cleyton, Juan Pablo, Yuzhi, Maiko, Rachel, Hang, Vae e Vineet** e um agradecimento em especial àqueles que compartilharam seus conhecimentos, quando por algum momento sentaram ao meu lado para compartilhar o que sabiam e esclarecer minhas dúvidas: **Rafael, Flávia, Silvina, Javier, Matthieu e Tianqu**. À minha amiga querida, Thais Paes, pelos conselhos e caronas durante essa jornada.

Ao meu noivo, **Márcio**, que foi um dos grandes incentivadores durante o meu doutorado sanduíche, grande parceiro que segurou minha mão nessa jornada, fora da nossa zona de conforto, num país desconhecido, me deu seu ombro amigo para rir, chorar e desabafar.

À **CAPES**, pela bolsa de pesquisa ao longo do doutorado e durante o período de doutorado sanduíche.

À **DEUS**, fonte de toda força necessária para superar todos os obstáculos durante os 4 anos de doutorado.

## RESUMO

BARBOSA, Thaís da Silva. **Estudo em câmaras de reação do comportamento atmosférico de Z-3-hexeno e Z-3-hexen-1-ol.** 2017. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Compostos orgânicos voláteis de origem biogênica ou antrópica desempenham importante papel na atmosfera. Neste trabalho as reações dos compostos orgânicos voláteis, Z-3-hexeno e Z-3-hexen-1-ol, com radicais hidroxila, ozônio e átomos de cloro foram estudadas. Com o auxílio de câmaras de reação, de pequeno volume (80 e 200 L), a cinética das reações do Z-3-hexeno com átomos de cloro e radicais hidroxila foi estudada, a 298 K, e seus coeficientes de velocidade determinados, apresentando valores iguais a  $(4,13 \pm 0,51) \times 10^{-10}$  e  $(6,27 \pm 0,66) \times 10^{-11}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Além dos dados experimentais, coeficientes de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila foram calculados utilizando a Teoria do Funcional de Densidade, acoplada à Teoria do Estado de Transição Variacional Microcanônica. O perfil cinético observado não apresentou o comportamento previsto pela equação de Arrhenius, mostrando a diminuição dos coeficientes de velocidade com o aumento da temperatura, no intervalo entre 200 – 500 K. O coeficiente de velocidade calculado, a 298 K, mostrou valor igual a  $8,10 \times 10^{-11}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , em bom acordo com o valor obtido experimentalmente. Através de câmaras de reação, de grande volume (10.000 e 274.000 L), a formação de aerossol orgânico secundário a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila e ozônio foi estudada. Filtros foram coletados e a caracterização de organosulfatos foi feita utilizando cromatografia líquida de ultra performance acoplada a um espectrômetro de massas. A partir da caracterização do aerossol produzido, observou-se a formação de sete organosulfatos. Os sete organosulfatos identificados nos experimentos em câmaras de reação, também foram identificados em atmosfera aberta, após análise do material particulado coletado com um amostrador  $\text{PM}_{2.5}$  de grande volume, no Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Com isso, pode-se inferir que o Z-3-hexen-1-ol é um composto orgânico volátil que possui relevância como fonte de organosulfatos.

**Palavras Chave:** Compostos orgânicos voláteis. Coeficientes de velocidade. Aerossol orgânico secundário.

## ABSTRACT

Volatile Organic Compounds are emitted from biogenic and anthropogenic sources and develop an important function in the atmosphere. In this work, the reactions of the volatile organic compounds, Z-3-hexene and Z-3-hexen-1-ol with hydroxyl (OH) radicals, ozone and Cl atoms were studied. Using Teflon bags of 80 and 200 L, the reactions of Z-3-hexene with Cl atoms and OH radicals were studied, at 298K, and their rate coefficients were measured by the relative rate method, the mean second-order rate coefficients values found were  $(4.13 \pm 0.51) \times 10^{-10}$  and  $(6.27 \pm 0.66) \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. The kinetics of the Z-3-hexene + OH reaction was also investigated at the Density Functional Theory (DFT) level. Rate constants were evaluated using microcanonical variational transition state method, leading to a global rate coefficient, at 298 K, of  $8.10 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, in agreement with the experimental value. A non-Arrhenius profile was observed for the rate coefficients, the calculated rate coefficients decreases as the temperature increases in the range 200-500 K. Using high volume smog chambers (10.000 and 274.000 L), secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation and ozonolysis of Z-3-hexen-1-ol was studied. Filters were collected and the characterization of OS (organosulfates) was performed using ultra performance liquid chromatography interfaced with a high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometer equipped with an electrospray ionization source. Chemical characterization of Z-hexen-1-ol derived SOA reveals seven OS produced in chamber experiments and all of them were also identified in samples collected at Rio de Janeiro, Brazil. This study provides direct evidence that the atmospheric oxidation of Z-hexen-1-ol yields biogenic SOA through the formation of polar OS.

**Keywords:** Volatile Organic Compounds. Rate coefficients. Secondary organic aerosol.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Dependência das constantes de velocidade com a temperatura mostrando um comportamento não-Arrhenius para a reação do 2-metil-2-propen-1-ol com radicais hidroxila (BARBOSA et al., 2014).....	29
<b>Figura 2</b> - Caminho de Reação para a adição do radical OH no carbono primário do 2-metilpropeno (BARBOSA et al., 2014).....	30
<b>Figura 3</b> - Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico. (Fonte : ALVES, 2005, modificado) .....	34
<b>Figura 4</b> - Câmara de reação de Teflon (200L) .....	41
<b>Figura 5</b> - Filtros (FESTO).....	42
<b>Figura 6</b> - Sistema de inserção dos reagentes na câmara de reação. ....	43
<b>Figura 7</b> - Câmara de reação de 274.000L.....	47
<b>Figura 8</b> - Ventilador localizado no interior da câmara de reação. ....	48
<b>Figura 9</b> - Nebulizadores.....	50
<b>Figura 10</b> - Sistema para amostragem dos filtros. ....	51
<b>Figura 11</b> - Câmara de reação de 10.000L.....	54
<b>Figura 12</b> - CG/DIC (CP-3800, Varian). ....	56
<b>Figura 13</b> - Jardim Botânico do Rio de Janeiro. ....	58
<b>Figura 14</b> - Amostrador PM <sub>2,5</sub> de Grande Volume. ....	59
<b>Figura 15</b> - Evaporador. ....	60
<b>Figura 16</b> - UPLC/ESI-HR-Q-TOFMS, 6500 Series, Agilent. ....	61
<b>Figura 17</b> - Cromatograma de uma amostra extraída da câmara de reação, contendo os reagentes (Z-3-hexeno e peróxido de hidrogênio), antes da fotólise.....	66
<b>Figura 18</b> - Cromatograma de uma amostra extraída da câmara de reação, contendo os reagentes (Z-3-hexeno e peróxido de hidrogênio) e produtos, após de 10 minutos de fotólise...67	67
<b>Figura 19</b> - Gráfico de $\ln(S_0/S_t)$ vs. $\ln(R_0/R_t)$ para a reação de radicais OH com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o cicloexeno; a: primeiro experimento; b: segundo experimento. ....	69
<b>Figura 20</b> - Gráfico de $\ln(S_0/S_t)$ vs. $\ln(R_0/R_t)$ para a reação de radicais OH com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o 3-buten-1-ol; a: primeiro experimento; b:segundo experimento. ....	71
<b>Figura 21</b> - Gráfico de $\ln(S_0/S_t)$ vs. $\ln(R_0/R_t)$ para a reação de radicais OH com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o éter alílico; a: primeiro experimento; b: segundo experimento. ....	73
<b>Figura 22</b> - Geometrias otimizadas dos reagentes para os dois mínimos encontrados.....	76
<b>Figura 23</b> - Geometrias otimizadas em nível BHandHLYP/cc-pVDZ.....	78
<b>Figura 24</b> - Coordenada de reação (em unidades de bohr $uma^{1/2}$ ) para as reações com os estados de transição TSf, TSg, TSh e TSi em BHandHLYP/cc-pVDZ. ....	81
<b>Figura 25</b> - Caminhos de reação da primeira etapa para a adição de radicais hidroxila ao Z-3-hexeno.....	84
<b>Figura 26</b> - Confôrmeros possíveis.....	91
<b>Figura 27</b> - Perfil de energia eletrônica (energia de ponto zero não inclusa) para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH. A: em BHandHLYP/ cc-pVDZ (CCD); B: em BHandHLYP/ aug-cc-pVDZ (ACCD).....	93

<b>Figura 28</b> - Coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos e coeficiente de velocidade experimental (em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), em função da temperatura (K). Os coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos foram calculados usando os dados obtidos em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. ....	99
<b>Figura 29</b> - Coeficientes de velocidade (em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) para as reações de radicais hidroxila com Z-2-buteno obtidos experimentalmente (Atkinson, 1986) e valores dos coeficientes obtidos neste trabalho para o Z-3-hexeno, em função da temperatura (K). ....	102
<b>Figura 30</b> - Gráfico de $\ln(S_0/S_t)$ vs. $\ln(R_0/R_t)$ para a reação de átomos de cloro com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o n-heptano. a e b: experimentos com $\text{N}_2$ como gás carreador dos reagentes. c e d: experimentos com ar sintético como gás carreador dos reagentes. ....	106
<b>Figura 31</b> - Gráfico de $\ln(S_0/S_t)$ vs. $\ln(R_0/R_t)$ para a reação de átomos de cloro com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o ciclopentano. a: experimentos com $\text{N}_2$ como gás carreador dos reagentes. b, c e d: experimentos com ar sintético como gás carreador dos reagentes. ....	109
<b>Figura 32</b> - Reação de adição. Fonte: (STUTZ et al., 1998) .....	112
<b>Figura 33</b> - Substituição de átomos de hidrogênio por grupos metila em alcenos e comparação de suas reatividades frente a átomos de cloro e radicais OH. Fonte: Dados da Tabela 17. ....	116
<b>Figura 34</b> - Série homóloga de alcenos e comparação de suas reatividades frente a átomos de cloro e radicais OH. Fonte: Dados da Tabela 17. ....	118
<b>Figura 35</b> - Série homóloga de alcanos e comparação de suas reatividades frente a átomos de cloro e radicais OH. Fonte: Dados da Tabela 18. ....	120
<b>Figura 36</b> - Concentração de Z-3-hexen-1-ol, NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e aerossol orgânico secundário, em massa ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em função do tempo do experimento realizado em condições de baixa (a) e alta umidade relativa (b) durante a photooxidação do Z-3-hexen-1-ol (Data do experimento: 31 Outubro de 2015); IPN: nitrito de isopropila. ....	127
<b>Figura 37</b> - Espectros de massas MS <sup>2</sup> obtidos para os OS formados a partir do Z-3-hexen-1-ol: (a) m/z 152.9835 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{S}^-$ ), (b) m/z 168.9739 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_6\text{S}^-$ ), (c) m/z 184.9755 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7\text{S}^-$ ), (d) m/z 209.0128 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{S}^-$ ), (e) m/z 211.0271( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}^-$ ), (f <sup>o</sup> e f <sup>o</sup> ) m/z 225.0067 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{S}^-$ ) e (g) m/z 269.0704 ( $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_7\text{S}^-$ ). ....	133
<b>Figura 38</b> - Cromatogramas de íons extraídos (EICs) para os organosulfatos derivados do Z-3-hexen-1-ol obtidos em experimentos realizados em câmara interna (em vermelho), externa (em azul) e no Jardim Botânico do Rio de Janeiro (em verde). ....	142

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Coeficientes de velocidade e tempos de vida das reações do propeno com radicais hidroxila, radical nitrato, ozônio e átomos de cloro.....	24
<b>Tabela 2 -</b> Concentrações (em moléculas $\text{cm}^{-3}$ ) dos reagentes utilizados nos experimentos.....	68
<b>Tabela 3-</b> Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila, com o cicloexeno como composto de referência. ....	70
<b>Tabela 4-</b> Concentrações (em moléculas $\text{cm}^{-3}$ ) dos reagentes utilizados nos experimentos.....	70
<b>Tabela 5-</b> Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila, com o cicloexeno como composto de referência. ....	72
<b>Tabela 6-</b> Concentrações (em moléculas $\text{cm}^{-3}$ ) dos reagentes utilizados nos experimentos.....	72
<b>Tabela 7-</b> Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila, com o cicloexeno como composto de referência. ....	74
<b>Tabela 8 -</b> Distâncias em angstroms, ângulos de ligação e diedros dos reagentes “a” e “b” em BHandHLYP/ cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.....	77
<b>Tabela 9 -</b> Frequências vibracionais imaginárias ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos estados de transição, calculadas em níveis BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. ....	79
<b>Tabela 10 -</b> Contaminação de spin dos estados de transição nos níveis teóricos estudados. ....	80
<b>Tabela 11-</b> Diferenças de energia, e (E+EPZ), em $\text{kcal mol}^{-1}$ , calculadas com o funcional BHandHLYP e diferentes bases. ....	82
<b>Tabela 12 -</b> Coeficientes de velocidade variacionais canônicos: $k_1$ , $k_{1\text{up}}$ , $k_{1\text{down}}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), $k_{-1}$ , $k_{2f}$ , $k_{2g}$ , $k_{-1\text{up}}$ , $k_{2\text{up}}$ , $k_{-1\text{down}}$ , $k_{2\text{down}}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) e $k_{\text{global}}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), calculados para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH em BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ em função da temperatura (K). ....	95
<b>Tabela 13 -</b> Coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos, $k_{\text{global}}$ ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), calculados em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH, em função da temperatura. ....	97
<b>Tabela 14 -</b> Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro, com o n-heptano como composto de referência. ....	107
<b>Tabela 15-</b> Concentrações (em moléculas $\text{cm}^{-3}$ ) dos reagentes utilizados nos experimentos.....	108
<b>Tabela 16-</b> Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro, com o ciclopentano como composto de referência. ....	110
<b>Tabela 17-</b> Coeficientes de velocidade para reações de átomos de cloro e radicais hidroxila com uma série de alcenos.....	114
<b>Tabela 18-</b> Coeficientes de velocidade para reações de átomos de cloro e radicais hidroxila com uma série de alcanos.....	119
<b>Tabela 19-</b> Tempos de vida estimados para as reações do Z-3-hexeno com os radicais OH e $\text{NO}_3$ , com ozônio e com átomos de cloro. ....	123

<b>Tabela 20-</b> Condições experimentais para os experimentos do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila. ....	125
<b>Tabela 21</b> - Condições experimentais utilizadas na câmara de reação de 10.000L.....	129
<b>Tabela 22</b> - Estruturas propostas, tempos de retenção, formulas, DBE e massa acurada dos organosulfatos identificados em aerossóis orgânicos secundários do Z-3-hexen-1-ol. ....	136

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	13
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Compostos Orgânicos Voláteis.....	18
2.2 Agentes Oxidantes.....	19
2.2.1 Radical OH.....	21
2.2.2 Radical NO <sub>3</sub> .....	22
2.2.3 Átomo de cloro.....	22
2.3 Reações de Hidrocarbonetos com Alguns Agentes Oxidantes.....	24
2.4 Reatividade de Alcenos e Álcoois Insaturados Frente a Radicais OH .....	29
2.5 Formação de Aerossol Orgânico Secundário.....	33
CAPÍTULO III - MÉTODOS.....	37
3.1 Métodos Experimentais .....	37
3.1.1 Procedimento experimental .....	37
3.1.2 Experimentos para determinação de coeficientes de velocidade.....	38
3.1.2.1 Método relativo para determinação de coeficientes de velocidade .....	38
3.1.2.2 Sistema experimental.....	41
3.1.2.3 Descrição do experimento .....	44
3.1.2.4 Tratamento estatístico de dados e análise de erros.....	45
3.1.3 Experimentos para determinação da produção de aerossol orgânico secundário ....	46
3.1.3.1 Estudo da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila.....	46
3.1.3.2 Estudo da reação do Z-3-hexen-1-ol com ozônio .....	53
3.1.4 Amostragem no Jardim Botânico do Rio de Janeiro .....	57
3.1.5 Extração dos filtros e análises químicas .....	59
3.2 Métodos Teóricos.....	62
3.2.1 Procedimento Computacional.....	62
CAPÍTULO IV- REAÇÃO DO Z-3-HEXENO COM RADICAIS OH. ....	65
4.1 Determinação Experimental do Coeficiente de Velocidade para a Reação do Z-3-hexeno com Radicais Hidroxila.....	65
4.1.2 Otimização das condições cromatográficas e escolha do composto de referência ..	65
4.1.3 Experimento realizado com cicloexeno como referência.....	67
4.1.4 Experimento realizado com 3-buten-1-ol como referência .....	70
4.1.5 Experimento realizado com éter alílico como referência .....	72
4.1.6 Comparação entre os coeficientes de velocidade obtidos com diferentes compostos de referência.....	74

4.2	Determinação Teórica do coeficiente de Velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila.....	75
4.2.1	Cálculo dos coeficientes de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila	84
4.3	Comparação dos Coeficientes de Velocidade Teóricos com o Coeficiente de Velocidade experimental.....	98
4.4	Análise de Reatividade.....	100
4.5	Implicações em Química Atmosférica.....	102
CAPÍTULO V- REAÇÃO DO Z-3-HEXENO COM ÁTOMOS DE CLORO.....		104
5.1	Determinação Experimental do Coeficiente de Velocidade para a Reação do Z-3-hexeno com Átomos de Cloro.....	104
5.1.1	Otimização das condições cromatográficas e escolha do composto de referência	104
5.1.2	Experimentos realizados com n-heptano como referência.....	105
5.1.3	Experimentos realizados com ciclopentano como referência.....	107
5.1.4	Comparação entre os coeficientes de velocidade obtidos com diferentes compostos de referência.....	110
5.2	Análise de Reatividade.....	111
5.3	Implicações na Química Atmosférica.....	122
CAPÍTULO VI- FORMAÇÃO DE AEROSSOL ORGÂNICO SECUNDÁRIO A PARTIR DA REAÇÃO DE PHOTOOXIDAÇÃO E DE OZONÓLISE DO Z-3-HEXEN-1-OL.....		124
6.1	Efeito da Umidade Relativa e Acidez em Aerossol Orgânico Secundário Formado a partir da Photooxidação do Z-3-hexen-1-ol.....	124
6.2	Efeito da Umidade Relativa e Acidez em Aerossol Orgânico Secundário Formado a partir da Ozonólise do Z-3-hexen-1-ol.....	128
6.3	Formação de Organosulfatos a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais OH e ozônio	131
6.4	Mecanismos de Reação Propostos Para a Formação de Organosulfatos a Partir do Z-3-hexen-1-ol.....	137
6.5	Implicações em Química Atmosférica.....	141
CAPÍTULO VII- CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....		143
REFERÊNCIAS.....		145
ANEXOS.....		159

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos biogênicos e antrópicos desempenham papel fundamental na atmosfera, influenciando sua capacidade oxidativa. Apesar da grande dimensão das florestas no Brasil e da imensa taxa de emissão de compostos biogênicos e antrópicos, o que se sabe sobre o mecanismo de suas reações, sobre a química desses compostos (em fase gasosa e em condições típicas da troposfera) e sobre o impacto causado na composição da atmosfera foi publicado nos últimos anos, e alguns fatores podem ser incluídos para melhor interpretação dos resultados.

Diversos estudos experimentais (COMETTO et al., 2008; BARBOSA et al., 2014) têm sido conduzidos com a finalidade de medir, em fase gasosa e considerando apenas a cinética homogênea, coeficientes de velocidade das reações atmosféricas e os produtos destas reações, para que então um mecanismo de reação possa ser sugerido. Além disso, o estudo teórico de reações destes compostos, em condições atmosféricas, visando a determinação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos de reação, pode auxiliar a interpretação dos dados experimentais, e também permitir a comparação entre a reatividade destes compostos e, finalmente, contribuir para um conhecimento global acerca destas reações.

Estudos demonstraram que compostos biogênicos podem reagir com radicais hidroxila seguindo, em baixas temperaturas (200 – 400K), um mecanismo predominantemente de adição, com perfil cinético que não segue o previsto pela equação de Arrhenius. Em outras palavras, os coeficientes de velocidade diminuem com o aumento da temperatura (JIMÉNEZ et al., 2009; COMETTO et al., 2008; BARBOSA et al., 2014). Além disso, estudos recentes compararam a reatividade de alcoóis insaturados e seus alcenos análogos frente ao radical hidroxila, mostrando que os

alcoóis são mais reativos que os alcenos correspondentes (COMETTO et al., 2008; BARBOSA et al., 2014).

Alguns compostos biogênicos podem ser emitidos como mecanismo de proteção de determinadas espécies de plantas. Compostos biogênicos tais como Z-3-hexenal, acetato de Z-3-hexenila e Z-3-hexen-1-ol, são produzidos e emitidos na atmosfera como mecanismo de defesa contra atuação de patógenos, essa classe de compostos é conhecida como *Green leaf volatiles* (GLV). A cinética da reação do Z-3-hexen-1-ol, conhecido como álcool da folha, com radicais hidroxila, foi estudada por métodos experimentais, apresentando, a 298K, o coeficiente de velocidade igual a  $k_{OH} = (1,4 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (GIBILISCO; SANTIAGO; TERUEL, 2013). A dependência dos coeficientes de velocidade com a temperatura foi estudada por Davis e Burkholder (2011) e verificou-se um comportamento não-Arrhenius. Até o início do desenvolvimento dos trabalhos nesta pesquisa de tese não tinham sido publicados dados sobre a dependência dos coeficientes de velocidade com a temperatura, para o alceno análogo ao Z-3-hexen-1-ol, o Z-3-hexeno, que é emitido por fontes antrópicas. A cinética de reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila não havia sido estudada por métodos teóricos ou experimentais e disponível na literatura estavam apenas algumas estimativas de coeficientes de velocidade por relações estrutura-atividade (GROSJEAN; WILLIAMS II, 1992).

A reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila, por analogia, deveria exibir o mesmo comportamento não-Arrhenius visto para moléculas menores, além de apresentar para a reação com radicais hidroxila menores coeficientes de velocidade quando comparados aos coeficientes do álcool da folha com radicais hidroxila. Acredita-se que bons resultados quantitativos possam ser obtidos ao nível da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Alguns compostos orgânicos biogênicos também atuam como importantes precursores de aerossol orgânico secundário, estes são formados na troposfera por mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos gerados por reações de oxidação de compostos biogênicos voláteis. O estudo de aerossóis tem recebido maior atenção nos últimos anos devido ao impacto no clima e seus efeitos na saúde humana (SURRETT et al., 2008). Hamilton et al. (2009) mostraram que o Z-3-hexen-1-ol contribui para a formação de aerossol orgânico secundário a partir de sua reação com radicais hidroxila e com ozônio (HAMILTON et al., 2009). Estudos recentes também mostraram que a oxidação em fase gasosa de outro GLV (Z-3-hexanal) e alguns aldeídos, como E-2-hexenal e E-2-pentenal (produto de fotólise do Z-3-hexanal) (SHALAMZARI et al., 2014, 2016), também mostraram contribuição na formação de aerossol orgânico secundário. Além disso, a partir do estudo das reações destes aldeídos, observou-se que esses compostos podem sofrer reação química heterogênea e, na presença de aerossóis acidificados, contribuir para a formação de organosulfatos (OS), compostos encontrados em material particulado com diâmetro inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ . Desta forma, espera-se caracterizar o potencial de formação de OS, formados a partir da oxidação e ozonólise do Z-3-hexen-1-ol, variando parâmetros como acidez e umidade relativa.

Tendo em vista o que foi discutido anteriormente, o trabalho apresenta como objetivo o estudo das reações do Z-3-hexeno e Z-3-hexen-1-ol em condições atmosféricas utilizando câmaras de reação. Dentre os objetivos específicos destacam-se:

1-Determinação experimental dos coeficientes de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila em 298 K utilizando uma câmara de reação colapsável.

2-Determinação experimental dos coeficientes de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro em 298 K utilizando uma câmara de reação colapsável.

3- Interpretação dos resultados experimentais com câmaras colapsáveis com auxílio dos coeficientes de velocidade da reação de radicais hidroxila com Z-3-hexeno calculados a partir da Teoria do Estado de Transição Variacional (vTST).

4-Estudo da formação de aerossol orgânico secundário a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila em câmaras de reação de grande volume a aproximadamente 298K.

5- Estudo da formação de aerossol orgânico secundário a partir da reação de ozonólise do Z-3-hexen-1-ol em câmaras de reação de grande volume em 298K.

## **CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Compostos Orgânicos Voláteis**

Compostos orgânicos voláteis (COV) são todas as substâncias em que, a 20°C, a pressão de vapor é inferior a pressão atmosférica 760 Torr e maior que 1 torr (HESTER, 1995). Os COV encontram-se em equilíbrio entre a fase gasosa e aerossol (FINIZIO et al., 1997) e a fase em que se encontram é fundamental no processo de remoção, ou seja, no tempo de residência na atmosfera (BIDLEMAN, 1988). Acumulados na fase gasosa, os produtos resultantes das reações de oxidação, atingem uma determinada concentração em que são condensados na fase de aerossol.

Como mencionado anteriormente, a emissão de COV possui um papel de grande importância na atmosfera, influenciando sua capacidade oxidativa, já que grande parte de suas reações com agentes oxidantes são precursoras de ozônio na troposfera, compostos oxigenados e aerossol orgânico secundário (YUAN et al., 2013). Os COV podem ser emitidos por fontes biogênicas ou antrópicas. As fontes antrópicas consistem, basicamente, de fontes fixas, como as indústrias e fontes móveis a partir da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis por veículos automotores. Já as fontes biogênicas incluem a vegetação e incêndios florestais não intencionais. A maior fonte de COV é oriunda da vegetação (GUENTHER et al., 2000), mas apesar da grande dimensão das florestas no Brasil, pouco se sabe sobre as emissões das espécies vegetais, a química desses compostos e o impacto deles na composição da atmosfera.

Estimativas indicam que são emitidos na atmosfera aproximadamente 1,8 bilhões de toneladas de COV por ano e que as fontes biogênicas geram três vezes mais emissões que as fontes antrópicas nos Estados Unidos (GUENTHER et al., 1995). A emissão de compostos orgânicos voláteis biogênicos (COVB) contribui com 90% da emissão total

de COV (JAIN et al., 2014), com um total estimado em 1150 TgC ano<sup>-1</sup>, caracterizado basicamente por 44% de isopreno, 11% de monoterpenos, 22,5% de outros COV reativos e 22,5% de outros COV não reativos (GUENTHER et al., 1995). Entretanto, fatores como espécie da planta, temperatura, umidade, estação do ano, radiação solar, concentração de CO<sub>2</sub> no ambiente, entre outros, possuem influência direta na emissão de COVB.

Um grupo de COVB que merece atenção é o GLV, liberado para a atmosfera quando plantas são submetidas a determinados tipos de estresse. GLV atuam como agentes de defesa contra ataques patogênicos e são formados pela via metabólica do ácido linolênico na membrana celular (SHALAMZARI et al., 2014).

Entre esses COV podemos destacar o Z-3-hexen-1-ol, conhecido como álcool da folha. Ao avaliar o impacto de atividades como colheita ou cortes de grama, foi observada uma elevada taxa de emissão de Z-3-hexen-1-ol (AREY et al., 1991). Essa emissão também é resultado natural de processos evaporativos e biológicos de árvores, folhas, frutas e plantas (GROSJEAN et al., 1993a). Em determinada região da Califórnia, a emissão deste álcool tornou-se mais elevada do que as taxas de isopreno e terpenos (SCHULTING; MEYER; VANALST, 1980). A emissão deste composto varia com uma série de fatores físicos e biológicos, principalmente relacionados aos mecanismos de defesa das plantas contra ataques e invasões de outras espécies (LELIEVELD et al., 2008).

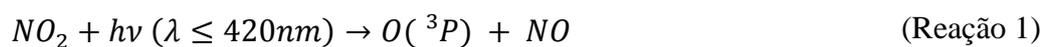
## **2.2 Agentes Oxidantes**

Os agentes oxidantes são fundamentais no processo de remoção dos COV da troposfera, podemos destacar entre eles o ozônio, o radical hidroxila, o radical nitrato e

o átomo de cloro. De acordo com suas concentrações em determinados locais, estações do ano ou clima, os tempos de vida dos COV na troposfera podem ser estimados, com o auxílio dos coeficientes de velocidade obtidos a partir das reações dos agentes oxidantes com diferentes COV.

### 2.2.2 Ozônio

A produção do ozônio troposférico é dada basicamente pela fotólise do  $\text{NO}_2$ , em seguida o átomo de oxigênio gerado reage com o oxigênio molecular produzindo ozônio.



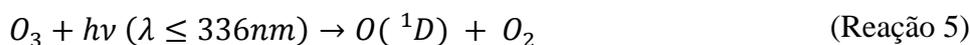
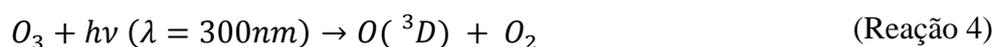
A molécula de NO formada a partir da fotólise de  $\text{NO}_2$  pode reagir com  $\text{O}_3$ , e produzir  $\text{NO}_2$ , gerando um ciclo.



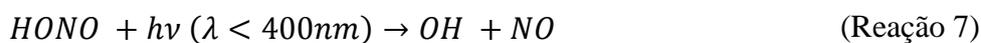
A média de 24h da concentração de ozônio presente na troposfera é igual a  $7 \times 10^{11}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  (LOGAN, 1985), apresentando a maior concentração dentre os agentes oxidantes mais importantes.

### 2.2.1 Radical OH

O radical hidroxila é o principal agente oxidante na troposfera, sua principal fonte é a partir da fotólise de ozônio, que pode produzir  $\text{O}(^3\text{P})$  e  $\text{O}(^1\text{D})$ , este último reage em seguida com vapor d'água gerando assim radicais hidroxila.



Outras fontes do radical hidroxila incluem a fotólise de ácido nitroso e do peróxido de hidrogênio, além da reação do radical hidroperoxila com concentrações de NO maiores que  $2,46 \times 10^8$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ .





A concentração média de radical hidroxila presente na troposfera no período diurno é igual a  $1 \times 10^6$  radicais  $cm^{-3}$  (PRINN et al., 2001).

### 2.2.2 Radical $NO_3$

O radical  $NO_3$  é formado pela reação do  $NO_2$  com  $O_3$ .

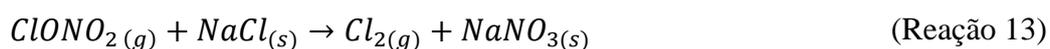


A média de 12 h da concentração noturna de radicais nitrato presentes na troposfera é igual a  $5 \times 10^8$  mol  $cm^{-3}$  (SHU; ATKINSON, 1995). As reações com este agente oxidante só adquirem importância durante a noite, uma vez que são instáveis em presença de luz solar.

### 2.2.3 Átomo de cloro

Em regiões marinhas, as reações com o átomo de cloro tornam-se relevantes já que as ondas do mar permitem que gotículas da água evaporem-se no ar gerando suspensão de NaCl. Este reage com espécies gasosas como  $N_2O_5$  ou  $ClONO_2$ . O cloro

atômico é formado a partir da fotólise dos produtos gerados nessas reações (FINLAYSON-PITTS B. J.; PITTS, Jr., 2000).



A concentração média de átomos de cloro presentes na troposfera é igual a  $1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (SPICER et al., 1998). Pode-se observar que entre todos agentes oxidantes, o átomo de cloro é aquele que apresenta menor concentração. Por outro lado, concentrações de átomos de cloro podem atingir valores de  $10^3$  a  $10^6$  radicais  $\text{cm}^{-3}$  em regiões costeiras e, nestas condições, a velocidade de reação desta espécie com a maioria dos COV se mostra competitiva com respeito a outros oxidantes, uma vez que os coeficientes de velocidade são geralmente maiores. Ao comparar as reações do propeno com ozônio, com radicais nitrato, com radicais hidroxila e com átomos de cloro, pode-se observar que a reação que apresenta o maior coeficiente de velocidade a

298 K é a reação do propeno com átomos de cloro, embora o tempo de vida seja o maior comparado com as outras reações, em regiões costeiras, onde a concentração de átomos de cloro torna-se elevada, a reação do propeno com átomos de cloro entra em competição com a reação do propeno com radicais hidroxila, Tabela 1.

**Tabela 1-** Coeficientes de velocidade e tempos de vida das reações do propeno com radicais hidroxila, radical nitrato, ozônio e átomos de cloro.

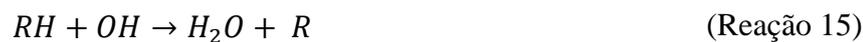
$k_X^a$		$\tau_X$	
$k_{OH}$	$3,0 \times 10^{-11, f}$	$\tau_{OH}^b$	9,26 h
$k_{NO_3}$	$9,4 \times 10^{-15, g}$	$\tau_{NO_3}^c$	2,46 d
$k_{O_3}$	$1,04 \times 10^{-17, h}$	$\tau_{O_3}^d$	1,59 d
$k_{Cl}$	$2,44 \times 10^{-10, i}$	$\tau_{Cl}^e$	4,74 d

<sup>a</sup>Todos os valores de k foram obtidos a 298 K e em unidades de  $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . <sup>b</sup> [OH] =  $1 \times 10^6$  radicais  $\text{cm}^{-3}$  (PRINN et al., 2001), h= horas. <sup>c</sup> [NO<sub>3</sub>] =  $5 \times 10^8$  radicais  $\text{cm}^{-3}$  (SHU; ATKINSON, 1995), d=dias. <sup>d</sup> [O<sub>3</sub>] =  $7 \times 10^{11}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  (LOGAN, 1985), d=dias. <sup>e</sup> [Cl] =  $1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (WINGENTER et al., 1996), d= dias. <sup>f</sup> NIELSEN et al., 1990. <sup>g</sup> ATKINSON; ASCHMANN; PITTS JR., 1988. <sup>h</sup> ATKINSON et al., 1982. <sup>i</sup> ATKINSON; ASCHMANN; PITTS JR., 1985.

### 2.3 Reações de Hidrocarbonetos com Alguns Agentes Oxidantes

Na atmosfera, as reações dos alcanos com radicais OH e NO<sub>3</sub> e átomos de Cl ocorrem por mecanismos de abstração de hidrogênio, enquanto as reações com os alcenos com radicais OH e NO<sub>3</sub>, átomos de Cl e O<sub>3</sub> ocorrem pelos canais de adição eletrofílica e, eventualmente, por mecanismos de abstração de hidrogênio.

As reações de alcanos com radicais hidroxila produzem água e o radical alquila, como produtos (Reação 15).



Já com o radical nitrato, produzem ácido nítrico e o radical alquila (Reação 16).



O radical alquila, produzido, em ambas reações, pode reagir com oxigênio e gerar o radical peroxil (Reação 17).



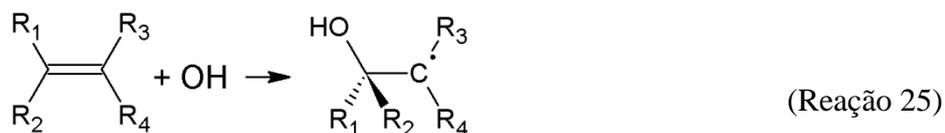
O radical peroxil, por sua vez, reage com monóxido de nitrogênio e produz o radical alcoxil e dióxido de nitrogênio ou nitrato de alquila (Reações 18 e 19).



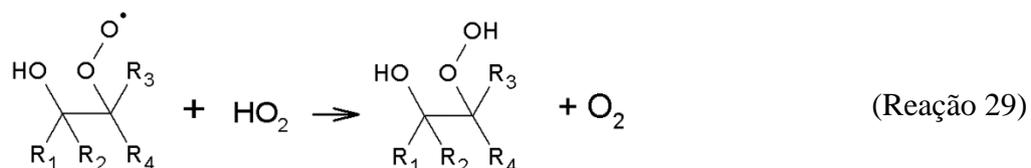
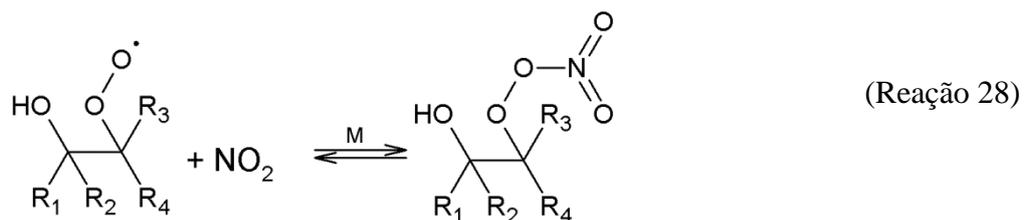
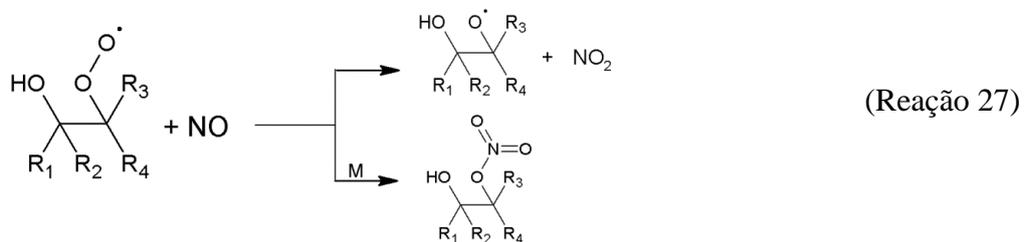
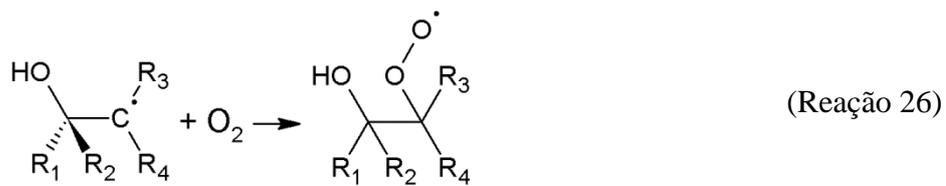
O radical peroxil também pode reagir com o radical hidroperoxila (Reação 20), com dióxido de nitrogênio (Reação 21) ou com radical peroxil (Reação 22) produzindo hidroperóxidos, oxigênio molecular, nitrato de peroxila e outros produtos.

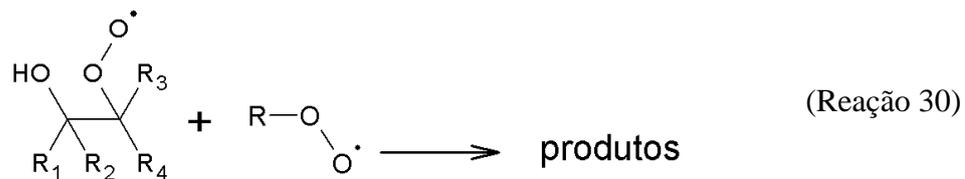


Na reação dos alcenos com o radical hidroxila, observa-se a formação do radical hidroxialquil (Reação 25).



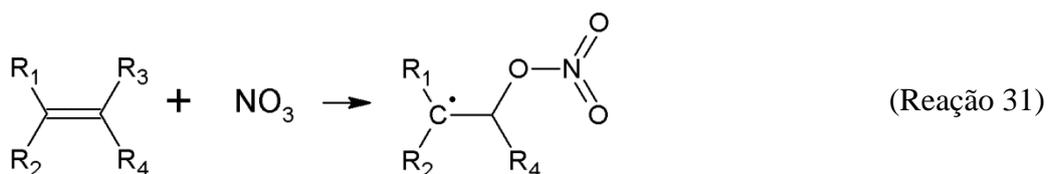
O radical hidroxialquil pode reagir com o oxigênio molecular, e seu produto (radical hidroxiperoxialquil) com monóxido de nitrogênio, com dióxido de nitrogênio, com o radical hidroperoxila ou com radicais peroxila (Reações 26-30).



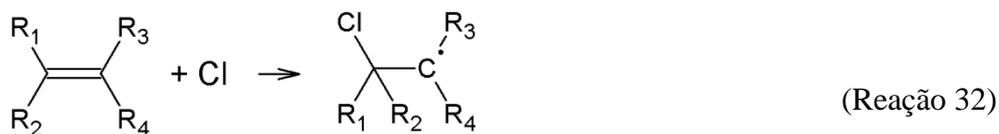


Alguns produtos gerados nas reações acima ainda podem sofrer decomposição, produzindo um radical hidroxialquil e uma espécie carbonilada.

Além desses agentes oxidantes, os alcenos também podem reagir com o radical nitrato, e o radical formado, após reação com oxigênio molecular, pode reagir como mostrado nas Reações 27-30.



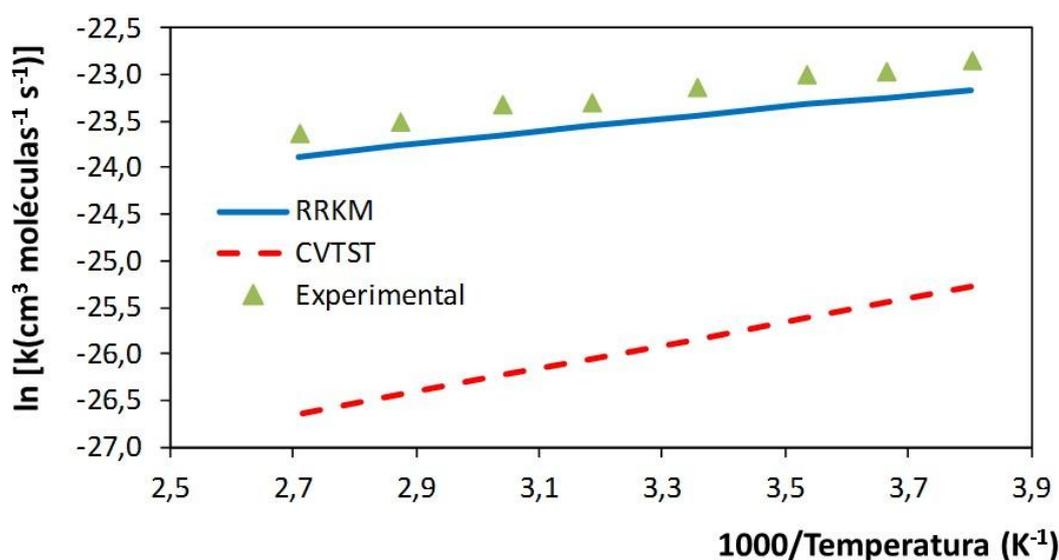
Os alcenos, além de reagirem com átomos de cloro através do mecanismo de abstração de forma significativa, formando HCl, como visto para os alcanos, também reagem pelo mecanismo de adição (Reação 32).



Todos os produtos, mencionados acima, podem reagir com outros compostos na atmosfera e iniciarem a formação de novos produtos. Observa-se, no geral, que os produtos gerados são espécies mais oxidadas que seus precursores (ATKINSON, 2000).

## 2.4 Reatividade de Alcenos e Álcoois Insaturados Frente a Radicais OH

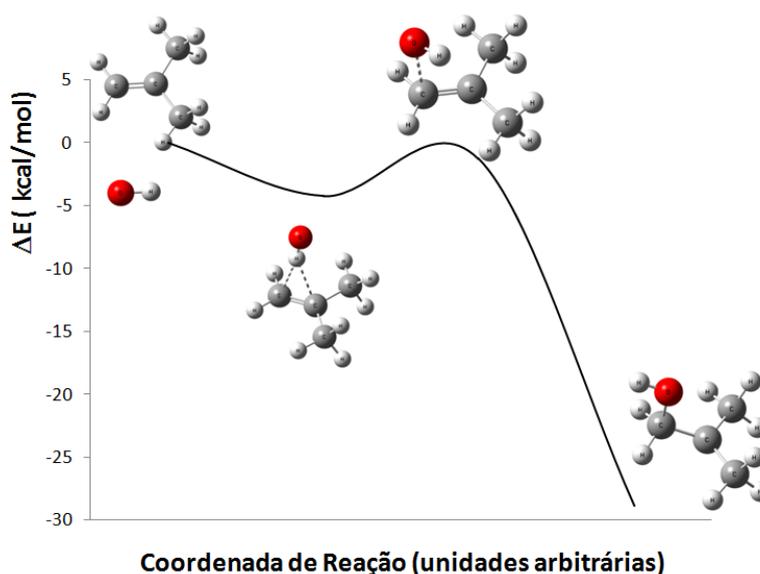
A reatividade de álcoois insaturados frente a radicais hidroxila, em comparação com seus alcenos análogos, foi estudada em alguns trabalhos anteriormente (COMETTO et al., 2008; BARBOSA et al., 2014). Valores dos coeficientes de velocidade das reações do radical OH com o 2-metilpropeno e com o 2-metil-2-propen-1-ol foram obtidos a partir de métodos teóricos e experimentais. A Figura 1 apresenta a dependência dos coeficientes de velocidade com a temperatura para a reação do 2-metil-2-propen-1-ol com radicais OH. O comportamento não-Arrhenius foi verificado a partir dos coeficientes de velocidade calculados com métodos teóricos (BARBOSA et al., 2014) e também com dados experimentais disponíveis (COMETTO et al., 2008).



**Figura 1** - Dependência das constantes de velocidade com a temperatura mostrando um comportamento não-Arrhenius para a reação do 2-metil-2-propen-1-ol com radicais hidroxila (BARBOSA et al., 2014).

O modelo teórico adotado, previa a participação de um pré-complexo no mecanismo de reação sendo o caminho de reação apresentado na Figura 2 otimizado em nível de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional BHandHLYP

utilizando a base aug-cc-pVDZ. Este caminho de reação é bastante representativo para reações deste tipo. Além de gerar um resultado em bom acordo com os dados experimentais, ainda foi possível comparar a reatividade dessas reações, mostrando que o álcool insaturado é cerca de duas vezes mais reativo que seu alceno análogo. Essa tendência também é verificada experimentalmente (COMETTO et al., 2008).



**Figura 2** - Caminho de Reação para a adição do radical OH no carbono primário do 2-metilpropeno (BARBOSA et al., 2014).

A literatura sugere que dois tipos de pré-complexos sejam esperados, o  $\sigma$ -PC, no qual o radical hidroxila encontra-se paralelo ao plano da ligação C=C (ZHANG; DU; FENG, 2010) e a participação de um  $\pi$ -PC, que possui uma geometria onde o radical hidroxila se encontra perpendicular ao plano da ligação C=C (BARBOSA et al., 2014). Este último modelo tem sido o mais reportado na literatura, onde a estrutura parece ser estabilizada devido à interação entre o átomo de hidrogênio do radical OH e a densidade eletrônica na ligação dupla (FRANCISCO-MÁRQUEZ et al., 2003). Desde 1960, alguns artigos podem ser encontrados na literatura descrevendo a importância deste pré-

complexo em reações de adição em alcenos (CVETANOVIC, 1960; BANTHORPE,1970; SINGLETON; CVETANOVIC, 1976).

Reações de adição eletrofílica do radical OH a compostos insaturados apresentam características muito interessantes: (1) as energias de ativação são extremamente baixas, geralmente da ordem de grandeza de 1 kcal mol<sup>-1</sup> ou menor e, eventualmente, negativas e métodos teóricos de alta precisão são indispensáveis para a investigação da dinâmica dessas reações; (2) dada a topologia das superfícies de energia potencial, a aplicação da teoria de estado de transição convencional pode gerar erros grosseiros na previsão das constantes de velocidade, uma vez que a barreira de energia livre de Gibbs deve possuir contribuição entrópica alta, maior que a contribuição entálpica; (3) no aspecto fenomenológico, pouco ou quase nenhuma informação é disponível na literatura acerca da cinética dessas reações em temperaturas diferentes de 298 K.

Na troposfera o Z-3-hexen-1-ol reage com alguns agentes oxidantes, como radicais hidroxila, nitrato e o ozônio, com os seguintes coeficientes de velocidade (em cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>):  $(1,08 \pm 2,2) \times 10^{-10}$ ,  $(2,72 \pm 0,83) \times 10^{-13}$  e  $(6,4 \pm 1,7) \times 10^{-17}$  respectivamente (ATKINSON et al., 1995). O estudo cinético da reação com o radical hidroxila foi investigado pelo método de coeficiente de velocidade relativo, acompanhando o desaparecimento do Z-3-hexen-1-ol (ATKINSON et al., 1995; GIBILISCO; SANTIAGO; TERUEL, 2013) e pelo método absoluto, a partir da fotólise por pulso de laser de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para produção de radicais hidroxila acoplada a fluorescência induzida por laser para verificar a concentração dos radicais hidroxila em função do tempo (JIMENEZ et al., 2009; DAVIS et al., 2011). Davis e Burkholder (2011) mostraram um comportamento não-Arrhenius para esta reação, onde com o aumento da temperatura os coeficientes de velocidade diminuem entre 243- 404 K. A cinética das

reações com ozônio (ATKINSON et al., 1995; GROSJEAN et al., 1993b) e com o radical nitrato (ATKINSON et al., 1995; PFRANG et al., 2006) também foram investigadas pelo método de coeficiente de velocidade relativo.

O alceno análogo, Z-3-hexeno, é emitido para a atmosfera a partir do vapor da gasolina, (RAMNÄS et al., 1994; HEATH et al., 1993) e pode ser removido a partir de reações com os seguintes agentes oxidantes: ozônio, radical hidroxila, radical nitrato e átomos de cloro. Entretanto, encontram-se disponíveis na literatura os coeficientes de velocidade apenas para as reações com ozônio,  $(1,44 \pm 0,17) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , (CALVERT et al., 2000) e com o radical nitrato  $(4,37 \pm 0,49) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (PFRANG et al., 2005). Para a reação com o radical hidroxila encontra-se disponível na literatura apenas uma estimativa de coeficiente de velocidade por relação estrutural-atividade, onde o valor proposto é igual a  $6,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (GROSJEAN; WILLIAMS II, 1992). Além da importância do radical hidroxila como agente oxidante, nenhum trabalho experimental acerca dos coeficientes de velocidade para a reação com o Z-3-hexeno pode ser encontrado na literatura.

O mecanismo proposto para a reação de adição do radical hidroxila ao Z-3-hexeno em condições atmosféricas segue o modelo cinético descrito abaixo, (onde R corresponde ao reagente Z-3-hexeno,  $\pi$ -PC é o complexo pré-barreira, P1 e P2 são os produtos de adição e  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2^{(1)}$  e  $k_2^{(2)}$  são os coeficientes de velocidade):





Um estudo detalhado, obtido a partir de cálculos computacionais, com o auxílio da química computacional, ou a partir da determinação experimental, do mecanismo de reação do radical OH com o Z-3-hexeno poderá prover informações importantes para auxiliar em uma melhor compreensão do processo global.

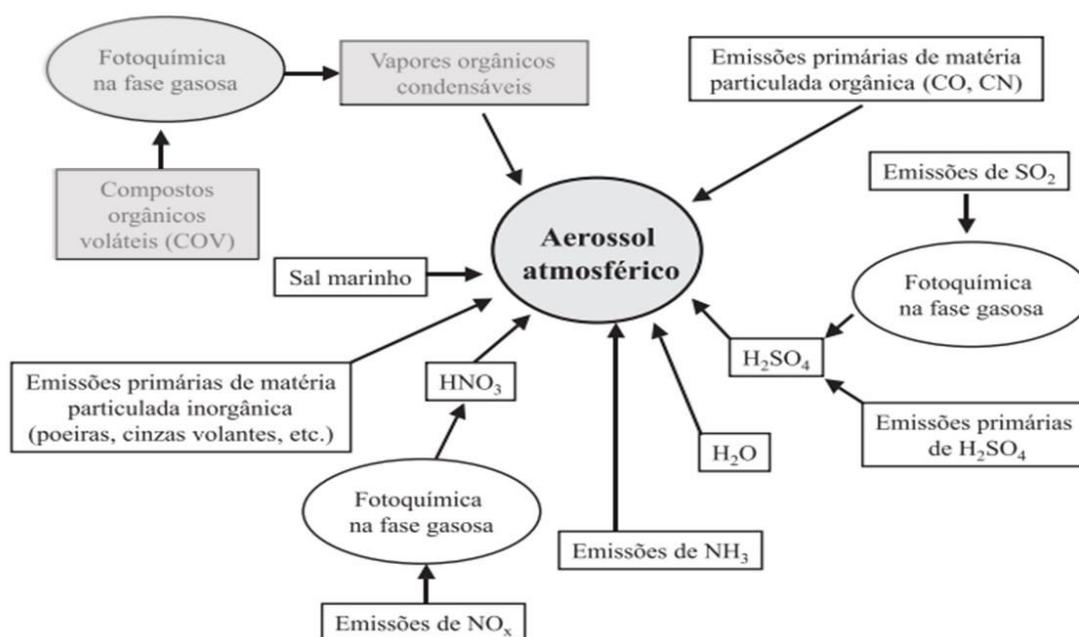
## 2.5 Formação de Aerossol Orgânico Secundário

O primeiro a introduzir o termo aerossol na literatura foi o alemão Schmauss (SCHMAUSS, 1922) que definiu como todo sistema bifásico, constituído de pequenas partículas, sólidas, líquidas ou heterogêneas suspensas em uma matriz gasosa, que geralmente é o ar, inferiores a 100  $\mu\text{m}$ .

Os aerossóis podem ser de origem primária ou secundária. Os primários são aqueles gerados diretamente pela fonte e os secundários são formados a partir de reações químicas na atmosfera (SEINFELD, 1986). Os aerossóis secundários são classificados em aerossóis de nitrato, aerossóis de sulfato e aerossóis orgânicos secundários (ALVES, 2005).

O estudo de aerossol orgânico secundário tem recebido uma atenção maior nos últimos anos devido aos impactos na alteração do clima, afetando a visibilidade e a saúde humana, principalmente quando relacionados a doenças do trato respiratório (SURRATT et al., 2008). Entretanto, alguns processos ainda não foram totalmente compreendidos, como por exemplo, o processo de formação e o processo até seu destino final. Pesquisadores observaram que alguns COVB podem ser precursores de aerossol

orgânico secundário após reações com agentes oxidantes. A Figura 3 representa os mecanismos de formação do aerossol atmosférico, com destaque para uma rota muito estudada entre os pesquisadores, onde câmaras de reações são utilizadas para auxiliar no entendimento das reações de oxidação e ozonólise dos COV com formação de aerossol orgânico secundário.



**Figura 3** - Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico. (Fonte : ALVES, 2005, modificado)

Em geral, o aerossol orgânico secundário é formado por mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos gerados por reações de oxidação (VERECKEN; FRANCISCO, 2012). COVB são importantes precursores de aerossol orgânico secundário. Ao serem emitidos para a atmosfera, sofrem reações de oxidação com diferentes agentes oxidantes, gerando então produtos de baixa volatilidade que podem condensar para a fase particulada. O isopreno tornou-se o foco desses estudos

em química atmosférica, já que contribui de forma significativa na formação de aerossol orgânico secundário, entretanto outros COVB não podem ser negligenciados (HAMILTON et al., 2009).

Dentre a variedade de compostos formados a partir da oxidação em fase gasosa de COVB, os OS têm sido identificados em diferentes estudos experimentais (IINUMA et al., 2007; 2009; SURRATT et al., 2007, 2008) e também foram encontrados em material particulado com diâmetro inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) coletados em ambiente rural (IINUMA et al., 2007; GOMEZ-GONZALEZ et al., 2008; SURRATT et al., 2008; PRATT et al., 2013), ártico (HANSEN et al., 2014) e atmosferas urbanas (TAO et al., 2014; RIVA et al., 2015; KUANG et al., 2016; RIVA et al., 2016a).

As abundâncias de OS variam bastante, sendo dependentes da época e local e, em alguns casos, constituem uma fração de massa substancial (10-30%) de  $\text{PM}_{2.5}$  (SURRATT et al., 2008; TOLOCKA e TURPIN, 2012). Embora a variedade de sistemas operacionais identificados a partir de medições de ar ambiente seja grande (SURRATT et al., 2008; TAO et al., 2014; KUANG et al., 2016; WANG et al., 2016), estes compostos servem como traçadores para reações químicas que conduzem à formação de aerossol orgânico secundário (NOZIÈRE et al., 2015). Alguns OS foram identificados em estudos experimentais indicando a formação de aerossol orgânico secundário a partir de reações com radicais hidroxila (OH), nitrato ( $\text{NO}_3$ ) ou ozônio ( $\text{O}_3$ ) com COVB, incluindo isopreno (SURRATT et al., 2007; NG et al., 2008; RIVA et al., 2016b), 2-metil-3-buten-2-ol (ZHANG et al., 2012; MAEL et al., 2015), aldeídos insaturados (SCHINDELKA et al., 2013; SHALAMZARI et al., 2014, 2016), monoterpenos (IINUMA et al., 2007, 2009; SURRATT et al., 2008) e sesquiterpenos

(LIGGIO et al., 2006; IINUMA et al., 2007; SURRATT et al., 2008; CHAN et al., 2011) na presença de solução de sulfato de amônio acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Estes estudos demonstraram que na presença de uma solução acidificada de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ocorre aumento de aerossol orgânico secundário e formação de OS a partir de precursores biogênicos. Com isso interações químicas de compostos biogênicos com poluentes antropogênicos são importantes vias de formação de OS.

Hamilton et al., (2009) mostraram que as reações do Z-3-hexen-1-ol e do acetato de Z-3-hexenila com radical hidroxila e ozônio, levam a formação de aerossol orgânico secundário, com rendimentos de aproximadamente 30% daquele visto para o isopreno. Entretanto, alguns fatores precisam ser considerados para a compreensão do mecanismo de formação de aerossol orgânico secundário nesta reação.

A presença de sequestrantes de radicais hidroxila durante experimentos de ozonólises não foi abordada em trabalhos anteriores, portanto nada é conhecido acerca de seus efeitos na formação de aerossol orgânico secundário através das reações do Z-3-hexen-1-ol com o radical hidroxila ou com ozônio, fatores como umidade relativa e acidez também não foram estudados e podem ser fundamentais para formação de aerossol nestas reações.

## CAPÍTULO III - MÉTODOS

### 3.1 Métodos Experimentais

#### 3.1.1 Procedimento experimental

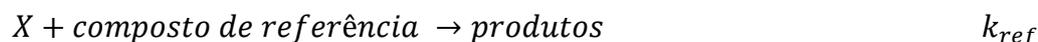
Neste trabalho, câmaras de reação de diferentes volumes foram utilizadas para o estudo de reações de interesse troposférico. Câmaras de reações têm sido utilizadas em vários laboratórios ao redor do mundo, a primeira foi construída em 1968 por Groth et al., (BARNES; RUDZINKI, 2006) e ao longo dos anos diversas câmaras foram construídas com objetivo de estudar reações em fase gasosa, determinar os produtos de reações, propor mecanismos de reação baseados nos produtos formados, determinar a cinética de reações, caracterizar a formação de aerossol, entre outros. As câmaras podem ser construídas utilizando materiais como Teflon (politetrafluoretileno), Tedlar (fluoreto de polivinil) e quartzo.

O volume da câmara deverá ser adequado para o objetivo do estudo. De uma forma geral, câmaras maiores apresentam uma menor relação superfície de parede/volume, diminuindo a ocorrência de reações de parede. Maiores volumes permitem, também, a coleta de mais amostras para análise durante o experimento. Entretanto, câmaras de grande volume têm um custo elevado em sua construção e manutenção. Em câmaras de reação construídas em ambiente externo, alguns parâmetros como temperatura e radiação solar não podem ser controlados e dependem das condições climáticas, tornando complicada a repetição dos mesmos valores em diferentes experimentos. Para câmaras de reação construídas dentro de um laboratório, é necessário a utilização de lâmpadas caso sejam estudadas reações com precursores formados em processos fotoquímicos, como radicais hidroxila e átomos de cloro.

### 3.1.2 Experimentos para determinação de coeficientes de velocidade

#### 3.1.2.1 Método relativo para determinação de coeficientes de velocidade

Coeficientes de velocidade foram determinados, a 298K, utilizando o método dos coeficientes de velocidade relativos. Os experimentos permitem obter o coeficiente de velocidade da reação de uma determinada espécie reativa (X) com um composto orgânico de interesse em relação a um coeficiente de velocidade já determinado e conhecido da mesma espécie reativa com o composto de referência.



A cinética da reação é seguida a partir do monitoramento da concentração no interior da câmara do composto de interesse e do composto de referência, obtida através da área do pico cromatográfico relativo a esses compostos.

Considerando que a diminuição das concentrações seja única e exclusivamente devido a reação com o agente oxidante, tem-se para o composto de interesse:

$$\frac{d[\text{interesse}]}{dt} = -k_{int}[\text{interesse}][X] \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{d \ln[interesse]}{dt} = -k_{int}[X] \quad (\text{Equação 2})$$

O mesmo é feito para o composto de referência:

$$\frac{d[referência]}{dt} = -k_{ref}[referência][X] \quad (\text{Equação 3})$$

$$\frac{d \ln[referência]}{dt} = -k_{ref}[X] \quad (\text{Equação 4})$$

Integrando as equações acima entre t=0 e t=t:

$$\left(\frac{1}{k_{int}}\right) \int_0^t \frac{d \ln[interesse]}{dt} = - \int_0^t [X]_t dt \quad (\text{Equação 5})$$

$$\left(\frac{1}{k_{ref}}\right) \int_0^t \frac{d \ln[referência]}{dt} = - \int_0^t [X]_t dt \quad (\text{Equação 6})$$

Igualando as equações:

$$\left(\frac{1}{k_{int}}\right) \int_0^t \frac{d \ln[interesse]}{dt} = \left(\frac{1}{k_{ref}}\right) \int_0^t \frac{d \ln[referência]}{dt} \quad (\text{Equação 7})$$

$$\ln\left(\frac{[interesse]_0}{[interesse]_t}\right) = \left(\frac{k_{int}}{k_{ref}}\right) \times \ln\left(\frac{[referência]_0}{[referência]_t}\right) \quad (\text{Equação 8})$$

onde os índices 0 e t, correspondem as concentrações no tempo 0 e no tempo t, respectivamente, obtidas através das áreas dos picos cromatográficos dos compostos de interesse e referência.

Como o coeficiente de velocidade  $k_{ref}$  é conhecido, o coeficiente de velocidade  $k_{int}$  pode ser obtido a partir do coeficiente angular da reta obtida quando o gráfico  $\ln\left(\frac{[interesse]_0}{[interesse]_t}\right)$  versus  $\ln\left(\frac{[referência]_0}{[referência]_t}\right)$  é representado.

Para escolha do composto de referência, algumas condições precisam ser atendidas. O composto de referência deve ter estrutura similar do composto de interesse, não pode apresentar reações fotoquímicas no comprimento de onda utilizado para gerar o agente oxidante, não pode produzir espécies que interfiram com o composto de interesse, não pode co-eluir com o composto de interesse e deve apresentar um coeficiente de velocidade ( $k_{ref}$ ) que quando comparada a razão com o coeficiente de velocidade do composto de interesse ( $k_{int}/k_{ref}$ ) esteja dentro da seguinte faixa:  $0,1 \leq (k_{int}/k_{ref}) \leq 10$ . Ou seja, o composto de referência não pode reagir de forma muito mais rápida ou muito mais lenta com o agente oxidante do que o composto de interesse, já que isso prejudicaria a determinação das concentrações dos compostos de interesse e de referência.

Este método apresenta vantagens frente aos métodos absolutos, uma vez que as medições são mais precisas já que só é necessário conhecer as concentrações do composto de interesse e do composto de referência, impurezas presentes na câmara de reação não afetam a determinação do coeficiente de velocidade. Não é necessário monitorar a concentração da espécie reativa no interior da câmara de reação. Além

disso, o que se deseja verificar é de fácil monitoramento por técnicas simples como espectrofotometria no infravermelho ou cromatografia.

### 3.1.2.2 Sistema experimental

Neste trabalho, os experimentos foram realizados utilizando câmaras de reação colapsáveis. As câmaras de reação utilizadas consistem em bolsas de teflon flexíveis de 80 L e 200 L, inertes e transparentes a radiação ultravioleta. Foram mantidas no interior de uma câmara de madeira que possui 1,40 m de altura, 1,21 m de comprimento e 0,86 m de largura, fechada para evitar possíveis reações de fotólise e exposição das pessoas à radiação, Figura 4.



**Figura 4** - Câmara de reação de Teflon (200L).

O sistema possui doze lâmpadas, seis lâmpadas negras e seis lâmpadas germicidas, cuja função é fotolisar os precursores do agente oxidante escolhido, de forma controlada. A câmara de reação deve passar por um procedimento de limpeza, prévio a

sua utilização, promovendo-se vácuo, seguido de injeção de ar ultra puro, por pelo menos cinco vezes.

O processo para obtenção do ar ultra puro segue as seguintes etapas: o ar atmosférico é inicialmente coletado a partir de um compressor de gases, passa por um regulador de pressão e é purificado pela passagem através de seis filtros (FESTO), como mostrado na Figura 5. O primeiro filtro remove a umidade e retém partículas maiores que 40  $\mu\text{m}$ ; o segundo filtro retém partículas maiores que 5 $\mu\text{m}$ ; o terceiro filtro retém partículas maiores que 1  $\mu\text{m}$ ; o quarto filtro retém partículas maiores que 0,01  $\mu\text{m}$ ; o quinto filtro retém compostos orgânicos voláteis e o sexto filtro remove  $\text{H}_2\text{O}$ , originando com esse procedimento ar ultra puro que, além de carrear os reagentes, auxilia simulando o ar atmosférico no interior da câmara de reação.



**Figura 5-** Filtros (FESTO).

Após o procedimento de limpeza da câmara, os reagentes são introduzidos na bolsa com o auxílio de um sistema, para manipular gases, composto por balões calibrados de volumes 326 mL, 1.156 mL e 3.350 mL, que são selecionados de acordo com a pressão de vapor desejada na câmara de reação, e por um sistema de vácuo, livre de mercúrio ou óleo. Com esse sistema, Figura 6, são introduzidos os reagentes (eventualmente,

previamente purificados) na câmara de reação. Os reagentes são carregados para o interior da câmara de reação com ar ultra puro ou com nitrogênio. Na entrada dos reagentes, a pressão é verificada com o auxílio de um manômetro de capacitância MKS Baratron 230-VAC, que compreende o intervalo de 0-1.000 torr.



**Figura 6-** Sistema de inserção dos reagentes na câmara de reação.

Após inserir os reagentes no interior da câmara, periodicamente, amostras são recolhidas utilizando uma seringa para gases calibrada (Hamilton *gás tight* 5mL), sendo imediatamente incorporadas a um cromatógrafo a gás (Clarus 500 – Perkin-Elmer) equipado com uma coluna capilar Elite-1, 100% dimetilpolisiloxano (Perkin-Elmer, 30 m, 0,32 mm de diâmetro interno, 0,25 mm de diâmetro da fase estacionária) e acoplado a um detector de ionização de chama (CG-DIC) para realizar análises quantitativas dos compostos orgânicos.

### 3.1.2.3 Descrição do experimento

Para determinar os coeficientes de velocidade das reações do Z-3-hexeno com radical hidroxila e com átomos de cloro, experimentos utilizando câmaras de reação colapsáveis de 200 L e 80 L, respectivamente, foram realizados à temperatura ambiente e pressão atmosférica no *Instituto de Investigaciones em Fisicoquímica de Córdoba, Argentina* (INFIQC).

Para reações com radicais hidroxila, o peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi utilizado como precursor. A fotólise no ultravioleta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100% p/p) foi realizada utilizando lâmpadas germicidas Philips 30 W com um máximo de emissão a 254 nm.



Para reações com átomo de cloro, como agente oxidante, o tricloro acetila foi utilizado como precursor. A fotólise de cloreto de tricloro acetila (99 %, Sigma-Aldrich), foi realizada utilizando lâmpadas germicidas Philips 30 W com um máximo de emissão a 254 nm. A reação de formação de átomos de cloro é representada na Reação 38.



Uma vez que o composto de interesse Z-3-hexeno (97%, Alfa Aesar), o precursor de radicais OH ou átomos de cloro e o composto de referência foram introduzidos na câmara de reação, cinco a seis amostras foram analisadas pela técnica de CG/DIC antes de ocorrer a fotólise, para, desta forma, determinar a área do composto de interesse e dos compostos de referência no tempo zero. Foram utilizados como

compostos de referência: cicloexeno (99 %, Sigma-Aldrich), 3-buten-1-ol (96 %, Sigma-Aldrich), éter alílico (98 %, Sigma-Aldrich), n-heptano (99%, Mallinckrodt) e ciclopentano (99 %, Mallinckrodt).

Em seguida sucessivas fotólises foram realizadas em vários períodos de irradiações de 10-30 segundos, até que as áreas dos picos cromatográficos do composto de interesse e dos compostos de referência diminuíssem, aproximadamente, 60% dos valores iniciais. Este limite é selecionado para garantir que reações dos agentes oxidantes com os primeiros produtos de reação não ocorram em taxas que possam prejudicar a determinação dos parâmetros cinéticos de interesse.

#### **3.1.2.4 Tratamento estatístico de dados e análise de erros**

Os erros estimados nos coeficientes de velocidade são propagados em função do erro padrão dos coeficientes angulares obtidos nas curvas de concentração em escala logarítmica e o erro reportado para os coeficientes de velocidade dos compostos de referência. Nesta abordagem, o erro sistemático devido à manipulação de amostra e o método cromatográfico são incluídos na dispersão das curvas experimentais e, por conseguinte, no erro padrão do coeficiente angular. A propagação de incertezas de variáveis independentes segue a fórmula de variância (KU, 1966)

$$(\delta_{k_{hex}})^2 = (\delta_{k_{ref}})^2 + (\delta_{\alpha})^2 \quad \text{(Equação 9)}$$

onde,  $(\delta_{k_{ref}})^2$  e  $(\delta_{\alpha})^2$  são os desvios em relação às variáveis independentes  $k_{ref}$  e o coeficiente angular  $\alpha$ , expressos como:

$$(\delta_i)^2 = \left[ \left( \frac{\partial k_{hex}}{\partial i} \right) \delta_i \right]^2 \quad \text{(Equação 10)}$$

Para cada variável independente  $i$ , e  $(\delta_{k_{hex}})^2$  a incerteza é propagada em relação ao coeficiente de velocidade determinado. A raiz quadrada da variância é o erro relacionado com a variável independente  $i$  ou com o coeficiente de velocidade medido. Uma vez que o coeficiente de velocidade  $k_{hex}$  foi determinado em pelo menos dois experimentos com três compostos de referência, o coeficiente de velocidade final é um valor médio obtido a partir de todos os experimentos e a incerteza é escolhida como o valor mais restritivo (BARBOSA et al., 2014).

### **3.1.3 Experimentos para determinação da produção de aerossol orgânico secundário**

#### **3.1.3.1 Estudo da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila**

##### *Descrição da Câmara de Reação*

Para observar a produção de aerossol orgânico secundário a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila, uma câmara de reação de grande volume foi utilizada. A câmara de reação utilizada é localizada numa área rural em Pittsboro, North Carolina, e foi construída acima de um laboratório com diversos instrumentos para fornecimento dos dados. O local é de fácil acesso e por ser localizado numa área remota apresenta baixa concentração de poluentes (DONALD et al., 1975).

Seu formato é semelhante a uma cabana, possuindo 8,53 m de largura, 9,75 m de comprimento, 3,89 m de altura e razão superfície/volume igual a 1,08 m<sup>-1</sup>, Figura 7. Seu

volume total de 274.000 L é dividido, por uma película de Teflon, em duas câmaras, que por convenção um lado da câmara de reação é chamado de norte e o outro lado de sul. A câmara localizada ao Norte possui o volume de 136.000 L e a localizada ao Sul possui um volume de 138.000 L. Para conferir estabilidade à câmara, estruturas tubulares de metal foram fixadas, garantindo que a câmara permaneça bem estruturada na base de madeira compensada. Por apresentar paredes revestidas de Teflon, permite que reações fotoquímicas sejam realizadas a partir da radiação solar.



**Figura 7** - Câmara de reação de 274.000L.

As amostras são coletadas por diferentes tubos e enviadas para o laboratório que fica localizado abaixo da câmara. Antes de atingirem os instrumentos para sua caracterização, os aerossóis formados no interior da câmara percorrem uma distância de aproximadamente 1,5 m.

A taxa de diluição da câmara, caracterizada pela perda de gases por vazamentos do interior da câmara para o exterior não ultrapassa 1% a cada hora e pode ser calculada a partir da injeção de uma concentração conhecida de hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), reagente inerte, em ambos lados da câmara, tendo sua concentração monitorada utilizando um cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um detector por captura de elétrons. Assim, a taxa de diluição é verificada a partir do decaimento da concentração desta espécie inerte (LEE; JANG; KAMENS, 2004).

A câmara possui quatro ventiladores que são acionados por dois minutos após as injeções realizadas para facilitar o processo de homogeneização, Figura 8. Antes de realizar os experimentos, as câmaras de reação são limpas com ar ambiente da região rural por 12 horas e, em seguida, por no mínimo 8 horas, com ar ultra puro, produzido a partir de um compressor de gases acoplado a filtros removedores de água, material particulado e compostos orgânicos voláteis. Para experimentos realizados em baixa umidade relativa, a câmara foi mantida com o fluxo de ar ultra puro entre 48-72 horas.



**Figura 8** - Ventilador localizado no interior da câmara de reação.

### *Descrição do Experimento*

Seis experimentos para caracterização do aerossol orgânico secundário a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila foram realizados na câmara de reação externa.

Durante todo experimento, a concentração de ozônio foi monitorada com um analisador “UV Photometric- Modelo 49P” e a concentração de NOx com um analisador de quimioluminescência- Modelo 8101B, Bendix. Temperatura, umidade relativa e radiação solar também foram verificados a cada minuto com um termistor, higrômetro e piranômetro, respectivamente. Os experimentos foram realizados entre os meses de outubro e novembro, durante o outono de 2015 na Carolina do Norte.

Ao iniciar os experimentos, soluções aquosas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> foram inseridas na câmara, para atuar como núcleos de condensação, com o auxílio de um nebulizador até que as partículas, no interior da câmara, atingissem concentração entre 45-55  $\mu\text{g m}^{-3}$ , Figura 9.



**Figura 9** - Nebulizadores.

Filtros de Teflon (47 mm de diâmetro, 1,0  $\mu\text{m}$  de tamanho do poro, Tisch Environmental, EPA PM<sub>2.5</sub> membrana) foram coletados durante 45 minutos com fluxo de 25 L min<sup>-1</sup> após estabilização da concentração do volume de aerossol, para obtenção da composição do *background* da câmara antes da reação, Figura 10.

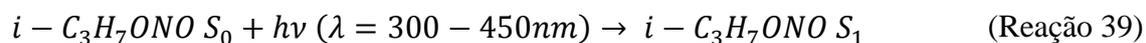


**Figura 10-** Sistema para amostragem dos filtros.

O reagente Z-3-hexen-1-ol (Sigma-Aldrich, 98%) foi introduzido com uma seringa em um *manifold* e com auxílio de gás nitrogênio foi inserido na câmara com concentração aproximada de  $9,8 \times 10^{12}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ . A concentração do reagente foi monitorada utilizando cromatografia em fase gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (CP-3800, Varian). Após estabilização da área do pico cromatográfico relativo ao Z-3-hexen-1-ol, nitrito de isopropila (Pfaltz & Bauer, 97%) foi injetado, simultaneamente, em ambos os lados da câmara, com concentração de  $6,15 \times 10^{12}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ , como precursor de radicais hidroxila.

O mecanismo de formação de radicais OH a partir da fotólise de nitrito de isopropila é descrito a seguir. A radiação solar permite a transição eletrônica do nitrito de

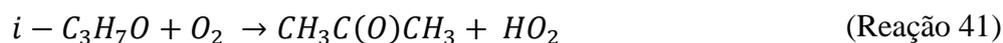
isopropila, do estado singleto fundamental ( $S_0$ ) para o primeiro estado singleto excitado ( $S_1$ ).



O estado singleto excitado tem um tempo de vida muito curto de  $1,25 \times 10^{-13}$  s e gera o radical alcoxila e NO.



O radical alcoxila, por sua vez, pode reagir com oxigênio, gerando o radical hidroperoxila, que na presença de NO, produz radicais hidroxila.



A medida da distribuição e tamanho das partículas foi feita utilizando o equipamento SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), composto por um DMA (analisador de mobilidade elétrica, modelo: TSI 3081) e por um CPC (*condensation particles counter*, TSI 3776). O DMA foi usado para selecionar a faixa de tamanho do

diâmetro de partículas a ser estudada (20-900 nm) e a ele é acoplado o CPC que calcula a fração de partículas na faixa de tamanho selecionada.

Com o volume das partículas, fornecido pelo SMPS, e a densidade, foi realizado o cálculo da massa. Foi considerado um valor de densidade dos aerossóis orgânicos secundários formados pela reação do Z-3-hexen-1-ol de  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ , segundo Harvey et al. (2014). Para o cálculo da densidade, basta conhecer o volume e massa das partículas, o volume das partículas é fornecido através do SMPS e a massa pode ser obtida através do ACMS (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*) que monitora e caracteriza a concentração em massa e a composição química das partículas em tempo real (BAHREINI et al., 2005).

Uma vez que o crescimento de aerossol orgânico secundário foi estabilizado, observado pelo SMPS, filtros foram coletados. Para cada experimento, três filtros foram coletados nos dois lados da câmara pelo período de 3-5 horas com um fluxo de  $25 \text{ L min}^{-1}$  para caracterização dos produtos de reação. O procedimento de análise dos filtros coletados será descrito no item 3.1.5.

### **3.1.3.2 Estudo da reação do Z-3-hexen-1-ol com ozônio**

#### *Descrição da Câmara*

Experimentos foram realizados utilizando a câmara de reação interna localizada no *Department of Environmental Science and Engineering* na UNC- Chapel Hill em North Carolina.

A câmara de reação foi construída em Teflon e possui volume de 10.000 L. Por ser flexível, um dos lados está fixo num painel de acrílico no qual estão fixadas as entradas e saídas dos reagentes e produtos. A câmara fica suspensa ao teto do laboratório com cabos de nylon, como pode ser visualizado na Figura 11.



**Figura 11** - Câmara de reação de 10.000L.

Antes de realizar os experimentos, a câmara de reação foi limpa por 24 horas, que equivale, aproximadamente, a passagem de ar com o volume da câmara por cinco vezes. Para injetar os reagentes no interior da câmara, os mesmos foram inseridos em um *manifold*, envolvido com fitas de aquecimento, previamente calibradas, na temperatura de aproximadamente 60 °C e com o auxílio de N<sub>2</sub> num fluxo de 2 L min<sup>-1</sup> por duas horas. O ozônio foi gerado a partir do gerador de ozônio (Modelo L21, Pacific Ozone). Nesta câmara, os experimentos são realizados sem a presença de luz, com

temperaturas variando entre 21,84 - 23,50 °C, em condições de baixa umidade relativa (RH<5%) e alta umidade relativa (RH= 44,09 % - 54,81 %). A temperatura da câmara e a umidade relativa foram monitoradas utilizando o *OM-62 temperature relative humidity data logger* (OMEGA Engineering, Inc.).

Para avaliar a perda por reação com a parede da câmara, experimentos foram realizados injetando apenas soluções aquosas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> ou  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> e controlando a concentração em massa das partículas por aproximadamente 6 horas. Ao analisar o decaimento da concentração das partículas ao longo de seis horas é possível aplicar este valor nos experimentos que são realizados.

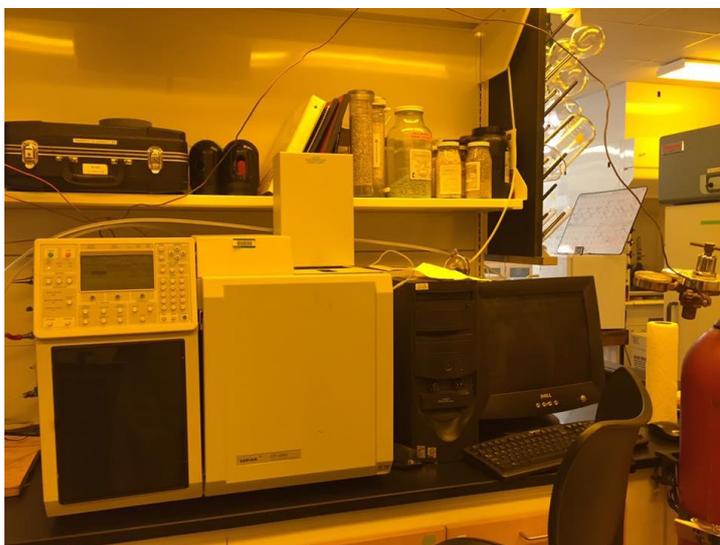
#### *Descrição dos Experimentos*

Dezesseis experimentos foram realizados na câmara de reação interna, com volume de 10.000 L para analisar os aerossóis orgânicos secundários formados a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com ozônio.

Antes de iniciar os experimentos, a câmara foi limpa com ar ultra puro e em seguida soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,06 mol L<sup>-1</sup> foram inseridas na câmara com auxílio de nebulizadores num fluxo de 4 L min<sup>-1</sup>.

Em oito experimentos, éter etílico ( $2,54 \times 10^{15}$  moléculas cm<sup>-3</sup>) foi inserido, com o auxílio de ar ultra puro, como sequestrante de radicais hidroxila. Uma concentração conhecida ( $6,15 \times 10^{12}$  moléculas cm<sup>-3</sup>) de Z-3-hexen-1-ol (Sigma-Aldrich, 98%) foi introduzida na câmara com o auxílio de nitrogênio, e a cada 10 minutos a área do pico

cromatográfico relativo ao Z-3-hexen-1-ol foi monitorada utilizando cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (CP-3800, Varian), Figura 12.



**Figura 122** - CG/DIC (CP-3800, Varian).

Aproximadamente 120 minutos após a injeção de Z-3-hexen-1-ol, ozônio foi inserido no interior da câmara até atingir as concentrações entre  $(6,15-8,61) \times 10^{12}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  utilizando um gerador de ozônio (Model L21, Pacific ozone). A concentração de ozônio foi monitorada ao longo do experimento pelo analisador “*UV Photometric*- Modelo 49P, Thermo-Environmental”. Após a introdução de ozônio, a produção de aerossol orgânico secundário foi iniciada. As concentrações em massa e volume, o número de partículas e o tamanho do aerossol foram monitorados utilizando o mesmo instrumento descrito anteriormente para a câmara externa. Para cada experimento dois filtros foram coletados por 120 minutos com um fluxo de  $15 \text{ L min}^{-1}$ . O procedimento de análise dos filtros coletados será descrito no item 3.1.5.

### **3.1.4 Amostragem no Jardim Botânico do Rio de Janeiro**

#### *Local de Coleta*

A cidade do Rio de Janeiro possui uma população de 6.476.631 habitantes (IBGE 2016). A circulação do ar na região metropolitana é significativamente afetada pelas condições topográficas. A Floresta da Tijuca, que é uma área de floresta tropical montanhosa, forma uma barreira natural para a circulação de ar e divide a cidade em seções do norte e do sul. O Jardim Botânico do Rio de Janeiro (Jardim Botânico do Rio de Janeiro, JBRJ) está localizado na parte sul da cidade, ao pé do Corcovado (22 ° 58'03 "S e 43 ° 13'26" W). Ao leste do Jardim Botânico encontra-se a Floresta da Tijuca, e 830.000 m<sup>2</sup> do parque está ocupado por uma floresta urbana secundária (Mata Atlântica), 540.000 m<sup>2</sup> são cultivadas e contém mais de 9.000 plantas de 1.500 de diferentes espécies do Brasil e de outras partes do mundo. As partes do sul, norte e oeste do parque são cercadas pela cidade.



**Figura 13** - Jardim Botânico do Rio de Janeiro.

#### *Coleta das Amostras*

Com o objetivo de verificar a presença de organosulfatos no material particulado atmosférico, foram coletadas amostras usando um Amostrador PM<sub>2.5</sub> de Grande Volume (AGV da Energética), Figura 14. Foram coletadas amostras de material particulado com diâmetro inferior a 2,5 µm (PM<sub>2.5</sub>), usando filtros de quartzo (20 x 25 cm, Millipore Corporation, Billerica, MA, EUA), durante 24 horas a uma taxa de fluxo de 1,0 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Os filtros foram previamente condicionados durante 12 horas a 600°C, estabilizados a temperatura e umidade constante em dessecador e conservados a -20°C. O amostrador foi instalado em uma área aberta de cerca de 100 m<sup>2</sup>, coberta de grama e rodeada por árvores e arbustos nativos típicos de uma floresta tropical aberta (FREITAS et al.,

2006). Foram coletados dez filtros, no período de 26 de janeiro de 2016 a 15 de fevereiro de 2016. Os dados meteorológicos foram fornecidos pelo serviço de dados meteorológicos e pluviométricas do Rio de Janeiro (ALERTA RIO, 2016). Durante a amostragem, as temperaturas variaram entre 23-36 °C e a umidade relativa variou entre 55-96%. Os filtros foram armazenados a -20 °C até a extração e análise. O procedimento de análise dos filtros coletados será descrito no item 3.1.5.

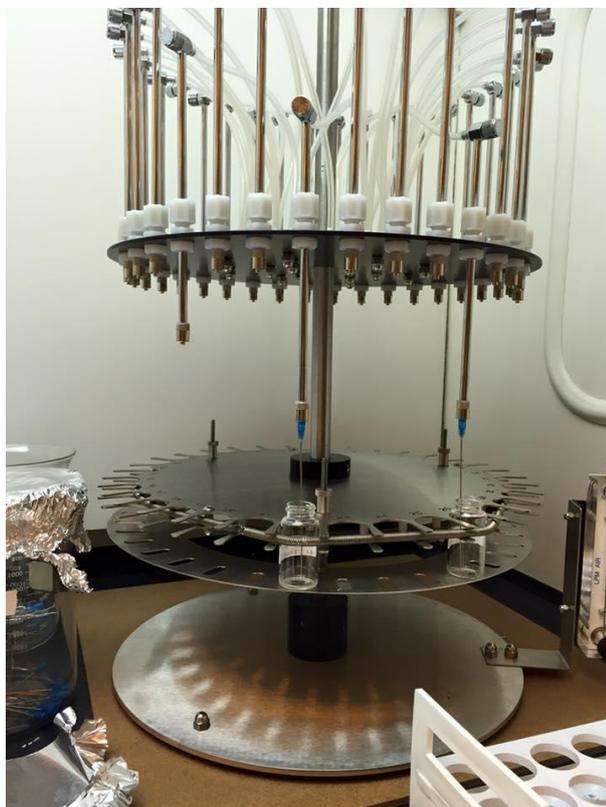


**Figura 14** - Amostrador PM<sub>2.5</sub> de Grande Volume.

### **3.1.5 Extração dos filtros e análises químicas**

Os filtros coletados nos experimentos com as câmeras de reação e coletados no Jardim Botânico do Rio de Janeiro foram armazenados em *vials* previamente limpos e mantidos no freezer -20°C até a extração. Os filtros foram extraídos utilizando 22 mL

de metanol ultra puro (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich) por 45 minutos de sonicação. O extrato foi seco com N<sub>2</sub> (g) em temperatura ambiente, Figura 15.



**Figura 15 - Evaporador.**

Antes de secar, os extratos dos filtros de quartzo foram filtrados com filtros de seringa (Acrodisc, PTFE, 0.2- $\mu$ m). Após algumas horas no evaporador, 150  $\mu$ L de uma mistura metanol (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich) / água ultra pura (MilliQwater) (50:50, v/v) foram inseridos no *vial* com o resíduo seco.

A caracterização de organosulfatos foi feita utilizando cromatografia líquida de ultra performance acoplada a um espectrômetro de massas com analisadores de quadrupolo e de tempo de voo, equipado com ionizador por electrospray (UPLC/ESI-HR-Q-TOFMS, 6500 Series, Agilent) operando em modo negativo (ZHANG et al.,

2011), Figura 16. A voltagem do capilar foi ajustada para 3500 V, a voltagem do fragmentador para 100 V e a voltagem do *skimmer* para 62 V. A vazão de fluxo de gás de secagem foi de 10 L min<sup>-1</sup>, a 300 °C e gás nebulizador em 35 psig.



**Figura 16** - UPLC/ESI-HR-Q-TOFMS, 6500 Series, Agilent.

5  $\mu\text{L}$  de cada amostra foi injetada numa coluna ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm x 2,1 mm, 1,8  $\mu\text{m}$ ) mantida a 45 °C e eluída com uma mistura de componentes (A) e (B), em fluxo 0,3 mL min<sup>-1</sup>, onde (A): metanol contendo 0,1% de ácido acético (LC-MS CHROMASOLV-grade, Sigma-Aldrich) e (B): água contendo 0,1% de ácido acético, utilizando o seguinte programa de gradiente: gradiente de 0% de B nos primeiros 2 minutos, 90% entre 2 a 10 minutos, mantido a 90% entre 10 a 10,2 minutos e diminuindo para 0% entre 10,2 a 12 minutos.

A faixa de  $m/z$  escolhida para aquisição de dados do espectro de massas foi de 63 a 1.000 Da. Os dados foram analisados pelo software *Mass Hunter Version B.03.01 Build 3.1.346.0*.

## 3.2 Métodos Teóricos

### 3.2.1 Procedimento Computacional

Cálculos teóricos foram realizados com o pacote GAUSSIAN 09 (FRISCH et al., 2009), em nível de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN 1964, KOHN; SHAM, 1965) com o funcional BHandHLYP (BECKE, 1993; FRISCH et al., 2009) usando as bases cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ (DUNNING, 1989).

Geometrias foram otimizadas para os seguintes pontos estacionários: reagentes, estados de transição, pré-complexos e intermediários (produtos). Foram realizados cálculos de frequências vibracionais para confirmar a natureza dos pontos estacionários, analisando os modos normais de vibração. Espera-se frequências reais para mínimos locais e globais e uma frequência imaginária para o ponto de sela.

Tendo os pontos estacionários caracterizados, as propriedades termoquímicas de equilíbrio, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs foram calculadas a 298,15K através das equações da Termodinâmica Estatística (CRAMER, 2004), adotando as aproximações de gás ideal, rotor rígido e oscilador harmônico.

Através do ponto de sela, foram descritos caminhos de menor energia com o método da coordenada de reação intrínseca IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*) (FUKUI, 1970; GONZALEZ; SCHLEGEL, 1990). As IRC's foram exploradas, calculando as frequências (BABOUL; SCHLEGEL, 1997) de 10 pontos na IRC, a partir do ponto de sela, no sentido de formação do pré-complexo e no sentido de formação dos produtos, resultando em 20 pontos totais. Para conectar o pré-complexo aos reagentes, um *scan* rígido foi realizado, aumentando a distância entre radical hidroxila e o composto estudado de 0,2 Å em 0,2 Å, até obter uma energia próxima daquela obtida para os reagentes isolados. A determinação do coeficiente de velocidade foi possível através de procedimento variacional, explicado abaixo.

Coeficientes de velocidade foram calculados a partir da teoria de estado de transição (STEINFELD; FRANCISCO; HASE, 1999), convencional e variacional canônica (CVTST), entre a faixa de temperatura de 200-500K, utilizando o programa *kcvt* (OLIVEIRA; BAUERFELDT, 2012). Este programa consiste num código computacional, escrito em FORTRAN e utiliza propriedades moleculares de reagentes e do ponto de sela para cálculo convencional ou de pontos não estacionários ao longo da coordenada de reação para o cálculo variacional. Para o cálculo variacional, a partir de um algoritmo de maximização, a energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ) é obtida como função da coordenada de reação e da temperatura e no ponto de máxima energia livre, em cada temperatura, é localizado o estado de transição variacional. O código variacional em questão, transforma a curva de potencial adiabático em curva de energia livre de Gibbs de reação, ajustando a curva a um polinômio usado na maximização analítica da energia livre de Gibbs de ativação. Propriedades moleculares do estado de transição, localizado para cada temperatura, foram interpoladas e novas funções de partição foram estabelecidas, admitindo a utilização da equação de Eyring para calcular os coeficientes de velocidade em função do  $\Delta G^\ddagger$ .

O cálculo dos coeficientes de velocidade também foi realizado usando a teoria de estado de transição variacional microcanônica (mCVTST), partindo do modelo RRKM (ROBINSON; HOLBROOK, 1972; STEINFELD; FRANCISCO; HASE, 1999; BAER; HASE, 1996; GILBERT; SMITH, 1990; FORST, 1973). Em especial, os cálculos RRKM variacionais envolvem a minimização da soma de estados quânticos para a localização do estado de transição variacional microcanônico (ZHU; HASE, 1993). Os cálculos foram realizados considerando a conservação de energia e momento angular, onde os valores de energia variam até 50 kcal mol<sup>-1</sup> e os valores de J de 0 até 200. As somas de estados,  $N_1(E,J)$  and  $N_2(E,J)$  ( $=N_2^{(1)}(E,J) + N_2^{(2)}(E,J)$ ), para os estados

de transição *outer* e *inner*, foram calculadas por um procedimento variacional, permitindo a localização dos estados de transição microcanônicos ao longo da reação, a partir do código RRKM. A partir de  $N_1(E,J)$  e  $N_2(E,J)$ , a soma de estados efetiva é calculada como:

$$\frac{1}{N_{eff}(E,J)} = \left( \frac{1}{N_1(E,J)} + \frac{1}{N_2(E,J)} \right) \quad \text{(Equação 11)}$$

Este procedimento é apropriado para os casos em que a análise do estado estacionário, implementada em nível canônico, não deve ser apropriada para espécies como o complexo pré-barreira. As restrições de energia e momento angular, no entanto, devem ser respeitadas e a descrição dinâmica ao nível microcanônico é recomendada. Os coeficientes de velocidade no limite de alta pressão foram calculados pela integral:

$$k^\infty(T) = \sigma_r \frac{1}{hQ_A Q_{OH} Q_{rel}} \int g_J N_{eff}(E,J) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dJ dE \quad \text{(Equação 12)}$$

onde,  $\sigma_r$ ,  $g_J$ ,  $Q_A$ ,  $Q_{OH}$  e  $Q_{rel}$  são a degenerescência do caminho reacional, a degenerescência dos estados rotacionais e as funções de partição do reagente insaturado e do radical OH, e a função de partição translacional. As constantes de Planck e Boltzmann são representadas por  $h$  e  $k_B$ . Em todos os coeficientes de velocidade, o efeito spin-órbita do radical OH tem sido considerado.

## **CAPÍTULO IV- REAÇÃO DO Z-3-HEXENO COM RADICAIS OH**

### **4.1 Determinação Experimental do Coeficiente de Velocidade para a Reação do Z-3-hexeno com Radicais Hidroxila**

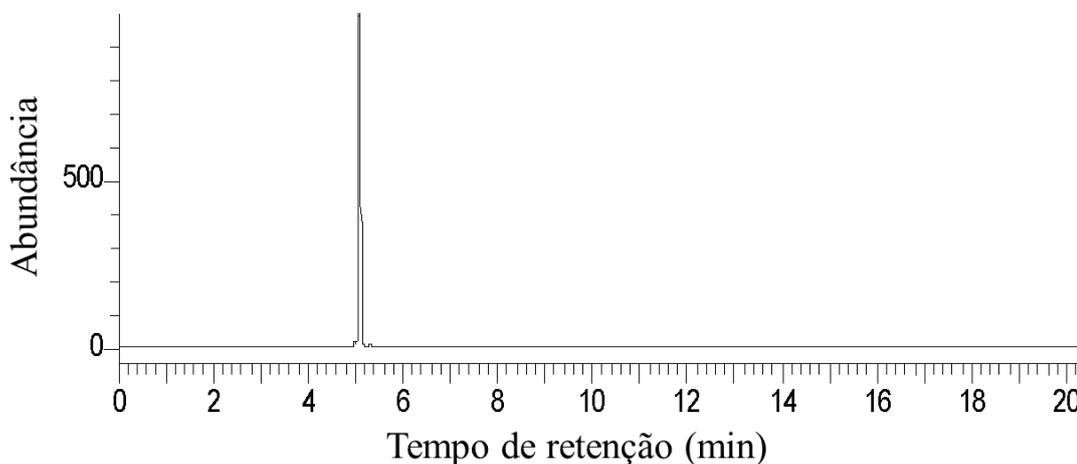
O coeficiente de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila foi determinado, experimentalmente, a partir do método relativo, utilizando câmaras de reação colapsáveis, com três compostos de referência.

#### **4.1.2 Otimização das condições cromatográficas e escolha do composto de referência**

Antes da realização dos experimentos, foi necessário verificar se existiriam problemas relacionados à coeluição (entre o Z-3-hexeno, o composto de referência e os produtos) ou a resolução de picos em dadas condições cromatográficas. Os seguintes parâmetros foram adotados para o teste inicial: temperatura do injetor: 200 °C, temperatura da coluna: mantida a 30 °C durante 7 minutos, aumentando 20 °C min<sup>-1</sup> até atingir 100 °C, mantendo então por 10 minutos; temperatura do detector (DIC): 300 °C. O gás hélio foi utilizado como fase móvel com fluxo de 0,8 mL min<sup>-1</sup>. Inicialmente foi verificado o tempo de retenção do reagente (Z-3-hexeno) e dos produtos, posteriormente foram escolhidos os compostos de referência (cicloexeno, 3-buten-1-ol e éter alílico).

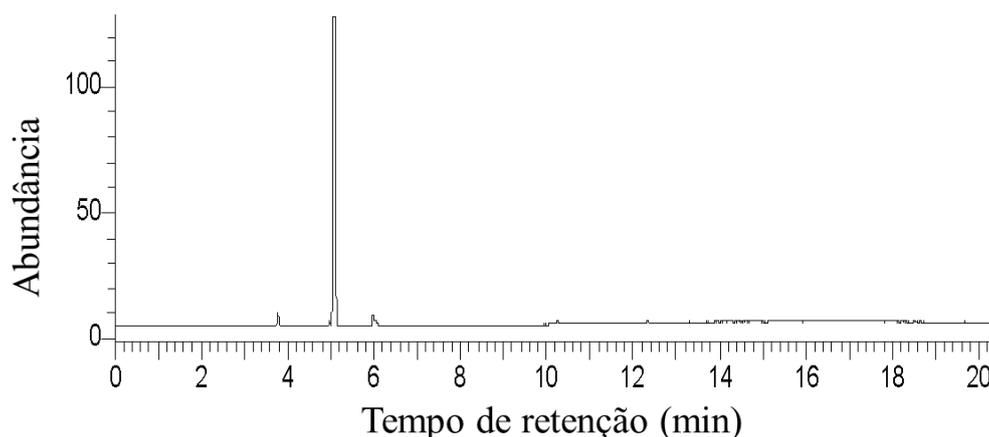
Em um primeiro teste, o Z-3-hexeno, juntamente com o precursor de radicais hidroxila, peróxido de hidrogênio, foram inseridos na câmara de reação de 200 L. Foi extraída uma amostra com uma seringa para gases e injetada no sistema CG-DIC para

verificar o tempo de retenção destes compostos. Pode-se observar o pico cromatográfico relativo ao Z-3-hexeno em 5,08 minutos, Figura 17.



**Figura 17** - Cromatograma de uma amostra extraída da câmara de reação, contendo os reagentes (Z-3-hexeno e peróxido de hidrogênio), antes da fotólise.

Em seguida, as seis lâmpadas germicidas foram acesas e procedeu-se à fotólise por 10 minutos. Novamente, foi extraída uma amostra com a seringa para gases e injetada no sistema CG-DIC. A cromatografia da amostra retirada da câmara de reação revela o aparecimento de novos picos em tempos de retenção diferentes daquele observado para o Z-3-hexeno (Figura 18), correspondentes aos produtos formados pela reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila. Além disso, observa-se que a área (proporcional a concentração) referente ao Z-3-hexeno diminuiu, indicando que o mesmo foi consumido para ocorrer a reação química.



**Figura 18** - Cromatograma de uma amostra extraída da câmara de reação, contendo os reagentes (Z-3-hexeno e peróxido de hidrogênio) e produtos, após de 10 minutos de fotólise.

O mesmo procedimento foi realizado para os três composto de referência, cicloexeno (Anexo 1), 3-buten-1-ol (Anexo 2) e éter alílico (Anexo 3), para desta forma conferir se os picos do Z-3-hexeno, dos compostos de referência ou dos produtos das reações não se sobrepõem.

#### **4.1.3 Experimento realizado com cicloexeno como referência**

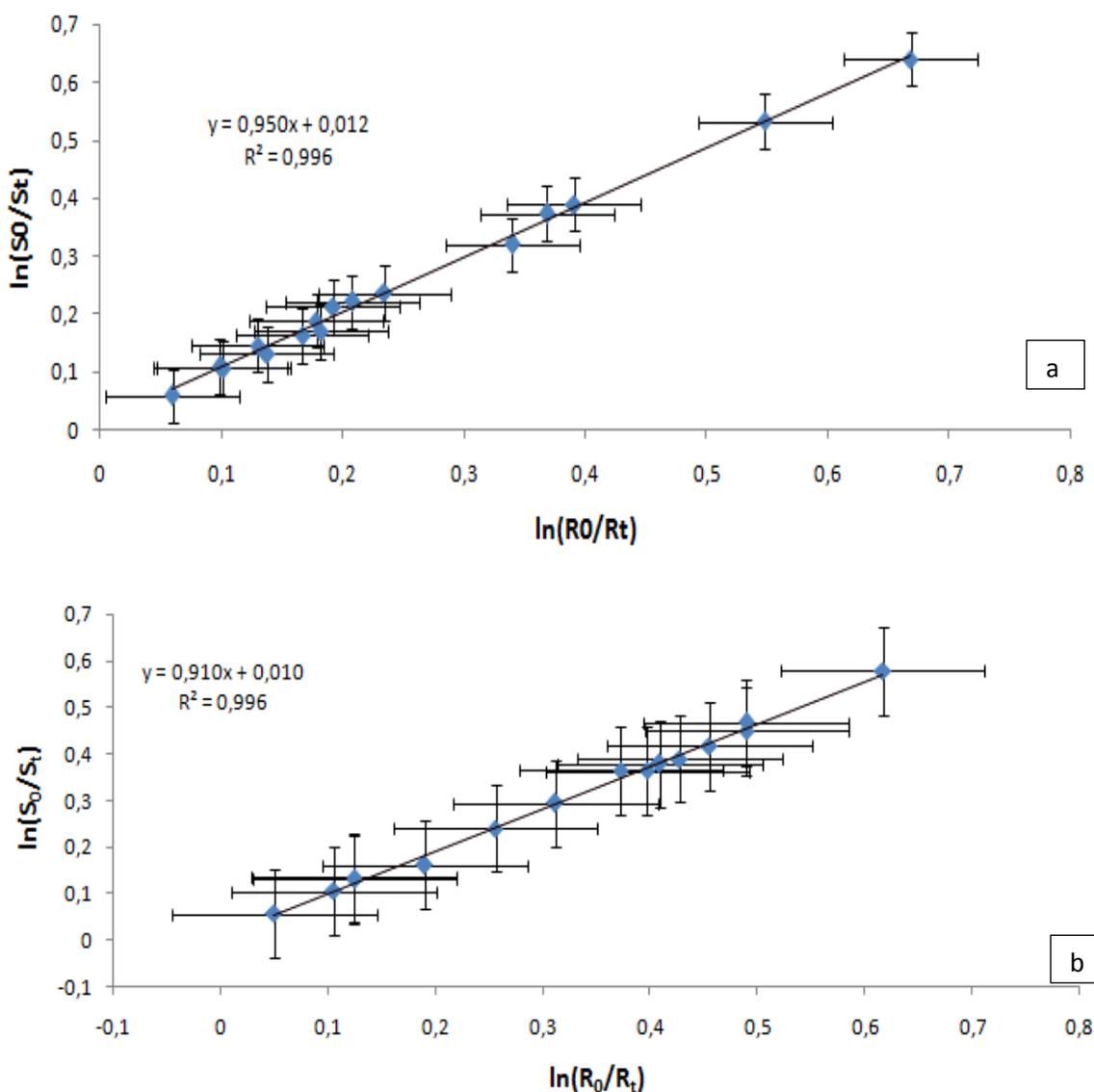
Foram realizados dois experimentos usando cicloexeno como referência. Nestes experimentos, todos os reagentes necessários foram introduzidos diretamente na câmara com uma seringa para líquidos de 5  $\mu\text{L}$ , carregados por ar ultra puro. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no interior da câmara de reação foi na faixa de  $(41,82-54,12) \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e para os demais reagentes foram inseridas as concentrações descritas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Concentrações (em moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ) dos reagentes utilizados nos experimentos.

Experimento	Concentração inicial* (em moléculas $\text{cm}^{-3}$ )	
	Z-3-hexeno	Cicloexeno
Primeiro	$8,49 \times 10^{14}$	$1,04 \times 10^{15}$
Segundo	$1,22 \times 10^{14}$	$8,91 \times 10^{14}$

\* com dispersão entre 7-10%.

Foram utilizadas diferentes concentrações nos experimentos para certificar que as concentrações não influenciariam no coeficiente de velocidade, a concentração do Z-3-hexeno utilizada no segundo experimento foi sete vezes menor comparada a do primeiro experimento. Após seguidas fotólises do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , amostras foram retiradas da câmara com uma seringa para gases e analisadas no CG-DIC. A Figura 19 demonstra um exemplo de um gráfico obtido no qual a partir do coeficiente angular, o cálculo do coeficiente de velocidade relativo pode ser realizado.



**Figura 19** - Gráfico de  $\ln(S_0/S_t)$  vs.  $\ln(R_0/R_t)$  para a reação de radicais OH com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o ciclohexeno; a: primeiro experimento; b: segundo experimento.

O coeficiente de velocidade da reação do ciclohexeno com radicais hidroxila já foi estudado por Atkinson, Aschmann e Carter (1983), que relataram o seguinte valor:  $(67,4 \pm 1,7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Uma vez que o coeficiente angular é igual a razão entre o coeficiente de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila e o coeficiente de velocidade da reação do composto de referência com radicais hidroxila,

os coeficientes de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila foram calculados e são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3-** Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila, com o cicloexeno como composto de referência.

Experimentos	Coeficiente	Coeficiente de velocidade
	Angular	( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
Primeiro	$0,95 \pm 0,02$	$(6,4 \pm 0,19) \times 10^{-11}$
Segundo	$0,91 \pm 0,02$	$(6,1 \pm 0,19) \times 10^{-11}$

#### 4.1.4 Experimento realizado com 3-buten-1-ol como referência

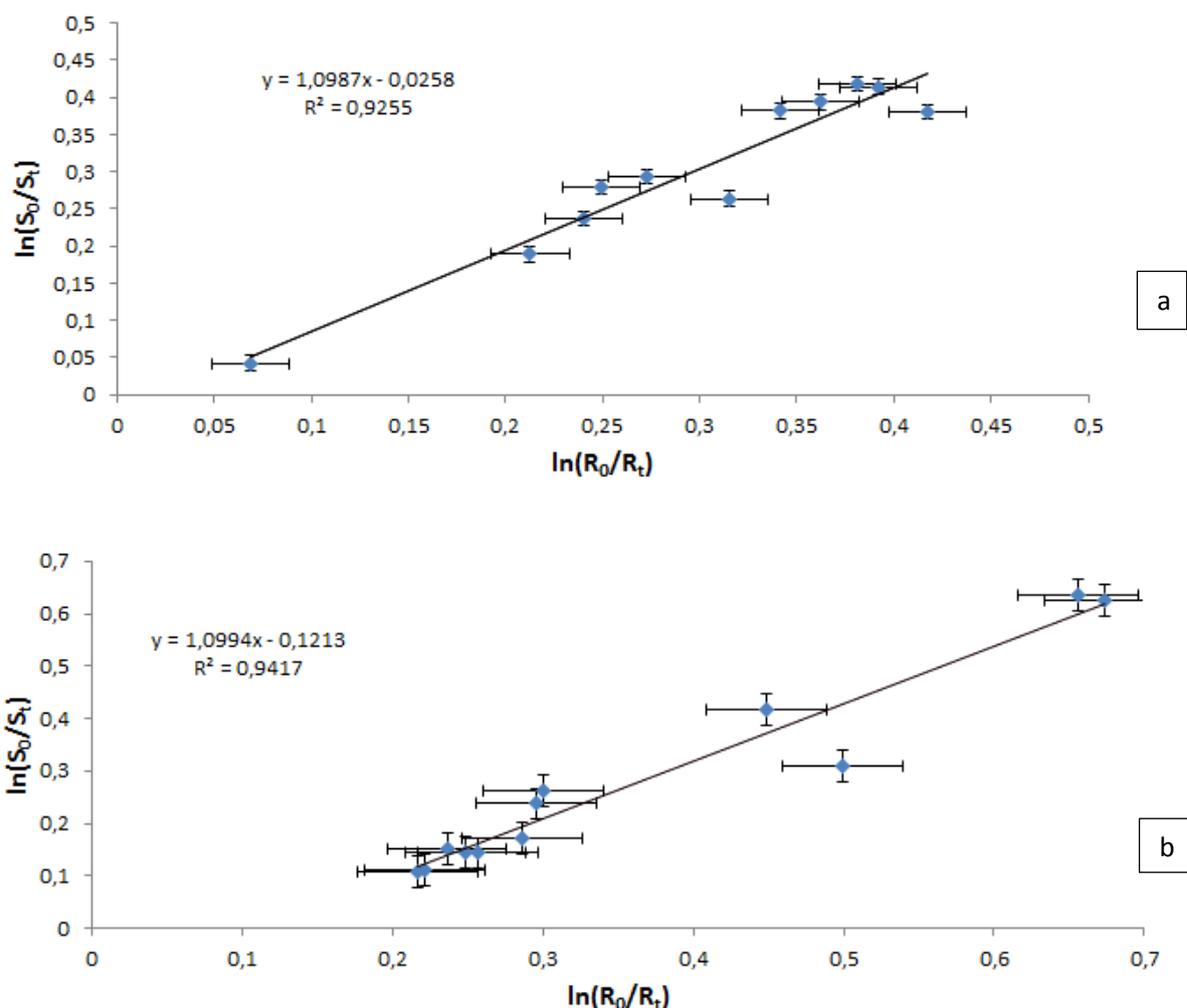
Inicialmente, os reagentes, Z-3-hexeno e 3-buten-1-ol foram inseridos com o auxílio de uma seringa diretamente na câmara de reação. Entretanto, pelo composto de referência apresentar baixa pressão de vapor, os reagentes foram adicionados em tubos de vidro que foram conectados à linha de vácuo. Nesses tubos, os reagentes foram transferidos com a pressão desejada, entre 15-20 torr, a um balão de volume conhecido (0,384 L) e, posteriormente, foram inseridos no interior da câmara de reação com auxílio de ar ultra puro. Na Tabela 4 as concentrações iniciais dos reagentes podem ser observadas.

**Tabela 4-** Concentrações (em moléculas  $\text{cm}^{-3}$ ) dos reagentes utilizados nos experimentos.

Experimento	Concentração inicial* (em moléculas $\text{cm}^{-3}$ )	
	Z-3-hexeno	3-buten-1-ol
Primeiro	$1,43 \times 10^{15}$	$8,66 \times 10^{14}$
Segundo	$1,30 \times 10^{15}$	$1,23 \times 10^{15}$

\*com dispersão entre 1-4%.

A concentração do precursor de radicais OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nos dois experimentos realizados foi mantida dentro da faixa de (41,82-54,12)×10<sup>14</sup> moléculas cm<sup>-3</sup>. Após fotólises sucessivas e análise da concentração dos reagentes, obteve-se a Figura 20.



**Figura 20** - Gráfico de  $\ln(S_0/S_t)$  vs.  $\ln(R_0/R_t)$  para a reação de radicais OH com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o 3-buten-1-ol; a: primeiro experimento; b:segundo experimento.

O coeficiente de velocidade da reação do 3-buten-1-ol com radicais hidroxila,  $(5,70 \pm 0,1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , foi determinado por Cometto et al. (2008). A partir

dos coeficientes angulares encontrados, os coeficientes de velocidade foram obtidos e são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5-** Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila, com o cicloexeno como composto de referência.

<b>Experimentos</b>	<b>Coefficiente Angular</b>	<b>Coefficiente de velocidade (cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>
Primeiro	1,10± 0,10	(6,26 ± 0,60)×10 <sup>-11</sup>
Segundo	1,10±0,09	(6,27±0,51)×10 <sup>-11</sup>

#### 4.1.5 Experimento realizado com éter alílico como referência

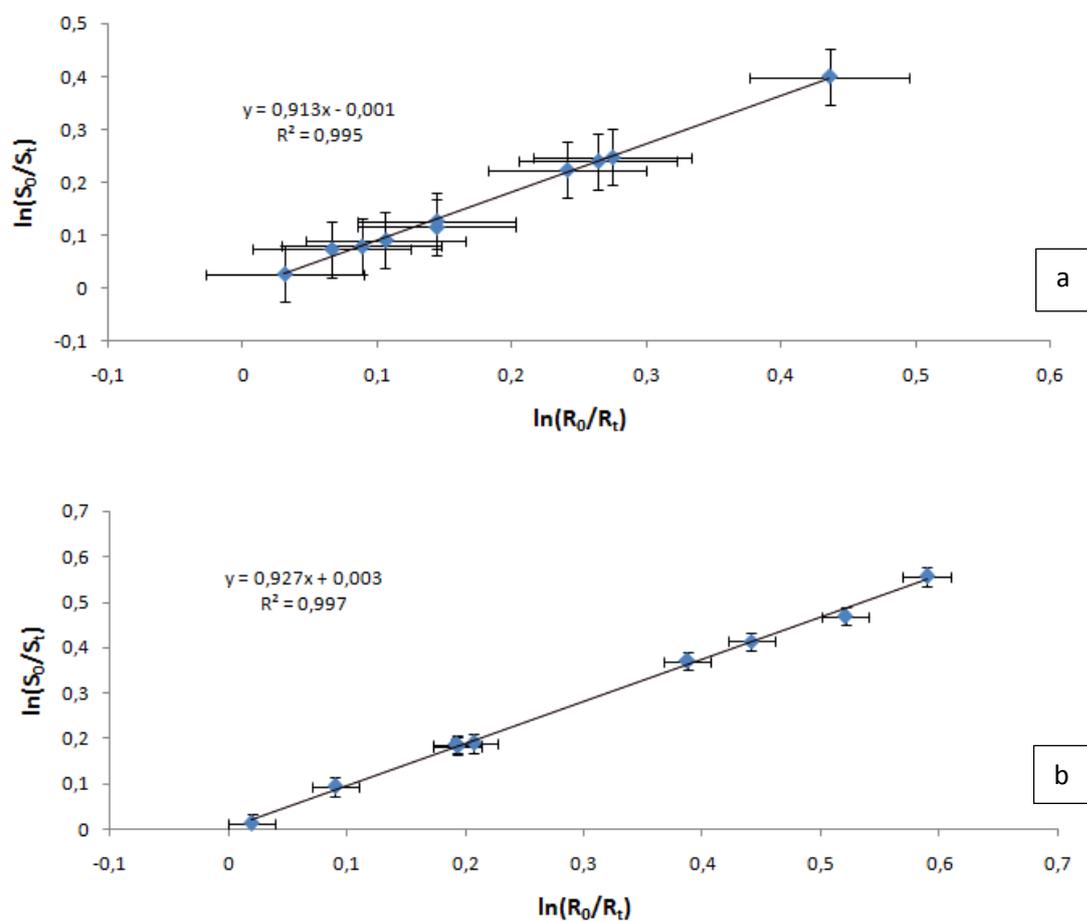
As concentrações dos reagentes inseridas na câmara de reação, a partir do sistema de vácuo, podem ser visualizadas na Tabela 6. A concentração do precursor de radicais OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nos dois experimentos realizados foi mantida dentro da faixa de (41,82-54,12)×10<sup>14</sup> moléculas cm<sup>-3</sup>.

**Tabela 6-** Concentrações (em moléculas cm<sup>-3</sup>) dos reagentes utilizados nos experimentos.

<b>Experimento</b>	<b>Concentração inicial* (em moléculas cm<sup>-3</sup>)</b>	
	Z-3-hexeno	Éter alílico
Primeiro	1,29×10 <sup>15</sup>	1,76×10 <sup>15</sup>
Segundo	1,45×10 <sup>15</sup>	2,46×10 <sup>15</sup>

\*com dispersão entre 2-8%.

Após sucessivas fotólises, obteve-se a Figura 21.



**Figura 21** - Gráfico de  $\ln(S_0/S_t)$  vs.  $\ln(R_0/R_t)$  para a reação de radicais OH com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o éter alílico; a: primeiro experimento; b: segundo experimento.

O coeficiente de velocidade da reação do éter alílico com radicais hidroxila foi determinado por Peirone et al. (2011) e seu valor corresponde a  $(6,8 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Através dos coeficientes angulares, os coeficientes de velocidade foram calculados, Tabela 7.

**Tabela 7-** Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila, com o cicloexeno como composto de referência.

<b>Experimentos</b>	<b>Coeficiente Angular</b>	<b>Coeficiente de velocidade (cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>
Primeiro	0,91 ± 0,02	(6,21±0,66)×10 <sup>-11</sup>
Segundo	0,93 ± 0,02	(6,31±0,66)×10 <sup>-11</sup>

#### 4.1.6 Comparação entre os coeficientes de velocidade obtidos com diferentes compostos de referência

Pode-se observar nos gráficos anteriores, que existe linearidade, os coeficientes de determinação encontram-se com valores significativos,  $R^2 > 0,99$ , e também, o eixo na origem parte praticamente do zero, sugerindo que a contribuição de reações secundárias do composto orgânico volátil ou dos compostos de referência com os produtos das reações pode ser considerada desprezível.

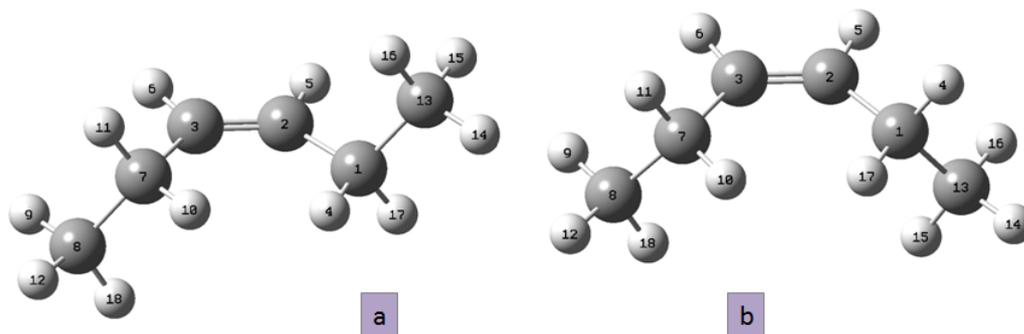
Os coeficientes de velocidade obtidos a partir dos experimentos com os três compostos de referência apresentaram dispersão insignificante, sendo  $0,627 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  o valor médio com 1,7% de desvio relativo. O erro deve-se, principalmente, às contribuições da incerteza sobre os coeficientes de velocidade dos compostos de referência e aos coeficientes angulares das curvas logarítmicas.

A menor incerteza foi obtida utilizando cicloexeno, como composto de referência, onde as incertezas relativas  $(\delta_{k_{ref}} / k_{ref})$  e  $(\delta_{\alpha} / \alpha)$  são 2,5% e 1,7%, fornecendo  $(\delta_{k_{hex}} / k_{hex})$  igual a 3,0% e o valor de incerteza,  $\delta_{k_{hex}}$ , igual a  $0,019 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . As correspondentes incertezas relativas encontradas na determinação

do coeficiente de velocidade, utilizando éter alílico e 3-buten-1-ol como compostos de referência foram as seguintes: 10,3% e 1,8% ( $(\delta_{k_{ref}} / k_{ref})$ , éter alílico e 3-buten-1-ol, respectivamente) e 2,4% e 9,5% ( $(\delta_{\alpha} / \alpha)$ , éter alílico e 3-buten-1-ol, respectivamente), fornecendo para cada composto de referência: os valores de incerteza de  $0,066 \times 10^{-10}$  e  $0,060 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (éter alílico e 3-buten-1-ol, respectivamente). Portanto, utilizando-se o cicloexeno como composto de referência, os dados experimentais e seu coeficiente de velocidade contribuem de forma semelhante para a incerteza do coeficiente de velocidade obtido, enquanto que com o éter alílico a incerteza é devida a seu coeficiente de velocidade e com o 3-buten-1-ol, é devida a curva experimental. No entanto, os três compostos de referência foram satisfatórios para a determinação do coeficiente de velocidade para a reação de radicais hidroxila com o Z-3-hexeno e o valor final do coeficiente de velocidade obtido foi  $(6,27 \pm 0,66) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . O valor final está em acordo com o valor  $6,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , estimado anteriormente a partir de relações de estrutura-atividade (GROSJEAN; WILLIAMS II, 1992).

#### **4.2 Determinação Teórica do Coeficiente de Velocidade para a Reação do Z-3-Hexeno com Radicais Hidroxila**

Para garantir que a conformação adotada para o reagente fosse a de menor energia, foi realizada uma varredura na superfície de energia potencial em níveis BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Foram encontrados dois mínimos, Figura 22, com diferenças energéticas entre eles, considerando a energia eletrônica corrigida pela energia de ponto zero, menores que  $0,01 \text{ kcal mol}^{-1}$  em níveis BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.



**Figura 22** - Geometrias otimizadas dos reagentes para os dois mínimos encontrados.

A principal diferença entre as duas conformações encontra-se nos diedros  $d(C^3C^2C^1C^{13})$ . Um resumo das distâncias, em angstroms, ângulos de ligação e diedros das duas conformações, “a” e “b”, nos níveis BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ encontra-se na Tabela 8. A numeração dos átomos adotada nesta tabela pode ser verificada na Figura 22.

**Tabela 8** - Distâncias em angstroms, ângulos de ligação e diedros dos reagentes “a” e “b” em BHandHLYP/ cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

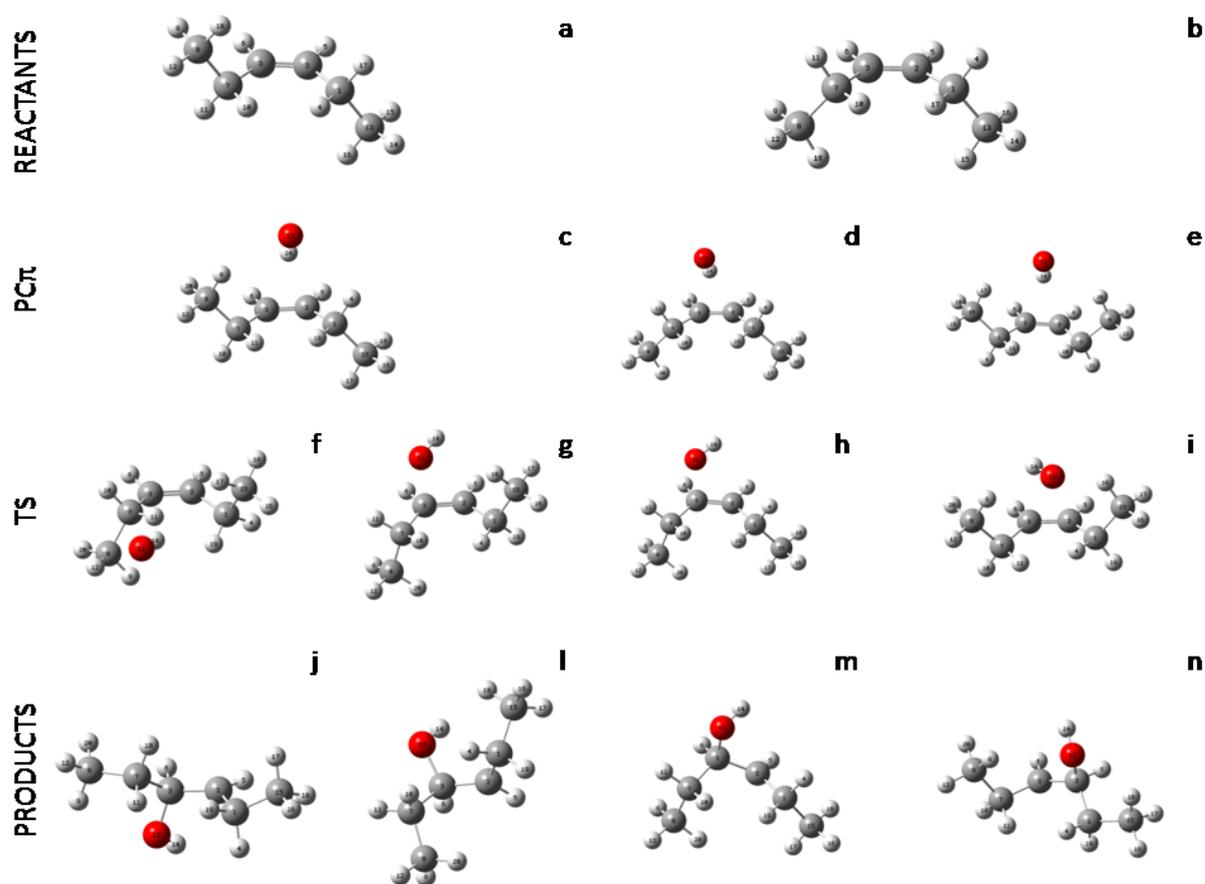
Descrição	Conectividade				Reagente <i>a</i>		Reagente <i>b</i>	
	Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Átomo 4	BHandHLYP/ cc-pVDZ	BHandHLYP /aug-cc- pVDZ	BHandHLYP/c c-pVDZ	BHandHLYP/ aug-cc-pVDZ
rCC	3	2			1,33	1,33	1,33	1,33
rCH	2	5			1,09	1,09	1,09	1,09
rCH	1	4			1,09	1,09	1,10	1,10
rCH	13	16			1,09	1,09	1,10	1,09
aHCH	4	1	17		106,25	106,49	106,18	106,37
aHCC	5	2	3		117,16	117,10	117,16	117,11
aCCC	2	1	13		112,37	112,24	112,38	112,28
aCCC	3	7	8		112,37	112,24	112,38	112,28
aHCC	17	1	2		108,61	108,69	110,98	110,96
dHCCC	14	13	1	2	-177,18	-177,57	117,36	177,72
dHCCC	12	8	7	3	-177,18	-177,57	-117,36	-177,70

A inclusão das funções difusas à base, não trouxe mudanças significativas nos parâmetros geométricos das duas conformações, como pode ser observado na Tabela 8.

Como sugerido na literatura, a reação de adição de radicais OH ocorre a partir da formação de um intermediário, pré-complexo  $\pi$ , estabilizado poucos kcal mol<sup>-1</sup> abaixo dos reagentes isolados. Neste pré-complexo  $\pi$ , o radical hidroxila assume posição quase

perpendicular em relação ao plano que contém a ligação C=C. Desde 1960, algumas publicações podem ser encontradas descrevendo a importância deste pré-complexo em reações de adição em alcenos (CVETANOVIC, 1960; BANTHORPE,1970; SINGLETON; CVETANOVIC, 1976). O pré-complexo é uma espécie bastante reativa, e é fracamente ligado, podendo sofrer dissociação e retornar aos reagentes isolados ou originar os produtos de adição.

Como os dois mínimos foram considerados, diferentes geometrias de pré-complexos, estados de transição e produtos também foram calculadas, como pode ser visualizado na Figura 23.



**Figura 23-** Geometrias otimizadas em nível BHandHLYP/cc-pVDZ.

Para caracterizar as geometrias otimizadas, “f”, “g”, “h” e “i”, como pontos de sela, procedeu-se o cálculo de frequências vibracionais. Espera-se encontrar uma única frequência imaginária, correspondente ao modo vibracional da coordenada de reação para pontos de sela, ao passo que para os mínimos locais e globais esperam-se apenas frequências reais. As frequências imaginárias dos pontos de sela TS<sub>f</sub>, TS<sub>g</sub>, TS<sub>h</sub> e TS<sub>i</sub>, podem ser observadas na Tabela 9, nos níveis BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, respectivamente.

Além dos parâmetros geométricos, a maioria das frequências vibracionais calculadas com a base aug-cc-pVDZ também não sofreu alterações significativas, somente as frequências imaginárias diminuíram com a mudança de base incluindo as difusas, Tabela 9.

**Tabela 9** - Frequências vibracionais imaginárias (cm<sup>-1</sup>) dos estados de transição, calculadas em níveis BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

	TS <sub>f</sub>	TS <sub>g</sub>	TS <sub>h</sub>	TS <sub>i</sub>
BHandHLYP/cc-pVDZ	282,63i	280,94i	284,55i	283,62i
BHandHLYP/aug-cc-pVDZ	167,41i	171,16i	186,97i	174,64i

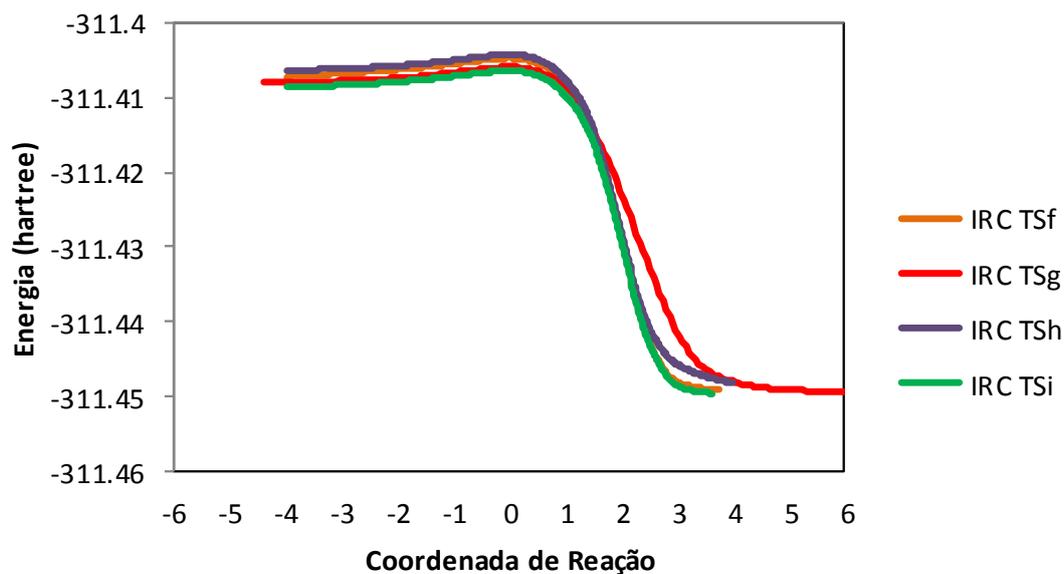
Como o pré-complexo, os pontos de sela e os produtos gerados são espécies dubletes, outro fator importante também monitorado para garantir a qualidade dos resultados do cálculo DFT foi a contaminação de spin. Para todos os pontos calculados em diferentes bases, o valor esperado de  $\hat{S}^2$ , que caracteriza a contaminação de spin, não ultrapassou 0,7984, que corresponde a uma contaminação de 6,45%, valor ainda aceitável, já que a diferença entre o valor esperado e o valor encontrado não deve ser

superior a 10% para garantir confiabilidade nos cálculos (YOUNG, 2001), os maiores valores, encontrados para os pontos de sela, podem ser visualizados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Contaminação de spin dos estados de transição nos níveis teóricos estudados.

	$\langle S^2 \rangle$			
	BHandHLYP/cc-pVDZ		BHandHLYP/aug-cc-pVDZ	
	Antes	Depois	Antes	Depois
TS <sub>f</sub>	0,7967	0,7503	0,7833	0,7502
TS <sub>g</sub>	0,7974	0,7503	0,7844	0,7502
TS <sub>h</sub>	0,7984	0,7503	0,7866	0,7503
TS <sub>i</sub>	0,7954	0,7503	0,7821	0,7502

Partindo do ponto de sela, caminhos de menor energia foram descritos utilizando o método da coordenada de reação intrínseca (IRC), sendo apresentados na Figura 24. Nessa figura, o eixo da coordenada de reação, em unidade bohr  $uma^{1/2}$ , apresenta o ponto de sela em  $s = 0$  e os produtos no limite positivo do eixo.



**Figura 24-** Coordenada de reação (em unidades de bohr  $\text{uma}^{1/2}$ ) para as reações com os estados de transição TSf, TSg, TSh e TSi em BHandHLYP/cc-pVDZ.

Quando as energias eletrônicas corrigidas pela energia de ponto zero de todos os pontos estacionários são comparadas, Tabela 11, podemos observar que o pré-complexo que apresenta maior estabilidade energética em BHandHLYP/cc-pVDZ é aquele apresentado na Figura 23 por “e”, o mesmo ocorre com o estado de transição, em “i”, e o produto gerado pelo mesmo, em “n”. Entretanto, como todas as estruturas encontram-se com valores energéticos muito próximos não podemos desconsiderar os outros caminhos de reação. Como foi mencionado, a alteração das bases não interfere na geometria e nas frequências vibracionais, significativamente, entretanto, ao comparar as energias, observam-se diferenças significativas nos resultados obtidos com as bases com e sem funções difusas. As energias de pré-complexos, pontos de sela e intermediários, relativas aos reagentes isolados e calculadas em diversos níveis de teoria, estão reunidas na Tabela 11.

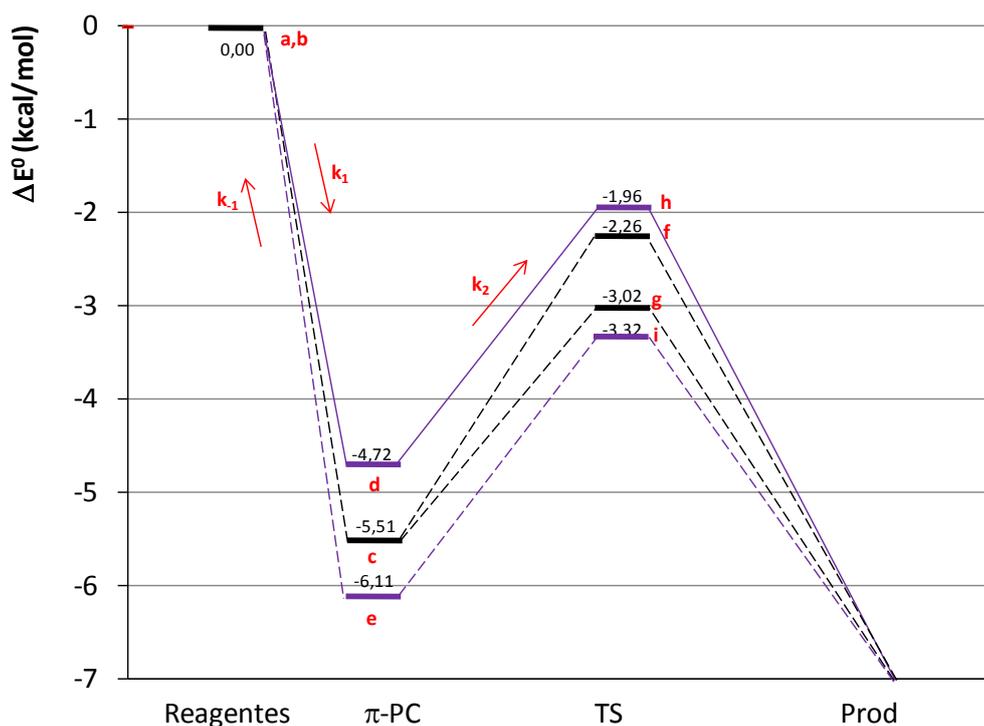
**Tabela 11-** Diferenças de energia,  $e$  (E+EPZ), em kcal mol<sup>-1</sup>, calculadas com o funcional BHandHLYP e diferentes bases.

Pontos estacionários		$\Delta(E+EPZ)$		$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	
		(kcal mol <sup>-1</sup> )			
		cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ
Reagentes	a,b	0,00	0,00	0,00	0,00
	c	-3,97	-2,19	-5,51	-3,52
PC $\pi$	d	-3,41	-2,22	-4,72	-3,52
	e	-4,47	-2,24	-6,11	-3,51
	f	-0,84	-0,61	-2,26	-2,04
TS	g	-1,22	-0,69	-3,02	-2,31
	h	-0,42	-0,45	-1,96	-2,06
	i	-1,56	-0,80	-3,32	-2,31
	j	-28,42	-26,68	-31,92	-30,21
PROD	l	-27,81	-26,47	-31,33	-30,00
	m	-27,34	-26,43	-30,90	-29,98
	n	-28,40	-26,64	-31,93	-30,19

Ao utilizar a base aug-cc-pVDZ, incluindo as funções difusas, podemos observar na Tabela 11 que as energias eletrônicas dos pré-complexos diferem pouco uma das outras tornando o pré-complexo triplamente degenerado, as energias dos estados de transição também sofrem alterações, quando comparadas com a base cc-pVDZ.

Para completar o caminho de reação e conectar o pré-complexo aos reagentes isolados, foi realizado um *scan* rígido, partindo da geometria do pré-complexo  $\pi$  e aumentando a distância entre os fragmentos Z-3-hexeno e o radical hidroxila de 0,2 Å em 0,2 Å.

A Figura 25 apresenta os caminhos de reação, em escala arbitrária, em nível BHandHLYP/cc-pVDZ, da primeira etapa para a adição do radical hidroxila ao Z-3-hexeno, partindo dos reagentes (a e b), passando pelos pré-complexos  $\pi$  (PCc, PCd e PCe), destes para os pontos de sela (TSf, TSg, TSh e TSi) e resultando nos produtos da primeira etapa (j, l, m e n), que por apresentarem energias eletrônicas de aproximadamente  $-30,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ , foram removidos da Figura 25 para melhor visualização dos caminhos de reação. A energia, informada em  $\text{kcal mol}^{-1}$ , é relativa aos reagentes isolados. Nesta Figura,  $k_1$ ,  $k_{-1}$  e  $k_2$  são os coeficientes de velocidade para as reações de associação, dissociação e adição eletrofílica de radicais hidroxila ao Z-3-hexeno, respectivamente.



**Figura 25-** Caminhos de reação da primeira etapa para a adição de radicais hidroxila ao Z-3-hexeno.

#### 4.2.1 Cálculo dos coeficientes de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila

Os coeficientes de velocidade foram calculados segundo a Teoria de Estado de Transição Variacional partindo dos dados obtidos em nível BHandHLYP com as bases cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ, ambos com o auxílio do programa kcvt. Para obter o coeficiente global, foi necessário calcular os coeficientes  $k_1$ ,  $k_{-1}$  e  $k_2$  e então substituir na expressão geral que será deduzida a seguir.

Para obter os coeficientes  $k_1$  e  $k_{-1}$ , os vinte pontos ao longo do *scan* realizado partindo do pré-complexo, resultado do aumento progressivo da distância entre os fragmentos Z-3-hexeno e o radical hidroxila, foram utilizados. O coeficiente de velocidade  $k_{-1}$  foi calculado no modo variacional, considerando a dissociação do pré-

complexo nos reagentes isolados. O coeficiente de velocidade  $k_1$  foi obtido a partir do coeficiente de velocidade  $k_{-1}$  e da constante de equilíbrio, que consiste na razão  $k_{-1}/k_1$ , considerando o princípio de reversibilidade microscópica. O programa *kcvt* calcula as propriedades H, S e G para cada ponto da curva de potencial. A partir disso, a maximização de  $\Delta G$  é realizada para a determinação dos coeficientes de velocidade variacionais. Para calcular os coeficientes de velocidade  $k_2$  que estão associados às reações do pré-complexo com os intermediários, vinte e um pontos da IRC foram utilizados, dez pontos foram escolhidos no lado dos reagentes e dez no lado do produto e o ponto de sela. O mesmo processo variacional realizado acima foi feito.

Simplificando as reações e organizando-as de acordo com os reagentes e com as legendas da Figura 23, temos as seguintes reações, e seus coeficientes, partindo do reagente “a”:



Considerando a aproximação do estado estacionário:

$$\frac{d [c]}{dt} = k_1 [a][OH] - k_{-1}[c] - k_{2f}[c] - k_{2g}[c] = 0 \quad (\text{Equação 13})$$

$$k_1 [a][OH] = k_{-1}[c] + k_{2f}[c] + k_{2g}[c] \quad (\text{Equação 14})$$

$$[c] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_{2f} + k_{2g}} [a][OH] \quad (\text{Equação 15})$$

$$\frac{d [a]}{dt} = -k_1 [a][OH] + k_{-1} [c] \quad (\text{Equação 16})$$

$$\frac{d [a]}{dt} = -k_1 [a][OH] + k_{-1} \frac{k_1}{k_{-1} + k_{2f} + k_{2g}} [a][OH] \quad (\text{Equação 17})$$

$$\frac{d [a]}{dt} = \left( -k_1 + \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1} + k_{2f} + k_{2g}} \right) [a][OH] \quad (\text{Equação 18})$$

Partindo do reagente “b”, tem-se duas geometrias otimizadas para os pré-complexos: “d” que seria a adição do radical hidroxila pela parte superior (*up*) do Z-3-hexeno:





Considerando a aproximação do estado estacionário:

$$\frac{d [d]}{dt} = k_{1up} [b][OH] - k_{-1up}[d] - k_{2up}[d] = 0 \quad (\text{Equação 19})$$

$$[d] = \frac{k_{1up}}{k_{-1up} + k_{2up}} [b][OH] \quad (\text{Equação 20})$$

$$\frac{d [b], up}{dt} = -k_{1up} [b][OH] + k_{-1up} [d] \quad (\text{Equação 21})$$

$$\frac{d [b], up}{dt} = -k_{1up} [b][OH] + k_{-1up} \frac{k_{1up}}{k_{-1up} + k_{2up}} [b][OH] \quad (\text{Equação 22})$$

$$\frac{d [b], up}{dt} = \left( -k_{1up} + \frac{k_{-1up} k_{1up}}{k_{-1up} + k_{2up}} \right) [b][OH] \quad (\text{Equação 23})$$

E o pré-complexo “e” que seria a adição do radical hidroxila pela parte inferior (*down*) do Z-3-hexeno, portanto:



Considerando a aproximação do estado estacionário:

$$\frac{d [e]}{dt} = k_{1down} [b][OH] - k_{-1down}[e] - k_{2down}[ed] = 0 \quad (\text{Equação 24})$$

$$[e] = \frac{k_{1down}}{k_{-1down} + k_{2down}} [b][OH] \quad (\text{Equação 25})$$

$$\frac{d [b], down}{dt} = -k_{1down} [b][OH] + k_{-1down} [e] \quad (\text{Equação 26})$$

$$\frac{d [b], down}{dt} = -k_{1down} [b][OH] + k_{-1down} \frac{k_{1down}}{k_{-1down} + k_{2down}} [b][OH] \quad (\text{Equação 27})$$

$$\frac{d [b], down}{dt} = \left( -k_{1down} + \frac{k_{-1down} k_{1down}}{k_{-1down} + k_{2down}} \right) [b][OH] \quad (\text{Equação 28})$$

Sabendo que :

$$\frac{d [b]}{dt} = \frac{d [b], up}{dt} + \frac{d [b], down}{dt} \quad (\text{Equação 29})$$

$$\frac{d [b]}{dt} = \left( -k_{1up} + \frac{k_{-1up} k_{1up}}{k_{-1up} + k_{2up}} \right) [b][OH] + \left( -k_{1down} + \frac{k_{-1down} k_{1down}}{k_{-1down} + k_{2down}} \right) [b][OH] \quad (\text{Equação 30})$$

$$\frac{d [b]}{dt} = \left[ \left( -k_{1up} + \frac{k_{-1up} k_{1up}}{k_{-1up} + k_{2up}} \right) + \left( -k_{1down} + \frac{k_{-1down} k_{1down}}{k_{-1down} + k_{2down}} \right) \right] [b][OH] \quad (\text{Equação 31})$$

Para calcular o  $k_{global}$  tem-se:

$$\frac{d [Z - 3 - hexeno]}{dt} = \frac{d [a]}{dt} + \frac{d [b]}{dt} \quad (\text{Equação 32})$$

$$\frac{d [Z - 3 - hexeno]}{dt} \quad (\text{Equação 33})$$

$$\begin{aligned} &= \left( -k_1 + \frac{k_{-1} k_1}{k_{-1} + k_{2f} + k_{2g}} \right) [a][OH] \\ &+ \left[ \left( -k_{1up} + \frac{k_{-1up} k_{1up}}{k_{-1up} + k_{2up}} \right) \right. \\ &\left. + \left( -k_{1down} + \frac{k_{-1down} k_{1down}}{k_{-1down} + k_{2down}} \right) \right] [b][OH] \end{aligned}$$

$$\frac{d [Z - 3 - hexeno]}{dt} = -k_{g1} [a][OH] - k_{g2} [b][OH] \quad (\text{Equação 34})$$

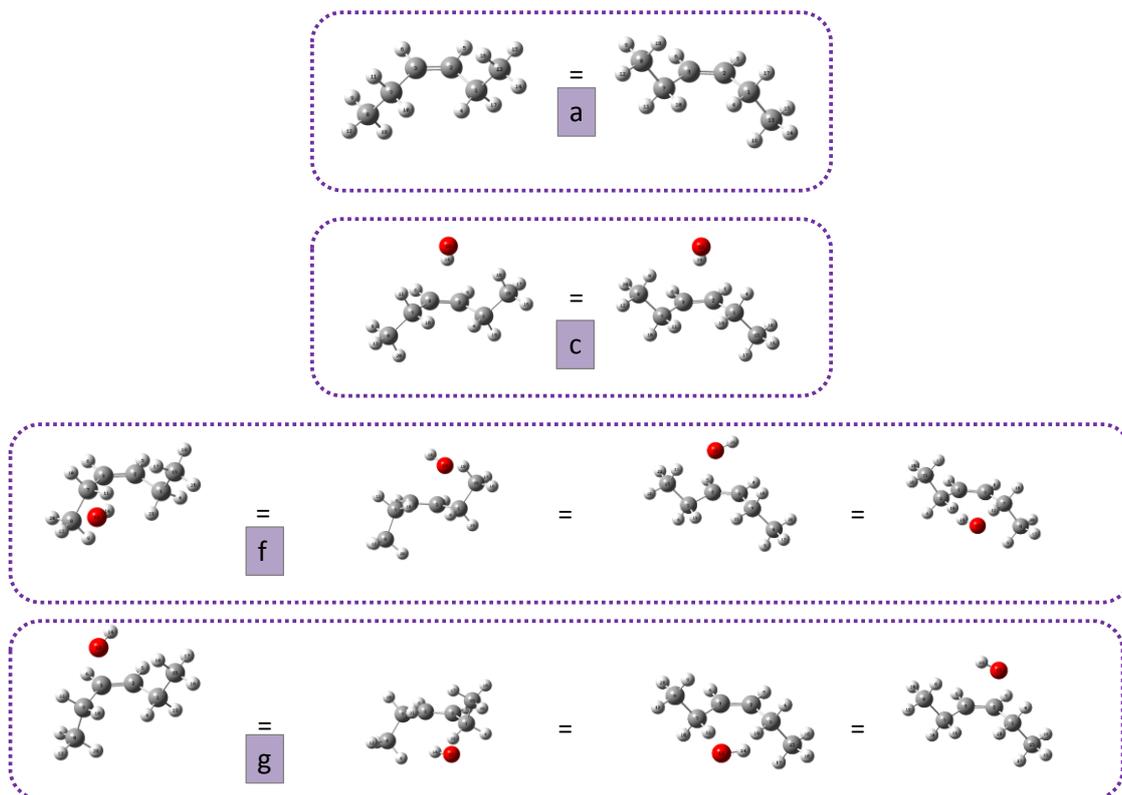
$$\frac{d [Z-3-hexeno]}{dt} = -k_{g1} x_1 [Z - 3 - hexeno][OH] - k_{g2} x_2 [Z - 3 - hexeno][OH] \quad (\text{Equação 35})$$

$$\frac{d [Z - 3 - hexeno]}{dt} = -(k_{g1} x_1 + k_{g2} x_2) [Z - 3 - hexeno][OH] \quad (\text{Equação 36})$$

Onde :

$$-k_{g1} = 4 \left( -k_1 + \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1}+k_{2f}+k_{2g}} \right) \text{ e } -k_{g2} = \left[ 2 \left( -k_{1up} + \frac{k_{-1up}k_{1up}}{k_{-1up}+k_{2up}} \right) + 2 \left( -k_{1down} + \frac{k_{-1down}k_{1down}}{k_{-1down}+k_{2down}} \right) \right] \quad (\text{Equação 37})$$

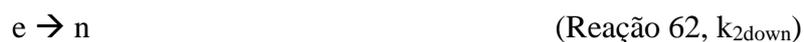
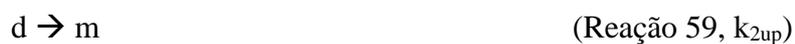
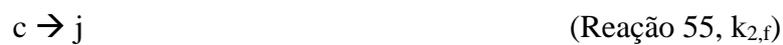
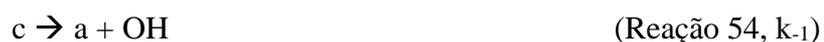
Como pode ser visto na Figura 26, tem-se um reagente “a” que conecta-se a um pré-complexo “c”, entretanto, não foi mencionado acima que o reagente “a” pode apresentar dois rotâmeros que são equivalentes como mostradas na Figura 26. Assim como o pré-complexo “c”, e sucessivamente, gerando pontos de sela “f” e “g” com quatro confôrmeros semelhantes cada um. Portanto  $k_{g1}$  deve ser multiplicado por quatro para considerar todas as possibilidades dos confôrmeros representados abaixo, como exemplo, as adições do radical hidroxila aos átomos de carbono dois e três.



**Figura 26** - Conformers possíveis.

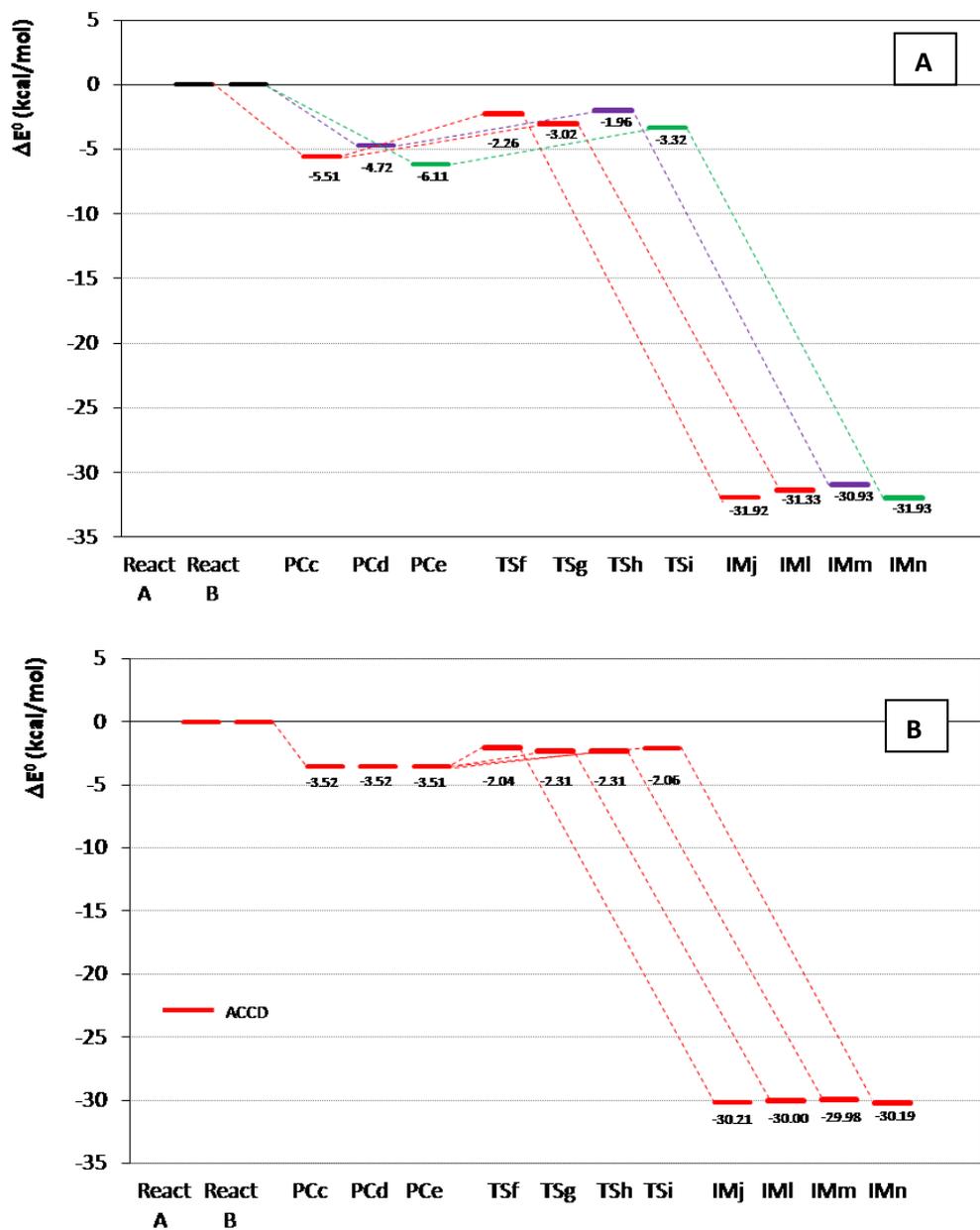
De acordo com a Figura 23, partindo dos pré-complexos “d” e “e”, chegamos nos pontos de sela “h” e “i”, entretanto o ponto de sela “h” representa somente a adição do radical hidroxila ao átomo de carbono 3, devemos considerar também a adição ao átomo de carbono 2, portanto multiplicamos por dois o valor para a parcela dos coeficientes com a adição do radical hidroxila pela parte superior (*up*). O mesmo ocorre para o ponto de sela “i”, que representa a adição do radical hidroxila ao átomo de carbono 2, entretanto, também devemos considerar a adição ao átomo de carbono 3, por isso multiplicamos por dois a parcela referente a adição do radical hidroxila pela parte inferior (*down*). Resultando em um  $k_{g2}$  multiplicado por dois.

Resumindo todas as reações mencionadas acima, temos:



Com a mudança base observa-se variações na energia, e conseqüentemente, ocorre uma alteração no caminho de reação proposto, como pode ser visualizado na

comparação entre os caminhos de reação em “A” utilizando o nível BHandHLYP/cc-pVDZ e em “B” com o nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, Figura 27.



**Figura 27** - Perfil de energia eletrônica (energia de ponto zero não inclusa) para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH. A: em BHandHLYP/ cc-pVDZ (CCD); B: em BHandHLYP/ aug-cc-pVDZ (ACCD).

Sendo assim, todos os coeficientes  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_{2f}$ ,  $k_{2g}$ ,  $k_{1up}$ ,  $k_{-1up}$ ,  $k_{2up}$ , foram calculados e partindo da aproximação do estado estacionário, novas expressões para as constantes globais foram encontradas para a base aug-cc-pVDZ, onde:

$$-k_{g1} = 4 \left( -k_1 + \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1}+k_{2f}+k_{2g}} \right) \text{ e } -k_{g2} = \left[ 2 \left( -k_{1up} + \frac{k_{-1up}k_{1up}}{k_{-1up}+2k_{2up}} \right) \right] \quad (\text{Equação 38})$$

Dada a topografia das superfícies de energia potencial, a aplicação da teoria de estado de transição convencional pode gerar erros grosseiros na previsão das constantes de velocidade, uma vez que a barreira de energia livre de Gibbs deve possuir contribuição entrópica alta, maior que a contribuição entalpia, com isso cálculos de coeficientes de velocidade variacionais foram realizados e podem ser observados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Coeficientes de velocidade variacionais canônicos:  $k_1$ ,  $k_{1up}$ ,  $k_{1down}$  ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),  $k_{-1}$ ,  $k_{2f}$ ,  $k_{2g}$ ,  $k_{-1up}$ ,  $k_{2up}$ ,  $k_{-1down}$ ,  $k_{2down}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $k_{\text{global}}$  ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), calculados para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH em BHandHLYP/cc-pVDZ e BHandHLYP/aug-cc-pVDZ em função da temperatura (K).

	Temperatura (K)	$k_1$	$k_{-1}$	$k_{2f}$	$k_{2g}$	$k_{1up}$	$k_{-1up}$	$k_{2up}$	$k_{1down}$	$k_{-1down}$	$k_{2down}$	$k_{\text{global}}$
		( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{s}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
BHandHLYP cc-pVDZ	200	$1,22 \times 10^{-11}$	$5,82 \times 10^9$	$4,67 \times 10^8$	$5,84 \times 10^8$	$2,47 \times 10^{-12}$	$1,07 \times 10^9$	$1,54 \times 10^8$	$2,46 \times 10^{-12}$	$8,53 \times 10^8$	$6,33 \times 10^8$	$1,02 \times 10^{-11}$
	250	$1,62 \times 10^{-11}$	$5,84 \times 10^{10}$	$2,35 \times 10^9$	$2,27 \times 10^9$	$3,46 \times 10^{-12}$	$8,02 \times 10^9$	$6,77 \times 10^8$	$4,42 \times 10^{-12}$	$1,57 \times 10^{10}$	$2,80 \times 10^9$	$6,64 \times 10^{-12}$
	300	$1,99 \times 10^{-11}$	$2,63 \times 10^{11}$	$6,91 \times 10^9$	$5,55 \times 10^9$	$4,54 \times 10^{-12}$	$3,05 \times 10^{10}$	$1,80 \times 10^9$	$6,98 \times 10^{-12}$	$1,11 \times 10^{11}$	$7,49 \times 10^9$	$4,99 \times 10^{-12}$
	350	$2,30 \times 10^{-11}$	$7,39 \times 10^{11}$	$1,49 \times 10^{10}$	$1,04 \times 10^{10}$	$5,70 \times 10^{-12}$	$7,82 \times 10^{10}$	$3,61 \times 10^9$	$1,02 \times 10^{-11}$	$4,55 \times 10^{11}$	$1,51 \times 10^{10}$	$4,20 \times 10^{-12}$
	400	$2,53 \times 10^{-11}$	$1,52 \times 10^{12}$	$2,64 \times 10^{10}$	$1,66 \times 10^{10}$	$6,90 \times 10^{-12}$	$1,56 \times 10^{11}$	$6,06 \times 10^9$	$1,41 \times 10^{-11}$	$1,32 \times 10^{12}$	$2,54 \times 10^{10}$	$3,83 \times 10^{-12}$
	450	$2,59 \times 10^{-11}$	$2,47 \times 10^{12}$	$4,12 \times 10^{10}$	$2,38 \times 10^{10}$	$8,15 \times 10^{-12}$	$2,64 \times 10^{11}$	$9,04 \times 10^9$	$1,87 \times 10^{-11}$	$3,02 \times 10^{12}$	$3,80 \times 10^{10}$	$3,66 \times 10^{-12}$
	500	$2,35 \times 10^{-11}$	$3,16 \times 10^{12}$	$5,89 \times 10^{10}$	$3,16 \times 10^{10}$	$9,40 \times 10^{-12}$	$3,96 \times 10^{11}$	$1,24 \times 10^{10}$	$2,42 \times 10^{-11}$	$5,89 \times 10^{12}$	$5,25 \times 10^{10}$	$3,62 \times 10^{-12}$

<b>BHandHLYP</b> <b>aug-cc-pVDZ</b>	200	$6,82 \times 10^{-14}$	$1,25 \times 10^9$	$1,07 \times 10^{10}$	$9,69 \times 10^9$	$1,56 \times 10^{-13}$	$1,49 \times 10^9$	$3,56 \times 10^9$	$1,82 \times 10^{-14}$	$1,33 \times 10^8$	$4,26 \times 10^9$	$5,16 \times 10^{-13}$
	250	$8,32 \times 10^{-14}$	$4,51 \times 10^9$	$2,43 \times 10^{10}$	$2,06 \times 10^{10}$	$2,07 \times 10^{-13}$	$5,47 \times 10^9$	$8,63 \times 10^9$	$3,27 \times 10^{-14}$	$7,09 \times 10^8$	$8,74 \times 10^9$	$6,16 \times 10^{-13}$
	300	$9,39 \times 10^{-14}$	$9,92 \times 10^9$	$4,14 \times 10^{10}$	$3,39 \times 10^{10}$	$2,55 \times 10^{-13}$	$1,31 \times 10^{10}$	$1,55 \times 10^{10}$	$5,10 \times 10^{-14}$	$2,16 \times 10^9$	$1,41 \times 10^{10}$	$6,97 \times 10^{-13}$
	350	$1,02 \times 10^{-13}$	$1,65 \times 10^{10}$	$6,03 \times 10^{10}$	$4,82 \times 10^{10}$	$3,00 \times 10^{-13}$	$2,36 \times 10^{10}$	$2,34 \times 10^{10}$	$7,30 \times 10^{-14}$	$4,79 \times 10^9$	$1,97 \times 10^{10}$	$7,70 \times 10^{-13}$
	400	$1,07 \times 10^{-13}$	$2,33 \times 10^{10}$	$7,96 \times 10^{10}$	$6,25 \times 10^{10}$	$3,42 \times 10^{-13}$	$3,59 \times 10^{10}$	$3,19 \times 10^{10}$	$9,89 \times 10^{-14}$	$8,69 \times 10^9$	$2,53 \times 10^{10}$	$8,37 \times 10^{-13}$
	450	$1,11 \times 10^{-13}$	$2,94 \times 10^{10}$	$9,84 \times 10^{10}$	$7,65 \times 10^{10}$	$3,82 \times 10^{-13}$	$4,85 \times 10^{10}$	$4,04 \times 10^{10}$	$1,29 \times 10^{-13}$	$1,38 \times 10^{10}$	$3,08 \times 10^{10}$	$9,06 \times 10^{-13}$
	500	$1,14 \times 10^{-13}$	$3,44 \times 10^{10}$	$1,16 \times 10^{11}$	$8,98 \times 10^{10}$	$4,18 \times 10^{-13}$	$6,06 \times 10^{10}$	$4,89 \times 10^{10}$	$1,62 \times 10^{-13}$	$1,99 \times 10^{10}$	$3,59 \times 10^{10}$	$9,73 \times 10^{-13}$

Entretanto, o valor encontrado, em 298 K, ainda apresenta, aproximadamente, uma ordem de grandeza de diferença daquele visto experimentalmente. Desta forma, foi utilizada a Teoria RRKM, e, portanto, os coeficientes de velocidade microcanônicos (mCVT) foram calculados e os melhores resultados foram obtidos com a base aug-cc-pVDZ, Tabela 13, onde  $k_E$  corresponde aos coeficientes de velocidade para o confômero *a* e  $k_Z$  corresponde aos coeficientes de velocidade para o confômero *b*. Em 298 K, o coeficiente de velocidade obtido foi igual a  $8,10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabela 13** - Coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos,  $k_{\text{global}}$  ( $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), calculados em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH, em função da temperatura.

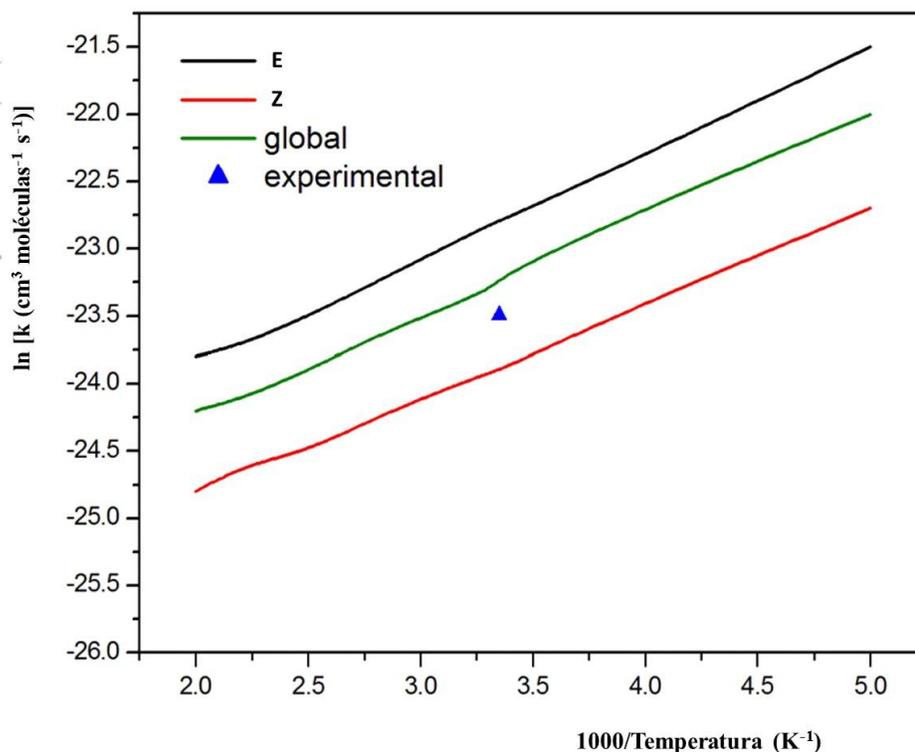
Temperatura (K)	$k_Z$	$k_E$	$k_{\text{global}}$
200	$1,33 \times 10^{-10}$	$4,50 \times 10^{-10}$	$2,83 \times 10^{-10}$
250	$6,58 \times 10^{-11}$	$2,04 \times 10^{-10}$	$1,32 \times 10^{-10}$
300	$4,12 \times 10^{-11}$	$1,21 \times 10^{-10}$	$7,96 \times 10^{-11}$
350	$2,97 \times 10^{-11}$	$8,32 \times 10^{-11}$	$5,57 \times 10^{-11}$
400	$2,35 \times 10^{-11}$	$6,34 \times 10^{-11}$	$4,29 \times 10^{-11}$
450	$1,97 \times 10^{-11}$	$5,16 \times 10^{-11}$	$3,53 \times 10^{-11}$
500	$1,74 \times 10^{-11}$	$4,40 \times 10^{-11}$	$3,04 \times 10^{-11}$

Os coeficientes de velocidade calculados em BHandHLYP/aug-cc-pVDZ diminuem com o aumento da temperatura e seguem a seguinte expressão (em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $\text{kJ mol}^{-1}$ ):

$$k(T) = 6,69 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{6,21}{RT}\right) \quad (\text{Equação 39})$$

### **4.3 Comparação dos Coeficientes de Velocidade Teóricos com o Coeficiente de Velocidade experimental**

A Figura 28 mostra a comparação entre os coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos calculados no intervalo de 200 a 500 K e o coeficiente de velocidade experimental obtido a 298 K.



**Figura 28** - Coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos e coeficiente de velocidade experimental (em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), em função da temperatura (K). Os coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos foram calculados usando os dados obtidos em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

Nos cálculos teóricos somente o canal de adição do radical hidroxila à insaturação do Z-3-hexeno foi considerado. Para a comparação dos coeficientes de velocidade teóricos e experimentais deve ser observado que o coeficiente de velocidade experimental,  $(6,27 \pm 0,66) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , corresponde a soma dos canais de adição e abstração de hidrogênio.

Os resultados sugerem que o mecanismo teórico, baseado nos cálculos da DFT, utilizando o método do estado de transição variacional microcanônico é satisfatório para a compreensão dos resultados experimentais, para auxiliar nas observações experimentais e para propor um modelo da cinética da reação. A boa concordância dos dados experimentais com os resultados teóricos, contribui significativamente para a validação da metodologia teórica para o cálculo dos coeficientes de velocidade para reações de alcenos com radicais OH.

#### 4.4 Análise de Reatividade

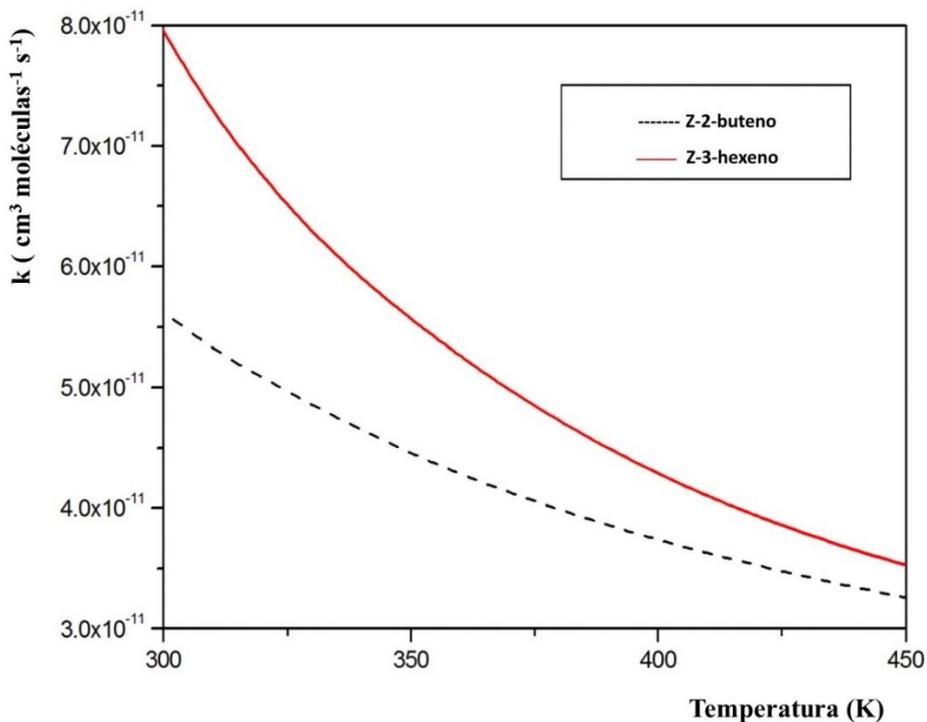
Com o intuito de avaliar os coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH, uma análise comparativa da reatividade de uma série de alcenos com os radicais OH, foi realizada. Valores semelhantes são observados para os coeficientes de velocidade, em  $296 \pm 2$  K, das reações de radicais OH, com propeno ( $3,0 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (NIELSEN et al., 1990), 1-buteno ( $3,1 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), 1-penteno ( $3,1 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) e 1-hexeno ( $3,7 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (ATKINSON, 1986).

A adição de grupos alquila ao longo da cadeia carbônica, quando a dupla ligação está no átomo de carbono terminal, aparentemente, não interfere no coeficiente de velocidade. No entanto, observa-se um aumento dos coeficientes de velocidade para reações com radicais hidroxila mediante a substituição do átomo de hidrogênio ligado à átomos de carbono da dupla ligação, por um grupo alquila. Quando os coeficientes de velocidade para a reação de radicais OH com Z-2-buteno ( $5,6 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) ou Z-2-penteno ( $6,5 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (ATKINSON, 1986) são comparados com coeficientes de velocidade de reações de radicais OH com propeno, ou qualquer outro composto do grupo anteriormente mencionado, os valores

aumentam quase que duas vezes. Esse aumento dos coeficientes de velocidade pode ser explicado devido à substituição de átomos de H por um grupo que é doador de elétrons.

Os compostos Z-2-buteno e Z-3-hexeno possuem cadeias carbônicas equivalentes, com dois átomos de H e dois grupos alquila ligados aos átomos de carbono da dupla ligação. Por isso, esperam-se reatividades semelhantes frente a radicais OH. Assim, os coeficientes de velocidade devem ter valores semelhantes. De fato, o valor do coeficiente de velocidade experimental encontrado para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH, a 298 K, apresenta um desvio de 12% em relação ao coeficiente de velocidade para a reação do Z-2-buteno com radicais OH. Estas observações são suportadas por trabalhos anteriores, (COMETTO et al., 2008; GIBILISCO; SANTIAGO; TERUEL, 2013) que sugerem que a dependência dos coeficientes de velocidade com o aumento da cadeia carbônica parece ser muito fraca, a menos que a estrutura apresente uma substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo alquila no átomo de carbono da ligação dupla, que gera um aumento dos valores dos coeficientes de velocidade. A Figura 29 compara os valores dos coeficientes de velocidade teóricos obtidos para a reação de adição de radicais OH ao Z-3-hexeno com os coeficientes de velocidade experimentais para a reação do Z-2-buteno com radicais OH obtidos por Atkinson (1986). Além da semelhança entre os coeficientes de velocidade experimentais para as reações do Z-2-buteno e do Z-3-hexeno com radicais OH, a 298 K, os coeficientes de velocidade teóricos para a reação do Z-3-hexeno com radicais OH também estão em bom acordo com os coeficientes de velocidade experimentais para a reação do Z-2-buteno com radicais OH, na faixa de temperatura de 300 - 450 K. O perfil dos coeficientes de velocidade em função da temperatura para as duas reações pode ser visto na

Figura 29. Os coeficientes de velocidade teóricos e experimentais apresentam desvios menores que 25%.



**Figura 29** - Coeficientes de velocidade (em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) para as reações de radicais hidroxila com Z-2-buteno obtidos experimentalmente (Atkinson, 1986) e valores dos coeficientes obtidos neste trabalho para o Z-3-hexeno, em função da temperatura (K).

#### 4.5 Implicações em Química Atmosférica

Além da reação do Z-3-hexeno com radicais OH, outros agentes oxidantes também podem reagir com o alceno em questão, como exemplo:  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_3$ . Por isso foram calculados os tempos de vida do Z-3-hexeno na troposfera, considerando a reação do alceno alguns agentes oxidantes e utilizando a equação abaixo:

$$\tau_x = \frac{1}{k_x[X]} \quad (\text{Equação 40})$$

onde X = radicais OH ou NO<sub>3</sub> ou moléculas de O<sub>3</sub>, utilizando a média de 12 h durante o dia da concentração global de radicais OH que equivale a 1×10<sup>6</sup> radicais cm<sup>-3</sup> (PRINN et al., 1982), a média de 12h da concentração noturna de NO<sub>3</sub> equivalente a 5×10<sup>8</sup> mol cm<sup>-3</sup> (SHU; ATKINSON, 1995) e a média de 24 h da concentração de O<sub>3</sub> que equivale a 7×10<sup>11</sup> moléculas cm<sup>-3</sup> (LOGAN, 1985). Os tempos de vida estimados, devido às reações do Z-3-hexeno com radicais hidroxila e NO<sub>3</sub> e ozônio, foram 4,43, 1,27 (no período noturno) e 2,75 horas, respectivamente. Estes valores não levam em consideração as condições atmosféricas e as diferentes estações do ano que são capazes de alterar as concentrações dos agentes oxidantes. A partir desses dados, pode-se inferir que o Z-3-hexeno é rapidamente removido na fase gasosa por estes oxidantes, sugerindo que este composto é degradado perto de suas fontes de emissão.

## **CAPÍTULO V- REAÇÃO DO Z-3-HEXENO COM ÁTOMOS DE CLORO**

### **5.1 Determinação Experimental do Coeficiente de Velocidade para a Reação do Z-3-hexeno com Átomos de Cloro**

O coeficiente de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro foi determinado, experimentalmente, a partir do método relativo, utilizando câmaras de reação colapsáveis, com dois compostos de referência.

#### **5.1.1 Otimização das condições cromatográficas e escolha do composto de referência**

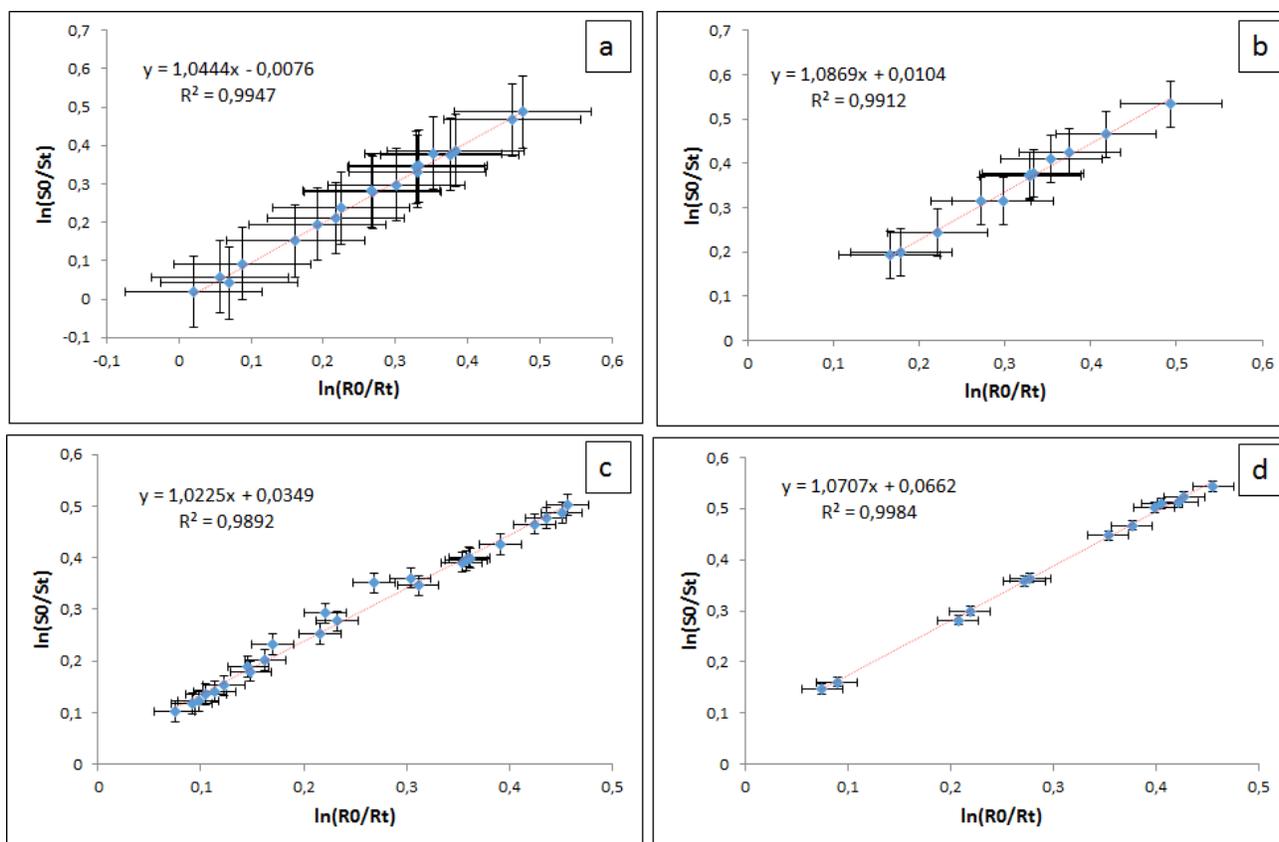
Para a realização dos experimentos, as seguintes condições cromatográficas foram adotadas: temperatura do injetor: 200 °C; temperatura da coluna: mantida a 33 °C durante 20 minutos; temperatura do detector: 300 °C. O gás hélio foi utilizado como fase móvel com fluxo de 0,8 mL min<sup>-1</sup>.

Os experimentos iniciais para determinação dos tempos de retenção dos reagentes e de seus produtos após fotólise foram realizados, nas condições cromatográficas descritas acima. O Z-3-hexeno apresentou um tempo de retenção de 4,87 minutos. Átomos de cloro foram gerados por fotólise de cloreto de tricloro acetila. Este composto, assim como seus produtos de fotólise, não apresentaram tempos de retenção próximos aos do composto de interesse.

Os experimentos foram realizados numa câmara de reação de 80 L e a escolha dos compostos de referência, descrita no capítulo anterior, seguiu os critérios necessários, sendo por fim selecionados n-heptano e o ciclopentano como compostos de referência.

### 5.1.2 Experimentos realizados com n-heptano como referência

Os reagentes foram inseridos na câmara de reação a partir do sistema de vácuo. As concentrações do Z-3-hexeno e n-heptano, na câmara de reação foram de  $7,31 \times 10^{14}$  e  $6,16 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ , respectivamente, nos quatro experimentos realizados, com dispersão entre 1-11%. A concentração inicial do precursor de átomos de cloro, o cloreto de tricloro acetila, foi de  $2,0 \times 10^{18}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ . A principal diferença entre os experimentos consiste no gás de arraste: nos dois primeiros experimentos, o  $\text{N}_2$  foi utilizado como gás de arraste e nos dois últimos experimentos, adotou-se o ar sintético. Após sucessivas fotólises, foi possível construir os gráficos apresentados na Figura 30, onde *a* e *b* foram experimentos realizados com  $\text{N}_2$  e *c* e *d*, experimentos realizados com ar sintético.



**Figura 30** - Gráfico de  $\ln(S_0/S_t)$  vs.  $\ln(R_0/R_t)$  para a reação de átomos de cloro com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o n-heptano. a e b: experimentos com  $N_2$  como gás carreador dos reagentes. c e d: experimentos com ar sintético como gás carreador dos reagentes.

O coeficiente de velocidade da reação do n-heptano com átomos de cloro foi determinado por Ezell et al. (2002), sendo  $(3,97 \pm 0,27) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a 298 K. Os coeficientes de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro foram calculados a partir do valor do coeficiente de velocidade da reação entre o composto de referência com átomos de cloro e os coeficientes angulares das retas apresentadas na Figura 30. Diferentes gases de arraste foram utilizados para observar se o uso de um em detrimento do outro afetaria a reação e os valores dos

coeficientes de velocidade experimentais, entretanto isso não foi verificado. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** - Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro, com o n-heptano como composto de referência.

Experimentos	Gás de arraste	Coeficiente Angular	Coeficiente de velocidade ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
A	N <sub>2</sub>	1,04±0,02	$(4,15±0,29) \times 10^{-10}$
B	N <sub>2</sub>	1,09±0,03	$(4,31±0,32) \times 10^{-10}$
C	Ar sintético	1,02±0,02	$(4,06±0,29) \times 10^{-10}$
D	Ar sintético	1,07±0,01	$(4,25±0,29) \times 10^{-10}$

### 5.1.3 Experimentos realizados com ciclopentano como referência

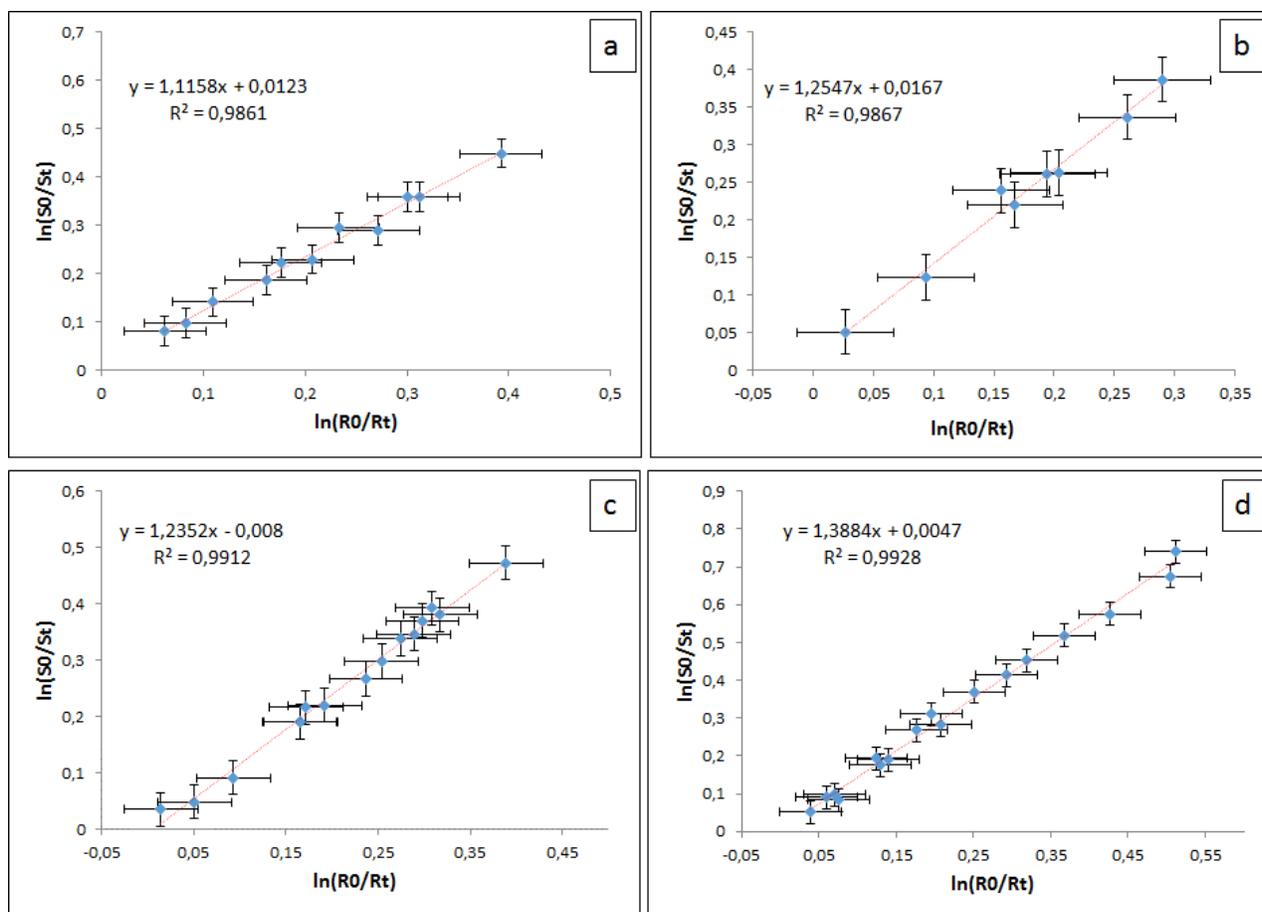
No experimento com o ciclopentano, como composto de referência, os reagentes também foram inseridos na câmara de reação a partir do sistema de vácuo. Nos quatro experimentos a concentração do Z-3-hexeno foi de  $7,31 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ . A concentração do ciclopentano foi de  $9,67 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ , em três experimentos, e de  $4,83 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  em apenas um deles. A concentração inicial do precursor de átomos de cloro, cloreto de tricloro acetila, foi de  $2,0 \times 10^{18}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ . Além da concentração que foi modificada no segundo experimento, no primeiro experimento N<sub>2</sub> foi utilizado como gás de arraste e nos demais foi utilizado ar sintético, Tabela 15.

**Tabela 15-** Concentrações (em moléculas cm<sup>-3</sup>) dos reagentes utilizados nos experimentos.

Experimentos	Gás de arraste	Concentração do	Concentração do
		Z-3-hexeno*	ciclopentano*
		(moléculas cm <sup>-3</sup> )	(moléculas cm <sup>-3</sup> )
A	N <sub>2</sub>	7,31×10 <sup>14</sup>	9,67×10 <sup>14</sup>
B	Ar sintético	7,31×10 <sup>14</sup>	4,83×10 <sup>14</sup>
C	Ar sintético	7,31×10 <sup>14</sup>	9,67×10 <sup>14</sup>
D	Ar sintético	7,31×10 <sup>14</sup>	9,67×10 <sup>14</sup>

\*com dispersão entre 1-6%

Após sucessivas fotólises, foram contruídos os gráficos mostrados na Figura 31, onde *a* foi o experimento realizado com N<sub>2</sub> e *b*, *c* e *d*, experimentos realizados com ar sintético.



**Figura 31** - Gráfico de  $\ln(S_0/S_t)$  vs.  $\ln(R_0/R_t)$  para a reação de átomos de cloro com Z-3-hexeno. Onde S: Z-3-hexeno e R: Composto de Referência. O composto de referência utilizado foi o ciclopentano. a: experimentos com  $N_2$  como gás carreador dos reagentes. b, c e d: experimentos com ar sintético como gás carreador dos reagentes.

O coeficiente de velocidade da reação do n-heptano com átomos de cloro já foi estudado por Wallington et al. (1989) e seu valor corresponde a  $(32,6 \pm 1,0) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a 298 K. Com os coeficientes angulares obtidos nos experimentos mostrados acima, pode-se determinar os coeficientes de velocidade da reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro para cada experimento, Tabela 16.

**Tabela 16-** Coeficientes de velocidade obtidos para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro, com o ciclopentano como composto de referência.

Experimentos	Gás de arraste	Coeficiente Angular	Coeficiente de velocidade ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
a	N <sub>2</sub>	1,12±0,44	(3,64±0,18)×10 <sup>-10</sup>
b	Ar sintético	1,25±0,06	(4,09±0,23)×10 <sup>-10</sup>
c	Ar sintético	1,23±0,03	(4,03±0,16)×10 <sup>-10</sup>
d	Ar sintético	1,39±0,03	(4,53±0,17)×10 <sup>-10</sup>

#### 5.1.4 Comparação entre os coeficientes de velocidade obtidos com diferentes compostos de referência

Pode-se observar nos gráficos anteriores, para as reações do Z-3-hexeno com átomos de cloro, que existe linearidade, os coeficientes de determinação encontram-se com valores significativos,  $R^2 > 0,99$ , e também, o eixo na origem parte praticamente do zero, sugerindo que a contribuição de reações secundárias do composto orgânico volátil ou dos compostos de referência com os produtos das reações pode ser considerada desprezível.

Os coeficientes de velocidade obtidos a partir dos experimentos com os dois compostos de referência apresentaram dispersão insignificante, sendo  $(4,13 \pm 0,51) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  o valor médio. O erro apresentado no coeficiente de velocidade equivale a duas vezes o desvio padrão.

As correspondentes incertezas relativas encontradas na determinação do coeficiente de velocidade, utilizando n-heptano e ciclopentano como os compostos de referência foram as seguintes: 6,80% e 3,07% para  $\left(\frac{\delta_{ref}}{k_{ref}}\right)$ , 2,97% e 4,73% para  $\left(\frac{\delta_{\alpha}}{\alpha}\right)$ , fornecendo os valores de incerteza de  $0,32 \times 10^{-10}$  e  $0,23 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

Os dois compostos de referência foram satisfatórios para a determinação do coeficiente de velocidade para a reação de átomos de cloro com o Z-3-hexeno e o valor final do coeficiente de velocidade obtido foi  $(4,13 \pm 0,51) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

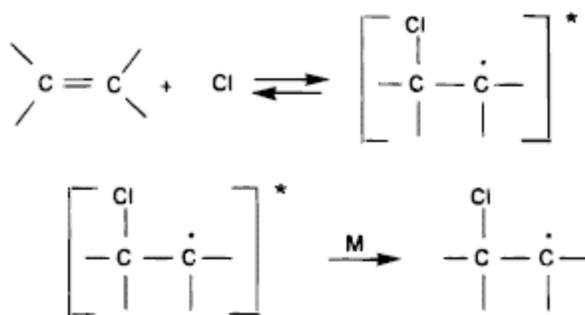
## 5.2 Análise de Reatividade

As reações de átomos de cloro com alcanos são iniciadas pela via de abstração do átomo de hidrogênio e formação de HCl. Sabe-se que reações de alcenos com átomos de cloro podem seguir através de três canais: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica do átomo de cloro aos carbonos que participam da dupla ligação e também pelo mecanismo de adição-eliminação, que também gera como produto HCl (CHU et al., 2015; ESTILLORE; VISGER; SUITS, 2010). Portanto, o coeficiente de velocidade global obtido é a soma de todos os canais possíveis:

$$k_{global} = k_{abst} + k_{add} + k_{add-elim}$$

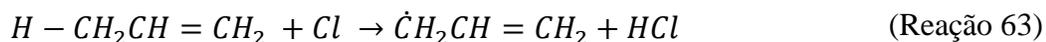
onde abst: abstração, add: adição e add-elim: adição-eliminação.

Estudos demonstraram que o mecanismo para a reação de átomos de cloro com eteno e 1,2-propadieno, em temperatura ambiente, é governado pelo canal de adição, Figura 32.



**Figura 32** - Reação de adição. Fonte: (STUTZ et al., 1998)

Nas demais moléculas, o radical intermediário formado após adição (terciário, secundário ou primário) possui importante contribuição no coeficiente de velocidade. Para a reação do propeno, por exemplo, a presença de átomos de hidrogênio ligados ao átomo de carbono saturado (hidrogênio alílico), adjacente a ligação dupla, também permite que ocorra o canal de abstração, devido ao caráter fraco da ligação carbono-hidrogênio alílica. A energia de dissociação de uma ligação carbono-hidrogênio alílica é inferior as energias das demais ligações entre um átomo de carbono e um átomo de hidrogênio. Sendo assim, para esta reação, também pode ser observado o canal de abstração (STUTZ et al., 1998):



Em alta pressão, foi verificado como produto principal o 1,2-dicloropropano, caracterizando que a reação do propeno com átomos de cloro é governada pelo canal de adição.

Quando a pressão é diminuída, é observado outro produto, 3-cloropropeno, indicando que o canal de adição torna-se mais lento e o canal de abstração passa a ser relevante.

Braña e Sordo (2003) construíram a superfície de energia potencial para a reação utilizando como nível teórico QCISD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ e indicaram que o caminho de reação é constituído por um canal de adição, a partir de um intermediário pré-barreira, e dois canais de abstração. Para a reação do propeno com átomos de cloro, o canal de adição parece ser o mais importante, exceto em elevadas temperaturas e em baixas pressões, devido a facilidade para abstração de um átomo de hidrogênio alílico, ocorrendo competição entre os canais de adição e abstração (TAATJES, 1999).

Existe pouca informação acerca da reatividade de alcanos e alcenos envolvendo reações com átomos de cloro na literatura. Portanto, com o intuito de realizar uma comparação entre as reatividades dos mesmos, coeficientes de velocidade disponíveis na literatura, obtidos em temperatura e pressão ambiente, para diferentes alcenos e alcanos foram encontrados e comparados.

Os alcenos foram separados em dois grupos, o primeiro consiste numa série de alcenos homólogos a partir da fórmula geral  $C_nH_{2n}$ , com  $n$  variando de 2 até 9 (eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e 1-noneno), e o segundo grupo consiste na substituição dos átomos de hidrogênio do eteno por metilas (eteno, propeno, Z-2-buteno, 2-metil-2-buteno e 2,3-dimetil-2-buteno). A Tabela 17, além de disponibilizar os coeficientes de velocidade dos alcenos com átomos de cloro, também destaca os valores dos coeficientes de velocidade dos respectivos alcenos com os radicais OH, a fim de comparação.

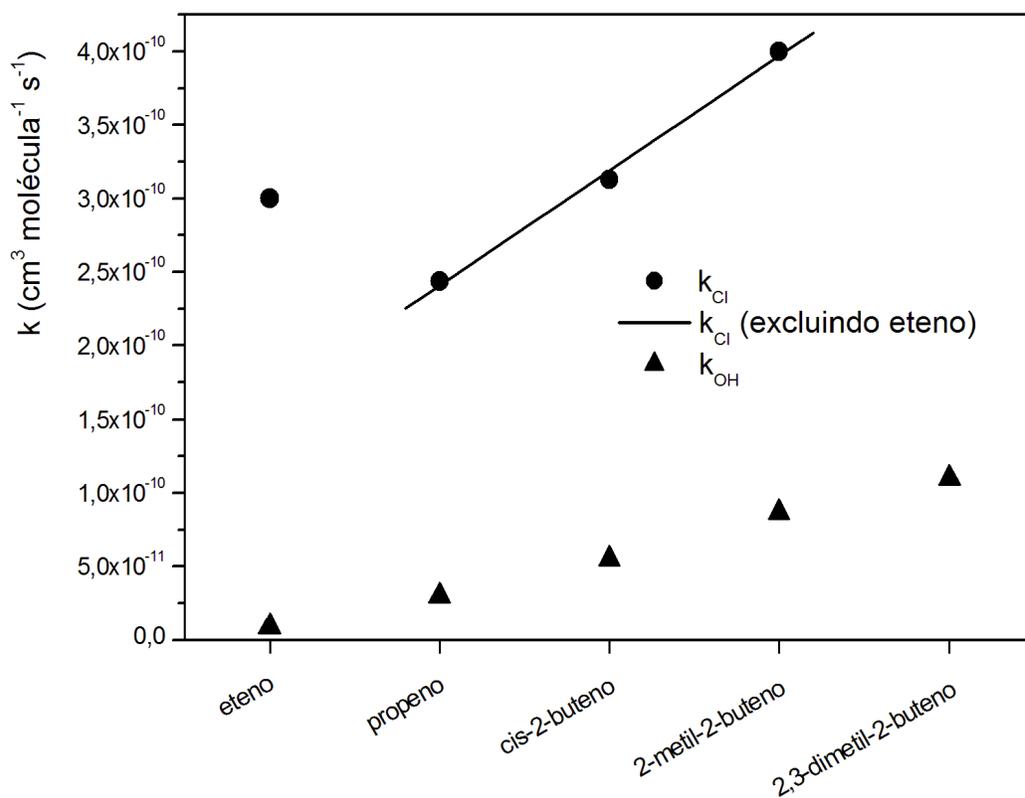
**Tabela 17-** Coeficientes de velocidade para reações de átomos de cloro e radicais hidroxila com uma série de alcenos.

<b>Alceno</b>	<b>k<sub>Cl</sub> (cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>OH</sub> (cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>
Eteno	3,0×10 <sup>-10</sup> (ATKINSON et al., 1997)	8,51×10 <sup>-12</sup> (ATKINSON,1986)
Propeno	2,44×10 <sup>-10</sup> (ATKINSON; ASCHMANN, 1985)	3,01×10 <sup>-11</sup> (ATKINSON et al., 1989)
1-buteno	3,0×10 <sup>-10</sup> (ORLANDO et al., 2003)	3,15×10 <sup>-11</sup> (ATKINSON,1986)
1-penteno	3,97×10 <sup>-10</sup> (EZEL et al., 2002)	3,12×10 <sup>-11</sup> (ATKINSON; ASCHMANN,1984)
1-hexeno	4,0×10 <sup>-10</sup> (STUTZ et al., 1998)	3,69×10 <sup>-11</sup> (ATKINSON; ASCHMANN,1984)
1-hepteno	4,4 × 10 <sup>-10</sup> (WALAVALKAR et al.,2013)	3,9 × 10 <sup>-11</sup> (ASCHMANN; ATKINSON, 2008)
1-octeno	5,5 × 10 <sup>-10</sup> (WALAVALKAR et al.,2013)	4,1 × 10 <sup>-11</sup> (ASCHMANN; ATKINSON, 2008)
1-noneno	5,9 × 10 <sup>-10</sup> (WALAVALKAR et al.,2013)	4,3 × 10 <sup>-11</sup> (ASCHMANN; ATKINSON, 2008)
Z-2-buteno	3,13×10 <sup>-10</sup> (KAISER et al., 2007)	5,60×10 <sup>-11</sup> (ATKINSON,1986)

2-metil-2-buteno	$4,0 \times 10^{-10}$ (EZELL et al, 2002)	$8,72 \times 10^{-11}$ (ATKINSON,1986)
2,3-dimetil-2-buteno	Valor não encontrado	$1,10 \times 10^{-11}$ (ATKINSON,1986)

---

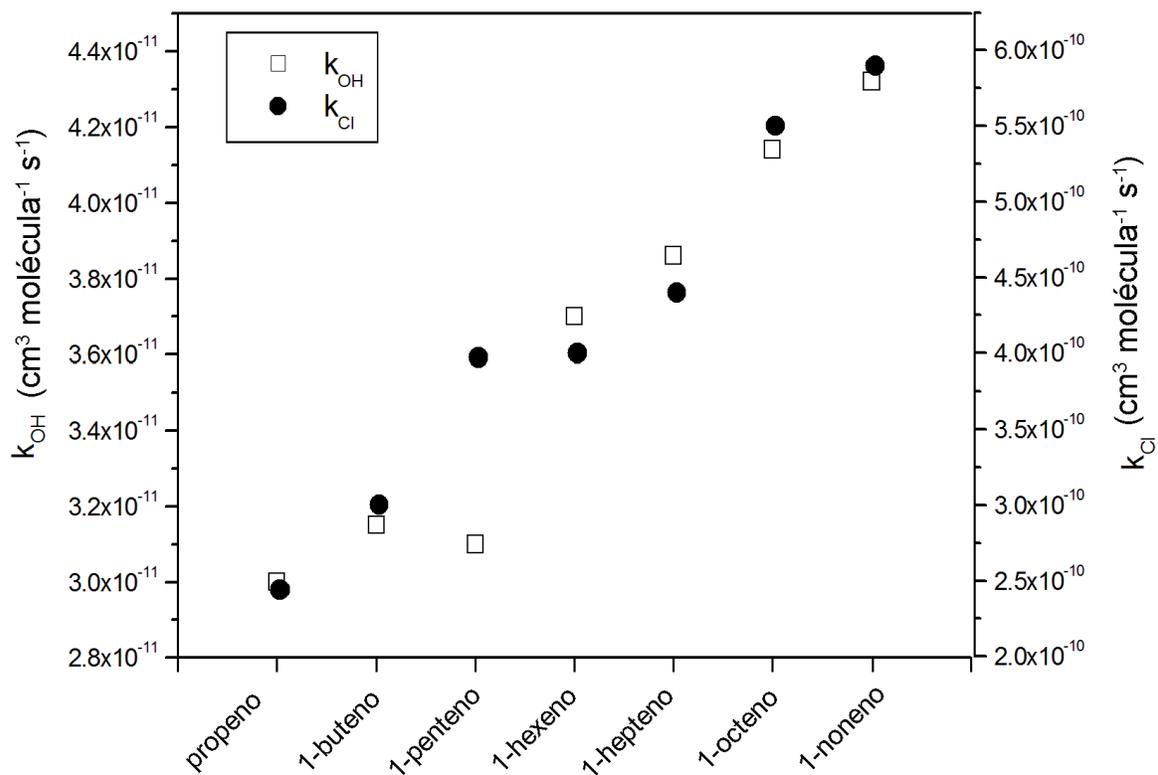
No grupo onde ocorre a substituição de átomos de hidrogênio por grupos metila pode-se observar a contribuição da adição eletrofílica. A Figura 33, mostra que as contribuições para as adições eletrofílicas tanto de átomos de Cl e de radicais OH são altas nesse grupo. A correlação observada para os alcenos com radicais OH (triângulos) é alta (com  $R^2$  igual a 0,995), enquanto que com átomos de cloro é baixa (círculos). Eliminando o eteno do grupo a correlação linear torna-se excelente (com  $R^2$  igual a 0,996) e mostra que a contribuição da substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo metila para a reatividade com átomos de cloro é maior do que para a reação dos alcenos com radicais OH.



**Figura 33-** Substituição de átomos de hidrogênio por grupos metila em alcenos e comparação de suas reatividades frente a átomos de cloro e radicais OH. Fonte: Dados da Tabela 17.

A contribuição para a adição eletrofílica para reações com átomos de cloro é maior do que para a adição de radicais OH e isto pode ser explicado assumindo a hipótese de que o átomo de cloro é um eletrófilo mais forte que o radical OH, o que explicaria também o coeficiente de velocidade do eteno com átomos de cloro dez vezes maior do que com radicais OH. Essa hipótese é testada observando os dados da literatura apresentados na Figura 33 e também com cálculos CCSD(T) realizados, onde, de fato, a afinidade ao elétron calculada para o cloro (3,51 eV) é quase o dobro da calculada para o radical OH (1,40 eV).

No outro grupo de alcenos, onde ocorre o aumento da cadeia carbônica, a contribuição para a adição eletrofílica deve ser pequena, uma vez que a contribuição da substituição de uma metila por outro grupo alquil para a densidade da nuvem  $\pi$  no alceno é menor quando comparada com a substituição de um átomo de hidrogênio por uma metila. Além disso, o número de átomos de hidrogênio disponíveis aumenta e por isso a contribuição do canal de abstração de um átomo de hidrogênio pode ser aumentada. Para reações com radicais OH, os coeficientes de velocidade não possuem uma diferença significativa com o aumento da cadeia carbônica, como já encontra-se descrito na literatura (COMETTO et al., 2008; GIBILISCO; SANTIAGO; TERUEL, 2013). Mas a contribuição do aumento da cadeia lateral para a reatividade dos alcenos frente a átomos de cloro é muito expressiva e tão significativa quanto aquela verificada no grupo anterior, Figura 34.



**Figura 34-** Série homóloga de alcenos e comparação de suas reatividades frente a átomos de cloro e radicais OH. Fonte: Dados da Tabela 17.

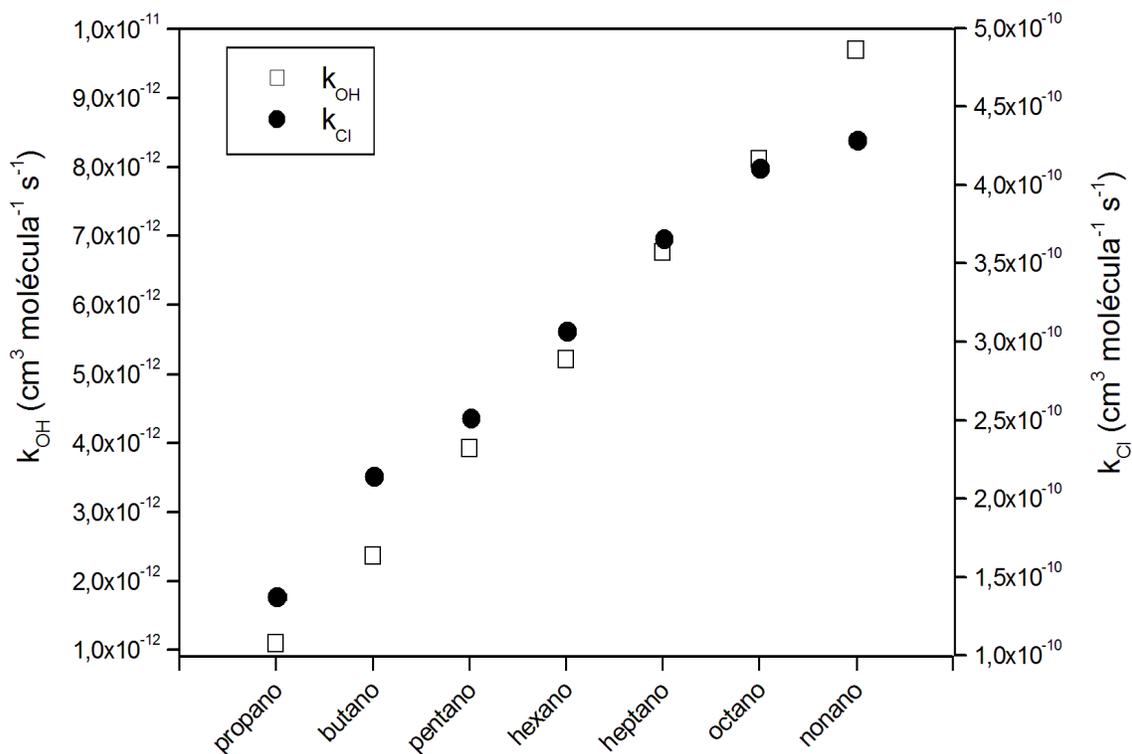
Uma análise dos coeficientes de velocidade para reações de alcanos com radicais OH e átomos de cloro, onde somente o canal de abstração de hidrogênio é importante, também foi realizada, Tabela 18.

**Tabela 18-** Coeficientes de velocidade para reações de átomos de cloro e radicais hidroxila com uma série de alcanos.

<b>Alcano</b>	<b><math>k_{OH}</math> (<math>\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}</math>)</b>	<b><math>k_{Cl}</math> (<math>\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}</math>)</b>
Propano	$1,09 \times 10^{-12}$ (ATKINSON, 2003)	$1,37 \times 10^{-10}$ (ATKINSON, 1997)
Butano	$2,36 \times 10^{-12}$ (ATKINSON, 2003)	$2,14 \times 10^{-10}$ (TYNDALL, 1997)
Pentano	$3,92 \times 10^{-12}$ (SIVARAMAKRISHNAN; MICHAEL, 2009)	$2,51 \times 10^{-10}$ (HOOSHIYAR; NIKI, 1995)
Hexano	$5,20 \times 10^{-12}$ (ATKINSON, 2003)	$3,06 \times 10^{-10}$ (HOOSHIYAR; NIKI, 1995)
Heptano	$6,76 \times 10^{-12}$ (ATKINSON, 2003)	$3,65 \times 10^{-10}$ (HOOSHIYAR; NIKI, 1995)
Octano	$8,1 \times 10^{-12}$ (ATKINSON, 2003)	$4,1 \times 10^{-10}$ (HOOSHIYAR; NIKI, 1995)
Nonano	$9,7 \times 10^{-12}$ (ATKINSON, 2003)	$4,3 \times 10^{-10}$ (ASCHMANN; ATKINSON, 1995)

Na Figura 35, as correlações podem ser observadas e encontram-se bons valores. A contribuição do aumento da cadeia lateral para a reatividade dos alcanos frente a radicais OH é praticamente a metade da verificada para os alceno, já a contribuição do aumento da cadeia lateral para a reatividade dos alcanos frente a átomos cloro é praticamente igual aquela verificada

para os alcenos. Com isso, essa análise indica que o aumento da cadeia lateral deve favorecer predominantemente a via de abstração de átomos de hidrogênio.



**Figura 35-** Série homóloga de alcanos e comparação de suas reatividades frente a átomos de cloro e radicais OH. Fonte: Dados da Tabela 18.

Uma possível estimativa para as razões de adição e abstração de abstração de hidrogênio pode ser feita com base no esquema estrutura-reatividade sugerido por Ezell et al., que considera o coeficiente de velocidade ( $k$ ) como uma soma de termos correspondentes à abstração átomos de hidrogênio não alílicos, adição à ligação dupla e abstração dos átomos de hidrogênio alílicos:

$$k = k^{n\tilde{a}o-alil} + k^{adi} + k^{alil} \quad (\text{Equação 41})$$

O primeiro termo nesta soma é obtido a partir da seguinte expressão:

$$k^{alkyl} = \sum \left[ \left( k^{1o} F(X) \right) + \left( k^{2o} F(X)F(Y) \right) + \left( k^{3o} F(X)F(Y)F(Z) \right) \right] \quad (\text{Equação 42})$$

onde  $k^{1o}$ ,  $k^{2o}$  e  $k^{3o}$  são as contribuições de abstrações de hidrogênio de grupos primários, secundários e terciários, respectivamente, para o coeficiente de velocidade global e  $F(X)$ ,  $F(Y)$  e  $F(Z)$  são fatores necessários para levar em conta os efeitos de grupo vizinhos. Os valores para parâmetros individuais foram publicados por Atkinson, 1997.

O segundo termo na Equação 41,  $k^{adi}$ , representa a contribuição do coeficiente de velocidade de adição para o coeficiente de velocidade global e leva em consideração a possível formação de radicais primários e secundários, dois radicais secundários equivalentes, radicais terciários e primários ou radicais terciários e secundários.

O termo  $k^{alil}$  na Equação 41 é a contribuição da abstração de hidrogênio alílico para o coeficiente de velocidade global e assume três valores possíveis para o hidrogênio conectado aos átomos de carbono primário, secundário ou terciário.

Tendo em conta este esquema, o coeficiente de velocidade global para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro pode ser previsto como  $4,27 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , de acordo com nosso resultado experimental  $((4,13 \pm 0.51) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$ . Além disso, as razões entre os canais de adição e de abstração de hidrogênio são iguais a 70 e 30%, sustentando a conclusão de que a contribuição do canal de abstração de hidrogênio não é negligenciável.

### 5.3 Implicações na Química Atmosférica

Para determinar o tempo de vida do Z-3-hexeno na troposfera, considerando a reação do alceno com átomos de cloro, utilizou-se a equação:

$$\tau_x = \frac{1}{k_x [X]} \quad (\text{Equação 43})$$

Onde  $[X]$  = concentração de átomos de cloro.

Utilizando a média global da concentração de átomos de cloro como  $1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (SPICER et al., 1998) e o coeficiente de velocidade obtido para a reação  $(4,13 \pm 0,51) \times 10^{-10}$   $\text{cm}^3$   $\text{molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , o tempo de vida estimado é igual a 2,8 dias. Estes valores não levam em consideração as condições atmosféricas e as diferentes estações do ano que são capazes de alterar as concentrações do agente oxidante.

Os tempos de vida, apresentados na Tabela 19 indicam que o Z-3-hexeno é rapidamente removido da troposfera na fase gasosa, o que sugere que o processo de reação com alguns agentes oxidantes, pode contribuir de forma significativa para a sua degradação atmosférica. Embora o principal processo de degradação troposférica do Z-3-hexeno não seja a partir da reação com átomos de cloro, esta reação não pode ser negligenciada, uma vez que em zonas

costeiras a concentração do cloro atinge valores entre  $10^3$  e  $10^6$  radicais  $\text{cm}^{-3}$ , e a reação com átomos de cloro torna-se competitiva, então.

**Tabela 19-** Tempos de vida estimados para as reações do Z-3-hexeno com os radicais OH e  $\text{NO}_3$ , com ozônio e com átomos de cloro.

	$k_X^a$		$\tau_X$
$k_{OH}$	$(6,27 \pm 0,66) \times 10^{-11} f$	$\tau_{OH}^b$	4,43 h
$k_{NO_3}$	$(4,37 \pm 0,49) \times 10^{-13} g$	$\tau_{NO_3}^c$	1,27 h
$k_{O_3}$	$(1,44 \pm 0,17) \times 10^{-16} h$	$\tau_{O_3}^d$	2,75 h
$k_{Cl}$	$(4,13 \pm 0,51) \times 10^{-10}$	$\tau_{Cl}^e$	2,8 d

<sup>a</sup>Todos os valores de k estão em 298 K e em  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ . <sup>b</sup>  $[\text{OH}] = 1 \times 10^6$  radicais  $\text{cm}^{-3}$  (PRINN et al., 2001), h= horas. <sup>c</sup>  $[\text{NO}_3] = 5 \times 10^8$  radicais  $\text{cm}^{-3}$  (SHU; ATKINSON,1995), h= horas. <sup>d</sup>  $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{11}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  (LOGAN,1985), h= horas. <sup>e</sup>  $[\text{Cl}] = 1 \times 10^4$  átomos  $\text{cm}^{-3}$  (SPICER et al.,1998), d= dias. <sup>f</sup> (Este trabalho). <sup>g</sup> (PFRANG et al., 2005). <sup>h</sup> (CALVERT et al., 2000). <sup>i</sup> (Este trabalho)

## **CAPÍTULO VI- FORMAÇÃO DE AEROSSOL ORGÂNICO SECUNDÁRIO A PARTIR DA REAÇÃO DE PHOTOOXIDAÇÃO E DE OZONÓLIZE DO Z-3-HEXEN-1-OL**

### **6.1 Efeito da Umidade Relativa e Acidez em Aerossol Orgânico Secundário Formado a partir da Photooxidação do Z-3-hexen-1-ol**

Seis experimentos foram realizados usando uma câmara de reação de 274.000 L, localizada ao ar livre numa região rural em Pittsboro, NC. Neste caso, a comparação entre os resultados obtidos deve ser feita apenas entre experimentos realizados no mesmo dia, uma vez que fatores como temperatura, umidade relativa e radiação solar não são reprodutíveis. As condições experimentais podem ser verificadas na Tabela 20.

**Tabela 20-** Condições experimentais para os experimentos do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila.

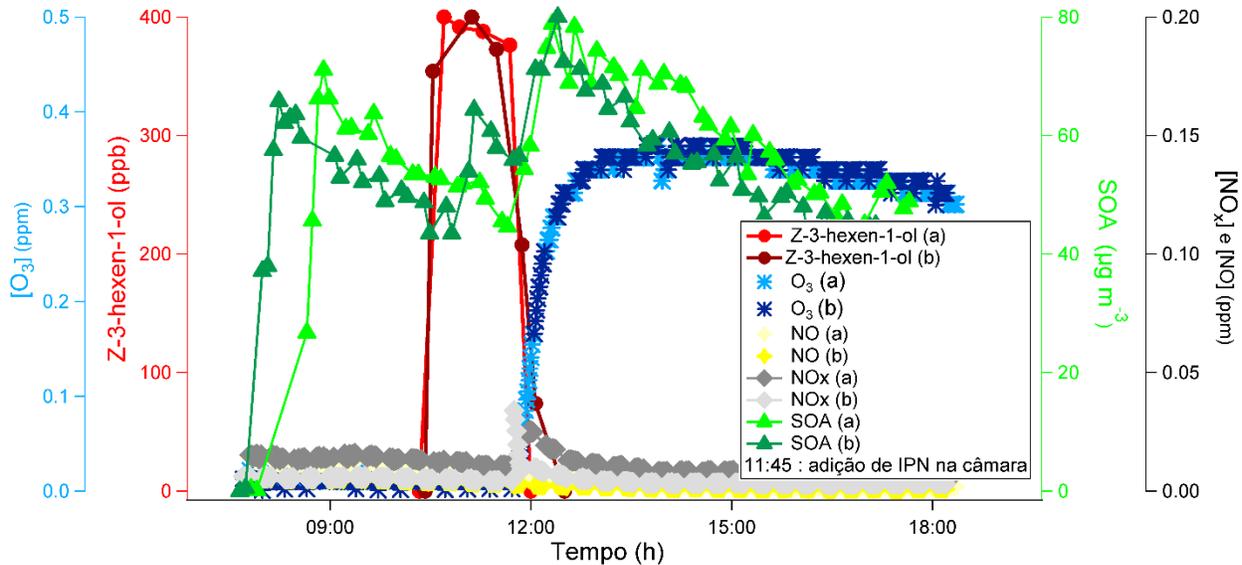
Data	[Z-3-hexen-1-ol] <sub>0</sub> (moléculas cm <sup>-3</sup> )	Lado da câmara	Aerossol	[IPN] <sub>0</sub> (moléculas cm <sup>-3</sup> )	T (K)	UR (%)	SOA massa (µg m <sup>-3</sup> )
14 Out 2015	9,84 × 10 <sup>12</sup>	N	N'	6,15 × 10 <sup>12</sup>	299-300	12	19,7
	9,84 × 10 <sup>12</sup>	S	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	299-300	12	26,5
18 Out 2015	9,84 × 10 <sup>12</sup>	N	N'	6,15 × 10 <sup>12</sup>	293-294	16	32,1
	9,84 × 10 <sup>12</sup>	S	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	293-294	16	31,3
21 Out 2015	9,84 × 10 <sup>12</sup>	N	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	299-N.I.	38	30,9
	9,84 × 10 <sup>12</sup>	S	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	299-N.I.	17	31,3
31 Out 2015	9,84 × 10 <sup>12</sup>	N	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	291-292	45	23,6
	9,84 × 10 <sup>12</sup>	S	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	291-292	26	34,2
16 Nov 2015	9,84 × 10 <sup>12</sup>	N	N'	6,15 × 10 <sup>12</sup>	292-293	40	26,8
	9,84 × 10 <sup>12</sup>	S	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	292-293	40	23,1
20 Nov 2015	9,84 × 10 <sup>12</sup>	N	N'	6,15 × 10 <sup>12</sup>	292-293	95	15,2
	9,84 × 10 <sup>12</sup>	S	A	6,15 × 10 <sup>12</sup>	292-293	95	13,4

N: Câmara localizada ao norte; S: câmara localizada ao sul; N': (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; A: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; IPN: nitrito de isopropila.

Os experimentos foram realizados utilizando uma concentração de  $4,84 \times 10^{12}$  moléculas cm<sup>-3</sup> (400 ppb) de Z-3-hexen-1-ol. Após a injeção de nitrito de isopropila no interior da câmara de reação, radicais hidroxila e NO<sub>2</sub> foram produzidos e a reação iniciada. Para os experimentos realizados no dia 31 de outubro de 2015, onde uma solução de sulfato de amônio 0,06 mol L<sup>-1</sup> com ácido sulfúrico 0,06 mol L<sup>-1</sup> foi adicionada com auxílio de um nebulizador nas duas

câmaras, localizadas ao sul e ao norte, a diferença entre os experimentos consiste na umidade relativa, onde na câmara localizada ao norte, a umidade relativa foi mantida em torno de 45% e, na câmara localizada ao sul, 26%. A Figura 36 mostra a variação das concentrações de Z-3-hexen-1-ol, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e aerossol orgânico secundário, em massa ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em função do tempo do experimento, onde tipicamente os experimentos eram iniciados entre 7:00 - 9:00h, e concluídos após 18:00h. Os resultados experimentais mostram que a formação de aerossol é iniciada rapidamente, após injeção de nitrito de isopropila, até atingir estabilização da concentração. Além de aerossol, também pode ser observado a formação de ozônio como consequência da fotólise de NO<sub>2</sub>, formando átomos de oxigênio que na presença de O<sub>2</sub> produzem O<sub>3</sub>.

Mesmo que a maior parte do Z-3-hexen-1-ol reaja com radicais hidroxila, a reação do Z-3-hexen-1-ol remanescente com ozônio não pode ser descartada, assim como reações secundárias dos produtos primários.



**Figura 36-** Concentração de Z-3-hexen-1-ol, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e aerossol orgânico secundário, em massa ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) em função do tempo do experimento realizado em condições de baixa (a) e alta umidade relativa (b) durante a fotooxidação do Z-3-hexen-1-ol (Data do experimento: 31 Outubro de 2015); IPN: nitrito de isopropila.

A Figura 36 também mostra que as concentrações de O<sub>3</sub>, NO e NO<sub>x</sub> apresentaram o mesmo perfil nas duas câmaras ao longo do experimento. Em condição de baixa umidade relativa (RH=26%) ocorreu a formação de  $34,21 \mu\text{g m}^{-3}$  de aerossol orgânico secundário e  $23,60 \mu\text{g m}^{-3}$  em condição de alta umidade relativa (RH=45%). Entretanto, quando comparados, os resultados das duas câmaras do dia 21 de outubro, os mesmos não apresentaram diferença significativa.

Experimentos executados no dia 18 de outubro de 2015 foram realizados em condições de baixa umidade relativa (RH=16%). Uma solução de sulfato de amônio  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido sulfúrico  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionada com auxílio de um nebulizador na câmara localizada ao sul e uma solução de sulfato de amônio  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionada a câmara localizada ao norte. A concentração de aerossol orgânico secundário gerado na câmara acidificada foi igual a  $31,28 \mu\text{g}$

$\text{m}^{-3}$ , e  $31,28 \mu\text{g m}^{-3}$ , sem a presença de ácido sulfúrico. Os resultados novamente, quando comparados, não apresentam diferença significativa entre si. O mesmo pode ser observado em experimentos realizados em condições de alta umidade relativa.

Os resultados indicam que não há alteração na formação de aerossol orgânico secundário a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila quando fatores como acidez e umidade relativa são analisados nas condições em que os experimentos foram realizados.

## **6.2 Efeito da Umidade Relativa e Acidez em Aerossol Orgânico Secundário Formado a partir da Ozonólise do Z-3-hexen-1-ol**

Como visto anteriormente, os experimentos realizados para as reações de photooxidação do Z-3-hexen-1-ol também produziram ozônio no interior das câmaras. A fim de comparar a formação aerossol orgânico secundário a partir da ozonólise e da photooxidação do Z-3-hexen-1-ol, dezesseis experimentos foram conduzidos utilizando uma câmara de reação de 10.000 L localizada no interior do laboratório na Universidade de Carolina do Norte, onde a temperatura e umidade relativa puderam ser controladas com maior facilidade, quando comparadas com a câmara externa. Alguns experimentos foram realizados na presença de éter etílico, que atuou como sequestrante de radicais hidroxila, para desta forma, facilitar a análise dos produtos formados apenas pela reação de ozonólise.

As condições utilizadas durante os experimentos realizados com a câmara de 10.000L podem ser visualizadas na Tabela 21.

**Tabela 21** - Condições experimentais utilizadas na câmara de reação de 10.000L

[Z-3-hexen-1-ol] <sub>0</sub> (moléculas cm <sup>-3</sup> )	[Ether etílico] <sub>0</sub> (moléculas cm <sup>-3</sup> )	Aerosol	[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	T (° C)	UR (%)	SOA massa (µg m <sup>-3</sup> )
6,15×10 <sup>12</sup>	-	A	220	23,0	4,5	52
6,15×10 <sup>12</sup>	-	A	325	22,2	4,0	50
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	A	200	22,8	4,7	10
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	A	200	22,4	4,7	8
6,15×10 <sup>12</sup>	-	N <sup>o</sup>	250	22,3	4,3	30
6,15×10 <sup>12</sup>	-	N <sup>o</sup>	266	22,2	4,1	20
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	N <sup>o</sup>	230	23,5	4,2	10
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	N <sup>o</sup>	200	22,2	5,0	7
6,15×10 <sup>12</sup>	-	A	250	22,0	51,0	5
6,15×10 <sup>12</sup>	-	A	343	22,4	46,3	5
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	A	300	22,3	45,6	5
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	A	329	23,0	44,1	5
6,15×10 <sup>12</sup>	-	N <sup>o</sup>	250	22,2	54,0	10
6,15×10 <sup>12</sup>	-	N <sup>o</sup>	305	21,8	49,0	10
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	N <sup>o</sup>	280	23,0	54,8	5
6,15×10 <sup>12</sup>	2,52×10 <sup>12</sup>	N <sup>o</sup>	280	21,8	47,4	5

N<sup>o</sup>: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; A: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Efetuada a mesma comparação realizada para a câmara de reação externa, podemos observar que em condições de baixa umidade relativa (RH<5%) experimentos realizados com solução de sulfato de amônio 0,06 mol L<sup>-1</sup> com ácido sulfúrico 0,06 mol L<sup>-1</sup> produzem uma concentração maior de aerossol orgânico secundário (52 µg m<sup>-3</sup> / 3 de fevereiro de 2016) quando

comparados com experimentos realizados com solução de sulfato de amônio  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  ( $30 \mu\text{g m}^{-3}$ / 11 de fevereiro de 2016). Neste caso, a acidez é caracterizada como importante fator para a produção de aerossol orgânico secundário. O mesmo não é observado em condições de alta umidade relativa ( $\text{RH} > 45\%$ ), como a concentração de aerossol orgânico secundário produzida nesses experimentos é consideravelmente baixa, a comparação entre os experimentos com e sem ácido sulfúrico torna-se passível de questionamento. É importante ressaltar que experimentos realizados com solução de sulfato de amônio  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  com ácido sulfúrico  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  em condições de baixa umidade relativa ( $\text{RH} = 4,01\%$  / 18 de março de 2016) apresentaram a concentração 10 vezes maior que aqueles conduzidos com alta umidade relativa ( $\text{RH} = 45,65\%$ / 9 de fevereiro de 2016), indicando que a umidade relativa também é um fator importante para a formação de aerossol orgânico secundário. Neste caso, a diminuição da concentração de aerossol orgânico secundário em condições de alta umidade relativa pode ser atribuída a diluição da acidez no interior da câmara, com o aumento das partículas de água.

Os experimentos realizados com éter etílico como sequestrante de radicais hidroxila, mostraram significativa redução na concentração de aerossol orgânico secundário quando comparados com experimentos que não utilizaram o reagente. Experimentos realizados com baixa umidade relativa ( $\text{RH} < 5\%$ ), acidificados e sem a presença de éter etílico produziram concentração de aerossol orgânico secundário, aproximadamente, cinco vezes maior que aqueles realizados nas mesmas condições, na presença de éter etílico. O experimento realizado no dia 11 de fevereiro de 2015, com baixa umidade relativa ( $\text{RH} = 4,30\%$ ), sem a presença de ácido sulfúrico e éter etílico, gerou uma concentração de aerossol orgânico secundário igual a  $30 \mu\text{g m}^{-3}$ , outro experimento, nas mesmas condições, porém com adição do éter etílico, produziu

concentração igual a  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ . A diminuição da concentração de aerossol orgânico secundário com a presença de éter etílico também foi observada em condições de alta umidade relativa ( $\text{RH} > 47\%$ ), sem a presença de ácido sulfúrico, pois em meio acidificado, não houve alteração significativa na concentração de aerossol orgânico secundário, e baixas concentrações de aerossol orgânico secundário foram obtidas com esses experimentos, como descrito anteriormente.

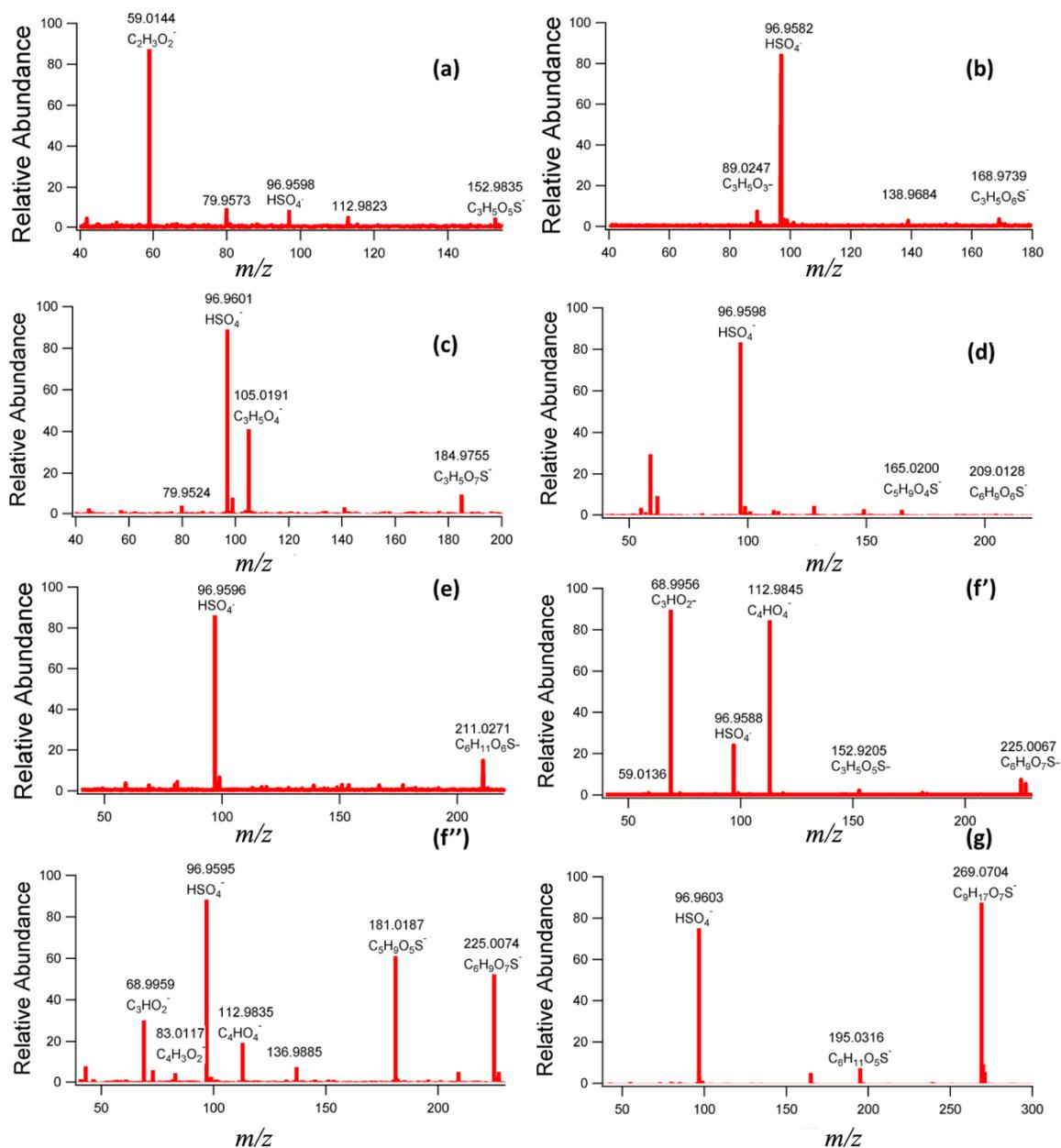
Os resultados obtidos com o sequestrante de radicais hidroxila sugerem que o canal principal para contribuição da formação de aerossol orgânico secundário consiste na reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila. Hamilton et al. (2009) demonstraram que a ozonólise do Z-3-hexen-1-ol poderia contribuir com rendimento de formação de aerossol orgânico secundário igual a 9,6% comparado a 3,1% em relação ao fotooxidação (HAMILTON et al., 2009). No entanto, nenhum sequestrante de radicais hidroxila foi utilizado em estudos anteriores, comprometendo assim os resultados fornecidos.

### **6.3 Formação de Organosulfatos a partir da Reação do Z-3-hexen-1-ol com Radicais OH e Ozônio**

Foram identificados sete OS nos experimentos realizados. Além de quatro OS previamente identificados a partir da oxidação de BVOC (SURRETT et al., 2008; SHALAMZARI et al., 2014; RIVA et al., 2016b), três OS foram caracterizados quimicamente a partir da oxidação de Z-3-hexen-1-ol.

A análise dos filtros por UPLC / ESI-HR-Q-TOFMS, em modo negativo, garante excelente sensibilidade para a detecção de OS (SURRETT et al., 2008; HANSEN et al., 2014) apresentando pelo menos um dos íons fragmento de  $m/z$  97 ( $\text{HSO}_4^-$ ),  $m/z$  80 ( $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ) ou  $m/z$  81 ( $\text{HSO}_3^-$ ) nos espectros de massa sequenciais ( $\text{MS}^2$ ), confirmando a presença de um OS.

A partir da dissociação induzida por colisão dos íons precursores, fragmentos foram analisados e estruturas puderam ser propostas baseadas nos espectros de massa  $\text{MS}^2$ . As estruturas dos OS foram propostas com base na massa acurada dos íons precursores e baseadas nos fragmentos observados nos espectros de massa  $\text{MS}^2$ , alguns espectros obtidos puderam ser comparados com espectros já disponíveis na literatura, como exemplo para os organosulfatos OS-153 e OS-169 (SURRETT et al., 2007; GOMEZ-GONZALEZ et al., 2008; ZHANG et al., 2012; SHALAMZARI et al., 2013, 2016; RIVA et al., 2016b). A Figura 37 (a-h) apresenta os espectros de massa  $\text{MS}^2$  para os sete organosulfatos identificados nos experimentos a partir do Z-3-hexen-1-ol.



**Figura 37** - Espectros de massas  $\text{MS}^2$  obtidos para os OS formados a partir do Z-3-hexen-1-ol: (a)  $m/z$  152.9835 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_5\text{S}^-$ ), (b)  $m/z$  168.9739 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_6\text{S}^-$ ), (c)  $m/z$  184.9755 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7\text{S}^-$ ), (d)  $m/z$  209.0128 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{S}^-$ ), (e)  $m/z$  211.0271 ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}^-$ ), (f' e f'')  $m/z$  225.0067 ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{S}^-$ ) e (g)  $m/z$  269.0704 ( $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_7\text{S}^-$ ).

Todos os íons precursores exibem íons de fragmento intensos em  $m/z$  97, característico de organosulfatos. Dois íons precursores de  $m/z$  153 (OS-153), com composição  $C_3H_5O_5S^-$ , foram encontrados com tempos de retenção iguais a 1,235 e 1,928 minutos. Comparando os espectros de massas e dados disponíveis na literatura, pode-se concluir que o OS, com esta composição, já havia sido encontrado e identificado como produto de oxidação do isopreno (SURRETT et al., 2007; SCHINDELKA et al., 2013; RIVA et al., 2016b).

Dois íons precursores de  $m/z$  169 (OS-169), com composição  $C_3H_5O_6S^-$ , foram encontrados com tempos de retenção iguais a 1,183 e 1,895 minutos. Embora tenham sido identificados a partir da oxidação em fase gasosa de isopreno (SURRETT et al., 2008; RIVA et al., 2016b) e do Z-3-hexenal (SHALAMZARI et al., 2016), os espectros de massa  $MS^2$  obtidos neste trabalho não são consistentes com os dados relatados nos espectros de massa  $MS^2$  presentes na literatura. Neste caso, a perda de  $CH_2O$  no espectro de massa  $MS^2$  sugere a presença de um aldeído. Portanto, um potencial candidato para o OS-169 é o organosulfato proveniente do 3-hidroxiopropanal, importante produto produzido através da reação do Z-3-hexen-1-ol, que apresenta estrutura similar ao organosulfato proposto por Riva et al. (2016).

Ainda que os íons precursores de  $m/z$  185 ( $C_3H_5O_7S^-$ ), 209 ( $C_6H_9O_6S^-$ ) e 211 ( $C_6H_{11}O_6S^-$ ) tivessem sido observados em aerossóis em atmosfera urbana (TAO et al., 2014; KUANG et al., 2016; WANG et al., 2016) seus precursores permaneciam desconhecidos. No presente trabalho, todos os íons precursores foram observados como produtos de reações com Z-3-hexen-1-ol.

O espectro de massas  $MS^2$  (Figura 37c) do íon precursor de  $m/z$  185 caracteriza-se por íons de fragmento com composição  $HSO_4^-$  e  $C_3H_5O_4^-$ . O íon bissulfato é característico de

organosulfatos (ATTYGALLE et al., 2001), e o íon de fragmento com  $m/z$  105 ( $C_3H_5O_4^-$ ) indica uma perda neutra de  $SO_3$ , entretanto nenhuma informação adicional para determinação estrutural do OS-185 foi obtida.

O íon bissulfato e a perda de  $CO_2$  presentes no espectro de massa  $MS^2$  do íon precursor com  $m/z$  209 (Figura 37d) sugerem a presença de um grupo carboxila (ROMERO; OEHME, 2005; SHALAMZARI et al., 2014), portanto um potencial candidato para o OS-209 é o organosulfato proveniente do ácido 3-hexenóico.

O espectro de massa  $MS^2$  para o OS-211 não apresenta íons de fragmentos característicos de grupos carbonila ou carboxila, neste caso, é esperado, segundo o mecanismo proposto a seguir, a presença de substituintes hidroxila que satisfazem às fórmulas moleculares, obtidas pela massa acurada presente na Tabela 22.

Cinco íons precursores foram identificados com  $m/z$  225. Os três que apresentam menores tempos de retenção (1,217, 1,624 e 2,002 minutos), possuem mesmo espectro de massa  $MS^2$  (Figura 37f), com a presença da perda de bissulfato, e pouca informação para caracterização estrutural. Aqueles que eluíram com tempos de retenção 2,903 e 3,336 minutos apresentaram íon de fragmento com  $m/z$  181 que corresponde à perda de  $CO_2$  (ROMERO; OEHME, 2005; SHALAMZARI et al., 2014), como mostrado na Figura 37f", sugerindo a presença de um grupo ácido.

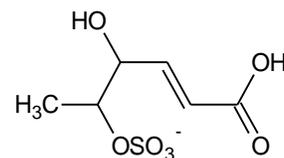
Apenas um íon precursor foi identificado com  $m/z$  269 e seu tempo de retenção é igual a 7,402 minutos, mas o espectro de massa  $MS^2$  obtido forneceu pouca informação para propor a estrutura deste organosulfato.

A massa acurada de íons precursores, o número de isômeros/isóbaros e estruturas propostas baseadas nas fragmentações apresentadas nos espectros MS<sup>2</sup> podem ser visualizadas na Tabela 22.

**Tabela 22** - Estruturas propostas, tempos de retenção, formulas, DBE e massa acurada dos organosulfatos identificados em aerossóis orgânicos secundários do Z-3-hexen-1-ol.

[M - H] <sup>-</sup> ion (m/z)	Tempo de Retenção (min)	Massa	Erro (ppm)	Q-TOFMS		
				Fórmula sugerida	DBE	Estrutura Proposta
153	1,235	152,9856	4,54	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	1	
	1,928	152,9835	-3,50			
169	1,183	168,9739	4,21	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	1	
	1,895	168,9806	3,47			
185	1,185	184,9755	3,63	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S <sup>-</sup>	1	Não identificado
	1,202	184,9747	4,09			
209	5,698	209,0114	5,62	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	2	
	5,924	209,0128	-1,20			
211	3,799	211,0273	3,59	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> S <sup>-</sup>	1	
	5,497	211,0274	3,80			
	6,511	211,0271	5,49			

	7,933	211,0277	2,16			
	8,482	211,0277	1,9			
	1,217	225,0067	4,21			
	1,624	225,0062	1,78			Não identificado
225	2,002	225,0066	4,66	$C_6H_9O_7S^-$	2	
	2,903	225,0074	0,40			
	3,336	225,0065	3,69			
	7,402	269,0704	-0,99	$C_9H_{17}O_7S^-$	1	Não identificado



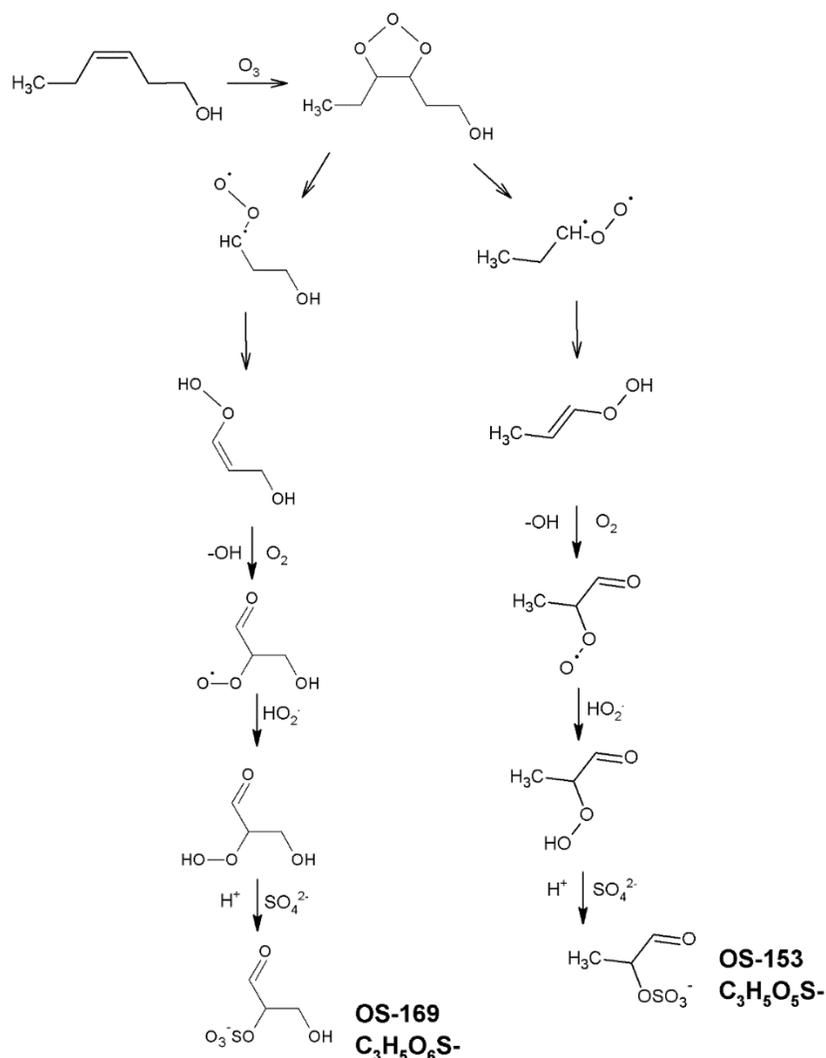
DBE: *double bond equivalent*

#### 6.4 Mecanismos de Reação Propostos Para a Formação de Organosulfatos a Partir do Z-3-hexen-1-ol

Baseados nos dados obtidos, por UPLC/ESI-HR-QTOFMS, neste trabalho e também em resultados apresentados anteriormente (JAIN et al., 2014; SHALAMZARI et al., 2014, 2016; RIVA et al., 2016a, 2016b) mecanismos para a formação de alguns organosulfatos foram propostos.

Para o mecanismo de ozonólise do Z-3-hexen-1-ol, é esperado a produção de 3-hidroxiopropanal e propionaldeído, bem como dois intermediários de Criegee (IC) (JAIN et al.,

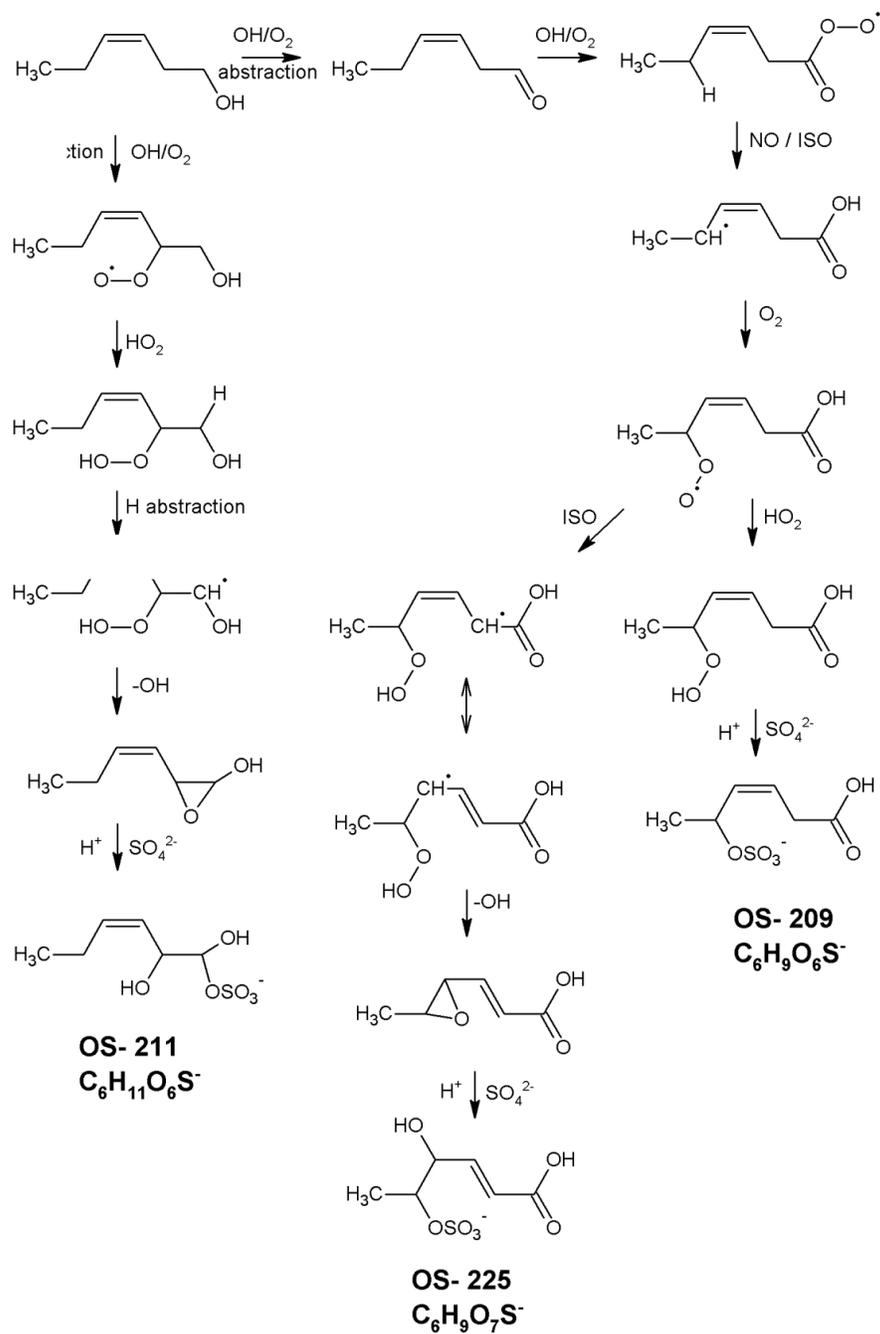
2014). De acordo com Jain et al. (2014), os IC poderiam sofrer estabilização e reagir com moléculas de água, produzindo ácidos orgânicos, além disso, também poderiam seguir o canal de formação de hidroperóxidos. Riva et al. (2016), mostraram que os hidroperóxidos formados, por esta via de reação, poderiam condensar e ainda reagir na presença de aerossóis acidificados, ocasionando a formação do OS-169, como mostrado no Esquema 1.



**Esquema 1-** Mecanismo de reação proposto para a formação do OS-169 a partir da ozonólise do Z-3-hexen-1-ol.

Sabe-se que a reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila, pode ocorrer através de duas vias, a partir da abstração de átomos de hidrogênio ou pela adição de radicais hidroxila aos átomos de carbonos que participam da dupla ligação. No esquema 2 podem ser observados apenas os possíveis mecanismos propostos que conduzem à formação dos OS identificados neste trabalho. Com base em informações da literatura e nas estruturas observadas (SHALAMZARI et al., 2014), a via de adição não foi considerada para a formação dos OS encontrados.

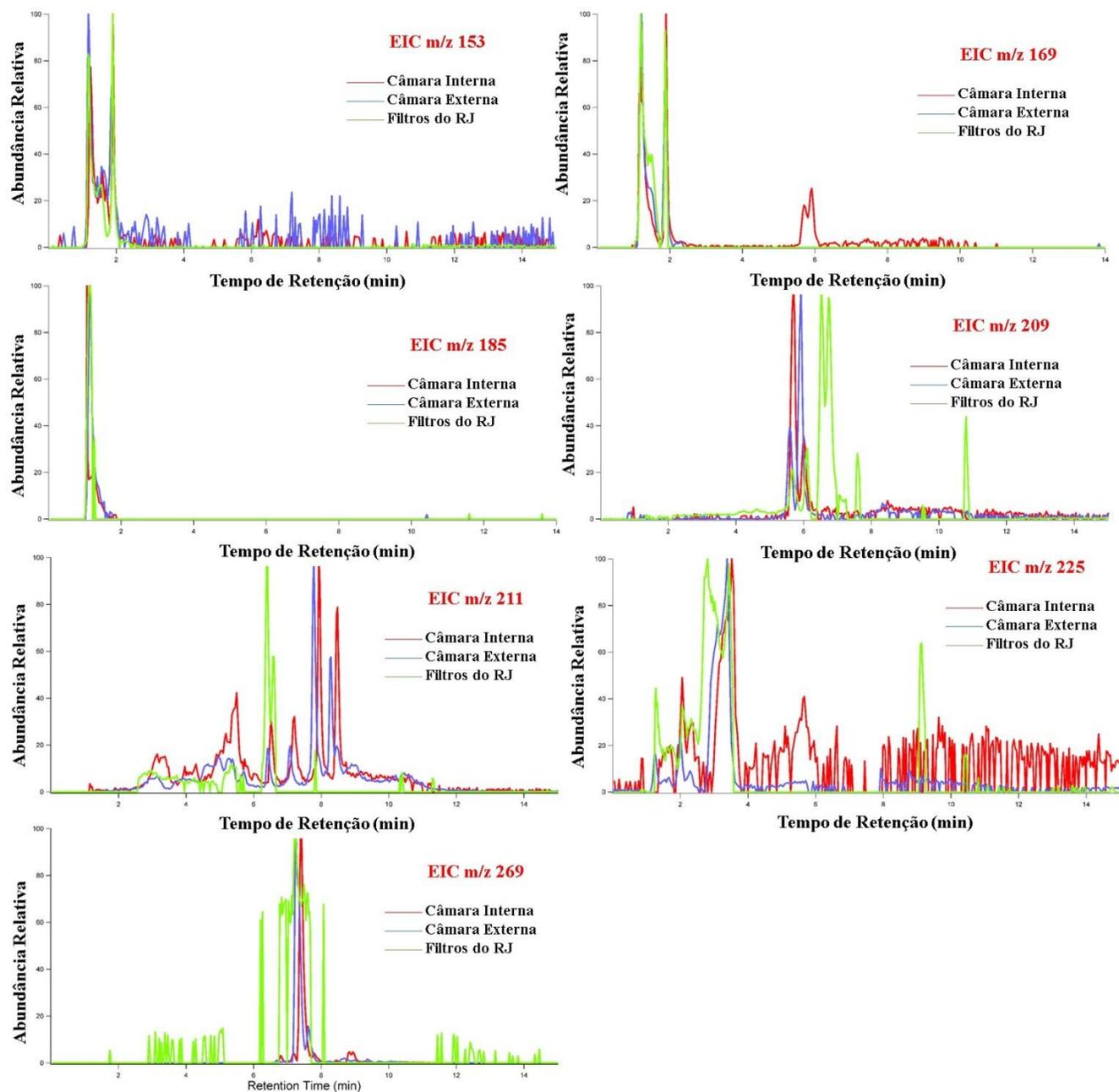
A abstração de um átomo de hidrogênio, seguida por adição de O<sub>2</sub>, provoca a formação de um radical peroxil. Este, então, poderia reagir com HO<sub>2</sub> e formar um hidroperóxido (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>). Este hidroperóxido poderia sofrer catalise ácida seguida da reação com o ânion sulfato ocasionando a formação do OS-211 (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>S<sup>-</sup>), Esquema 2. Além desse mecanismo, o Z-3-hexen-1-ol também poderia reagir com radicais hidroxila para formação do Z-3-hexanal, que foi demonstrado ser um precursor de OS-225 (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>S<sup>-</sup>) (SHALAMZARI et al., 2014). No esquema 2 pode-se observar o mecanismo proposto por Shalamzari et al. (2014) a partir do Z-3-hexanal. Onde após abstração de um átomo de hidrogênio do aldeído (KWOK; ATKINSON, 1995), poderia ocorrer adição de O<sub>2</sub>, reação com NO, e seguida isomerização. Após consecutiva reação com O<sub>2</sub>, o radical formado (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>) poderia sofrer isomerização (CROUNSE et al., 2011; ORLANDO; TYNDALL, 2012) seguido por uma eliminação de um radical OH e levar à formação de um epóxido (PAULOT et al., 2009; MAEL et al., 2015). O epóxido pode, em seguida, ser submetido a abertura do anel, catalisada por ácido, para formação do OS-225 C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>S<sup>-</sup>. Além da isomerização, o radical (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>) poderia reagir com HO<sub>2</sub> e levar a formação de um hidroperóxido (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) que seguido de reação de catálise ácida e posterior reação com o ânion sulfato ocorre a formação do OS-209 (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>S<sup>-</sup>).



**Esquema 2.** Mecanismo de reação proposto para a formação dos OS-211, OS-225 e OS-209 a partir da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila. ISO= isomerização

## 6.5 Implicações em Química Atmosférica

A Figura 38 mostra o cromatograma de íon extraído (EIC) dos OS identificados em experimentos realizados na câmara interna (em vermelho), na câmara externa (em azul) e filtros coletados em atmosfera aberta no Jardim Botânico do Rio de Janeiro (em verde). A comparação desses cromatogramas destaca que os sete OS identificados a partir dos experimentos nas câmaras de reação, também foram observados em PM<sub>2.5</sub> coletado no Jardim Botânico do Rio de Janeiro. A presença desses compostos em aerossóis orgânicos secundários de uma área urbana, demonstra a relevância deste composto orgânico volátil como fonte de OS. Além do local de amostragem deste estudo, os organosulfatos encontrados também foram observados em aerossóis coletados em outros importantes locais urbanos (TAO et al., 2014; KUANG et al., 2016; WANG et al., 2016).



**Figura 38** - Cromatogramas de íons extraídos (EICs) para os organosulfatos derivados do Z-3-hexen-1-ol obtidos em experimentos realizados em câmara interna (em vermelho), externa (em azul) e no Jardim Botânico do Rio de Janeiro (em verde).

## CAPÍTULO VII- CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, a cinética da reação do Z-3-hexeno com radicais hidroxila foi investigada, onde os coeficientes de velocidade foram obtidos experimentalmente, através de câmaras de reação pelo método relativo e calculados utilizando a teoria do estado de transição variacional microcanônica em nível BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Baseado num mecanismo predominantemente de adição, o coeficiente de velocidade calculado, a 298 K, apresentou valor igual a  $8,10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , em bom acordo com o valor obtido experimentalmente  $(6,27 \pm 0,66) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Sugerindo que o mecanismo teórico proposto é satisfatório para o entendimento das observações experimentais. O perfil cinético observado não seguiu o previsto pela equação de Arrhenius, assim como foi observado em outros sistemas.

O coeficiente de velocidade para a reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro também foi obtido usando câmaras de reação e o método relativo, resultando num valor igual a  $(4,13 \pm 0,51) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A partir da análise de estrutura/reatividade com coeficientes de velocidade disponíveis na literatura, correlações empíricas mostraram que o canal de reação de abstração da reação do Z-3-hexeno com átomos de cloro prevalece sobre o canal de adição, entretanto este não deve ser negligenciado.

Experimentos em câmaras de reação, de grande volume, confirmaram a formação de aerossol orgânico secundário através da reação do Z-3-hexen-1-ol com radicais hidroxila e ozônio. Além disso também foi observado a formação de organosulfatos. Os mesmos foram confirmados em amostras coletadas em atmosfera aberta no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, indicando a importância do Z-3-hexen-1-ol para formação de organosulfatos.

Como perspectiva espera-se implementar o estudo de reações utilizando câmaras de reação numa universidade brasileira.

## REFERÊNCIAS

AREY, J.; WINER, A. M.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.; LONG, W.D.; LYNN M., C. The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species. *Atmos. Environ. Part A, General Topics*, 25, 1063-1075, 1991.

ALERTA RIO (2016). Disponível em: < <http://www.alertario.rio.rj.gov.br/>>. Acesso em 15 Set. 2016.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Quím. Nova*, 28, 859-870, 2005.

ASCHMANN, S. M.; ATKINSON, R. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with E-7-tetradecene, 2-methyl-1-tridecene and the C(7)-C(14) 1-alkenes at 295 +/- 1 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4159-4164, 2008.

ASCHMANN, S. M.; ATKINSON, R. Rate constants for the gas-phase reactions of alkanes with Cl atoms at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 613 – 622, 1995.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.*, 34, 2063-2101, 2000.

ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M. Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric pressure. *Int. J. Chem. Kinet.*, 17, 33 – 41, 1985.

ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M ; CARTER, W. P. L. Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH radical reactions with cycloalkenes. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1983, 15, 1161-1177.

ATKINSON, R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, 86, 69-201, 1986.

ATKINSON, R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and Cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 2233–2307, 2003.

ATKINSON, R.; AREY, J.; ASCHMANN, S. M.; CORCHNOY, S. B.; SHU, Y. Rate constants for the gas phase reactions of cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenylacetate, trans-2-hexenal, and linalool with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub>, at 296± 2K, and OH radicals yields from the O<sub>3</sub> reactions. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 941-955, 1995.

ATKINSON, R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *J. Phys. Chem.*, 26, 215, 1997.

ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M. Kinetics of the gas phase reaction of Cl atoms with a series of organics at 296 ± 2 K and atmospheric pressure. *Int. J. Chem. Kinet.*, 17, 33 – 41, 1985.

ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M. Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 16, 1175-1186, 1984.

ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M.; FITZ, D.R.; WINER, A.M.; PITTS, J.N., Jr. Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with selected organics at 296K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 13-18, 1982.

ATKINSON, R.; ASCHMANN, S.M.; PITTS, J.N., Jr. Rate constants for the gas-phase reactions of the nitrate radical with a series of organic compounds at 296 .+-. 2 K. *J. Phys. Chem.*, 92, 3454-3457, 1988.

ATKINSON, R.; BAULCH D, L.; COX, R. A.; HAMPSON, JR., R. F.; KERR, J. A.; TROE, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 881–1097, 1989.

ATKINSON, R.; BAULCH, D. L.; COX R. A.; HAMPSON JR., R. F.; KERR, J. A.; ROSSI, M. J.; TROE J. Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for

Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521–1011, 1997.

ATTYGALLE, A.B.; GARCIA-RUBIO, S.; TA, J.; MEINWALD, J. Collisionally-induced dissociation mass spectra of organic sulfate anions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 498-506, 2001.

BABOUL, A. G.; SCHLEGEL, H. B. Improved Method for Calculating Projected Frequencies along a Reaction Path. *J. Chem. Phys.*, 107, 9413-9417, 1997.

BAER, T.; HASE, W. L. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford University Press, Inc: New York, 1996.

BAHREINI, R.; KEYWOOD, M. D.; NG, N. L.; VARUTBANGKUL, V.; GAO, S.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Measurements of secondary organic aerosol (SOA) from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5674-5688, 2005.

BANTHORPE, D.V.  $\pi$  Complexes as reaction intermediates. *Chem. Rev.*, 70, 295-322, 1970.

BARBOSA, T. S.; NIETO, J. D.; COMETTO, P. M.; LANE, S. I.; BAUERFELDT, G. F.; ARBILLA, G. Rate coefficients for the reaction of OH radicals with cis-3-hexene: an experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 8714-8722, 2015.

BARNES, I; RUDZINKI, K. *Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes*. Publisher: Springer, Editors, 2006.

BIDLEMAN, T.F. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361-367, 1988.

BRAÑA, P; SORDO, J.A. Theoretical approach to the mechanism of reactions between halogen atoms and unsaturated hydrocarbons: the Cl + propene reaction. *J. Comput. Chem.*, 24, 2044-2062, 2003.

CALVERT, J. G.; ATKINSON, R.; KERR, J. A.; MADRONICH, S.; MOORTGAT, G. K.; WALLINGTON, T. J.; YARWOOD, G. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the*

*Alkenes*. Oxford University Press, Inc., New York, 2000.

CHAN, M.N.; SURRETT, J.D.; CHAN, A.W.H.; SCHILLING, K.; OFFENBERG, J.H.; LEWANDOWSKI, M.; EDNEY, E.O.; KLEINDIENST, T.E.; JAOUI, M.; EDGERTON, E.S.; TANNER, R.L.; SHAW, S.L.; ZHENG, M.; KNIPPING, E.M.; SEINFELD, J.H. Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from  $\beta$ -caryophyllene. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1735-1751, 2011.

CHU, G.; CHEN, J.; SHUI, M.; XIN, J.; LIU, F.; SHENG, L.; XU, T.; CAO, L.; GU, Y. Investigation on addition and abstraction channels in Cl reactions with 1-butene and isobutene. *Int. J. Mass Spectrom.*, 375, 1-8, 2015.

COMETTO, P.M.; DALMASSO, P.R.; TACCONE, R.A.; LANE, S.I.; OUSSAR, F.; DAELE, V.; MELLOUKI, A.; BRAS, G.L. J. Rate Coefficients for the Reaction of OH with a Series of Unsaturated Alcohols between 263 and 371 K. *Phys Chem A*, 112, 4444-4450, 2008.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*. Hoboken: 2nd ed., John Wiley and Sons, 2004.

CROUNSE, J. D.; PAULOT, F.; KJAERGAARD, H. G.; WENNBERG, P. O. Peroxy radical isomerization in the oxidation of isoprene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 13607-13613, 2011.

CVETANOVIC, R.J. Electrophilic character of oxygen atoms. *Can. J. Chem.*, 38, 1678-1687, 1960.

DAVIS, M. E.; BURKHOLDER, J. B. Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH with (Z)-3-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol, (E)-2-penten-1-ol, and (E)-2-hexen-1-ol between 243 and 404 K. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3447-3358, 2011.

DONALD, L. F.; JOSEPH, E. S.; MICHAEL, R. K.; PARKER, C. R.; WILLIAM, E. W. Design and Operating Parameters for a Large Ambient Aerosol Chamber. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 25, 1049-1053, 1975.

DUNNING JR, T.H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90, 1007, 1989.

ESTILLORE, A.D.; VISGER, L.M.; SUITS, A.G. Imaging the dynamics of chlorine atom reactions with alkenes. *J. Chem. Phys.*, 133, 74306, 2010.

EZELL, M. J.; WANG, W.; EZELL, A. A.; SOSKIN G.; FINLAYSON-PITTS, B. J. Kinetics of reactions of chlorine atoms with a series of alkenes at 1 Atm and 298 K: Structure and reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5813-5820, 2002.

FINIZIO, A.; VIGHI, M.; SANDONI, D. Determination of n-octanol/water partition coefficient (Kow) of pesticide critical review and comparison of methods. *Chemosphere*, 34, 131-161, 1997.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, Jr., J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego, California, 2000.

FORST, W. *Theory of Unimolecular Reactions*. New York: Academic Press, 1973.

FRANCISCO-MÁRQUEZ, M.; ALVAREZ-IDABOY, J. R.; GALANO, A.; VIVIER-BUNGE, A. Theoretical study of the initial reaction between OH and isoprene in tropospheric conditions. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 5, 1392-1399, 2003.

FREITAS, S. R.; NEVES, C. L.; CHERNICHARO, P. Tijuca National Park: two Pioneering restorationist initiatives in Atlantic Forest in Southeastern Brazil. *Braz. J. Biol.*, 66, 975-982, 2006.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR, J. A.; PERALTA, J.E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R.E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.;

OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A.D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. GAUSSIAN, INC., WALLINGFORD CT, Gaussian 09, Revision A,02, 2009.

FUKUI, K. A. Formulation of the reaction coordinate. *J. Phys. Chem.*, 74, 4161-4163, 1970.

GIBILISCO, R.G.; SANTIAGO, A.N.; TERUEL, M.A. OH-initiated degradation of a series of hexenols in the troposphere. Rate coefficients at 298 K and 1 atm. *Atmos. Environ*, 77, 358-364, 2013.

GILBERT, R. G.; SMITH, S.C. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1990.

GÓMEZ-GONZÁLEZ, Y.; SURRATT, J. D.; CUYCKENS, F.; SZMIGIELSKI, R.; VERMEYLEN, R.; JAOUI, M.; LEWANDOWSKI, M.; OFFENBERG J. H.; KLEINDIENST, T. E.; EDNEY, E. O.; BLOCKHUYS, F.; VAN ALSENOY, C.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, 43, 371- 382, 2008.

GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. *J. Phys. Chem.*, 94, 5523-5527, 1990.

GROSJEAN, D. ; WILLIAMS, E.L; GROSJEAN, E.; A Biogenic precursor of peroxypropionyl nitrate: Atmospheric Oxidation of cis-3-hexen-1-ol. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 979-981, 1993a.

GROSJEAN, D.; GROSJEAN, E.; WILLIAMS, E.L. Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with unsaturated alcohols, esters, and carbonyls. *Int. J. Chem. Kinet.*, 25, 783-794, 1993b.

GROSJEAN, D.; WILLIAMS, E.L., II. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics. *Atmos. Environ. Part A*, 26, 1395-1405, 1992.

GUENTHER, A.; GERON, C.; PIERCE, T.; LAMB, B.; HARLEY, P.; FALL, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbón monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.*, 34, 2205-2230, 2000.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKAY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECHER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892, 1995.

HAMILTON, J. F.; LEWIS, A. C.; CAREY, T. J.; WENGER, J. C.; BORRÁS I GARCIA, E.; MUÑOZ, A. Reactive oxidation products promote secondary organic aerosol formation from green leaf volatiles. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3815-3823, 2009.

HANSEN, A. M. K.; KRISTENSEN, K.; NGUYEN, Q. T., ZARE, A.; COZZI, F.; NØJGAARD, J. K.; SKOV, H.; BRANDT, J.; CHRISTENSEN, J. H.; STRÖM, J.; TUNVED, P.; KREJCI, R.; GLASIUS, M. Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 7807-7823, 2014.

HARVEY, R. M.; ZAHARDIS, J.; PETRUCCI, G. A. Establishing the contribution of lawn mowing to atmospheric aerosol levels in American suburbs. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 797-812, 2014.

HEATH, J. S.; KOBLIS, K. ; SAGER, S. L. Review of chemical, physical, and toxicological properties of components of TPH. *J. Soil Contam.*, 2, 1-25, 1993.

HESTER, R. E.; HARRISON, R. *Volatile organic compounds in the atmosphere*. The Royal Society of Chemistry: London, 1995.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 136, 864, 1964.

HOOSHIYAR, P. A.; NIKI, H. Rate constants for the gas-phase reactions of Cl-atoms with C<sub>2</sub>[BOND]C<sub>8</sub> alkanes at T = 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 1197 – 1206, 1995.

IBGE (2016). Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=330455>.

Accesso em: 21 Set. 2016.

IINUMA, Y.; BÖGE, O.; KAHNT, A.; HERRMANN, H. Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 7985–7997, 2009.

IINUMA, Y.; MÜLLER, C.; BERNDT, T.; BÖGE, O.; CLAEYS, M.; HERRMANN, H. Evidence for the existence of organosulfates from  $\beta$ -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6678–6683, 2007.

JAIN, S.; ZAHARDIS, J.; PETRUCCI, G. A. Soft ionization chemical analysis of secondary organic aerosol from green leaf volatiles emitted by turf grass. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 4835-4843, 2014.

JIMENEZ, E.; LANZA, B.; ANTIÑOLO, M.; ALBALADEJO, J. Photooxidation of leaf-wound oxygenated compounds, 1-penten-3-ol, (Z)-3-hexen-1-ol, and 1-penten-3-one, initiated by OH radicals and sunlight. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 1831-1837, 2009.

KAISER, E.W.; DONAHUE, C.J.; PALA, I.R.; WALLINGTON, T.J.; HURLEY, M.D. Kinetics, products, and stereochemistry of the reaction of chlorine atoms with cis- and trans-2-butene in 10-700 Torr of N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> diluent at 297 K. *J. Phys. Chem. A*, 111, 1286-1299, 2007.

KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140, A1133, 1965.

Ku, H. H. Notes on the use of propagation of error formulas. *J. Res. Nat. Stand.*, 70C, 263-273, 1996.

KUANG, B.Y.; LIN, P.; HUB, M.; YU, J. Z. Aerosol size distribution characteristics of organosulfates in the Pearl River Delta region, China. *Atmos. Environ.*, 130, 23-35, 2016.

KWOK, E. S. C.; ATKINSON, R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ.*, 29, 1685–1695, 1995.

LEE, S.; JANG, M.; KAMENS R. SOA Formation from the Photooxidation of  $\alpha$ -Pinene in the Presence of Freshly Emitted Diesel Soot Exhaust. *Atmos. Environ.*, 38, 2579-2605, 2004.

LELIEVELD, J.; BUTLER, T. M.; CROWLEY, J. N.; DILLON, T. J.; FISCHER, H.; GANZEVELD, L.; HARDER, H.; LAWRENCE, M. G.; MARTINEZ, M.; TARABORRELLI, D.; WILLIAMS, J. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature*, 452, 737-740, 2008.

LIGGIO, J.; LI, S.-M. Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L13808, 2006.

LOGAN, J. A. Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, 90, 10463-10482, 1985.

MAEL, L.E.; JACOBS, M.I.; ELROD, M.J. Organosulfate and nitrate formation and reactivity from epoxides derived from 2-methyl-3-buten-2-ol. *J. Phys. Chem. A.*, 119, 4464-4472, 2015.

NG, N. L.; KWAN, A. J.; SURRATT, J. D.; CHAN, A. W. H.; CHHABRA, P. S.; SOROOSHIAN, A.; PYE, H. O. T.; CROUNSE, J. D.; WENNERBERG, P. O.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals ( $\text{NO}_3$ ). *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4117-4140, 2008.

NIELSEN, O. J.; JØRGENSEN, O.; DONLON, M.; SIDEBOTTOM, H. W.; O'FARRELL, D. J.; TREACY, J. Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with nitroethene, 3-nitropropene and 1-nitrocyclohexene at 298 K and 1 atm. *Chem. Phys. Lett.*, 168, 319-323, 1990.

NOZIÈRE, B.; KALBERER, M.; CLAEYS, M.; ALLAN, J.; D'ANNA, B.; DECESARI, S.; FINESSI, E.; GLASIUS, M.; GRGIC, I.; HAMILTON, J. F.; HOFFMANN, T.; IINUMA, Y.; JAOUI, M.; KAHNT, A.; KAMPF, C. J.; KOURTCHEV, I.; MAENHAUT, W.; MARSDEN, N.; SAARIKOSKI, S.; SCHNELLE-KREIS, J.; SURRATT, J. D.; SZIDAT, S.; SZMIGIELSKI, R.; WISTHALER, A. The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chem. Rev.*, 115, 3919-3983, 2015.

OLIVEIRA, R. C. M.; BAUERFELDT, G. F. Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical

recombination reactions:  $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3 + \text{OH}$ . *Int. J. Quantum Chem.*, 112, 3132-3140, 2012.

ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. Laboratory studies of organic peroxy radical chemistry: an overview with emphasis on recent issues of atmospheric significance. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 15 6294–6317, 2012.

ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S.; APEL, E.C.; RIEMER, D.D.; PAULSON, S.E. Rate Coefficients and Mechanisms of the Reaction of Cl-Atoms with a Series of Unsaturated Hydrocarbons Under Atmospheric Conditions. *Int. J. Chem. Kinet.*, 35, 334-353, 2003.

PAULOT, F.; CROUNSE, J.D.; KJAERGAARD, H.G.; KROLL, J.H.; SEINFELD, J.H.; WENNERBERG, P.O. Isoprene photooxidation: New insights into the production of acids and organic nitrates. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1479-1501, 2009.

PEIRONE, S. A.; ABRATE, J. P. A.; TACCONE, R. A.; COMETTO, P. M.; LANE, S. I. *Atmos. Environ.*, 45, 5325-5331, 2011.

PFRANG, C.; MARTIN, R. S.; CANOSA-MAS, C. E.; WAYNE, R.P. Gas-phase reactions of  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  with (Z)-hex-4-en-1-ol, (Z)-hex-3-en-1-ol ('leaf alcohol'), (E)-hex-3-en-1-ol, (Z)-hex-2-en-1-ol and (E)-hex-2-en-1-ol. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 354-363, 2006.

PFRANG, C.; MARTIN, R. S.; NALTY, A.; WARING, R.; CANOSA-MAS, C. E.; WAYNE, R. P. Gas-phase rate coefficients for the reactions of nitrate radicals with (Z)-pent-2-ene, (E)-pent-2-ene, (Z)-hex-2-ene, (E)-hex-2-ene, (Z)-hex-3-ene, (E)-hex-3-ene and (E)-3-methylpent-2-ene at room temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2506-2512, 2005.

PRATT, K.A.; FIDDLER, M.N.; SHEPSON, P.B.; CARLTON, A.G.; SURRATT, J.D. Organosulfates in cloud water above the Ozarks isoprene source region. *Atmos. Environ.*, 77, 231-238, 2013.

PRINN, R. G.; HUANG, J.; WEISS, R. F.; CUNNOLD, D. M.; FRASER, P. J.; SIMMONDS, P. G.; MCCULLOCH, A.; HARTH, C.; SALAMEH, P.; O'DOHERTY, S.; WANG, R. H. J.; PORTER, L.; MILLER, B. R. Evidence for significant variations of atmospheric hydroxyl radicals in the last two decades. *Science*, 292, 1882-1888, 2001.

RAMNÄS, O.; ÖSTERMARK, U.; PETERSSON, G. Characterization of sixty alkenes in a

cat-cracked gasoline naphtha by gas chromatography. *Chromatogr.* 38, 222-226, 1994.

RIVA, M.; BUDISULISTIORINI, S. H.; ZHANG, Z.; GOLD, A.; SURRATT, J. D. Chemical characterization of secondary organic aerosol constituents from isoprene ozonolysis in the presence of acidic aerosol. *Atmos. Environ.*, 130, 5-13, 2016b.

RIVA, M.; DA SILVA BARBOSA, T.; LIN, Y.-H.; STONE, E. A.; GOLD, A.; SURRATT, J. D. Chemical characterization of organosulfates in secondary organic aerosol derived from the photooxidation of alkanes. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11001-11018, 2016a.

RIVA, M.; TOMAZ, S.; CUI, T.; LIN, Y.-H.; PERRAUDIN, E.; GOLD, A.; STONE, E. A.; VILLENAVE, E.; SURRATT, J. D. Evidence for an Unrecognized Secondary Anthropogenic Source of Organosulfates and Sulfonates: Gas-Phase Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Sulfate Aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 6654-6664, 2015.

ROBINSON, P. J.; HOLBROOK, K. A. *Unimolecular Reactions*. Wiley: New York, 1972.

ROMERO, F.; OEHME, M. Organosulfates – a new component of humic-like substances in atmospheric aerosols?. *J. Atmos. Chem.*, 52, 283-294, 2005.

SCHINDELKA, J.; IINUMA, Y.; HOFFMANN, D.; HERRMANN, H. Sulfate radical-initiated formation of isoprene-derived organosulfates in atmospheric aerosols. *Farad. Discuss.*, 165, 237-259, 2013.

SCHMAUSS, A. Kolloidchemie and Meteorologie. *Meteorol. Z.*, 31, 266-269, 1922.

SCHULTING, F. L.; MEYER, G. M.; VANALST R. M. *Emissions of hydrocarbons by vegetation and its contribution to air pollution in The Netherlands*. TNO Report no. CMP 80/16, November 1980.

SEINFELD, J. H. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley, New York, 1986.

SHALAMZARI, M. S.; KAHNT, A.; VERMEYLEN, R.; KLEINDIENST, T. E.; LEWANDOWSKI, M.; CUYCKENS, F.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Characterization

of polar organosulfates in secondary organic aerosol from the green leaf volatile 3-Z-hexenal. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 12671–12678, 2014.

SHALAMZARI, M. S.; RYABTSOVA, O.; KAHNT, A.; VERMEYLEN, R.; HERENT, M. F.; QUETIN-LECLERCQ, J.; VAN DER VEKEN, P.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Mass spectrometric characterization of organosulfates related to secondary organic aerosol from isoprene. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 27, 784–794, 2013.

SHALAMZARI, M. S.; VERMEYLEN, R.; BLOCKHUYS, F.; KLEINDIENST, T. E.; LEWANDOWSKI, M.; SZMIGIELSKI, R.; RUDZINSKI, K. J.; SPÓLNIAK, G.; DANIKIEWICZ, W.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Characterization of polar organosulfates in secondary organic aerosol from the unsaturated aldehydes 2-E-pentenal, 2-E-hexenal, and 3-Z-hexenal. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 7135-7148, 2016.

SHU, Y.; ATKINSON, R. Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *J. Geophys. Res.*, 100, 7275-7281, 1995.

SINGLETON, D.L.; CVETANOVIC, R.J. Temperature dependence of the reaction of oxygen atoms with olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6812-6819, 1976.

SIVARAMAKRISHNAN, R.; MICHAEL, J. V. Rate Constants for OH with Selected Large Alkanes: Shock-Tube Measurements and an Improved Group Scheme. *J. Phys. Chem. A*, 113, 5047–5060, 2009.

SPICER, C.W.; CHAPMAN, E.G.; FINLAYSON-PITTS, B.J.; PLASTRIDGE, R.A.; HUBBE, J.M.; FAST, J.D.; BERKOWITZ, C.M. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature*, 394, 353-356, 1998.

STEINFELD, J.I.; FRANCISCO, J.S.; HASE, W.L. *Chemical Kinetics and Dynamics*. 2nd ed, New Jersey: Prentice Hall, 1999.

STUTZ, J.; EZELL, M. J.; EZELL, A. A.; FINLAYSON-PITTS, B. J. Rate Constants and Kinetic Isotope Effects in the Reactions of Atomic Chlorine with n-Butane and Simple Alkenes at Room Temperature. *J. Phys. Chem. A*, 102, 8510-8519, 1998.

SURRATT, J. D.; GÓMEZ-GONZÁLEZ, Y.; CHAN, A. W. H.; VERMEYLEN, R.; SHAHGOLI, M.; KLEINDIENST, T. E.; EDNEY, E. O.; OFFENBERG, J. H.; LEWANDOWSKI, M.; JAOUÏ, M.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *J. Phys. Chem. A*, 112, 8345-8378, 2008.

SURRATT, J. D.; KROLL, J. H.; KLEINDIENST, T. E.; EDNEY, E. O.; CLAEYS, M.; SOROOSHIAN, A.; NG, N. L.; OFFENBERG, J. H.; LEWANDOWSKI, M.; JAOUÏ, M.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 517-527, 2007a.

TAATJES, C.A. Time-resolved infrared absorption measurements of product formation in Cl atom reactions with alkenes and alkynes. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 18, 419-458, 1999.

TAO, S.; LU, X.; LEVAC, N.; BATEMAN, A.P.; NGUYEN, T.B.; BONES, D.L.; NIZKORODOV, S.A.; LASKIN, J.; LASKIN, A.; YANG, X. Molecular characterization of organosulfates in organic aerosols from Shanghai and Los Angeles urban areas by nanospray-desorption electrospray ionization high-resolution mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 10993-11001, 2014.

TOLOCKA, M. P.; TURPIN, B. Contribution of Organosulfur Compounds to Organic Aerosol Mass, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 7978-7983, 2012.

TYNDALL, G. S.; ORLANDO, J. J.; WALLINGTON, T. J.; DILL, M.; KAISER, E. W. Kinetics and mechanisms of the reactions of chlorine atoms with ethane, propane, and n-butane. *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 43-55, 1997.

VEREECKEN, L.; FRANCISCO, J. S. Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6259-6293, 2012.

WALAVALKAR M. S. A.; ALWE, H.D.; PUSHPA, K.K.; DHANYA, S.; NAIK, P.D.; BAJAJ, P.N. Cl atom initiated oxidation of 1-alkenes under atmospheric conditions. *Atmos. Environ.*, 67, 93-100, 2013.

WANG, X. K.; ROSSIGNOL, S.; MA, Y.; YAO, L.; WANG, M. Y.; CHEN, J. M.; GEORGE, C.; WANG, L. Molecular characterization of atmospheric particulate organosulfates in three megacities at the middle and lower reaches of the Yangtze River. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 2285-2298, 2016.

WINGENTER, O.W.; KUBO, M. K.; BLAKE, N. J.; SMITH, T.W.; BLAKE, D. R.; ROWLAND, F. S. Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights. *J. Geophys. Res.* 101, 4331-4340, 1996.

YUAN, B.; HU, W. W.; SHAO, M.; WANG, M.; CHEN, W. T.; LU, S. H.; ZENG, L. M.; HU, M. VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8815-8832, 2013.

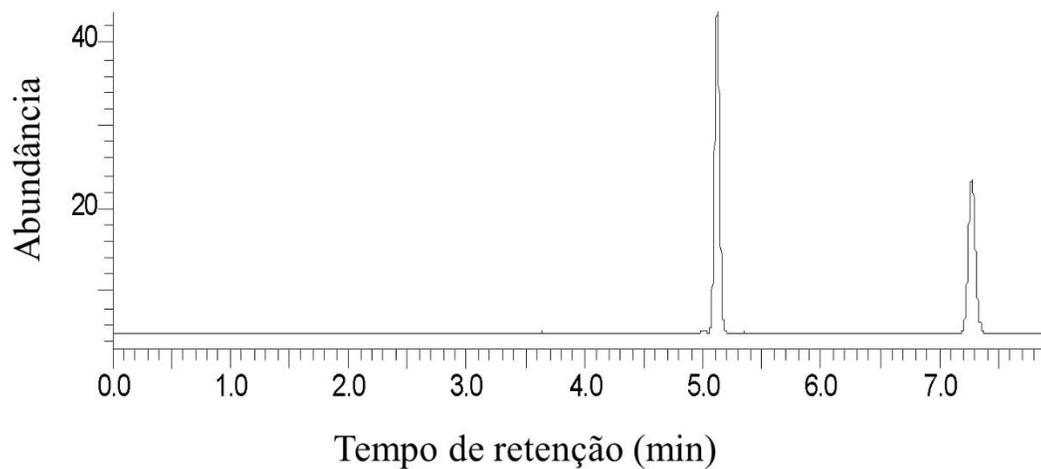
ZHANG, H.; SURRATT, J. D.; LIN, Y.-H.; BAPAT, J.; KAMENS, R. M. Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6411-6424, 2011.

ZHANG, H.; WORTON, D. R.; LEWANDOWSKI, M.; ORTEGA, J.; RUBITSCHUN, C.L.; PARK, J.-H.; KRISTENSEN, K.; CAMPUZANO-JOST, P.; DAY, D. A.; JIMENEZ, J. L.; JAOULI, M.; OFFENBERG, J. H.; KLEINDIENST, T. E.; GILMAN, J.; KUSTER, W. C.; DE GOUW, J.; PARK, C.; SCHADE, G.W.; FROSSARD, A. A.; RUSSELL, L.; KASER, L.; JUD, W.; HANSEL, A.; CAPPELLIN, L.; KARL, T.; GLASIUS, M.; GUENTER, A.; GOLDSTEIN, A. H.; SEINFELD, J. H.; GOLD, A.; KAMENS, R. M.; SURRATT, J. D. Organosulfates as tracer for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 9437-9446, 2012.

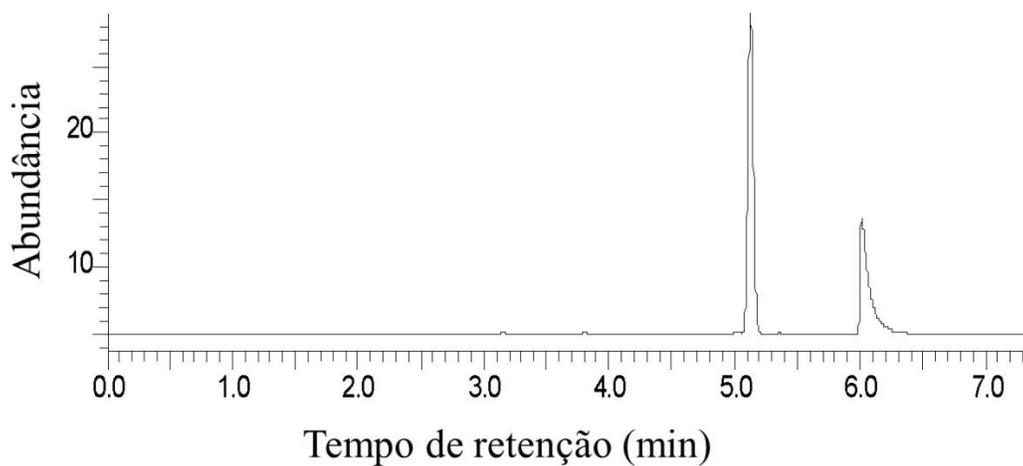
ZHANG, W.; DU, B.; FENG, C. Theoretical investigation on mechanism for OH-initiated oxidation of  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ . *Theor. Chem. Acc.*, 125, 45-55, 2010.

ZHU, L.; HASE, W. L. A General RRKM Program (QCPE 644). *Quantum Chemistry Exchange*. Chemistry Department, University of Indiana: Bloomington, 1993.

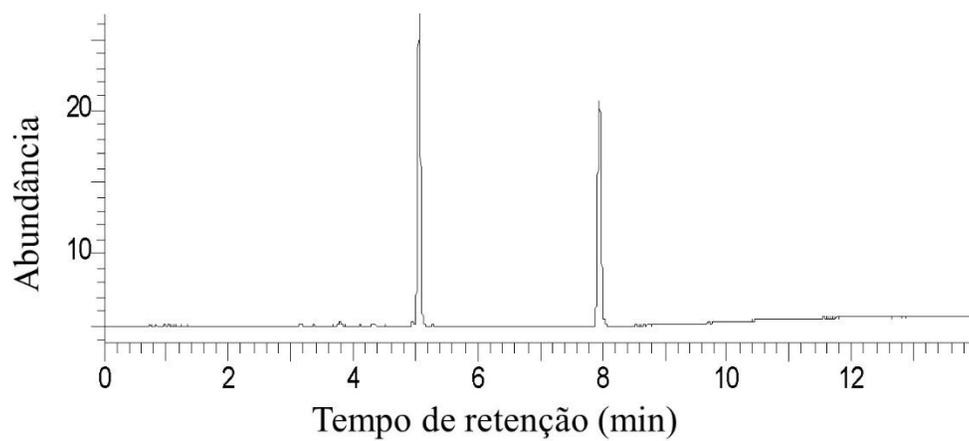
## ANEXOS



**Figura 1-** Cromatograma de uma amostra extraída da câmara de reação, contendo os reagentes (Z-3-hexeno e peróxido de hidrogênio) e o composto de referência cicloexeno, antes da fotólise.



**Figura 2-** Cromatograma de uma amostra extraída da câmara de reação, contendo os reagentes (Z-3-hexeno e peróxido de hidrogênio) e o composto de referência 3-buten-1-ol, antes da fotólise.



**Figura 3-** Cromatograma de uma amostra extraída da câmara de reação, contendo os reagentes (Z-3-hexeno e peróxido de hidrogênio) e o composto de referência éter alílico, antes da fotólise.