

UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA REAÇÃO DE ABSTRAÇÃO DE
HIDROGÊNIO DO FORMALDEÍDO PELO ÁTOMO DE CLORO EM
FASE GASOSA**

Michel Braga Garcia

2016



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

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA REAÇÃO DE ABSTRAÇÃO DE
HIDROGÊNIO DO FORMALDEÍDO PELO ÁTOMO DE CLORO EM
FASE GASOSA**

MICHEL BRAGA GARCIA

Sob a orientação do Professor

Glauco Favilla Bauerfeldt

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química

Seropédica, RJ

Abril de 2016

551.51

G216i

T

Garcia, Michel Braga, 1989-

Investigação teórica da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído pelo átomo de cloro em fase gasosa / Michel Braga Garcia. - 2016.

92 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Química, 2016.

Bibliografia: f. 84-92.

1. Química atmosférica - Teses. 2. Ar - Poluição - Teses. 3. Agentes oxidantes - Teses. 4. Formaldeído - Teses. 5. Cloro - Teses. 6. Reações químicas - Teses. I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química. III. Título.

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

MICHEL BRAGA GARCIA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 06 / 04 / 2016.

Glauco Favilla Bauerfeldt, Dr., DEQUIM, ICE, UFRRJ
(Orientador e presidente da banca)

Marcio Soares Pereira, Dr., DEQUIM, ICE, UFRRJ

Graciela Arbilla de Klachquin, Dr., DFQ, IQ, UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por todas oportunidades que me foram dadas na vida, por cada pessoa que colocou em meu caminho, sabendo que cada uma delas contribuíram e contribuem para torna-me a pessoa que hoje eu sou, agradeço também por ter colocado anjos em minha vida para que me guiasse em todos os momentos, seja ele bom ou ruim.

Aos meus pais Marcia e Marcos, que se esforçaram ao seu máximo para dar tudo de melhor em minha vida, pela paciência, dedicação por terem ficado do meu lado em todos os momentos não me deixando desistir jamais. A minha namorada Rafaela que me incentivou e que sempre me deu forças pra continuar em busca do meu objetivo. A minha irmã Marryane, que sempre esteve do meu lado, independente da situação. Aos meus padrinhos Valéria e Levir, que tenho como exemplo e por sempre se mostrar preocupados com minha felicidade. A minha Vó Alair, por sempre acreditar no meu potencial, e a toda minha família, pois sei que tenho uma família maravilhosa e posso contar com cada um deles para o que eu precisar.

Ao meu professor e amigo Glauco Favilla Bauerfeldt por acreditar em mim, por ter me recebido em seu laboratório me acolhendo e acreditando no meu potencial, um profissional de exemplo que me ensinou e dedicando-se o seu pequeno tempo disponível para me tornar um profissional qualificado e a todos os professores que contribuíram para o meu aprendizado.

Aos meus amigos de infância, aos amigos do laboratório que sempre estiveram dispostos a me ajudar e amigos que fizeram parte de toda minha história na UFRRJ (Tawanny, Kamilla, Claudia, Arthur, Fred, Daniel e Emerson). Obrigado por me ajudarem direta e indiretamente.

RESUMO

GARCIA, Michel Braga. **Investigação teórica da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído pelo átomo de cloro em fase gasosa.** 2016. 92p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Os estudos em Química Atmosférica permitem entender o comportamento químico de diversos poluentes atmosféricos frente a agentes oxidantes presentes na troposfera. Entre esses agentes, radicais OH, ozônio e nitrato são os mais importantes. Ainda em zonas costeiras, átomos de cloro tornam-se também importantes espécies para a remoção química de poluentes primários e secundários. Este trabalho visa o estudo cinético da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$ em fase gasosa. A reação foi descrita em níveis HF, MP2, CCSD, QCISD, DFT (B2PLYP, MPW2PLYP e MPWKCIS1K) Também o efeito da base foi explorado e, para tanto, as bases aug-cc-pVDZ (ACCD) e aug-cc-pVTZ (ACCT) foram adotadas. Cálculos de otimização de geometria e frequência vibracionais foram feitos para reagentes e produtos. Foram vistos também para todos os níveis de cálculo a formação de um pré-complexo estabilizado, em relação aos reagentes isolados, por cerca de 4 kcal mol^{-1} . Ponto de sela também foram otimizados e identificados pela frequência vibracional imaginária. Barreiras de energia foram previstas em cerca de 1 kcal mol^{-1} , em acordo com a previsão da literatura, $0,7 - 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os coeficientes de velocidade foram calculados na faixa de $100 - 500 \text{ K}$ a partir da teoria do estado de transição variacional com auxílio do programa kevt. Os parâmetros cinéticos encontrados, coeficientes de velocidade (k , 298 K , expressos em $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$), energia de ativação (E_a , expresso em kcal mol^{-1}) e fator pré-exponencial (A , expresso em $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) foram: $k_{298\text{K}} = 4,89$, $E_a = 0,25$ e $A = 7,45$. Os resultados sugerem que a dinâmica da reação é bem descrita a partir de um mecanismo que contempla a participação de um intermediário pré-barreira. Resultados de coeficientes de velocidade variacionais canônicos obtidos neste trabalho se mostraram satisfatórios quando comparados a dados experimentais validando a proposta de mecanismo trazida nesse trabalho.

Palavras-chave: química atmosférica, átomo de cloro, formaldeído.

ABSTRACT

GARCIA, Michel Braga. **Theoretical investigation of formaldehyde hydrogen abstraction reaction by chlorine atoms in gas phase.** 2016. 92p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Studies on Atmospheric Chemistry allow the understanding of chemical behavior of different atmospheric pollutants towards oxidant agents in troposphere. Among these agents, OH radicals, ozone and nitrate radicals are the most important. In coastal zones, chlorine atoms are also important specie for the chemical removal of primary and secondary pollutants. This work aims the kinetic study of the gas phase reaction between chlorine atom and formaldehyde, $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$. The reaction was described at HF, MP2, CCSD, QCISD and DFT (B2PLYP, MPW2PLYP and MPWKIS1K) levels. Basis set effect was also explored and the aug-cc-pVDZ (ACCD) and aug-cc-pVTZ (ACCT) basis set were adopted. Geometry optimizations and vibrational frequencies calculations were performed for reactants and products. A prebarrier complex was located at all levels of theory, stabilized with respect the isolated reactants by *ca.* 4 kcal mol⁻¹. Saddle points were located and characterized by their imaginary frequencies. Energy barriers were predicted as *ca.* 1 kcal mol⁻¹, in agreement with experimental results (0.7 – 1.0 kcal mol⁻¹). Rate coefficients were calculated in the range from 100 to 500 K, adopting the canonical variational method, as available in the kcvt code. The calculated kinetic parameters, rate coefficients (*k*, 298 K, expressed in 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹), activation energy (*E_a*, expressed in kcal mol⁻¹) and Arrhenius preexponential factor (*A*, expressed in 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) were: *k* = 4.89, *E_a* = 0.25 and *A* = 7.45. The results suggest that a reaction dynamics is well described by a mechanism taking into account a prebarrier intermediate. Canonical variational rate coefficients were predicted in good agreement with experimental data, validating the proposal for the reaction mechanism introduced in this study.

Key words: Atmospheric Chemistry, chlorine atoms, formaldehyde.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros cinéticos para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	21
Tabela 2: Resumo dos Métodos DFT testados neste trabalho.....	27
Tabela 3: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos de ligação (graus) para o reagente H_2CO calculado em diversos níveis de teoria e disponíveis na literatura.	36
Tabela 4: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos(graus) de ligação para o reagente H_2CO calculado em níveis DFT e disponíveis na literatura.....	36
Tabela 5: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos(graus) de ligação para os produtos calculados em diversos níveis de teoria e disponíveis na literatura.	37
Tabela 6: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos de ligação (graus) para os produtos calculados em níveis DFT e disponíveis na literatura.	37
Tabela 7: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em diversos níveis de teoria e disponíveis na literatura para as espécies formaldeído, formil e HCl	39
Tabela 8: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT e disponíveis na literatura para as espécies formaldeído, formil e HCl	40
Tabela 9: Distâncias interatômicas (d, em Angstroms) e ângulos (α , em graus) dos intermediários e ponto de sela para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	42
Tabela 10: Distâncias interatômicas (d, em Angstroms) e ângulos (α , em graus) dos intermediários e ponto de sela para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	43
Tabela 11: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas para o intermediário pré-barreira (PC) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	45
Tabela 12: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT para o intermediário pré-barreira (PC) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	45
Tabela 13: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas para o intermediário pré-barreira (PC1) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	46
Tabela 14: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT para o intermediário pré-barreira (PC1) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	46
Tabela 15: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas para o ponto de sela na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	47
Tabela 16: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT para o ponto de sela na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	47
Tabela 17: Energias relativas (ΔE , kcal mol^{-1}) dos pontos estacionários na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	49
Tabela 18: Energias relativas com correção da energia de ponto zero vibracional (ΔE^0 , kcal.mol^{-1}) dos pontos estacionários na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	50
Tabela 19: Energias relativas (ΔE , kcal mol^{-1}) dos pontos estacionários, calculados em níveis CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ), na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	52

Tabela 20: Energias relativas com correção da energia de ponto zero (ΔE^0 , kcal mol ⁻¹) dos pontos estacionários, calculados em níveis CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ), para $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.	53
Tabela 21: Coeficientes de velocidade (k , 298 K, expressos em 10^{-11} cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹), energia de ativação (E_a , expresso em kcal mol ⁻¹) e fator pré-exponencial (A , expresso em 10^{-11} cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) obtidos para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, segundo o mecanismo 1.	64
Tabela 22: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico para a formação (k_1 , expresso em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) e dissociação (k_{-1} , expresso em s ⁻¹) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.	68
Tabela 23: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em nível DFT, para a formação (k_1 , expresso em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) e dissociação (k_{-1} , expresso em s ⁻¹) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.	68
Tabela 24: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em nível CCSD(T)/ACCD, para a formação (k_1 , expresso em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) e dissociação (k_{-1} , expresso em s ⁻¹) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.	69
Tabela 25: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em nível QCISD(T)/ACCD, para a formação (k_1 , expresso em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) e dissociação (k_{-1} , expresso em s ⁻¹) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.	69
Tabela 26: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em níveis CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD e MP4(SDTQ)/ACCD/MP2/ACCD, para a formação (k_1 , expresso em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) e dissociação (k_{-1} , expresso em s ⁻¹) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.	70
Tabela 27: Coeficientes de velocidade, calculados pela teoria de estado de transição convencional, em nível CCSD(T)/ACCD, para a etapa 2 (k_2 , expresso em s ⁻¹) na faixa 100–500 K.	71
Tabela 28: Coeficientes de velocidade, calculados pela teoria de estado de transição convencional, em nível QCISD(T)/ACCD, para a etapa 2 (k_2 , expresso em s ⁻¹) na faixa 100–500 K.	71
Tabela 29: Coeficientes de velocidade, calculados pela teoria de estado de transição convencional para a etapa 2 (k_2 , expresso em s ⁻¹) na faixa 100–500 K.	72
Tabela 30: Coeficientes de velocidade calculados na faixa de 100 – 500K, nos modos convencional ($k_{2,\text{conv}}$) e variacional canônico($k_{2,\text{var}}$).	73
Tabela 31: Coeficientes de velocidade calculados na faixa de 100 – 500K, nos modos convencional ($k_{2,\text{conv}}$) e variacional canônico($k_{2,\text{var}}$), em nível DFT.	73
Tabela 32: Coeficientes de velocidade calculados na faixa de 100 – 500K, nos modos convencional ($k_{2,\text{conv}}$) e variacional canônico($k_{2,\text{var}}$), com a energia corrigida CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ).	74
Tabela 33: Continuação da Tabela 32.	74

Tabela 34: Coeficientes de velocidade (k , 298 K, expressos em $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$), energia de ativação (E_a , expresso em kcal mol^{-1}) e fator pré-exponencial (A , expresso em $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) obtidos para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, segundo o mecanismo 2. 76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes camadas na atmosfera (BARBOSA, 2013).....	4
Figura 2: Representação estrutural para a molécula de formaldeído.....	7
Figura 3: Aspectos da química do radical OH na atmosfera (CHAMEIDES; DAVIS, 1982).....	10
Figura 4: Reações que envolvem espécies nitrogenadas na atmosfera.	11
Figura 5: Estimativa da produção anual de cloro nos hemisférios norte e sul (TOMASONI, 2011).	13
Figura 6: Mecanismo de reação da oxidação isopreno iniciada pelo cloro (ZHANG et al, 2010).....	15
Figura 7: Caminho de reação de aldeído com átomo de cloro (Mecanismo 1). PS: Ponto de sela.	16
Figura 8: Caminho de reação de aldeído com átomo de cloro (Mecanismo 2). PC: Complexo pré-barreira; PS: Ponto de sela.....	17
Figura 9: Caminho de reação de aldeído com átomo de cloro (Mecanismo 3). PC1: Complexo pré-barreira 1; PS: Ponto de sela.....	18
Figura 10: Caminho de reação de aldeído com átomo de cloro (Mecanismo 4). PC: Complexo pré-barreira; PC1: Complexo pré-barreira 1; PS: Ponto de sela.	18
Figura 11: Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD para o H ₂ CO, HCO e HCl.	35
Figura 12: Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD para os Intermediários e ponto de sela da reação H ₂ CO + Cl → HCO + HCl.....	41
Figura 13: Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD e MPW2PLYP/ACCD para o ponto de sela da reação H ₂ CO + Cl → HCO + HCl.....	44
Figura 14: Representação do caminho de reação H ₂ CO + Cl → HCO + HCl. Pontos estacionários localizados em níveis B2PLYP, BHandHLYP, MPW2PLYP, MPWCIS1K, MP2, CCSD e QCISD e base aug-cc-pVDZ.	54
Figura 15 : Vista detalhada da Figura 14, apresentando os intermediários pré-barreira e pontos de sela.	55
Figura 16: Representação do caminho de reação H ₂ CO + Cl → HCO + HCl. Pontos estacionários, com as energias corrigidas, em níveis CCSD(T)//B2PLYP, CCSD(T)//BHandHLYP, CCSD(T)//MPW2PLYP, CCSD(T)//MPWCIS1K, MP4(SDTQ)//MP2, CCSD(T)//MP2 CCSD(T)//CCSD e base aug-cc-pVDZ.	55
Figura 17: Vista detalhada da Figura 16, apresentando os intermediários pré-barreira e pontos de sela.	56
Figura 18: Representação do caminho de reação H ₂ CO + Cl → HCO + HCl. Pontos estacionários, com as energias corrigidas, em níveis QCISD(T)//B2PLYP, QCISD(T)//BHandHLYP, QCISD(T)//MPW2PLYP, QCISD(T)//MPWCIS1K, MP4(SDTQ)//MP2, QCISD(T)//MP2, QCISD(T)//CCSD e base aug-cc-pVDZ.	56

Figura 19: Vista detalhada da Figura 18, apresentando os intermediários pré-barreira e pontos de sela.	57
Figura 20: Perfil do caminho de reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$ em nível CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD.	58
Figura 21: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível B2PLYP/ACCD.	59
Figura 22: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível MPW2PLYP/ACCD.	59
Figura 23: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível MP2/ACCD.	60
Figura 24: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível CCSD/ACCD.	60
Figura 25: Perfil energético para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$	61
Figura 26: Valores, em kcal.mol^{-1} , para a variação da entalpia na reação de dissociação do intermediário pré-barreira, calculados em nível CCSD/ACCD.	66
Figura 27: Valores, em $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, para a variação da entropia na reação de dissociação do intermediário pré-barreira, calculados em nível CCSD/ACCD.	66
Figura 28: Valores, em kcal.mol^{-1} , para a variação da energia livre de Gibbs na reação de dissociação do intermediário pré-barreira, calculados em nível CCSD/ACCD.	67
Figura 29: Razão dos coeficientes de velocidade teórico, e coeficiente de velocidade experimental a 298K (ANDERSON; KURYLO, 1979).	77
Figura 30: Razão entre fator pré-exponencial de Arrhenius calculados e o fator pré-exponencial de Arrhenius experimental (ANDERSON; KURYLO, 1979).	77
Figura 31: Energias de ativação (kcal.mol^{-1}), calculadas para reação do formaldeído com átomo de cloro comparado com as energias de ativação (kcal.mol^{-1}) experimental (ANDERSON; KURYLO, 1979).	78
Figura 32: Grafico de Arrhenius apresentando coeficientes de velocidade calculadas entre as temperaturas 100 – 500K pelo método variacional canônico.	80
Figura 33: Grafico de Arrhenius apresentando coeficientes de velocidade calculadas entre as temperaturas 100 – 500K pelo método convencional.	80
Figura 34: Coeficiente de velocidade para os níveis teóricos que melhor descrevem a cinética da reação de formaldeído com cloro.	81

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1.	Motivação Científica.....	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Justificativa.....	3
2.	Revisão Bibliográfica.....	4
2.1	Atmosfera.....	4
2.2	Poluentes na Troposfera Terrestre.....	5
2.3	Compostos Carbonilados.....	6
2.4	Agentes Oxidantes.....	7
2.4.1	Ozônio (O ₃).....	8
2.4.2	Radical Hidroxila (OH).....	9
2.4.3	Nitrato (NO ₃) e NOX.....	10
2.5	Fontes de Átomos de Cloro.....	12
2.6	Mecanismos de Reação de COVs com Cl.....	14
2.7	Cinética das Reações de Aldeídos com átomos de cloro.....	19
3.	Métodos.....	21
3.1	Métodos Teóricos.....	22
3.2	Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	25
3.3	Superfície de Energia Potencial.....	28
3.4	Teoria do estado de transição.....	29
3.5	Teoria de Estado de Transição Variacional.....	30
3.6	Cinética da reação.....	32
4.	Resultados e Discussão.....	35
4.1	Propriedades Moleculares.....	35
4.2	Propriedades Moleculares do Intermediário e Pontos de Sela.....	41
4.3	Diferenças de Energia.....	48
4.4	Caminho de reação: Reagentes → Intermediário pré-barreira.....	57
4.5	Caminho de reação: Intermediário pré-barreira →Produtos.....	58
4.6	Caminho de reação: Reagentes → Produtos.....	61
5.	Coeficientes de Velocidade.....	63
5.1	Análise do Mecanismo 1.....	63
5.2	Avaliação do Mecanismo 2.....	65

6. Conclusões e Perspectivas Futuras	82
7. Referências Bibliográficas.....	83

1 INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA

A quantidade de resíduos emitidos no meio ambiente decorrentes das atividades humanas, desde a Revolução Industrial, vem modificando o balanço natural dos compostos orgânicos voláteis (COVs) na atmosfera. O estudo da atmosfera e dos fenômenos de poluição tem despertado crescente interesse em diversas áreas da ciência, se intensificando no início do século XX. A melhor compreensão dos processos químicos e físicos relacionados à dinâmica da atmosfera leva, não somente a comunidade científica, mas toda a sociedade à conclusão de que as atividades humanas vêm produzindo mudanças significativas na composição da mistura gasosa e, por consequência, fazendo notar problemas como aquecimento global e má qualidade do ar. Estes problemas conduzem ainda à má qualidade de vida. (AQUINO, 2006).

Compostos orgânicos voláteis são substâncias com elevada pressão de vapor, ou seja, são facilmente vaporizados às condições de temperatura e pressão ambientes. De acordo com a Agência Americana de Proteção Ambiental, COVs são todas as substâncias carbonadas que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, com exceção do monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácidos carbônicos, carbonetos, carbonatos metálicos e carbonatos de amônia (USEPA, 2016).

Compostos orgânicos voláteis possuem 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. Os COVs 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 por veículos automotores. Já as fontes naturais incluem a vegetação, emissões oceânicas, incêndios florestais não intencionais e os vulcões. É importante mencionar que a vegetação representa a maior contribuição para emissão de COVs em cenário global (GUENTHER *et al.*, 2000).

Entre os COVs, compostos carbonilados são emitidos diretamente para atmosfera por diversas fontes e possuem um papel de grande interesse na química atmosférica por serem poluentes primários (diretamente emitidos para a atmosfera a partir de fontes tanto biogênicas quanto antrópicas) e secundários (nesse caso, geralmente produtos de fotooxidação primária dos hidrocarbonetos) e por ser uma classe de compostos que contribui com a maior fonte de radicais livres e como precursores de aerossol orgânico em áreas urbanas (ANDRADE et al., 2002).

Os agentes oxidantes são fundamentais no processo de remoção desses compostos na troposfera, podemos destacar entre eles o ozônio, radicais hidroxila, radicais nitrato. Em regiões marinhas, as reações com o átomo de cloro também podem tornar-se relevantes já que os oceanos representam a fonte com maior contribuição para a concentração de átomos de cloro na troposfera. Comparando com outros oxidantes, átomos de cloro apresentam a menor concentração média global, estimada em 1×10^4 átomos cm^{-3} (SPCIER et al., 1998). Entretanto, reações com cloro devem se mostrar competitivas nas regiões costeiras, uma vez que os respectivos coeficientes de velocidade são mais elevados que aqueles observados para as reações dos mesmos COVs com outros agentes oxidantes (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997).

Reações de COVs insaturados com cloro vêm sendo estudadas em nosso grupo de pesquisa, e a competição entre canais de adição e abstração de hidrogênio tem sido discutida. Dada a importância que os compostos carbonilados apresentam na Química Atmosférica e a necessidade de um maior entendimento das reações de COVs em geral com átomos de cloro, propõe-se neste trabalho o estudo cinético da reação de um composto carbonílico modelo com átomos de cloro visando esclarecer o mecanismo da reação e obter parâmetros cinéticos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o estudo cinético da reação em fase gasosa do átomo de cloro com formaldeído, com contribuição na Química Atmosférica.

Para o desenvolvimento desse trabalho foram planejadas as seguintes metas:

- Descrever o mecanismo de reação e os parâmetros cinéticos contribuindo para conhecimento global acerca das reações de aldeídos com átomo de cloro.
- Incluir na pesquisa a busca do melhor nível de cálculo e a melhor base para a descrição teórica da reação e determinação dos parâmetros cinéticos.
- Usar Teoria de funcional de densidade (DFT) para testar novos funcionais descritos na literatura e comparar com métodos *ab initio*.
- Comparar os resultados cinéticos obtidos usando a teoria do estado de transição (TST) e a teoria do estado de transição variacional canônica (CVTST).
- Comparar todos os resultados obtidos com resultados da literatura e experimental.

1.3 JUSTIFICATIVA

Apesar de reações de compostos carbonilados com cloro (em especial, a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl}$) ser alvo de pesquisas científicas experimentais desde a década de 1970 (MICHAEL et al., 1979; NIKI et al, 1978; ^dANDERSON; KURYLO, 1979) e teóricos nos últimos anos (ATKINSON et. al. 1997; DEMORE et. al., 1997; BEUKES, 2000; GRUBER-STADLER et al. 2008), a compreensão global da reação em termos do mecanismo e dos parâmetros cinéticos não foi atingida.

A descrição teórica de reações de compostos orgânicos voláteis com átomos de cloro ainda representa uma questão aberta na literatura, em termos da localização de pontos estacionários nos caminhos de reação e de sua participação no mecanismo. Especificamente, a participação de intermediários pré-barreira na cinética de reações de adição e abstração de hidrogênio tem sido discutida. Apesar dos esforços, não se encontra na literatura previsões teóricas satisfatórias de parâmetros cinéticos da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl}$, entre outras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ATMOSFERA

A atmosfera é a camada gasosa que envolve o planeta Terra. Os principais constituintes da atmosfera terrestre são: nitrogênio 78%, oxigênio 21%, argônio 0,93%, dióxido de carbono 0,035%, além das partículas em suspensão (BARRY; CHORLEY, 2013).

A atmosfera terrestre é dividida em camadas definidas a partir da variação de temperatura e pressão em função da altitude. Na Figura 1 é observado o perfil de variação da temperatura média em função da altura. Cada perfil representa uma base para diferenciar as camadas da atmosfera.

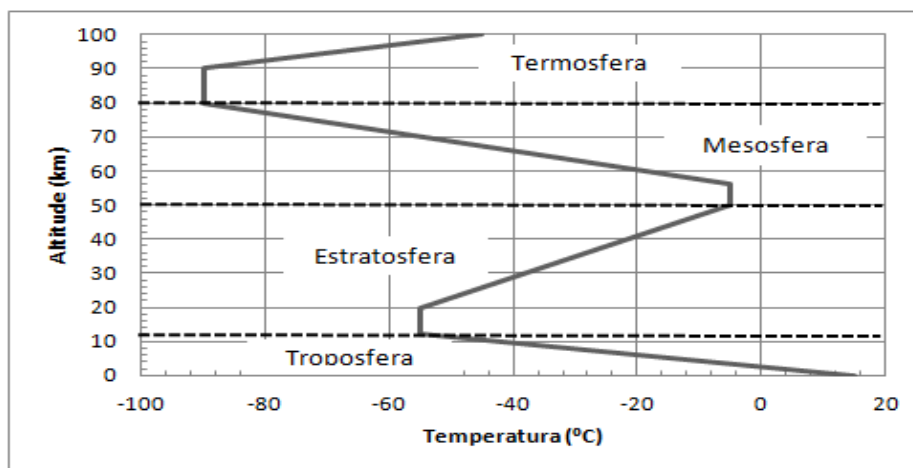


Figura 1: Diferentes camadas na atmosfera (BARBOSA, 2013).

A troposfera é a região que se estende desde a superfície terrestre até cerca de 12 km de altitude, dependendo da latitude e da época do ano (SEINFELD; PADIS, 1998). Nela ocorre a maior parte dos fenômenos que definem o tempo meteorológico, uma vez que nesta camada encontra-se aproximadamente 75% da massa da atmosfera. A temperatura diminui com a altitude, podendo chegar até -55°C no limite superior da troposfera.

Na estratosfera, que se estende até aproximadamente 50 km, a temperatura é baixa (como apresentado na Figura 1), mas aumenta com a altitude. Esta camada concentra em torno de 10% da massa atmosférica e a maior parte da concentração de ozônio, que

funciona como uma espécie de filtro natural do planeta (BARRY; CHORLEY, 2013), protegendo dos raios ultravioletas do Sol.

Na mesosfera, entre 50 km e 80 km de altura, ocorre diminuição da temperatura com a altitude até alcançar o ponto mais frio da atmosfera podendo chegar até -90°C . Essa diminuição de temperatura está diretamente relacionada com a diminuição da concentração de ozônio e demais gases. (BARBOSA, 2013).

A termosfera é a camada acima a mesosfera. Nessa camada há um aumento de temperatura em razão da absorção de radiação por N_2 e O_2 . Para essa região, não foi estipulada um limite de altitude (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999). Possui pouco impacto sobre o clima, mas grande influência sobre a transmissão de ondas de rádio, permitindo assim a comunicação.

2.2 POLUENTES NA TROPOSFERA TERRESTRE

Nos últimos séculos tem-se assistido uma grande intervenção do homem sobre o planeta, com a queima de combustíveis fósseis e o surgimento dos motores a combustão e das indústrias de transformação e de produtos químicos, contribuindo para a emissão de poluentes para a atmosfera como aerossóis, compostos orgânicos voláteis, NO_x , SO_2 e elementos traços (TAKAMATSU et al, 2010).

Os clorofluorcarbonetos, ou comumente chamados de CFC's, são compostos formados por cloro, flúor e carbono. Esses, também popularmente conhecidos como fréons, podem contribuir para o efeito estufa na troposfera, porém são notoriamente mais agressivos na estratosfera, onde aceleram as reações no mecanismo de formação e dissociação de ozônio, privilegiando o último processo. Como um resultado global, observa-se, decorrente do acúmulo de gases CFC na estratosfera, uma diminuição da concentração de ozônio na estratosfera. Os mais comuns deste grupo são o triclорofluormetano (CCl_3F) e o diclorofluormetano (CCl_2F) (BARRY; CHORLEY, 2013).

Na troposfera, os principais poluentes são: os materiais particulados formados por partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar, ozônio formado na troposfera, dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (genericamente representados por NO_x), hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas, entre outros.

A grande maioria das fontes poluidoras encontra-se próxima a superfície, ou seja na troposfera. Os poluentes primários são emitidos diretamente pelas fontes, sejam elas naturais ou antrópicas, para a atmosfera.

Os poluentes secundários resultam de reações químicas que ocorrem na atmosfera e onde participam alguns poluentes primários. Dependendo da reatividade dos poluentes, seu tempo de vida na atmosfera (considerando apenas a remoção química) pode ser longo o suficiente para que estes se desloquem com a massa de ar, atingindo concentrações mais elevadas em áreas mais afastadas das fontes de emissão. O tempo de vida do formaldeído, entretanto, é pequeno e sua transformação (e geração de poluentes secundários) ocorre próximo à fonte de emissão.

2.3 COMPOSTOS CARBONILADOS

Os compostos carbonilados (aldeídos e cetonas) desempenham um papel na química atmosférica como fontes de radicais livres e do aerossol orgânico e como precursores dos ácidos carboxílicos e espécies oxidantes (PIRES; CARVALHO, 1998). Esses compostos encontrados na atmosfera podem ser de origem natural ou antrópica.

As fontes naturais contribuem com pequenas quantidades de compostos carbonilados para a atmosfera, entre eles, a queima espontânea de florestas figura como o principal mecanismo de emissão natural. Seguindo uma escala de importância tem-se a vegetação como fonte de emissão. Animais e vulcões também foram caracterizados como fontes de compostos carbonilados (ANDRADE et al., 2002).

De uma maneira geral, os aldeídos são subprodutos na oxidação de compostos orgânicos e são emitidos na atmosfera principalmente através da oxidação do etanol, presente na gasolina no Brasil, ao ser utilizado como combustível. Os principais aldeídos formados a partir desta combustão são o acetaldeído e o formaldeído. Os dois possuem odor irritante, podendo causar sérios danos ao trato respiratório (ROTTENBERG et al., 2004). Os compostos carbonilados também são emitidos por outras fontes antrópicas, nas quais se destacam as indústrias e incineração de lixo.

Formaldeído, representado na Figura 2, é dos mais abundantes aldeídos na troposfera. É diretamente emitido para a atmosfera a partir de uma grande variedade de

fontes naturais e antrópicas, também podem ser formados *in situ* por meio de reações fotoquímicas que envolvem hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos (SOLCI, M. et al. 2010).

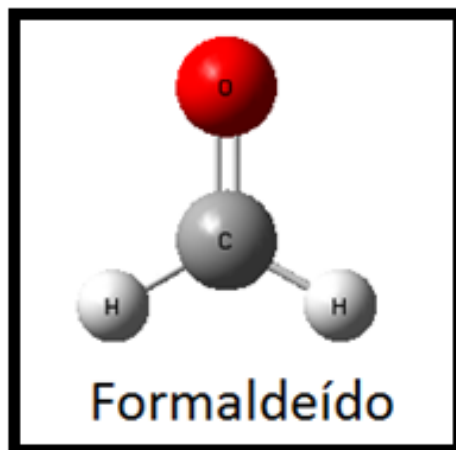


Figura 2: Representação estrutural para a molécula de formaldeído.

Em áreas rurais limpas, formaldeído e acetaldeído aparecem na atmosfera pela emissão de plantas e como produtos de reações de fotooxidação e ozonólise de hidrocarbonetos emitidos naturalmente (ROTTENBERG et al., 2004) e resultantes de queimadas de vegetação e de florestas (ANDRADE et al., 2002). Já em zonas urbanas, com muitos habitantes, as fontes primárias de aldeídos estão relacionadas aos processos de queima de combustíveis veiculares. Motores de combustão interna promovem o aumento de espécies carboniladas. As fontes secundárias importantes para essas espécies são os processos fotoquímicos de decomposição de hidrocarbonetos e outras espécies orgânicas presentes no ar (ANDRADE et al., 2002).

2.4 AGENTES OXIDANTES

Oxidantes troposféricos são formados como resultados de reações químicas envolvendo compostos orgânicos, óxidos e radiação solar. Esses oxidantes troposféricos são considerados quase exclusivamente, como poluentes secundários. O termo oxidante refere-se a substâncias que oxidam outros compostos. Uma vez que a radiação solar é um fator determinante para formação dessas reações, esses compostos são também chamados

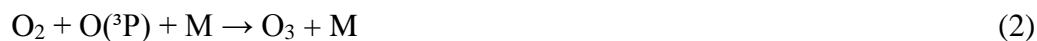
oxidantes fotoquímicos. Os principais oxidantes troposféricos são os radicais: OH, NO₃, O₃ e Cl.

2.4.1 OZÔNIO (O₃)

Na troposfera a formação do oxigênio atômico dá-se pela fotodissociação do NO₂.



Segundo Seinfeld (1989) a formação de ozônio na atmosfera se dá através da reação do oxigênio molecular com o oxigênio atômico como mostrado na reação 2.



onde M é uma substância que remove a energia excedente e com isso estabiliza a molécula de ozônio formada na reação.

A molécula NO, produto da fotólise do NO₂, reage com o ozônio, dando origem a um ciclo, formando novamente NO₂.



Com aumento da emissão dos compostos orgânicos voláteis (COVs) na troposfera, ocorre um aumento significativo da concentração de radicais livres, que vem a substituir o ozônio na reação 3, com isso aumentando a concentração ozônio na troposfera.



Um processo químico semelhante se observa entre NO e radicais HO₂, formando NO₂ e radicais OH, contribuindo para o aumento da concentração de ozônio formado a partir da sequencia de reações iniciadas pela fotólise de NO₂ (reações (1) e (2)).



O ozônio reage com os compostos orgânicos voláteis, principalmente os insaturados, formando um ozonídeo primário é a principal etapa, controladora da velocidade da reação, sendo a decomposição do ozonídeo primário composta por duas reações unimoleculares que dão origem a um composto carbonilado e peroxi radicais (OLIVEIRA, 2012).

2.4.2 Radical Hidroxila (OH)

Radicais OH possuem um papel fundamental na química da troposfera por sua grande reatividade com compostos orgânicos e inorgânicos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997). Radicais OH são agentes oxidantes típicos, importantes na remoção química de poluentes orgânicos. Reações de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos com OH usualmente ocorrem na troposfera, por canais de abstração de hidrogênio ou adição, gerando intermediários radicais (SEAKINS, 2004).

A sua formação é atribuída a vários mecanismos. Em altitudes elevadas, por exemplo, a formação da hidroxila se dá pela fotodissociação da água.



O ozônio sofre fotólise e desta forma também produz o radical OH, sendo esta a principal fonte do radical OH na troposfera.



Além disso, radicais hidroxila podem ser formados a partir de reações químicas de compostos orgânicos voláteis (biogênicos ou antrópicos) com ozônio através de um mecanismo complexo.

Radicais OH não reagem com os principais constituintes da atmosfera (N_2 , O_2) ou gases traço (CO_2 e H_2O). Alguns compostos que não são eliminados por estes processos

químicos, como o N_2O , CH_4 , CH_3Cl , chegam à estratosfera onde participam das reações que levam à destruição da camada de ozônio (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997). Contudo o radical OH é a espécie reativa mais importante presente na troposfera, sua concentração é próxima 10^6 radicais cm^{-3} , sendo responsável pela oxidação de grande parte dos constituintes traço da atmosfera. A Figura 3 apresenta alguns aspectos da Química dos radicais OH.

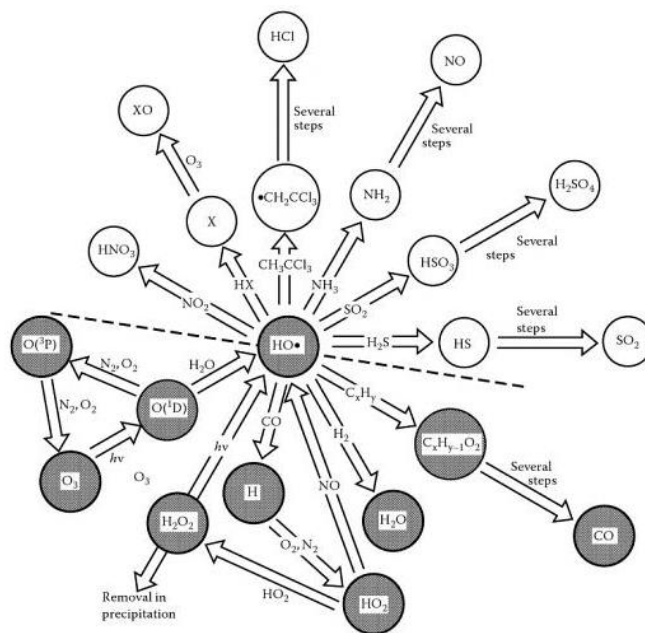


Figura 3: Aspectos da química do radical OH na atmosfera (CHAMEIDES; DAVIS, 1982).

2.4.3 Nitrato (NO_3) e NO_x

O radical nitrato é produzido através da reação do NO_2 com o ozônio (TROSRDORF, 2004).



O radical nitrato é um importante oxidante troposférico no período noturno, uma vez que sofre dissociação por fotólise no período diurno. A reação do radical nitrato com

os compostos orgânicos voláteis ocorre através da adição do radical aos átomos de carbono que participam de ligações insaturadas.

Apesar de ser menos reativo que radicais hidroxila, radicais nitrato se mostram em maior concentração a noite, quando sua concentração atinge valores cerca de 10^8 radicais cm^{-3} (AQUINO, 2006).

Os gases NO_2 e NO são bastante importantes nas reações atmosféricas. Nas condições ambientes são encontrados na atmosfera três óxidos de nitrogênio, são o nitroso (N_2O , este um dos responsáveis pelo efeito estufa), o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). O N_2O , geralmente gerado em reações microbiológicas, é o menos reativo e, com isso, de pouca importância na química da troposfera.

Os NO_x (NO_2 e NO) estão presentes no ar decorrentes principalmente de emissões antrópicas. As espécies nitrogenadas mais reativas na troposfera são o NO , NO_2 e HNO_3 . A Figura 4 esquematiza as principais reações químicas na atmosfera envolvendo o nitrogênio (SCHIRMER; LISBOA, 2008).

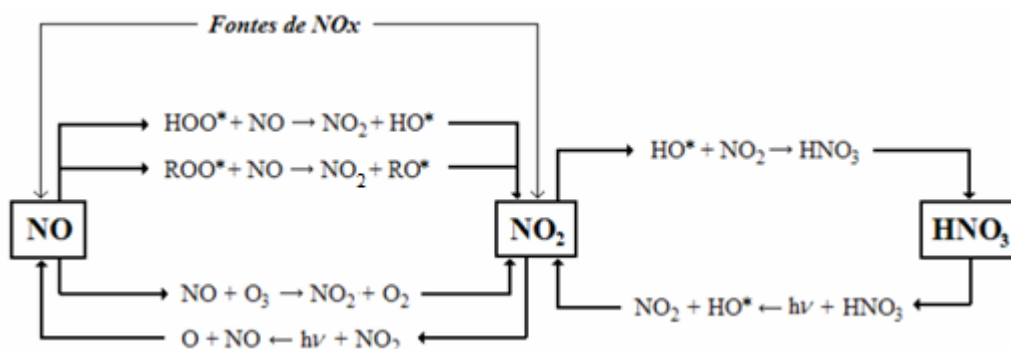


Figura 4: Reações que envolvem espécies nitrogenadas na atmosfera.

Os NO_x são substâncias que contribuem para a formação do “smog” fotoquímico, que é um fenômeno caracterizado pela formação de uma espécie de neblina composta por uma grande concentração de poluentes que são provocadas, principalmente, pela queima de combustíveis fósseis (gasolina e diesel) pelos veículos automotores. Em regiões com grande presença de indústrias poluidoras, o smog industrial também ocorre.

Embora seja o NO o óxido de nitrogênio primariamente emitido na queima de combustíveis veiculares, a transformação de NO a NO_2 é relativamente rápida, desde que

esteja na presença de O₂, COVs e OH, na troposfera. O NO₂, por sua vez, sofre fotodissociação por absorção de luz com comprimento de onda abaixo de 398 nm (equação 10). Por absorção de luz com comprimento de onda acima de 430 nm, as moléculas são apenas excitadas (equação 11) (SCHIRMER; LISBOA, 2008).

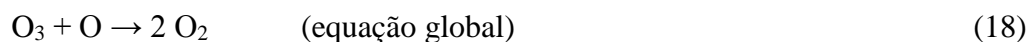


2.5 FONTES DE ÁTOMOS DE CLORO

Átomos de cloro podem ser gerados a partir da degradação fotoquímica de poluentes orgânicos clorados, como pesticidas organoclorados e gases CFCs. Tomando o Freon-12 (CCl₂F₂) como exemplo, as reações mais importantes de degradação são (STEINFELD, *et al.*, 1998):

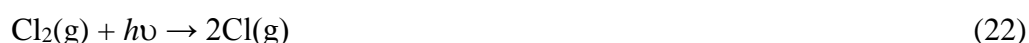


Na estratosfera, átomos Cl e radicais ClO fazem parte do ciclo autocatalítico contribuindo para o consumo de ozônio:



Estudos realizados por Tazieff com vulcões em atividades na Antártica permitiram concluir que são produzidas cerca de 1000 toneladas de cloro e vários outros gases por dia. Assim, a quantidade de cloro produzida semanalmente será equivalente o produzido anualmente a partir da degradação dos CFCs (TAZIEFF, 1999).

Além da degradação de compostos orgânicos clorados e da emissão natural de vulcões, átomos de cloro são gerados a partir de reações atmosféricas iniciadas por cloreto de sódio em aerossóis emitidos pelos oceanos. Em áreas marinhas, a ação das ondas gera gotículas de água do mar que podem evaporar, deixando em suspensão o sólido inicialmente dissolvido. Este sólido apresenta, como principal componente, NaCl. Acredita-se que a formação de cloro atômico na troposfera seja dada através das reações em fase heterogênea de NaCl sólido com espécies gasosas tais como N_2O_5 ou $ClONO_2$ (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997).



A Figura 5 sintetiza as fontes de átomos de cloro apresentando uma estimativa de produção anual por fonte (TOMASONI, 2011).

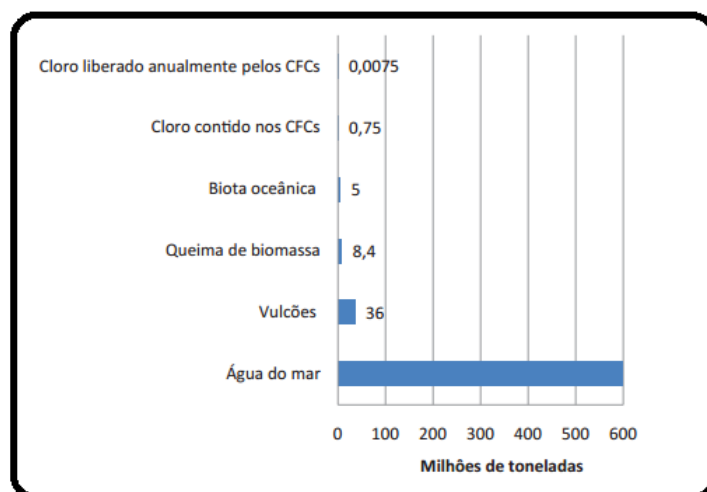


Figura 5: Estimativa da produção anual de cloro nos hemisférios norte e sul (TOMASONI, 2011).

A importância do átomo de cloro como agente oxidante, se dá por medições recentes de espécies de HCl na troposfera marinha em medianas latitudes. Curiosamente, maiores valores de concentração desse composto são encontradas em medições realizadas próximo ao nível do mar (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997).

Evidência indireta para o envolvimento de cloro atômico na química de ambientes marinhos vem a partir da medição de compostos orgânicos voláteis, onde as suas concentrações decaem frequentemente não podendo ser assim assumidas apenas por ataques do OH (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997).

Átomos de Cl podem iniciar a oxidação de compostos orgânicos por mecanismos semelhantes para as reações destes mesmos compostos com radicais OH. Alguns estudos cinéticos preliminares em reações com átomo de cloro e radical OH com formaldeído, indicaram similaridade nos mecanismo de reação (BEUKES, 2000). A reatividade de compostos orgânicos frente aos átomos de Cl (expressa através dos valores dos coeficientes de velocidade) é, em geral, maior que a reatividade dos mesmos compostos frente a radicais OH, porém estudos mostram que concentração média ao dia do átomo de cloro na troposfera é menor que 1×10^4 átomos cm^{-3} (SPCIER et al., 1998). A concentração média de OH na troposfera, ao longo do dia, é considerada 10^6 radicais cm^{-3} . Logo, apesar de sua alta reatividade, a velocidade de reação dos compostos orgânicos voláteis com átomos de cloro é menor quando comparada com a velocidade de reação com os radicais OH. Por isso, as reações com átomos de cloro contribuem em menor escala para a capacidade oxidante da troposfera global (CUEVAS *et al.*, 2006).

No entanto, reações com átomos de cloro podem ser relevantes, especialmente próximo à superfície marinha, onde a concentração de átomos de cloro se mostra maior que a de radicais OH, tornando as reações com cloro as mais importantes no mecanismo de remoção química de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos (SEAKINS, 2004).

2.6 MECANISMOS DE REAÇÃO DE COVS COM Cl

Como anteriormente mencionado, átomos de cloro iniciam mecanismos de oxidação de maneira similar ao radical OH. Portanto é necessária a informação cinética sobre essas reações iniciadas por Cl para avaliar o impacto de VOCs na qualidade do ar em cidades do Brasil, principalmente aquelas banhadas pelo oceano, como o Rio de Janeiro.

Em geral, as reações de aldeídos com átomo de cloro são exotérmicas. As reações com COVs saturados ocorrem em temperaturas ambientes por abstração de hidrogênio do átomo de cloro formando HCl (ATKINSON, 1997).



Conforme a cadeia da molécula vai crescendo há um aumento na constante de velocidade (ATKINSON, 1997). Uma vez que o cloro apresenta afinidade eletrônica aproximadamente 2 vezes maior que a do OH (NIST, 2015), os coeficientes de velocidade de abstração de hidrogênio iniciada por átomos de cloro são maiores que os coeficientes de velocidade de abstração de hidrogênio iniciada por radicais OH. De fato, os coeficientes de velocidade de reação de cloro com a maior parte dos COVs são maiores quando comparados aos outros oxidantes troposféricos (DONG, 2003; D. RODRIGUEZ et al, 2005). Os maiores valores de coeficiente de velocidade associados a maior concentração de cloro em fronteiras marinhas deixam as reações com cloro em competição com as reações com o radical OH. As reações com COVs insaturados também ocorrem em temperatura ambiente, ela se processa por adição eletrofílica do átomo de cloro ao carbono que participa da ligação dupla. O mecanismo de reação se desenvolve em várias etapas, como mostra o exemplo na Figura 6 da reação do átomo de cloro com isopreno.

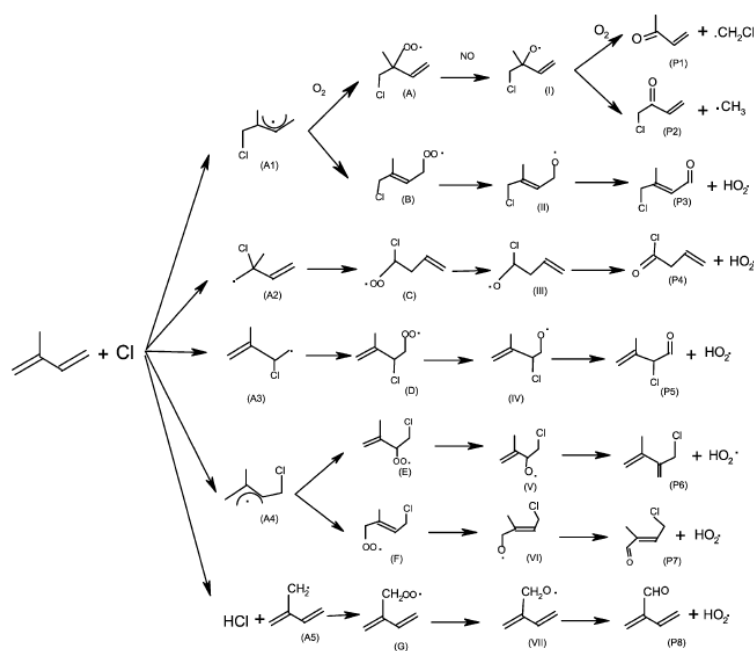


Figura 6: Mecanismo de reação da oxidação isopreno iniciada pelo cloro, na presença de NO e O₂ (ZHANG et al, 2010).

Sabendo que, em geral, a primeira etapa é a determinante da velocidade, tanto para adição quanto para abstração, essa será a etapa de estudo deste trabalho.

Na proposta de entender a reação do formaldeído com átomo de cloro, trabalhos anteriores descreveram possíveis mecanismos. Destes trabalhos, é possível identificar três caminhos de reação distintos para o canal de abstração de hidrogênio na reação do aldeído com cloro. De acordo com os resultados disponíveis na literatura, é razoável assumir que a abstração do átomo de hidrogênio ligado ao grupo carbonila, em relação ao canal de adição de cloro à carbonila, é sempre o caminho predominante (LÊ CRANE, 2004).

Estes caminhos de reação são apresentados, de forma esquemática, nas Figuras 7 – 9 abaixo.

Na Figura 7 é apresentado o perfil de reação (mecanismo 1) apresentado por Li e seus colaboradores (LI et. al., 2008). Segundo Li para a reação do formaldeído pelo átomo de cloro, a etapa de abstração de hidrogênio pelo átomo de cloro é considerada uma etapa elementar, passando por um ponto de sela (PS) caracterizado pelo ataque do átomo de cloro ao hidrogênio do H₂CO, com distância Cl-H de 1,785Å e ângulo ClHC de 174,2° e localizado a 2,9 kJ mol⁻¹ acima dos reagentes isolados, conforme previsto por cálculo CCSD/6-311++G(d,p).

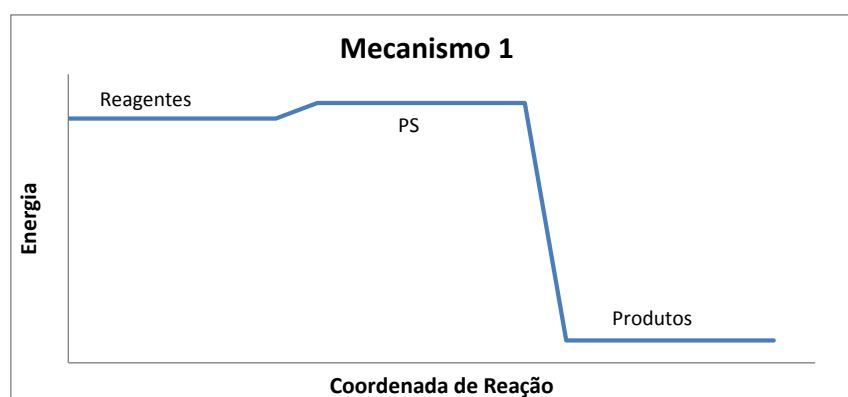


Figura 7: Caminho de reação de formaldeído com átomo de cloro (Mecanismo 1). PS: Ponto de sela.

Beukes e colaboradores localizaram um intermediário pre-barreira PC, como apresentado na Figura 8, caracterizado por uma interação específica entre o átomo de

cloro e o oxigênio da carbonila, com distância Cl-O de 2,716Å e ângulo ClOC de 108,5° conforme previsto por cálculo MP2/aug-cc-pVDZ (BEUKES et al., 2000). Com isso a reação passa a ser descrita por duas etapas, a primeira etapa sendo reversível e sem barreira e tendo a conversão do intermediário pré-barreira ao produto de adição passando por um ponto de sela semelhante ao de Li (2008):

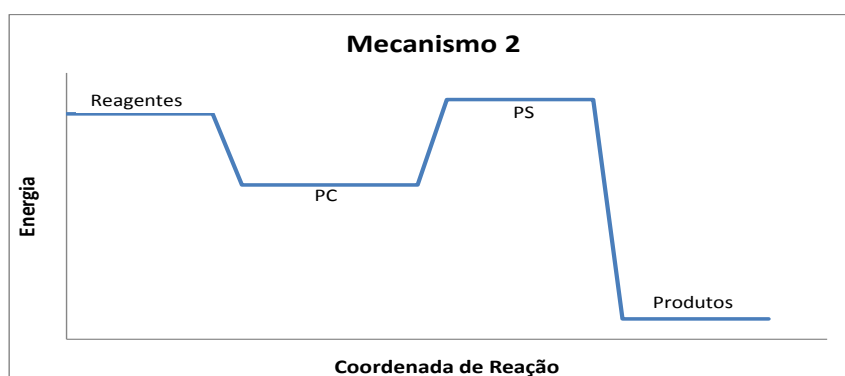


Figura 8: Caminho de reação de formaldeído com átomo de cloro (Mecanismo 2). PC: Complexo pré-barreira; PS: Ponto de sela.

Gruber e colaboradores localizaram um intermediário PC1 em que átomo de cloro interage com os hidrogênios do H₂CO com distâncias Cl-H de 3,234Å e ângulos ClHC na faixa de 102 – 105°. Esse resultados foram obtidos em nível MP2 e confirmado por cálculos CCSD(T) em diferentes bases de Dunning (cc-pVXZ, X = D, T e Q), com ou sem funções difusas, e sugerem que a geometria otimizada não é sensível a qualidade da base, superior a cc-pVDZ. Apesar de se mostrar menos estabilizado que o PC sugerido por Beukes, este PC1 pode ser conectado aos produtos através de um caminho de reação onde se localiza também o ponto de sela (GRUBER-STADLER et al. 2008). Esse mecanismo é apresentado na Figura 9.

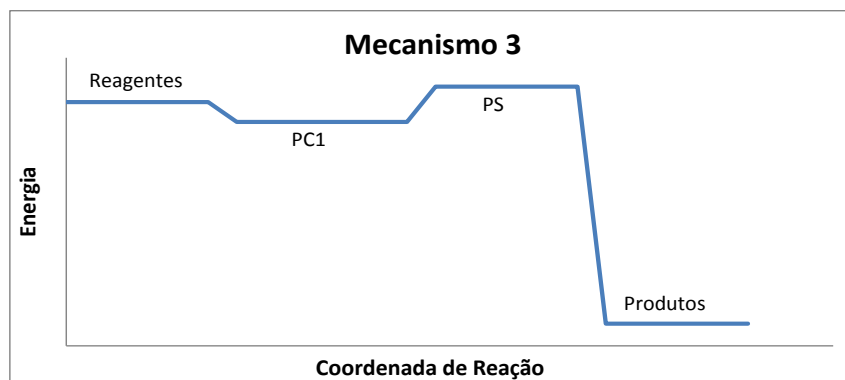


Figura 9: Caminho de reação de formaldeído com átomo de cloro (Mecanismo 3). PC1: Complexo pré-barreira 1; PS: Ponto de sela.

Apesar das propostas de participação dos intermediários pré-barreira, nos trabalhos anteriores de Beukes e Gruber os coeficientes de velocidade são calculados por modelos cinéticos que não consideram a participação dos intermediários. Além disso, não se verifica na literatura a análise de um mecanismo que considere a participação dos dois intermediários pré-parreira. O mecanismo, apresentado na Figura 10, nesse caso, deve ser dado por três etapas (sendo duas reversíveis):

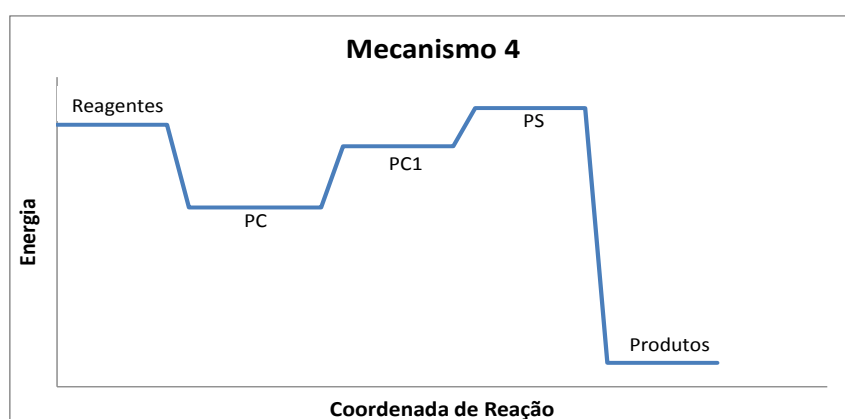


Figura 10: Caminho de reação de aldeído com átomo de cloro (Mecanismo 4). PC: Complexo pré-barreira; PC1: Complexo pré-barreira 1; PS: Ponto de sela.

2.7 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE ALDEÍDOS COM ÁTOMOS DE CLORO

A cinética das reações de aldeídos com átomos de cloro tem sido objeto de estudos e com dados da literatura a cinética da reação global vem sendo razoavelmente entendida.

Experimentalmente, a cinética da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl}$ foi estudada por Michael e colaboradores (1979). A constante da velocidade foi determinada utilizando o método direto, usando fotólise por flash nas temperaturas 200-500 K. Essa técnica utiliza um pulso de radiação bem intensa, com uma determinada frequência que a amostra absorva, promovendo no sistema uma perturbação que leva a promoção de um número alto de moléculas ao estado excitado podendo, a partir deste, emitir fluorescência ou até mesmo dissipar energia na forma de calor, para decair para o estado fundamental. O estudo cinético é feito com base no monitoramento da dependência temporal da absorção óptica do sistema (GONÇALVES & BORISSEVITCH, 2006). Michael e colaboradores determinaram uma constante de velocidade invariante com a temperatura, que assume o valor $k = (7,48 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (MICHAEL et al., 1979).

Anderson e Kurylo (1979), também estudaram a reação de abstração do hidrogênio do formaldeído pelo átomo de cloro usando o mesmo método de Michael, por fotólise por flash nas temperaturas 223-323 K. Eles determinaram uma constante de velocidade que assume, a 298 K, o valor $k = 7,02 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, porém em seu experimento eles verificaram a reação dependente da temperatura, uma energia de ativação de $E_a = 0,26 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (ANDERSON; KURYLO, 1979).

Essa reação também foi estudada por Niki e colaboradores que determinaram a constante da velocidade com a técnica de FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Radiation* (NIKI et al, 1978). Esta técnica espectroscópica utiliza a radiação na faixa do infravermelho e correções de leituras baseadas em transformadas de Fourier. Um esquema de conversão chamado interferômetro de Michelson é geralmente adotado nesta técnica (HEALTH, 2015). Niki e colaboradores mediram a taxa de velocidade da reação global de formaldeído com átomos de Cl, determinando $k = 7,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ na temperatura $298 \pm 2 \text{ K}$ (NIKI, 1978), mostrando ótimo acordo com o resultado de Michael. Os átomos de Cl foram gerados por fotólise de Cl_2 . Mostrou-se que o mecanismo da reação é governado pelo canal de abstração de hidrogênio na molécula de H_2CO por átomos de cloro, formando o ácido clorídrico (HCl) e o radical formil (HCO).

Trabalhos teóricos para a reação do $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl}$ têm sido conduzidos em nível *ab initio* (MP2) e DFT (usando o funcional B3LYP) usando as bases cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ, incluindo cálculos de estado transição convencional para coeficiente da reação e efeitos cinéticos isotópicos. Além disso, foi demonstrado que o funcional B3LYP não é adequado para descrever a reação, pois os cálculos nesse nível não mostraram nenhuma barreira comparada com o perfil do MP2 e experimental. A barreira de energia encontrada para o nível MP2/aug-cc-pVDZ do intermediário ao estado de transição foi de 4,8 kcal mol⁻¹ (BEUKES et al., 2000).

Dong e seus colaboradores descreveu essa reação usando teoria de funcional de densidade em nível B3LYP/6-31++G(d,p) e cálculos *single point* em nível *coupled cluster* com excitações simples e duplas e tratamento perturbativo das triplas conectadas CCSD(T), e propôs uma energia para o estado de transição, relativa aos reagentes isolados, de -2,7 kcal mol⁻¹ (DONG, 2003).

Li e colaboradores demonstraram através de cálculos *ab initio* CCSD/6-311++G(d,p) que a principal via da reação do formaldeído com os halogênios seria a abstração do hidrogênio pelo halogênio, e que essas reações ocorreriam com facilidade devida a barreira ser pequena, a energia do ponto de sela nesse nível de cálculo foi próximo de 0,7 kcal mol⁻¹ em relação aos reagentes isolados. (LI et. al., 2008).

Gruber-Stadler e colaboradores adotaram métodos *ab initio* em níveis MP2, MP3 MP4(SDTQ), CCSD, CCSD(T) e MR-CI e bases cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, com intuito de esclarecer melhor a pequena barreira para reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl}$. Observa-se que a geometria do ponto de sela é sensível ao nível de cálculo: enquanto os resultados MP2 mostram o ângulo CIHC levemente inferior a 180°, cálculos CCSD(T) sugerem ângulo próximo a 160°. Assim, como a geometria, as energias relativas de produtos, intermediários e ponto de sela também são sensíveis ao nível de teoria. A melhor barreira de energia, calculada em nível MRD-CI/aug-cc-pVTZ//RHF-RCCSD(T)/ aug-cc-pVTZ, é 0,17 kcal mol⁻¹. Coeficientes de velocidade foram estimados usando a teoria do estado de transição variacional, não incluindo o intermediário pré-barreira, em razoável acordo com o experimental (GRUBER-STADLER et al. 2008).

Na Tabela 1 são apresentados os coeficientes de velocidade previamente relatados para a reação do formaldeído com átomo de cloro.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	T (K)	A ^a	k(298 K) ^a	Ea(kcal.mol ⁻¹)	Ref
Experimental	200-500	7,49x10 ⁻¹¹	7,49x10 ⁻¹¹		b
	298	7,80x10 ⁻¹¹	7,80x10 ⁻¹¹		c
	223-323	1,09x10 ⁻¹⁰	7,02x10 ⁻¹¹	0,26	d
Revisão experimental	200-500	8,20x10 ⁻¹¹	7,32x10 ⁻¹¹	0,07	e
	200-300	8,10x10 ⁻¹¹	7,33x10 ⁻¹¹	0,06	f
MP2(full)/ACCD	200-500	4,52x10 ⁻¹⁰	8,02x10 ⁻¹¹	0,99	g
MRD-CI/ACCT	298	3,09x10 ⁻¹¹	3,09x10 ⁻¹¹	0,68	h

^a Fator pré-exponencial (A) e coeficiente de velocidade expressos em cm³ molécula⁻¹ s⁻¹;

^b MICHAEL et al., 1979; ^c NIKI et al., 1978; ^d ANDERSON; KURYLO, 1979;

^e ATKINSON et. al. 1997; ^f DEMORE et. al., 1997; ^g BEUKES, 2000; ^h GRUBER-STADLER et al. 2008.

Apesar das propostas de participação dos intermediários pré-barreira, nos trabalhos anteriores de Beukes e Gruber os coeficientes de velocidade são calculados por modelos cinéticos que não consideram a participação dos intermediários.

3. MÉTODOS

Neste trabalho foram realizados cálculos *ab initio* em níveis Hartree-Fock (RHF), MP2 (Moller & Plesset, 1934) e *coupled-cluster* com excitações simples e duplas (CCSD) e *quadratic configuration interaction* com excitações simples e duplas QCISD e cálculos seguindo a teoria de funcional de densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) em níveis BHandHLYP (BECKE, 1993), MPWKCIS1K (ZHAO; GONZÁLEZ-GARCÍA; TRUHLAR, 2005), B2PLYP (GRIMMER, 2006), MPW2PLYP (SCHWABER, 2006), B3LYP (BECKE, 1993A), BMK (BOESE; MARTIN, 2004), MPWB1K (ZHAO; TRUHLAR, 2004), MOHLYP2 (SCHULTZ; ZHAO; TRUHLAR, 2005), M06HF (ZHAO; TRUHLAR, 2006), M06, M06-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2007) para a determinação das coordenadas internas (geometrias otimizadas) de reagentes, produtos, dos intermediários e dos pontos de sela esperados no mecanismo para as reações de abstração de hidrogênio do formaldeído pelo átomo de cloro. Também o efeito da base

foi explorado e, para tanto, as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) (POPLE, 1999) e aug-cc-pVDZ (ACCD), aug-cc-pVTZ (ACCT) (DUNNING, 1989) foram adotadas. Frequências vibracionais foram calculadas não somente para a obtenção destas propriedades moleculares, mas também para a caracterização dos pontos estacionários. A caracterização dos pontos estacionários foi feita pela avaliação dos modos normais de vibração: frequências reais são esperadas para os mínimos locais e globais, e uma única frequência imaginária, correspondendo ao modo vibracional da coordenada de reação, deve ser observada para o ponto de sela (CRAMER, 2004). Cálculos *single point* foram realizados para obter uma melhor energia eletrônica, a partir da metodologia *coupled-cluster* com simples e duplas excitações com um tratamento perturbativo das triplas conectadas CCSD(T), teoria de perturbação Moller-Plesset de quarta ordem com excitações simples, duplos, triplos e quádruplos MP4(SDTQ), *quadratic configuration interaction* com excitações simples e duplas com um tratamento perturbativo das triplas conectadas QCISD(T) (RAGHVACHARI et al, 1989), e todos os cálculos teóricos foram feitos com o pacote GAUSSIAN 09 (FRISCH et al, 2009).

Partindo deste ponto de sela, o caminho de menor energia foi descrito como a coordenada de reação intrínseca (IRC) (FUKUI, 1970; GONZALES & SHELEGEL, 1989), calculada a partir de otimizações de geometrias de uma sequência de pontos não estacionários ao redor do ponto de sela, até a conexão dos intermediários pré-barreira com produtos de reação.

3.1 MÉTODOS TEÓRICOS

Atualmente encontram-se disponíveis diversos métodos teóricos, eventualmente com diferentes implementações em diferentes linguagens computacionais, para os cálculos de estrutura eletrônica e propriedades moleculares. Certamente essa escolha se dá em função da natureza e tamanho do sistema e da propriedade particular, associada ao sistema, que se deseja atingir e descrever (BERUTTI NETO, 2012).

O método *ab initio* mais simples é o Hartree-Fock, que se baseia em duas aproximações (LEVINE, 2009). A primeira é a aproximação de Born-Oppenheimer, da separação das coordenadas de núcleos e elétrons: sabendo que há uma grande diferença de massas entre elétrons e núcleos e as forças aplicadas nas partículas são iguais, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada pequeno movimento dos

núcleos. Ou seja, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, separando as coordenadas eletrônicas e nucleares na função de onda de muitos corpos. A segunda aproximação adotada nos cálculos Hartree-Fock é a do campo central, na qual a repulsão elétron-elétron é considerada de forma média e não instantânea.

Os orbitais moleculares iniciais são formados pela combinação linear de orbitais atômicos. As funções de ondas são escritas na forma de um determinante de Slater, como um produto antissimetrizado de spin-orbitais, com intenção de satisfazer dois princípios básicos da mecânica quântica: elétrons devem ser indistinguíveis e a função de onda para férmions deve ser antissimétrica com respeito a permutação de coordenadas de dois elétrons no sistema (Princípio de Pauli) (LEVINE, 2009). Na prática, adota-se para a construção da função de onda molecular uma combinação de um conjunto de funções que formam uma base para a descrição de orbitais hidrogenóides. Na vizinhança de cada núcleo da molécula as soluções para as equações de um elétron (orbitais de caroço) serão semelhantes às soluções de um átomo hidrogenóide (OLIVEIRA, 2012).

As equações Hartree-Fock podem ser sumarizadas da seguinte forma (BARBOSA, 2010):

O hamiltoniano monoelétrônico, na teoria de Hartree-Fock, também chamado operador de Fock $\left(\hat{f}\right)$ descreve a energia cinética de um dado elétron 'i' no potencial gerado por todos os núcleos e todos os outros elétrons 'j', e pode ser descrito por:

$$\hat{f} = \hat{h}(i) + \sum_{b=1} (J_b - K_b) \quad (\text{Eq. 1})$$

Assim, as equações de HF são:

$$\hat{f} \psi_a = \epsilon_a \psi_a \quad (\text{Eq. 2})$$

sendo ψ_a o orbital molecular e ϵ_a o autovalor associado à auto-função ψ_a .

Neste formalismo, segundo Rootham, ψ_a vem descrito como uma combinação linear de funções ditas funções de base ϕ_a na forma:

$$\Psi_a = \sum_p c_p \phi_p \quad (\text{Eq. 3})$$

onde c_p é o coeficiente da função de base ϕ_p . Estas funções de base, na grande maioria dos casos, são funções matemáticas (ou grupos de funções) do tipo gaussiana, com expoentes estabelecidos e coeficientes a serem determinados no tratamento variacional.

Logo, a partir da solução da Equação 2, obtém-se a energia (autovalor) associada a um dado operador de Fock, para dadas coordenadas de posição dos átomos constituintes de cada molécula estudada.

A grande desvantagem do cálculo Hartree-Fock se deve a ausência de correlação eletrônica, resultando em erros típicos de 1 a 10% na energia eletrônica. Contudo para a obtenção de um resultado mais preciso a correlação eletrônica pode ser inserida no cálculo, tanto por métodos variacionais quanto por métodos perturbativos. Os métodos mais comuns para a inclusão da correlação eletrônica consistem basicamente nos métodos conhecidos como pós Hartree-Fock, nos quais se adiciona a correlação eletrônica partindo de uma referência única (um único determinante de Slater) e corrigindo a função de onda Hartree-Fock e a energia do sistema (HIRST, 1990). Para tanto, métodos CI, MP2 e CCSD(T) são comumente adotados (KNOWLES *et al.*, 2000; CRAMER, 2004). Quando o método Hartree-Fock não fornece uma boa função de onda, os métodos conhecidos como pós Hartree-Fock (CI, MP2 etc.) geram erros consideráveis. Por exemplo, na descrição da dissociação de uma molécula, o uso de um único determinante de Slater geralmente conduz à valores de limites de dissociação (energia e configuração eletrônica) com erros consideráveis. Nestes casos, a função de onda de uma única referência deve ser substituída por outra que considere uma combinação de diferentes possíveis determinantes de Slater para o determinado problema, ou seja, uma função de onda multiconfiguracional (KNOWLES *et al.*, 2000).

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

Na teoria do funcional de densidade (DFT), a partida dos cálculos também se dá por combinações lineares das funções de base, como no cálculo Hartree Fock. Mas existe uma grande diferença entre os dois modelos. A partir dos cálculos Hartree-Fock obtém-se a energia eletrônica e a função de onda do sistema através da solução aproximada da equação de Schrödinger, enquanto por cálculos DFT, energias eletrônicas são dadas a partir das equações de Kohn-Sham, adotando um funcional da densidade eletrônica. As aproximações para a construção dos funcionais devem ser feitas, uma vez que um funcional de densidade não é definido a partir de primeiros princípios.

Assim, os métodos que utilizam a DFT utilizam por base a densidade eletrônica, a partir da ideia de Hohenburg e Kohn (1964). Kohn e Sham (1965) formularam uma aplicação prática dessa teoria, desenvolvendo um método de estrutura similar ao método de Hartree-Fock (HF) (MUELLER, 2002).

Nos cálculos HF, a energia do sistema, E^{HF} , é calculada da seguinte forma:

$$E^{HF} = E^{NN} + E^T + E^V + E^{COUL} + E^{TROCA} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde, E^{NN} é a energia de repulsão internuclear, E^T é a energia cinética dos elétrons, E^V energia potencial média das atrações entre os elétrons e núcleos na molécula, E^{COUL} energia clássica de repulsão elétrica entre os elétrons e E^{TROCA} a energia de troca Hartree-Fock.

Nos modelos DFT, a energia é calculada levando-se em consideração os termos de energia de core, nuclear e de Coulomb, como exibido abaixo:

$$E^{DFT} = E^{NN} + E^T + E^V + E^{COUL} + E_{XC}^{TROCA}[\rho] \quad (\text{Eq. 5})$$

O termo de energia $E_{XC}^{TROCA}[\rho]$ é chamado de funcional da energia de troca e correlação. Funcionais mais simples utilizam apenas um termo de densidade eletrônica, os chamados métodos $X\alpha$. Kohn e Sham sugeriram o emprego de uma forma para

$E_{XC}^{TROCA}[\rho]$ chamada de aproximação da densidade local (LDA). O termo $E_{XC}^{TROCA}[\rho]$ LDA é geralmente dividido em duas partes, uma de troca e a outra de correlação:

$$E_{XC}^{TROCA}[P] = E_X[P] + E_C[P] \quad (\text{Eq. 6})$$

Em 1980 Becke apresentou uma correção para $E_{XC}^{TROCA}[\rho]$ a partir da qual se obtém melhores resultados para energia de atomização molecular. Tal funcional chamado de método de gradiente-corrigido ou de aproximação de gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*). Em 1993 Becke propôs outro melhoramento com a combinação dos funcionais com partes de um cálculo HF – os chamados métodos híbridos, são em geral mais complexos e computacionalmente exigentes, porém geram resultados mais precisos (YOUNG, 2011).

Outros funcionais mais complexos são os funcionais de duplo híbrido, ampliando as energias de troca-correlação como mostrada abaixo:

$$E_{XC}^{\text{HibridoGGA}} = a_1 E_X^{GGA} + (1 - a_1) E_X^{HF} + a_2 E_C^{GGA} + (1 - a_2) E_C^{MP2} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde os dois primeiros termos de troca são uma mistura do funcional GGA com a troca exata HF, e os dois últimos termos de correlação uma mistura do funcional GGA com a correlação calculada pela teoria da perturbação de segunda ordem (MP2), a_1 e a_2 os fatores de escalonamento dos funcionais (SCHWABE; GRIMME, 2006). É importante saber que todos os 4 termos acima são derivados dos mesmos orbitais Kohn-Sham.

A Tabela 2 apresenta os funcionais usados neste trabalho.

Tabela 2: Resumo dos Métodos DFT testados neste trabalho.

Método	Troca HF(%)	Funcional de Troca	Funcional de Correlação	Referências
BHANDHLYP	50	Becke88	Lee-Yang-Parr	BECKE, 1993
B3LYP	20	Becke88	Lee-Yang-Parr	BECKE, 1993 ^a
BMK	42	BMK	BMK	BOESE; MARTIN, 2004
MPWB1K	44	Perdew-Wang91	Becke95	ZHAO; TRUHLAR, 2004
MPWKCIS1K	41	Perdew-Wang91	Becke95	ZHAO; GONZÁLEZ-GARCÍA; TRUHLAR, 2005
MOHLYP2	0	metal-adjusted OptX	Lee-Yang-Parr	SCHULTZ; ZHAO; TRUHLAR, 2005
M06HF	100	M06HF	M06HF	ZHAO; TRUHLAR, 2006
M06	27	M06	M06	ZHAO; TRUHLAR, 2007
M06-2X	54	M06-2X	M06-2X	ZHAO; TRUHLAR, 2007
B2PLYP	53	Becke88	Lee-Yang-Parr(73%)/ MP2(27%)	GRIMMER, 2006
MPW2PLYP	55	Perdew-Wang91	Lee-Yang-Parr(75%)/ MP2(25%)	SCHWABER, 2006

3.3 SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

Com a separação do movimento nuclear do movimento eletrônico, visto que a massa do núcleo é varias vezes maior que a massa do elétron, a função de onda total pode ser escrita como o produto da função onda eletrônica com a função nuclear. A energia total do sistema é determinada e cada geometria. A varredura das energias obtidas em diferentes geometrias difere uma superfície de energia potencial (SEP).

Um sistema de N átomos pode ser definido por $3N$ coordenadas cartesianas, x e y e z para cada átomo. Desconsiderando as coordenadas de centro de massa relativas às rotações e translações, uma SEP será função, para um dado estado eletrônico de $3N-6$ (moléculas não lineares) ou $3N-5$ (moléculas lineares) coordenadas independentes. À medida que a reação química acontece, as coordenadas nucleares mudam, levando os reagentes aos produtos e a variação de energia potencial nesse caminho definirá um corte na SEP (STEINFELD *et al.*, 1998).

Os pontos de menor energia são chamados de mínimos locais. Além dos reagentes e dos produtos, pode ser possível encontrar também alguns intermediários no sistema, esses mínimos são pontos estacionários que é um ponto em que a primeira derivada da energia potencial em relação a cada coordenada interna é zero.

$$\frac{d(U(r))}{dR} = 0 \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\frac{d^2(U(r))}{dR^2} > 0 \quad (\text{Eq. 9})$$

Usando um modelo harmônico na descrição da ligação química, a derivada segunda da energia positiva indica que as constantes de força associadas a cada ligação também o são. Como resultado, as frequências vibracionais esperadas para os pontos estacionários são reais.

O ponto de sela pode ser localizado em uma SEP, e representa um ponto de máximo ao longo da coordenada de reação e um mínimo, sob todas as outras coordenadas. Em outras palavras, um ponto de sela a segunda derivada é maior que zero em todas as coordenadas internas com exceção da coordenada de reação, onde é menor do que zero.

$$\frac{d^2(U(r))}{dR^2} < 0 \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\frac{d^2U}{ds^2} < 0 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\frac{d^2U}{du^2} > 0 \quad (\text{Eq. 12})$$

A compreensão da SEP e dos aspectos dinâmicos da reação química são importantes para o estudo da cinética química, pois é através dela que é permitida a previsão dos coeficientes de um dado processo elementar.

3.4 TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

A teoria do estado de transição é uma teoria mecânico-estatística semi-clássica e foi proposta por Eyring e Evans e Polanyi. Essa foi a primeira teoria a sugerir um cálculo teórico trazendo a possibilidade prever coeficiente de velocidade, representando um dos modelos quantitativos de maior sucesso na Cinética Química. As duas aproximações fundamentais da teoria de estado de transição são (STEINFELD *et al.*, 1999).

1) Aproximação de Born-Oppenheimer, que trata da separação dos movimentos nuclear e eletrônico;

2) As moléculas dos reagentes estão distribuídas entre seus estados de acordo com Maxwell-Boltzmann.

No entanto, são necessárias algumas aproximações que fazem parte das considerações ou restrições adotadas na formulação dinâmica da teoria do estado de transição:

3) Sistemas moleculares que cruzam o estado de transição em direção aos produtos não retornam para reformar reagentes;

4) No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação pode ser separado dos demais graus de liberdade, sendo tratado classicamente como uma translação;

5) Mesmo fora do equilíbrio entre reagentes e produtos, moléculas no estado de transição estão distribuídas entre seus estados de acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

A equação da teoria de estado de transição, equação de Eyring, é apresentada a seguir:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0 / K_B T} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, R é a constante dos gases e T , a temperatura. Q^\ddagger e Q_A e Q_B são as funções de partição de estado de transição e de reagentes, respectivamente. E^0 é a diferença de energia entre estado de transição e reagentes, corrigida pela energia de ponto zero vibracional.

Uma consequência da 5ª aproximação é a hipótese de quase-equilíbrio entre as espécies no estado de transição e as moléculas de reagentes. Podemos interpretar a equação TST para uma reação unimolecular pela reação:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{Eq. 14})$$

3.5 TEORIA DE ESTADO DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL

Na década de 1980, foi proposta a teoria de estado de transição variacional, que consiste numa extensão da teoria de estado de transição. Basicamente, a superfície de energia potencial é dividida em fragmentos distintos, sendo possível localizar o estado de transição afastado do ponto de sela. Considerando que ao longo do caminho de reação o estado de transição está diferentes posições, é possível encontrar uma velocidade

específica mínima para a reação, que normalmente é obtida com desvio relativo ao valor esperado (experimental) menor que o observado quando se utiliza a teoria de estado de transição convencional (assumindo o estado de transição localizado no ponto de sela). A partir da proposta da TST variacional, versões diferentes desta teoria vêm sendo desenvolvidas, baseadas no ensemble de partida adotado na localização do estado de transição variacional: a TST variacional microcanônica, TST variacional canônica e TST variacional canônica aperfeiçoada (TRUHLAR; GARRETT; KLIPPENSTEIN, 1996).

A forma mais utilizada é a TST variacional canônica, pois é a que exige menor custo computacional. Partindo, portanto, de um *ensemble* canônico, com o auxílio da termodinâmica, observa-se que a função termodinâmica que possui condições para a obtenção de mínimo recruzamento e restabelecimento do equilíbrio é a energia livre de Gibbs, $\Delta G \equiv \Delta G(T,P,N)$, ou:

$$\Delta G \equiv \Delta G(s,T) \tag{Eq. 15}$$

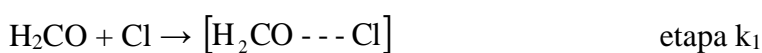
Portanto, o caminho de reação, inicialmente descrito com a energia eletrônica como função da coordenada de reação, pode ser transformado para a descrição da energia livre de Gibbs (com P e N constantes) em função da coordenada de reação e da temperatura. Por convenção, adota-se a origem da coordenada de reação, s , no ponto de sela, e $s = +\infty$ na região dos produtos e $s = -\infty$ na região dos reagentes. Ao variar ΔG ao longo de s , busca-se o valor máximo otimizado, $\Delta G^\ddagger(s^*,T)$, para obter a minimização da constante de velocidade (TRUHLAR & GARRETT, 1984).

Assim, as constantes de velocidade variacionais canônicas serão calculadas substituindo $\Delta G^\ddagger(T)$ na expressão convencional da Teoria de Estado de Transição por $\Delta G^{\ddagger,max}(s^*,T)$:

$$k^{CVTST}(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger,max}}{RT}} \tag{Eq. 16}$$

3.6 CINÉTICA DA REAÇÃO

Na Figura 8 e 9 apresentada no capítulo anterior a reação de $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$, a etapa de abstração do H pelo átomo de cloro forma o pré-complexo $[\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{Cl}]$ e é reversível.



A primeira etapa é bimolecular e seu coeficiente de velocidade será representado neste trabalho por k_1 . A etapa inversa, unimolecular, tem seu coeficiente de velocidade representado por k_{-1} . O pré-complexo é uma espécie bastante reativa, e é fracamente ligado, podendo sofrer dissociação e retornar aos reagentes ou originar os produtos. O pré-complexo pode também reagir formando produtos com um coeficiente de velocidade k_2 :



Esta reação unimolecular pode ser considerada irreversível, devido a altura da barreira para a reação inversa. Dentro destas condições, partindo da aproximação do estado estacionário, onde

$$\frac{d}{dt} [\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{Cl}] = 0, \quad (\text{Eq. 17})$$

a seguinte expressão é obtida:

$$[\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{Cl}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{H}_2\text{CO}] [\text{Cl}] \quad (\text{Eq. 18})$$

Substituindo a equação anterior na expressão abaixo:

$$\frac{d[\text{prod}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{Cl}] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\text{H}_2\text{CO}] [\text{Cl}] \quad (\text{Eq. 19})$$

Encontra-se o coeficiente global, que é, a princípio, o coeficiente medido experimentalmente:

$$k_{\text{Global}} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} \quad (\text{Eq. 20})$$

Em uma possível descrição do mecanismo da reação por dois intermediários pré-barreiras com energias diferentes como é apresentado na Figura 10. Para calcular o coeficiente de velocidade onde é encontrado dois intermediários pré-barreira bem estabilizado, porém apenas um pode levar aos produtos, no caso do mecanismo na Figura 10 seria PC1. A expressão para o coeficiente de velocidade para esse mecanismo, segundo Fernández-Ramos e seus colaboradores (2007), é:

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(T)}{Q_{PC}(T) e^{-\Delta E_{PC,PC1}} + Q_{PC1}(T)} e^{\frac{-E_0}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 21})$$

onde k_B é constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, T temperatura, $Q_{TS}(T)$ é a função de partição do estado de transição, $Q_{PC}(T)$ é a função de partição do primeiro intermediário pré-barreira, $Q_{PC1}(T)$ é a função de partição do segundo intermediário pré-barreira, $\Delta E_{PC,PC1}$ é a diferença de energia entre os dois intermediários pré-barreira, E_0 energia da barreira alta que leva aos produtos (FERNÁNDEZ-RAMOS et al., 2007).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram realizados cálculos teóricos para a localização das geometrias otimizadas de reagentes, produtos e pontos de sela, assim como dos intermediários esperados no mecanismo para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$. Também foram calculadas as frequências vibracionais para a caracterização dos pontos estacionários.

Os cálculos Hartree-Fock foram realizados utilizando as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e aug-cc-pVDZ (ACCD). O método Hartree-Fock permite cálculos com custo computacional baixo, mas não trata a questão da correlação eletrônica. Portanto, a melhor descrição teórica foi obtida com cálculos pós-HF, realizados em nível MP2, CCSD e QCISD. Finalmente, cálculos adicionais adotando a Teoria de Funcional de Densidade foram realizados.

4.1 PROPRIEDADES MOLECULARES

A Figura 11 apresenta as geometrias otimizadas para o H_2CO , HCO e HCl . Os resultados dos cálculos das otimizações de geometrias dos reagentes e produtos estão apresentados nas Tabelas 3 a 6.

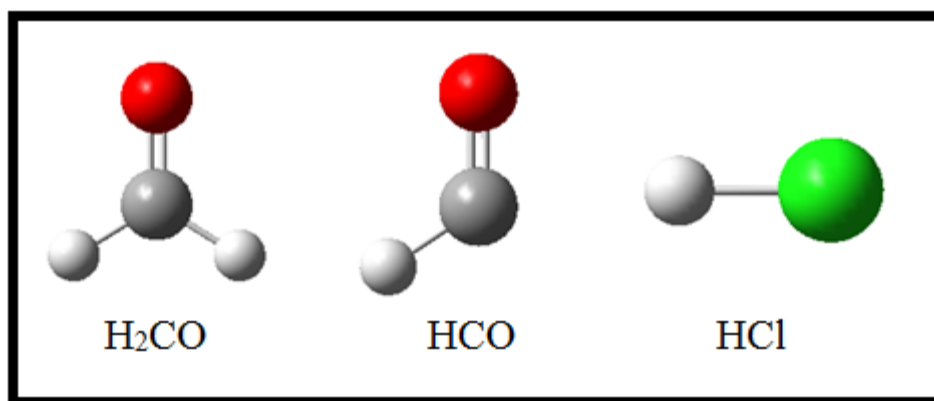


Figura 11: Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD para o H_2CO , HCO e HCl .

Tabela 3: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos de ligação(graus) para o reagente H₂CO calculado em diversos níveis de teoria e disponíveis na literatura.

	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	HF/ACCD	MP2/ACCD	CCSD/ACCD	QCISD/ACCD	Literatura^a
C=O	1,18	1,19	1,18	1,22	1,22	1,22	1,21
C-H	1,09	1,09	1,10	1,11	1,11	1,11	1,11
α HCH	115,7	116,3	115,6	116,7	116,6	116,6	116,1
α HCO	122,1	121,8	122,2	121,7	121,6	121,7	121,9

(a)Valores Experimentais (NIST, 2011)

Tabela 4: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos(graus) de ligação para o reagente H₂CO calculado em níveis DFT e disponíveis na literatura.

	B2PLYP/ACCD	BHandHLYP/ACCD	MPWKCIS1K/ACCD	MPW2PLYP/ACCD	Literatura^a
C=O	1,21	1,19	1,20	1,21	1,21
C-H	1,11	1,10	1,11	1,11	1,11
α HCH	116,5	116,4	116,3	116,4	116,1
α HCO	121,8	121,7	121,8	121,8	121,9

(a)Valores Experimentais (NIST, 2011)

Tabela 5: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos(graus) de ligação para os produtos calculados em diversos níveis de teoria e disponíveis na literatura.

		HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	HF/ACCD	MP2/ACCD	CCSD/ACCD	QCISD/ACCD	Literatura^a
HCO	C=O	1,16	1,16	1,16	1,19	1,19	1,19	1,20
	C-H	1,11	1,10	1,11	1,13	1,13	1,13	1,08
	α HCO	126,5	126,6	126,6	123,7	124,6	124,6	119,5
HCl	H-Cl	1,26	1,27	1,28	1,29	1,29	1,29	1,27

(a)Valores Experimentais (NIST, 2011)

Tabela 6: Distâncias em angstrom (Å) e ângulos de ligação(graus) para os produtos calculados em níveis DFT e disponíveis na literatura.

		B2PLYP/ACCD	BHandHLYP/ACCD	MPWKIS1K/ACCD	MPW2PLYP/ACCD	Literatura^a
HCO	C=O	1,19	1,17	1,17	1,18	1,20
	C-H	1,13	1,12	1,12	1,13	1,08
	α HCO	124,2	125,0	124,9	124,3	119,5
HCl	H-Cl	1,29	1,28	1,30	1,29	1,27

(a)Valores Experimentais (NIST, 2011)

Analisando os resultados das Tabelas 3 a 6, os desvios encontrados para as distâncias C=O, C-H, C=O(HCO) e C-H(HCO) obtidas em todos níveis em relação aos dados da literatura (NIST, 2011) são menores que 0.05Å. Esses desvios podem ser considerados pequenos e sugerem ainda um bom acordo com o experimental. Os ângulos de ligação em todos os níveis testados mostraram desvios pequenos comparados aos valores experimentais. Os desvios percentuais são menores que 5% também sugerindo bom acordo entre os resultados teóricos e experimentais.

As frequências vibracionais obtidas em níveis HF, MP2, CCSD, QCISD, MPWKIS1K/ACCD, BHandHLYP/ACCD, B2PLYP/ACCD e MPW2PLYP/ACCD utilizando as bases 6-31+G(d,p) e aug-cc-pVDZ (ACCD) para o H₂CO, HCO e HCl são apresentados na Tabela 7 e 8. Esses valores calculados estão de bom acordo com os valores experimentais. Os desvios percentuais médios para cada nível de cálculo calculado em comparação com o experimental para cada estrutura são: **Formaldeído (H₂CO)**: 12,5% (HF/6-31G(d,p)), 12% (HF/6-31+G(d,p)), 11,5% (HF/ACCD), 1,7% (B2PLYP/ACCD), 6,3% (BHandHLYP/ACCD), 5% (MPWKIS1K/ACCD), 3,6% (MPW2PLYP/ACCD), 3,3% (MP2/ACCD), 3,3% (CCSD/ACCD) e 3,1% (QCISD/ACCD). **Formil (HCO)**: 16,0% (HF/6-31G(d,p)), 15,0% (HF/6-31+G(d,p)), 14,0% (HF/ACCD), 3,7% (B2PLYP/ACCD) 6,7% (BHandHLYP/ACCD), 8% (MPWKIS1K/ACCD), 4,3% (MPW2PLYP/ACCD), 5,3% (MP2/ACCD), 5,3% (CCSD/ACCD) e 5,0% (QCISD/ACCD).

É importante lembrar que nos cálculos de frequências vibracionais foram utilizados aproximação do oscilador harmônico, erros de 10 – 30 % são esperados para frequências calculadas. Foram observados maiores desvios percentuais nas maiores frequências calculadas. Isso também acontece com algumas frequências mais baixas, com desvios um pouco acima da média.

Tabela 7: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em diversos níveis de teoria e disponíveis na literatura para as espécies formaldeído, formil e HCl .

	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	HF/ACCD	MP2/ACCD	CCSD/ACCD	QCISD/ACCD	Literatura ^a
Formaldeído	1335	1333	1325	1188	1188	1186	1167
	1376	1367	1359	1252	1259	1255	1249
	1668	1658	1637	1527	1531	1526	1500
	2025	2005	2013	1726	1783	1768	1746
	3120	3132	3109	2977	2960	2953	2782
	3195	3209	3184	3060	3038	3028	2843
Formil	1243	1231	1202	1103	1110	1114	1081
	2143	2127	2100	1895	1901	1856	1868
	2886	2919	2874	2742	2715	2710	2434
HCl	3179	3178	3128	3020	2988	2986	2991

(a)Valores Experimentais (NIST, 2011)

Tabela 8: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT e disponíveis na literatura para as espécies formaldeído, formil e HCl .

	B2PLYP/ACCD	BHandHLYP/ACCD	MPWKIS1K/ACCD	MPW2PLYP/ACCD	Literatura^a
Formaldeído	1195	1253	1228	1206	1167
	1250	1293	1270	1258	1249
	1522	1567	1536	1531	1500
	1766	1893	1883	1789	1746
	2936	3012	2979	2949	2782
	3010	3091	3059	3024	2843
Formil	1098	1128	1111	1104	1081
	1868	2018	2005	1892	1868
	2693	2779	2778	2713	2434
HCl	2959	3028	2904	2973	2991

(a)Valores Experimentais (NIST, 2011)

4.2 PROPRIEDADES MOLECULARES DO INTERMEDIÁRIO E PONTOS DE SELA

Os estudos prévios acerca de mecanismos das reações de aldeídos com átomo de cloro sugerem a existência de dois intermediários pré-barreira, e ainda um ponto de sela. Na Figura 12 são observadas as geometrias de menor energia dos intermediários e ponto de sela obtida em nível CCSD/ACCD.

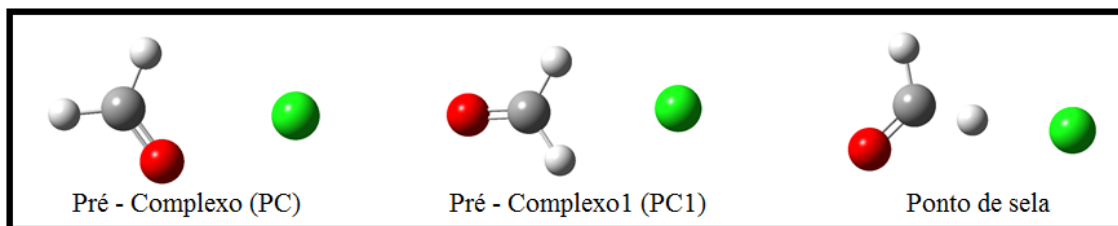


Figura 12: Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD para os Intermediários e ponto de sela da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

Os resultados para os principais parâmetros geométricos dos intermediários pré-barreira e ponto de sela são mostrados nas Tabelas 9 e 10.

Observando os ângulos de ligação apresentados na Tabela 6, verifica-se que na descrição *ab initio* o ponto de sela é quase linear, já nem nível DFT observa-se um ângulo de $148,2^\circ$ para o nível BHandHLYP/ACCD, $119,1^\circ$ para B2PLYP/ACCD, $118,2^\circ$ para MPW2PLYP/ACCD e $124,4^\circ$ para MPWKCIS1K/ACCD.

Tabela 9: Distâncias interatômicas (d, em Angstroms) e ângulos (α , em graus) dos intermediários e ponto de sela para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

		HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	HF/ACCD	MP2/ACCD	CCSD/ACCD	QCISD/ACCD
PC	d C-H	1,09	1,09	1,10	1,11	1,11	1,11
	d C=O	1,19	1,19	1,19	1,22	1,22	1,22
	d O Cl	3,02	3,08	3,10	2,67	2,64	2,61
	d H-Cl	3,56	3,89	3,71	3,04	3,04	2,99
	αCOCl	115,6	125,8	118,6	106,9	107,7	106,7
	αCHCl	88,2	81,9	86,9	90,3	89,5	89,7
PC1	d C-H	1,09	1,09	1,10	1,11	1,11	1,11
	d C=O	1,18	1,19	1,19	1,22	1,22	1,22
	d H-Cl	3,86	3,87	3,87	3,32	3,36	3,36
	αOCCl	137,8	137,8	137,8	126,6	127,5	127,5
	αCHCl	98,5	98,3	98,2	89,7	90,4	90,4
PS	d C-H	1,29	1,30	1,28	1,15	1,15	1,13
	d H-Cl	1,58	1,57	1,61	1,92	1,93	2,12
	αCHCl	177,5	176,3	174,2	170	171	166

Tabela 10: Distâncias interatômicas (d, em Angstroms) e ângulos (α , em graus) dos intermediários e ponto de sela para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

		B2PLYP/ACCD	BHandHLYP/ACCD	MPWKCIS1K/ACCD	MPW2PLYP/ACCD
PC	d C-H	1,11	1,10	1,10	1,10
	d C=O	1,22	1,20	1,20	1,22
	d O Cl	2,47	2,53	2,48	2,48
	d H-Cl	2,93	3,02	2,96	2,93
	αCOCl	108,1	110,2	109,5	108,2
	αCHCl	87,2	86,9	86,6	87,2
PC1	d C-H	1,11	1,10	1,11	1,11
	d C=O	1,21	1,19	1,20	1,21
	d H-Cl	3,26	3,31	3,38	3,31
	αOCCl	142,4	144,4	139,3	126,8
	αCHCl	96,9	98,1	96,5	89,9
PS	d C-H	1,12	1,16	1,11	1,11
	d H-Cl	2,83	1,88	2,90	2,79
	αCHCl	119,1	148,2	124,4	118,2

Na Figura 13 são apresentadas as diferenças nas geometrias otimizadas do ponto de sela em nível *ab initio* e DFT.

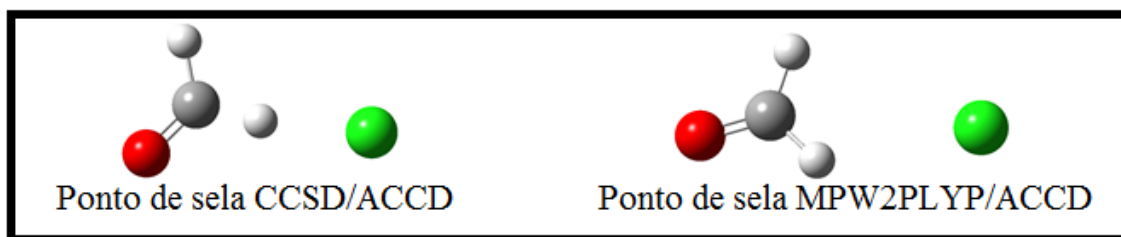


Figura 13: Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD e MPW2PLYP/ACCD para o ponto de sela da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

As frequências vibracionais obtidas para as coordenadas otimizadas dos intermediários pré - barreira e ponto de sela para a reação discutida, descritas em níveis HF, MP2, CCSD, QCISD, MPWKIS1K/ACCD, BHandHLYP/ACCD, B2PLYP/ACCD e MPW2PLYP/ACCD são apresentados nas Tabelas 11 a 16.

Em todos os níveis de cálculos, os intermediários se apresentam como estruturas fracamente ligadas. Mesmo assim esses pontos estacionários se apresentam como mínimos locais com base nos valores das frequências vibracionais.

Se os autovalores da matriz hessiana são positivos, então as frequências são reais e ponto estacionário é um mínimo local, mas se o um dos autovalores é negativo então ocorre uma frequência imaginária e o ponto estacionário é um ponto de sela, convencionalmente relacionado ao estado de transição. Destacam-se nas tabelas 15 e 16 as frequências imaginárias (na coloração vermelha) para os pontos de sela das reações discutidas.

A frequência imaginária descreve perfeitamente a abstração do hidrogênio, pois é ela que define a coordenada de reação, a aproximação do átomo de cloro e abstração do hidrogênio.

Tabela 11: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas para o intermediário pré-barreira (PC) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	HF/ACCD	MP2/ACCD	CCSD/ACCD	QCISD/ACCD
Pré-Complexo (PC)	51	35	34	103	109	122
	91	77	75	146	159	175
	112	88	93	160	202	216
	1338	1335	1329	1233	1195	1190
	1376	1368	1349	1257	1256	1248
	1666	1656	1630	1537	1523	1512
	2018	2000	1974	2354	1773	1719
	3131	3139	3114	3040	2986	2984
	3211	3220	3195	3077	3075	3076

Tabela 12: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT para o intermediário pré-barreira (PC) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	B2PLYP/ACCD	BHandHLYP/ACCD	MPWKIS1K/ACCD	MPW2PLYP/ACCD
Pré-Complexo (PC)	156	127	145	154
	239	203	229	235
	266	237	261	262
	1199	1259	1231	1209
	1236	1285	1256	1245
	1498	1553	1513	1508
	1732	1872	1855	1755
	2989	3051	3027	3002
	3089	3147	3130	3102

Tabela 13: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas para o intermediário pré-barreira (PC1) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	HF/ACCD	MP2/ACCD	CCSD/ACCD	QCISD/ACCD
Pré-Complexo1 (PC1)	7	13	10	28	26	28
	29	30	29	77	69	66
	60	60	65	167	147	150
	1335	1333	1325	1184	1186	1184
	1374	1365	1344	1247	1254	1250
	1667	1657	1629	1525	1529	1524
	2025	2005	1978	1746	1785	1771
	3122	3133	3108	2977	2959	2951
3196	3211	3186	3056	3033	3022	

Tabela 14: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT para o intermediário pré-barreira (PC1) na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	B2PLYP/ACCD	BHandHLYP/ACCD	MPWKIS1K/ACCD	MPW2PLYP/ACCD
Pré-Complexo1 (PC1)	6	11	23	27
	56	49	47	63
	134	58	73	168
	1189	1249	1223	1198
	1245	1285	1264	1252
	1517	1563	1533	1527
	1766	1893	1884	1787
	2934	3013	2978	2951
	3000	3086	3051	3021

Tabela 15: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas para o ponto de sela na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	HF/6-31G(d,p)	HF/6-31+G(d,p)	HF/ACCD	MP2/ACCD	CCSD/ACCD	QCISD/ACCD
	1923i	1957i	1896i	238i	138i	73i
Ponto de sela	174	180	172	101	104	74
	408	409	332	112	162	122
	415	410	398	1173	1147	1160
	1189	1176	1156	1186	1189	1206
	1193	1187	1173	1409	1437	1471
	1423	1412	1400	1977	1805	1792
	2123	2109	2075	2292	2201	2596
	3119	3126	3103	3025	3002	3008

Tabela 16: Frequências vibracionais, em cm^{-1} , calculadas em níveis DFT para o ponto de sela na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	B2PLYP/ACCD	BHandHLYP/ACCD	MPWK CIS1K/ACCD	MPW2PLYP/ACCD
	114i	166i	83i	151i
Ponto de sela	30	134	48	21
	60	261	70	67
	1189	1138	1223	1198
	1248	1195	1259	1254
	1507	1436	1523	1512
	1767	1939	1882	1789
	2861	2128	2930	2879
	2980	3049	3027	2999

4.3 DIFERENÇAS DE ENERGIA

Nas Tabelas 17 e 18 são mostradas as diferenças de energias de cada ponto estacionário, em relação a energia dos reagentes isolados, para cada nível de cálculo testado.

Analisando os resultados da Tabela 17 é visto que todos os cálculos usando os níveis de teoria DFT e QCISD mostraram a energia do ponto de sela abaixo da soma das energias dos reagentes isolados. Os valores de barreira de energia entre o ponto de sela e o pré-barreira (PC) mostram-se em torno de 5 kcal mol⁻¹ em todos os níveis de cálculo *ab initio* e DFT. Os resultados B2PLYP/ACCD (5,4 kcal mol⁻¹) e QCISD/ACCD (3,7 kcal mol⁻¹) são os extremos na faixa de valores das energias calculadas.

Os valores de energias dos pontos de sela se apresentam menores que a soma das energias dos reagentes isolados, em quase todos os níveis de teoria testado, com exceção dos cálculos HF, MP2/ACCD e CCSD/ACCD. Sabemos da literatura que os cálculos em nível MP2 fornecem valores absolutos de energia do ponto de sela muito acima do valor esperado, mas nota-se que o resultado MP2 para a barreira central é comparável ao resultado de cálculos CCSD.

Resultados MOHLYP2/ACCD sugerem que a energia do estado de transição é menor que a energia do pré-barreira (PC), se mostrando um nível de cálculo inadequado para a descrição da reação estudada. Resultados M06HF sugerem que o ponto de sela está localizado cerca de 4 kcal mol⁻¹ acima do intermediário pré-barreira. Correções de energia de ponto zero, entretanto, se mostram superestimadas e modificam a barreira central para apenas 0,5 kcal mol⁻¹, em contraste com os resultados obtidos nos demais níveis de teoria estudados. Por isso, também esse nível de teoria, M06HF, foi considerado inadequado para a descrição desta reação.

Quando acrescentamos a correção da energia de ponto zero vibracional (Tabela 18) é observado que os cálculos *ab initio*, com exceção dos HF, mostraram valores para a barreira de energia entre o ponto de sela e o intermediário pré-barreira (PC) muito próximos, por exemplo: MP2/ACCD 2,6 kcal mol⁻¹, CCSD/ACCD 2,5 kcal mol⁻¹ e QCISD/ACCD 2,5 kcal mol⁻¹. Quando são analisados os cálculos DFT é observado uma variação entre eles que pode chegar a 4 kcal mol⁻¹.

Tabela 17: Energias relativas (ΔE , kcal mol⁻¹) dos pontos estacionários na reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

	PC	PC1	TS	Produtos	Barreira TS - PC	Barreira TS - PC1
HF/6-31G(d,p)	-1,76	-0,21	16,64	1,13	18,40	16,85
HF/6-31+G(d,p)	-1,47	-0,21	17,26	0,75	18,73	17,47
HF/ACCD	-6,86	-5,74	9,54	-6,63	16,40	15,28
B2PLYP/ACCD	-5,82	-0,52	-0,42	-10,98	5,40	0,10
BHandHLYP/ACCD	-4,33	-0,38	-0,14	-7,60	4,19	0,24
MPW2PLYP/ACCD	-6,08	-0,83	-0,73	-10,47	5,34	0,10
MOHLYP2/ACCD	-2,89	-	-2,97	-11,58	-0,08	-
M06HF/ACCD	-4,65	-0,66	-0,49	-5,20	4,16	0,17
MPWKIS1K/ACCD	-4,98	-0,42	-0,36	-10,82	4,63	0,06
MP2/ACCD	-3,44	-0,96	1,48	-11,20	4,91	2,44
CCSD/ACCD	-3,47	-0,83	0,76	-8,07	4,23	1,59
QCISD/ACCD	-3,90	-0,86	-0,17	-8,66	3,73	0,69

Tabela 18: Energias relativas com correção da energia de ponto zero vibracional (ΔE^0 , kcal.mol⁻¹) dos pontos estacionários na reação H₂CO + Cl → HCO + HCl.

	PC	PC1	TS	Produtos	Barreira TS - PC	Barreira TS - PC1
HF/6-31G(d,p)	-1,37	-0,13	12,82	-3,54	14,19	12,95
HF/6-31+G(d,p)	-1,16	-0,08	13,41	-3,89	14,57	13,49
HF/ACCD	-6,62	-5,67	5,51	-11,38	12,13	11,18
B2PLYP/ACCD	-4,78	-0,28	-0,47	-15,35	4,31	-0,20
BHandHLYP/ACCD	-3,43	-0,24	-1,32	-12,12	2,11	-1,08
MPW2PLYP/ACCD	-5,05	-0,49	-0,79	-14,87	4,26	-0,30
MOHLYP2/ACCD	-2,39	-	-2,96	-15,74	-0,57	-
M06HF/ACCD	-3,81	-0,39	-3,31	-9,92	0,50	-2,92
MPWKIS1K/ACCD	-3,99	-0,24	-0,34	-15,34	3,65	-0,10
MP2/ACCD	-1,75	-0,56	0,83	-15,45	2,58	1,39
CCSD/ACCD	-2,73	-0,50	-0,25	-12,43	2,48	0,25
QCISD/ACCD	-3,14	-0,53	-0,58	-13,02	2,56	-0,05

Na maioria dos cálculos testados, ao acrescentar a energia de ponto zero, é visto que o intermediário pré-barreira1 (PC1) apresenta energia maior que a do estado de transição, sugerindo que o PC1 não participa do mecanismo para a reação do formaldeído com cloro.

Outros funcionais também foram testados são eles: B3LYP/ACCD, BMK/ACCD, M06/ACCD, M06-2X/ACCD. Todos esses funcionais falharam na otimização do ponto de sela.

Cálculos *single point* foram realizados para obter uma melhor energia eletrônica, CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ).

Nas Tabelas 19 e 20 são apresentadas as diferenças de energias de cada ponto estacionário, em relação à energia dos reagentes isolados, obtidas por cálculos *single point* em níveis CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ) sobre as geometrias localizadas em outros níveis de teoria.

Observando os resultados da Tabela 19 é visto que as energias da barreira entre o ponto de sela e o pré-barreira (PC) se apresentam em torno de $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, com exceção dos resultados obtidos nos cálculos MP4(SDTQ)/ACCD//MP2/ACCD, CCSD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD e QCISD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD, que apresentam valores, respectivamente, 4,3, 4,7 e $4,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esses três níveis de cálculos, que resultam nos maiores valores de barreira, sugerem também que as energias dos pontos de sela são maiores que soma das energias dos reagentes isolados. Em particular, os resultados obtidos em nível MP4(SDTQ), derivado da teoria de perturbação Møller–Plesset, sugerem que a energia do ponto de sela é muito acima do que do valor esperado.

Cálculos em nível QCISD(T)/ACCD//MP2/ACCD e CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD sugerem que a barreira de energia entre o ponto de sela e o PC1 é negativa, mostrando mais uma vez que o intermediário PC1 não deve fazer parte do mecanismo dessa reação estudada.

Tabela 19: Energias relativas (ΔE , kcal mol⁻¹) dos pontos estacionários, calculados em níveis CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ), na reação H₂CO + Cl → HCO + HCl.

	PC	PC1	TS	Produtos	Barreira TS-PC	Barreira TS-PC1
MP4(SDTQ)/ACCD//MP2/ACCD	-3,62	-1,00	0,62	-10,03	4,24	1,63
CCSD(T)/ACCD//MP2/ACCD	-4,07	-0,98	-0,55	-9,37	3,52	0,43
CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD	-4,16	-0,97	-0,85	-9,36	3,31	0,12
CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD	-4,02	-0,88	-1,22	-10,41	2,81	-0,33
CCSD(T)/ACCD//MPWKIS1K/ACCD	-4,08	-0,92	-0,62	-9,36	3,46	0,30
CCSD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	-4,16	-0,95	0,56	-9,34	4,72	1,50
CCSD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	-4,08	-0,96	-0,61	-9,40	3,47	0,35
CCSD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	-4,10	-0,98	-0,57	-9,41	3,52	0,41
QCISD(T)/ACCD//QCISD/ACCD	-4,35	-0,98	-0,69	-9,61	3,66	0,29
QCISD(T)/ACCD//MPWKIS1K/ACCD	-4,22	-0,93	-0,62	-9,55	3,60	0,31
QCISD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	-4,29	-0,96	0,27	-10,67	4,56	1,23
QCISD(T)/ACCD//MP2/ACCD	-4,18	-0,99	-1,21	-9,60	2,96	-0,23
QCISD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	-4,64	-0,99	-0,54	-9,62	4,10	0,45
QCISD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	-4,24	-0,98	-0,59	-9,62	3,65	0,38

Tabela 20: Energias relativas com correção da energia de ponto zero (ΔE^0 , kcal mol⁻¹) dos pontos estacionários, calculados em níveis CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ), para H₂CO + Cl → HCO + HCl.

	PC	PC1	TS	Produtos	Barreira TS-PC	Barreira TS-PC1
MP4(SDTQ)/ACCD//MP2/ACCD	-1,93	-0,60	-0,03	-14,28	1,91	0,58
CCSD(T)/ACCD//MP2/ACCD	-2,39	-0,58	-1,20	-13,62	1,19	-0,62
CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD	-3,42	-0,64	-1,87	-13,72	1,55	-1,23
CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD	-3,28	-0,55	-2,23	-14,76	1,05	-1,68
CCSD(T)/ACCD//MPWKIS1K/ACCD	-4,36	-1,80	-0,61	-13,88	3,74	1,19
CCSD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	-3,27	-0,80	-0,63	-13,85	2,64	0,18
CCSD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	-3,04	-0,72	-0,66	-13,78	2,38	0,06
CCSD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	-3,07	-0,64	-0,63	-13,80	2,44	0,01
QCISD(T)/ACCD//QCISD/ACCD	-3,60	-0,66	-1,11	-12,86	2,49	-0,45
QCISD(T)/ACCD//MPWKIS1K/ACCD	-4,49	-1,81	-0,61	-14,07	3,88	1,20
QCISD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	-3,39	-0,81	-0,91	-11,58	2,48	-0,10
QCISD(T)/ACCD//MP2/ACCD	-2,88	-0,59	-1,90	-14,23	0,97	-1,31
QCISD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	-3,61	-0,65	-0,59	-14,02	3,02	0,05
QCISD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	-3,20	-0,73	-0,64	-14,00	2,56	0,09

É notório que, a partir de cálculos *single point* em nível CCSD(T), uma mudança significativa na energia da barreira é observada, relacionada à geometria inicial do ponto de sela. Cálculos *single point* realizados sobre geometrias localizadas em níveis *ab initio* resultam em energias de barreira 1,0 a 1,5 kcal mol⁻¹ menores, quando comparadas aos cálculos *single point* realizados sobre geometrias localizadas em níveis DFT. Analisando os resultados QCISD(T), dependência semelhante dos valores de energia relativa com a geometria do ponto de sela não é observada.

Quando se acrescenta a correção da energia de ponto zero, Tabela 20, são observados que todos os níveis de teoria testados mostraram a energia do ponto de sela abaixo da soma das energias dos reagentes isolados. E mais uma vez na maioria dos cálculos testados, ao acrescentar a energia de ponto zero, é visto que o intermediário pré-barreira1 (PC1) apresenta energia maior que a do estado de transição, sugerindo que o PC1 não participa do mecanismo para a reação de abstração de hidrogênio do formaldeído pelo átomo de cloro.

As Figuras 14 -19 apresentam os perfis do caminho de reação para cada nível de calculo testado.

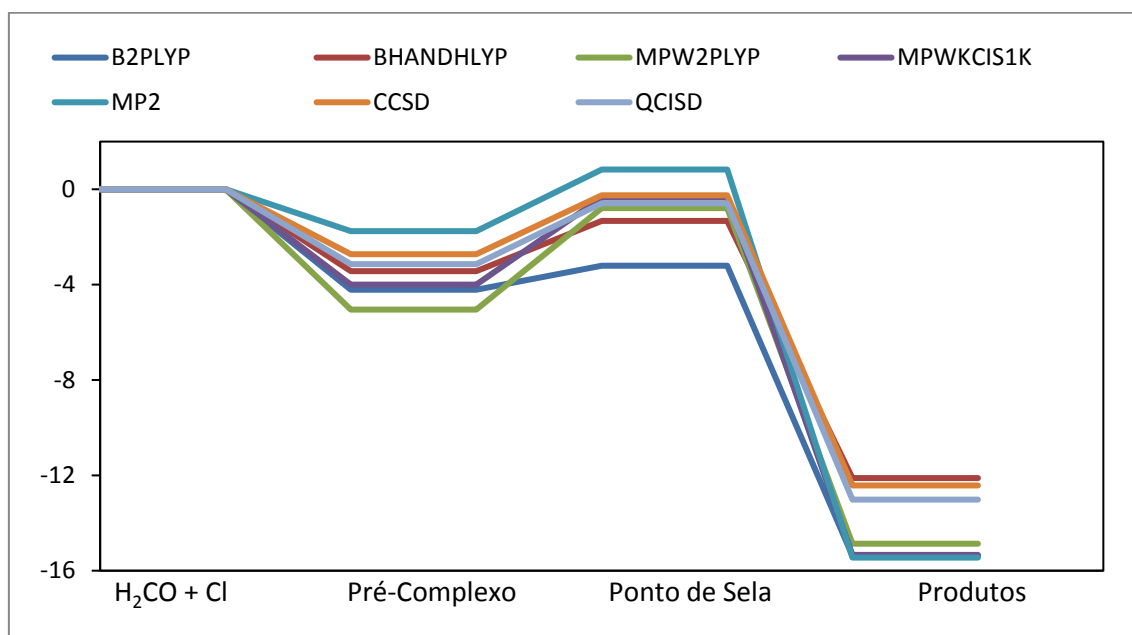


Figura 14: Representação do caminho de reação H₂CO + Cl → HCO + HCl. Pontos estacionários localizados em níveis B2PLYP, BHandHLYP, MPW2PLYP, MPWKIS1K, MP2, CCSD e QCISD e base aug-cc-pVDZ.

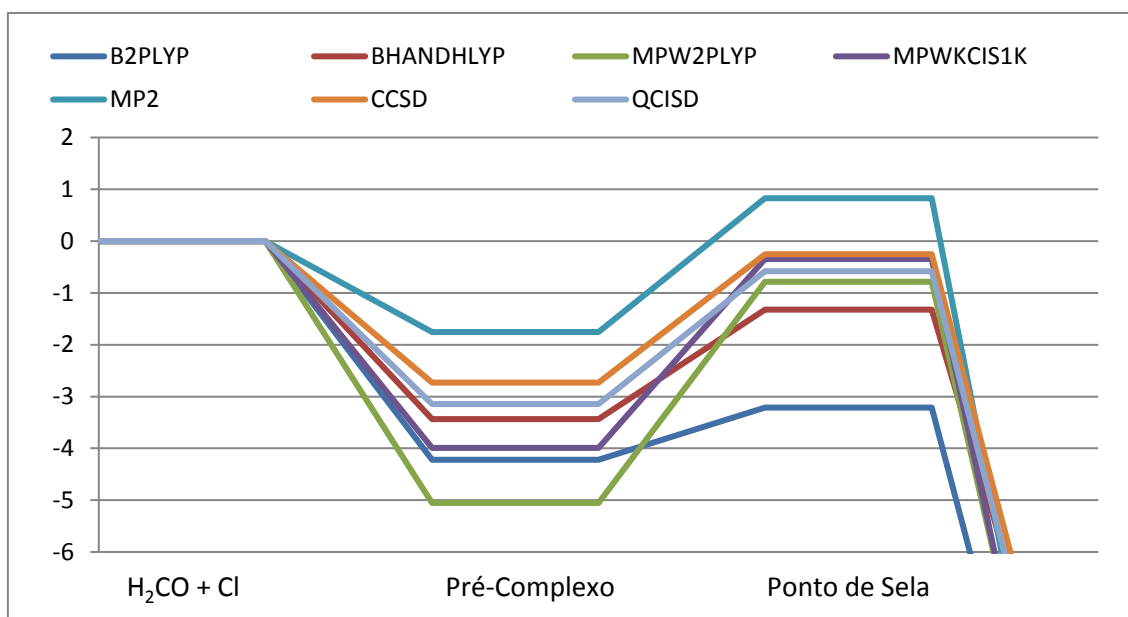


Figura 15 : Vista detalhada da Figura 14, apresentando os intermediários pré-barreira e pontos de sela.

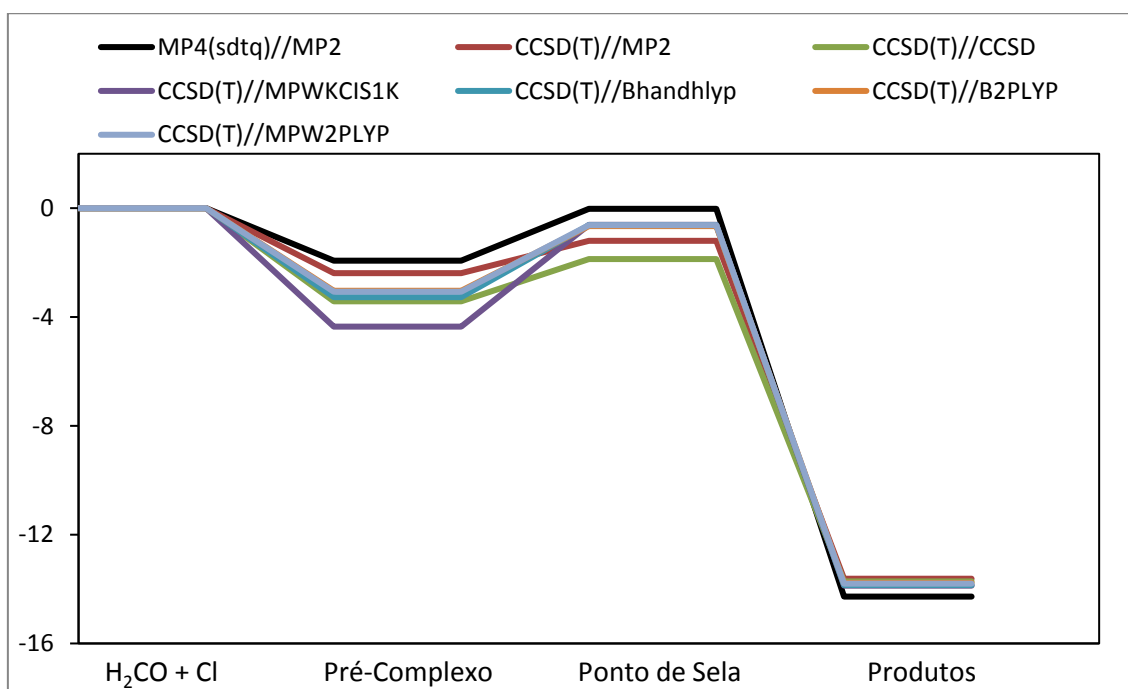


Figura 16: Representação do caminho de reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$. Pontos estacionários, com as energias corrigidas, em níveis CCSD(T)//B2PLYP, CCSD(T)//BHandHLYP, CCSD(T)//MPW2PLYP, CCSD(T)//MPWCIS1K, MP4(SDTQ)//MP2, CCSD(T)//MP2 CCSD(T)//CCSD e base aug-cc-pVDZ.

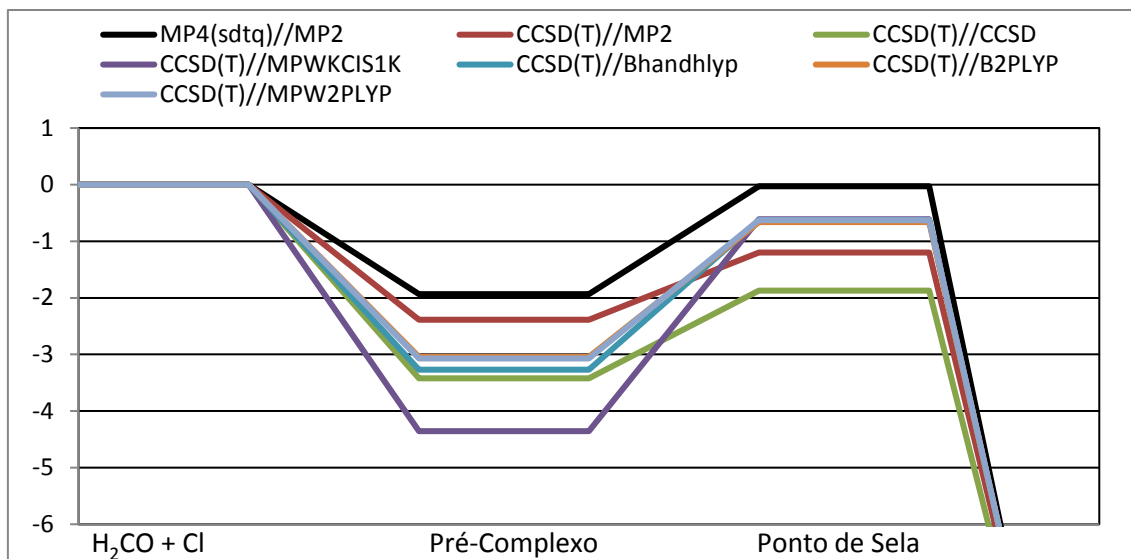


Figura 17: Vista detalhada da Figura 16, apresentando os intermediários pré-barreira e pontos de sela.

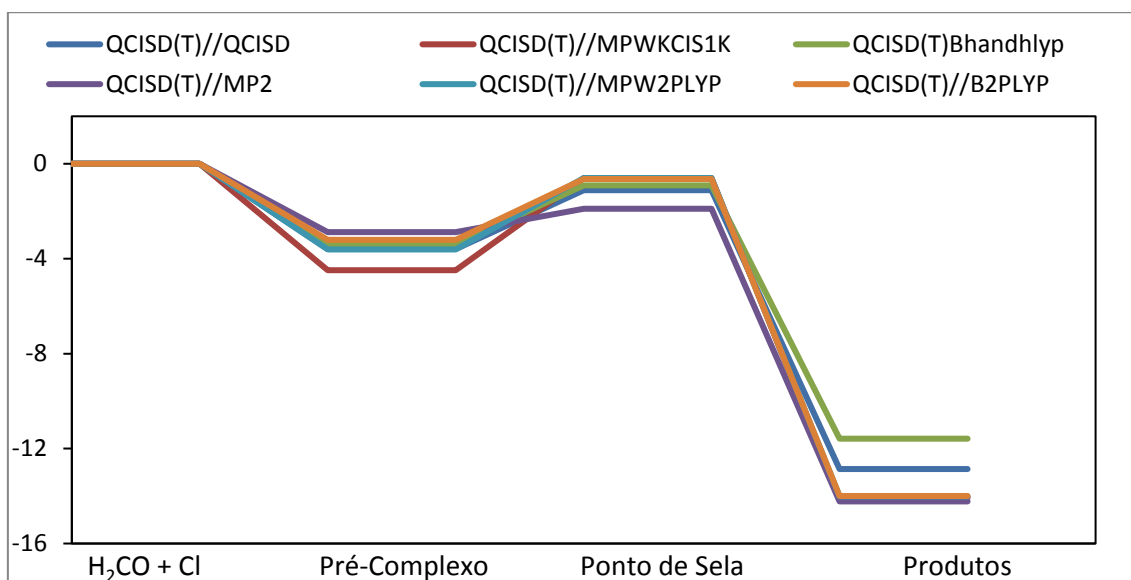


Figura 18: Representação do caminho de reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$. Pontos estacionários, com as energias corrigidas, em níveis QCISD(T)//B2PLYP, QCISD(T)//BHandHLYP, QCISD(T)//MPW2PLYP, QCISD(T)//MPWCIS1K, MP4(SDTQ)//MP2, QCISD(T)//MP2, QCISD(T)//CCSD e base aug-cc-pVDZ.

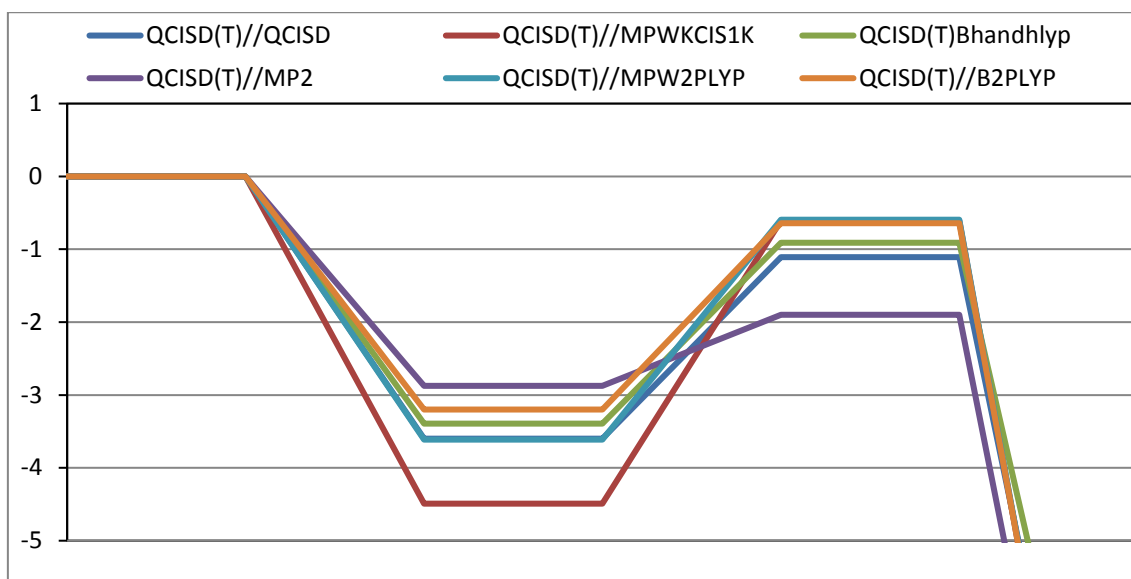


Figura 19: Vista detalhada da Figura 18, apresentando os intermediários pré-barreira e pontos de sela.

4.4 CAMINHO DE REAÇÃO: REAGENTES → INTERMEDIÁRIO PRÉ-BARREIRA

A partir da geometria otimizada do intermediário pré-barreira, PC, partiu-se para o cálculo SCAN para descrever o caminho de reação que leva à dissociação do intermediário formando os reagentes isolados. Foi realizado um *scan* rígido aumentando a distância entre os fragmentos (H_2CO e átomo Cl) de $0,2 \text{ \AA}$ em $0,2 \text{ \AA}$. Foram calculados 24 pontos na curva de potencial para que o limite de dissociação do pré-complexo se mostrasse valor de energia bem próximo ao valor de energia encontrado a partir da soma das energias dos reagentes isolados, com uma diferença menor que $0,01 \text{ kcal.mol}^{-1}$. O perfil do caminho de reação em nível teórico $\text{CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD}$, é apresentado na Figura 20 abaixo.

Para todos os níveis teóricos realizados chegou-se a energia dos reagentes isolados e mostraram-se o mesmo perfil do caminho de reação da Figura 20.

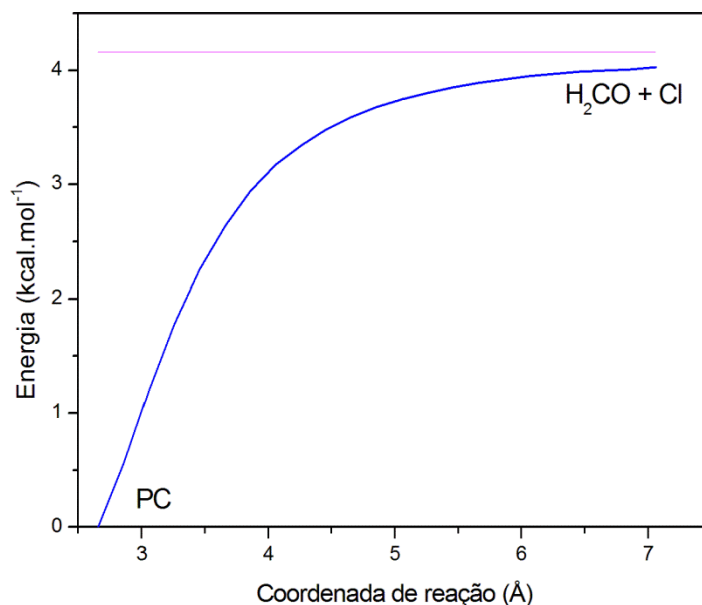


Figura 20: Perfil do caminho de reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$ em nível CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD.

4.5 CAMINHO DE REAÇÃO: INTERMEDIÁRIO PRÉ-BARREIRA \rightarrow PRODUTOS

A partir da geometria otimizada do ponto de sela, partiu-se para o cálculo de coordenada de reação (IRC – *Intrinsic Reaction Coordinate*) para descrever o caminho de reação. O passo de integração variou de 0,01 a 0,05 $\text{uma}^{-1/2}$ bohr para seguir o caminho de reação usando coordenadas ponderadas pela massa.

Partindo da geometria do ponto de sela, o cálculo da IRC foi estendido até a localização de geometrias relacionadas aos pontos estacionários no caminho de reação, ou seja, geometrias típicas de “reagente” (para um lado, de fato, o PC1) e de produtos (do outro lado, HCO + HCl). Para compor a região negativa da IRC, foram necessários aproximadamente 11 pontos no cálculo B2PLYP/ACCD e 12 pontos no cálculo MPW2PLYP/ACCD. Em níveis MP2/ACCD e CCSD/ACCD foram calculados 20 pontos para que se pudesse chegar ao ponto estacionário relativo ao intermediário pré-barreira.

Nas Figuras 21 – 24 são apresentadas os caminhos de reações intrínsecas.

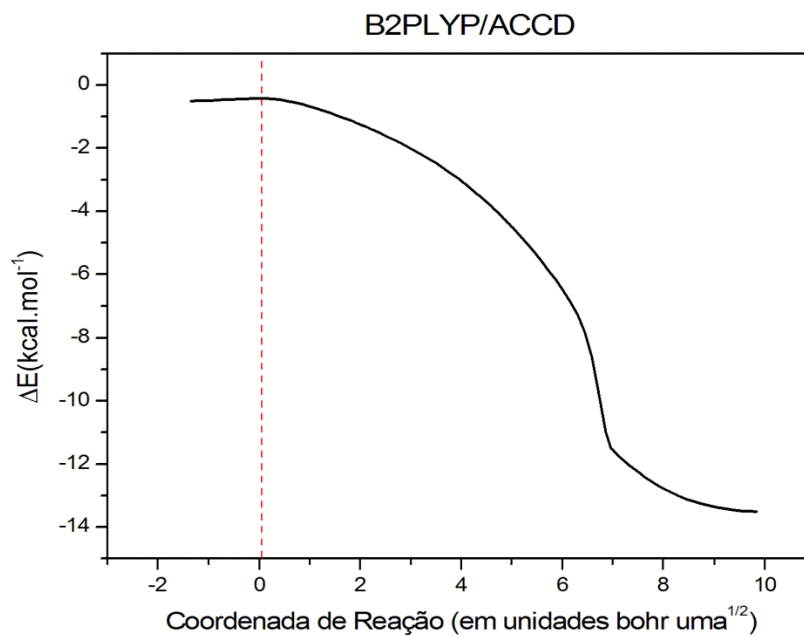


Figura 21: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível B2PLYP/ACCD.

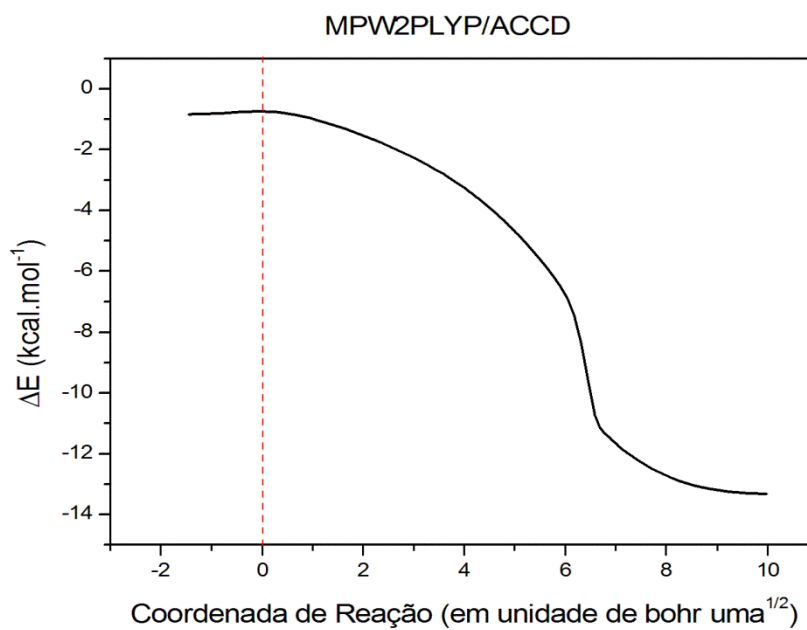


Figura 22: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível MPW2PLYP/ACCD.

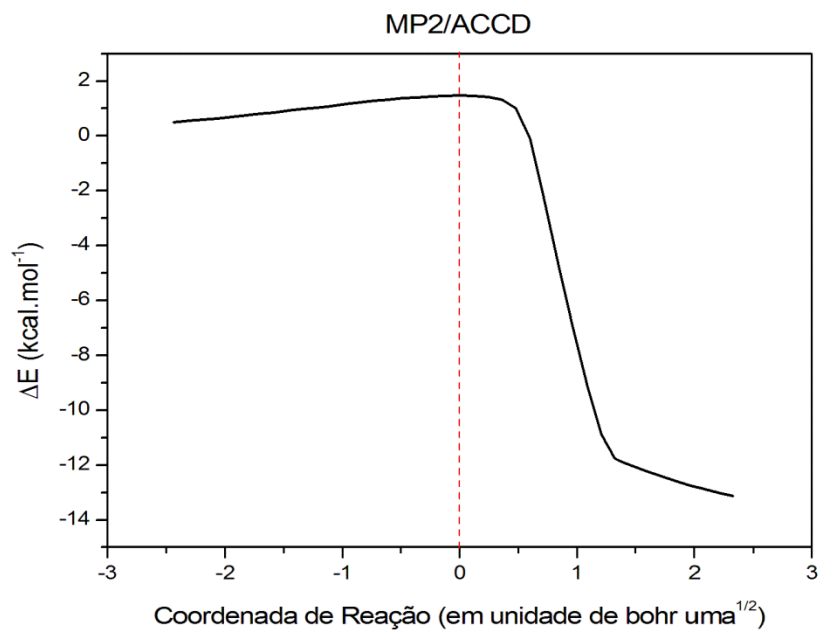


Figura 23: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível MP2/ACCD.

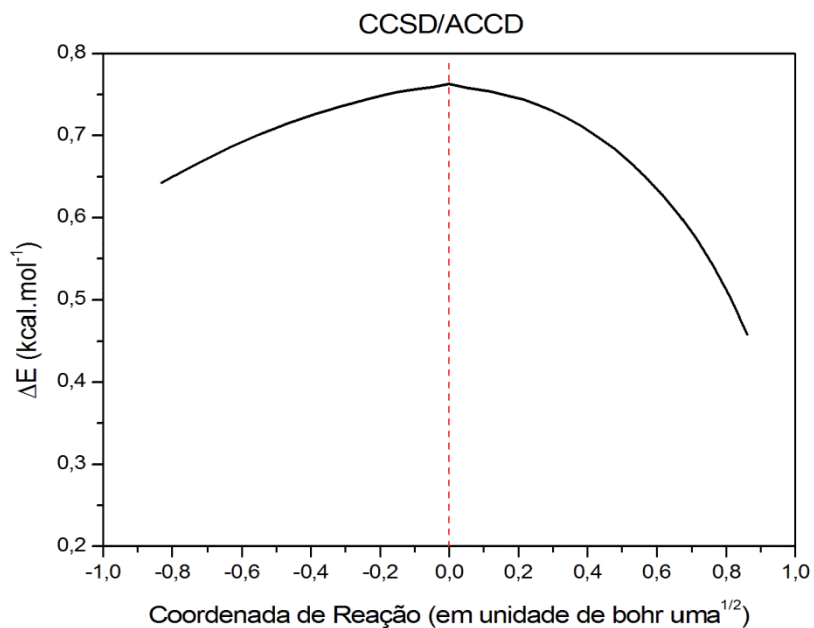


Figura 24: Coordenada de reação para etapa $\text{PC1} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, calculada em nível CCSD/ACCD.

O ponto de máximo da curva é no ponto zero, onde está localizado o ponto de sela. Observa-se que as curvas mostram perfis diferentes, devido aos diferentes passos de integração adotados. Tentativas de realizar os cálculos IRC em outros níveis de teoria

foram realizadas, sem sucesso. Em níveis BHANDHLYP/ACCD e MPWKIS1K/ACCD, foram obtidas curvas de reação com perfis muito diferentes do esperado (em qualquer dos algoritmos de cálculo disponíveis nos pacotes Gaussian 09 ou Gaussian 03W). O cálculo IRC em nível QCISD/ACCD não foi possível devido a limitações computacionais.

4.6 CAMINHO DE REAÇÃO: REAGENTES → PRODUTOS

Para a construção do caminho de reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$ foi necessário a junção do *scan* com a IRC apresentada na Figura 25.

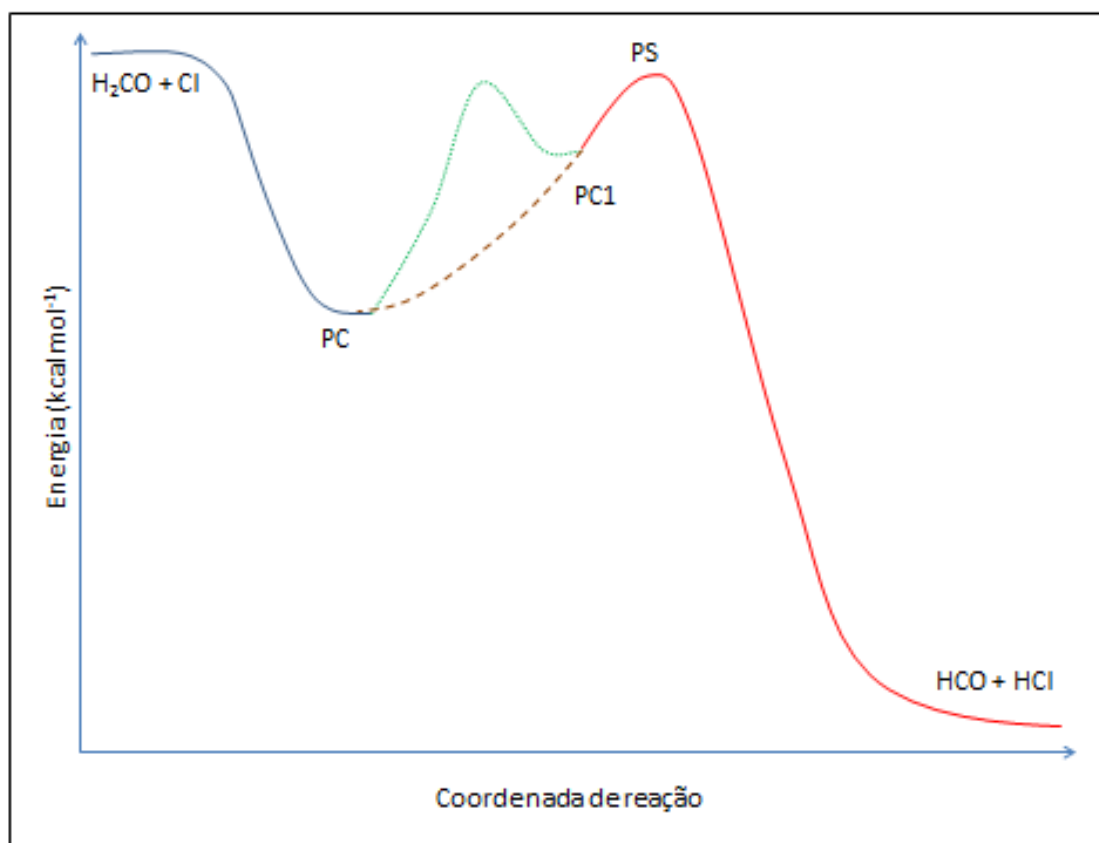


Figura 25: Perfil energético para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

Para o caminho em coloração azul foi feito um *scan* do intermediário pré-complexo PC para os reagentes como mostrado acima. O caminho em coloração vermelha é realização da IRC partindo do ponto de sela e chegando aos produtos e ao intermediário

pré-complexo PC1. Com isso abre-se a possibilidade de dois caminhos possíveis para ligar PC a PC1. O caminho 1 seria o pontilhado em verde sugere uma passagem por dois mínimos PC e PC1. Já o caminho tracejado em marrom sugere que a IRC seja levada até o intermediário pré-complexo PC. Como em nossos cálculos teóricos foram vistos que para muitos desses níveis teóricos o intermediário pré-complexo PC1 está acima do ponto de sela, então pode-se dizer que, o caminho tracejado em marrom seja a ligação entre *scan* e a IRC calculada.

5. COEFICIENTES DE VELOCIDADE

Para a avaliação das propostas de mecanismos de reação, coeficientes de velocidade para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$ foram calculados segundo cada proposta de mecanismo adotando a Teoria de Estado de Transição, convencional ou variacional canônica, com base nos dados teóricos obtidos em diversos níveis de teoria. Os cálculos dos coeficientes de velocidade foram realizados com o auxílio do programa kcvt.

No capítulo anterior foi visto que os cálculos em níveis teóricos realizados neste trabalho mostraram que o intermediário pré-barreira PC1 possui uma energia maior que a do ponto de sela, mostrando que esse intermediário não participa do caminho de reação para $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$. Sendo assim os mecanismos 3 e 4 apresentados no capítulo 2 (Figura 9 e 10), serão descartados, pois as duas propostas apresentam PC1 como um intermediário participante do mecanismo de reação.

Para o mecanismo 1 e 2 foram feitos cálculos dos coeficientes de velocidade e comparados com resultados teóricos e experimental afim de identificar a melhor proposta de caminho de reação para $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

5.1 ANÁLISE DO MECANISMO 1

Para a avaliação do mecanismo 1, que assume a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$ como uma reação elementar, foram calculadas (em função da temperatura) as funções de partição do ponto de sela e das espécies H_2CO e Cl . A energia crítica foi calculada como a energia do ponto de sela, corrigida por energias de ponto zero, em relação a dos reagentes isolados. Os coeficientes de velocidade, k_{direta} , foram obtidos a partir da expressão de Eyring, da teoria de estado de transição convencional.

Na Tabela 21 são mostradas os parâmetros cinéticos da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$ baseado no mecanismo 1.

Tabela 21: Coeficientes de velocidade (k , 298 K, expressos em 10^{-11} $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$), energia de ativação (E_a , expresso em kcal mol^{-1}) e fator pré-exponencial (A , expresso em 10^{-11} $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$) obtidos para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, segundo o mecanismo 1.

Nível de Teoria	k	E_a	A
MP2/ACCD	0,85	1,12	6,68
CCSD/ACCD	2,04	-0,01	2,22
CCSD/ACCT	2,23	-0,06	2,22
QCISD/ACCD	6,01	-0,27	4,21
B2PLYP/ACCD	16,5	-0,04	17,0
BHandHLYP/ACCD	7,93	-1,17	1,21
MPW2PLYP/ACCD	35,1	-0,35	21,4
MPWKCIS1K/ACCD	8,47	0,05	10,2
CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD	31,3	-1,62	2,23
CCSD(T)/ACCD//MP2/ACCD	2,61	-0,87	6,69
CCSD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	90,4	-1,05	17,0
CCSD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	2,46	-0,47	1,21
CCSD(T)/ACCD//MPWKCIS1K/ACCD	13,3	-0,22	10,2
CCSD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	26,8	-0,81	21,4
CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD	57,7	-1,99	2,22
QCISD(T)/ACCD//QCISD/ACCD	14,6	-0,79	4,23
QCISD(T)/ACCD//MP2/ACCD	80,1	-1,53	6,68
QCISD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	22,0	-0,21	16,9
QCISD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	3,96	-0,75	1,21
QCISD(T)/ACCD//MPWKCIS1K/ACCD	13,2	-0,21	10,2
QCISD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	25,4	-0,16	21,4
MP4(SDTQ)/ACCD/MP2/ACCD	3,60	0,31	6,69
Experimental ^a	7,02	0,26	10,90

a: (ANDERSON; KURYLO, 1979)

Observando os resultados de trabalhos anteriores, é visto que o comportamento para esta reação segue um modelo do tipo Arrhenius, onde os coeficientes de velocidade aumentam em função do aumento da temperatura. Ao comparar os resultados obtidos na Tabela 21 é visto que as energias de ativação são negativas com exceção dos resultados MP2/ACCD, MPWKCIS1K/ACCD e MP4(SDTQ)/ACCD/MP2/ACCD, sugerindo comportamentos do tipo Arrhenius. Com essa informação, pode-se dizer que a reação não é bem descrita a partir do mecanismo 1.

5.2 AVALIAÇÃO DO MECANISMO 2

Na hipótese de um mecanismo com participação de um intermediário pré-barreira, os coeficientes de velocidade de cada etapa do mecanismo (k_1 , k_{-1} e k_2) foram calculados e coeficientes de velocidade globais foram obtidos, em função da temperatura, usando a expressão 20:

$$k_{\text{Global}} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)}, \quad (\text{Eq. 20})$$

Para obter os coeficientes de velocidade $k_1(T)$ e $k_{-1}(T)$, os vinte e quatro pontos ao longo do *scan* realizado no pré-complexo (resultado do aumento progressivo da distância entre os fragmentos formaldeído e átomo de cloro) foram utilizados. Os coeficientes de velocidade $k_{-1}(T)$, associados à dissociação do intermediário pré-barreira aos reagentes isolados, foram calculados no modo variacional canônico. O programa *kcvt* calcula as propriedades H (entalpia), S (entropia) e G (energia de Gibbs) para cada ponto da curva de potencial (ou seja, em função da coordenada de reação s) e em função da temperatura (T). A partir disso, a maximização de ΔG é realizada a partir de: (1) ajuste dos valores de $G(s,T)$, por regressão não linear, a um polinômio de 3° ou 5° grau; (2) análise do polinômio para obtenção do valor máximo, $G^*(s,T)$, no domínio fechado da coordenada de reação explorado e (3) aplicação de $G^*(s,T)$ na expressão da interpretação termodinâmica da teoria de estado de transição. Dessa forma são obtidos os coeficientes de velocidade variacionais $k_{-1}(T)$. Os coeficientes de velocidade $k_1(T)$ foram obtidos a partir dos coeficientes de velocidade $k_{-1}(T)$ e da constante de equilíbrio (que deriva da razão k_{-1}/k_1 , considerando o princípio de reversibilidade microscópica).

Nas Figuras 26 – 28 são apresentadas as $H(s,T)$, $S(s,T)$ e $G(s,T)$ para um único nível de teoria CCSD/aug-cc-pVDZ para dissociação do intermediário pré-barreira.

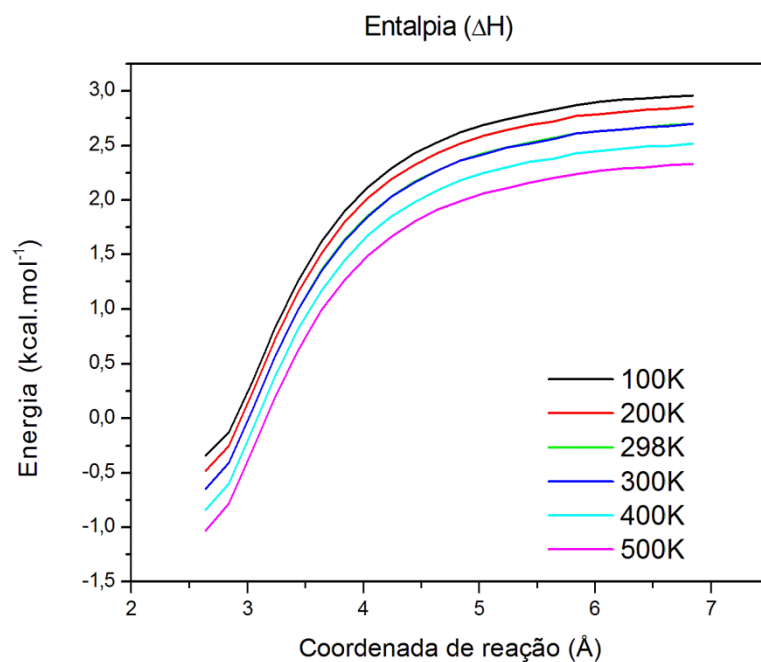


Figura 26: Valores, em kcal.mol⁻¹, para a variação da entalpia na reação de dissociação do intermediário pré-barreira, calculados em nível CCSD/ACCD.

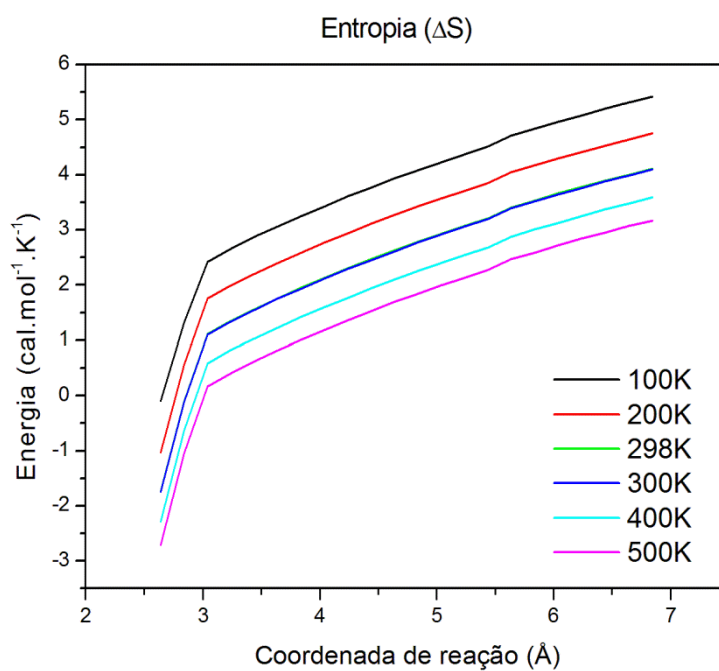


Figura 27: Valores, em cal.mol⁻¹.K⁻¹, para a variação da entropia na reação de dissociação do intermediário pré-barreira, calculados em nível CCSD/ACCD.

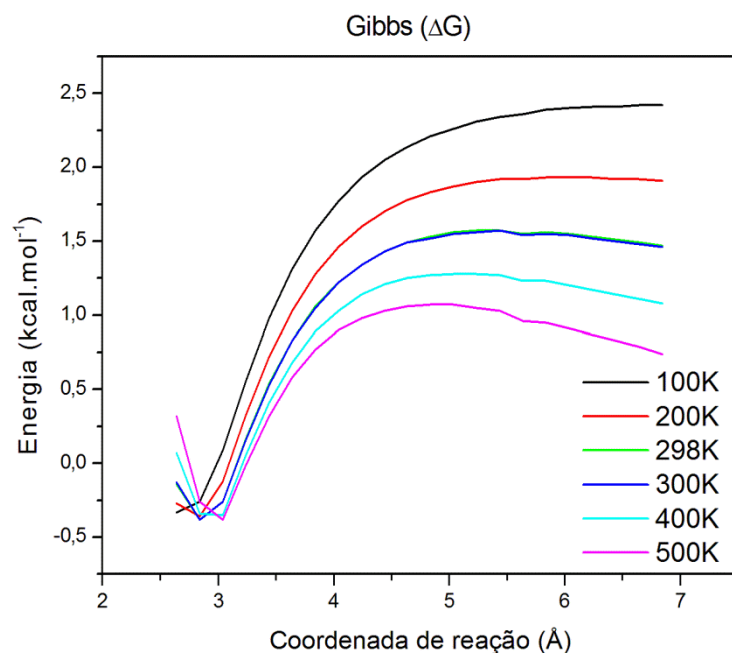


Figura 28: Valores, em kcal.mol⁻¹, para a variação da energia livre de Gibbs na reação de dissociação do intermediário pré-barreira, calculados em nível CCSD/ACCD.

As curvas de ΔH mostram perfil semelhante ao das curvas de potencial adiabático. As curvas de ΔS apresentam um crescimento alto até próximo de 3,2 Å, a partir daí apresenta um crescimento suave. Esse crescimento alto antes de 3,2 Å, é resultado da contribuição rotacional e vibracional para a entropia. A partir da distância de 3,2 Å as frequências não mudam, restando significativamente apenas a contribuição da entropia rotacional que justifica o crescimento pouco acentuado da curva. Por fim, as curvas de ΔG seguem as curvas de ΔH , porém apresentando um ponto de máximo que se torna cada vez mais nítido com o aumento da temperatura. É visto também um cruzamento entre as curvas de potencial.

Nas Tabelas 22 - 26 são apresentadas os valores de k_1 e k_{-1} calculadas com auxílio do programa kcvt para todos os níveis de cálculos testados neste trabalho.

Tabela 22: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico para a formação (k_1 , expresso em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) e dissociação (k_{-1} , expresso em s^{-1}) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.

	MP2/ACCD		CCSD/ACCD		CCSD/ACCT		QCISD/ACCD	
T(K)	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}
100	$3,17 \times 10^{-11}$	$1,41 \times 10^9$	$3,60 \times 10^{-11}$	$1,31 \times 10^7$	$2,71 \times 10^{-11}$	$4,61 \times 10^7$	$3,45 \times 10^{-11}$	$1,73 \times 10^6$
200	$8,16 \times 10^{-11}$	$3,23 \times 10^{11}$	$7,32 \times 10^{-11}$	$3,07 \times 10^{10}$	$6,36 \times 10^{-11}$	$5,76 \times 10^{10}$	$7,01 \times 10^{-11}$	$1,23 \times 10^{10}$
298	$1,39 \times 10^{-10}$	$1,99 \times 10^{12}$	$1,16 \times 10^{-10}$	$4,14 \times 10^{11}$	$1,06 \times 10^{-10}$	$6,31 \times 10^{11}$	$1,12 \times 10^{-10}$	$2,43 \times 10^{11}$
300	$1,41 \times 10^{-10}$	$2,04 \times 10^{12}$	$1,17 \times 10^{-10}$	$4,28 \times 10^{11}$	$1,07 \times 10^{-10}$	$6,52 \times 10^{11}$	$1,12 \times 10^{-10}$	$2,53 \times 10^{11}$
400	$2,04 \times 10^{-10}$	$5,16 \times 10^{12}$	$1,64 \times 10^{-10}$	$1,61 \times 10^{12}$	$1,53 \times 10^{-10}$	$2,21 \times 10^{12}$	$1,58 \times 10^{-10}$	$1,16 \times 10^{12}$
500	$2,63 \times 10^{-10}$	$8,86 \times 10^{12}$	$2,11 \times 10^{-10}$	$3,58 \times 10^{12}$	$2,00 \times 10^{-10}$	$4,60 \times 10^{12}$	$2,05 \times 10^{-10}$	$2,91 \times 10^{12}$

Tabela 23: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em nível DFT, para a formação (k_1 , expresso em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) e dissociação (k_{-1} , expresso em s^{-1}) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.

	B2PLYP/ACCD		BHandHLYP/ACCD		MPW2PLYP/ACCD		MPWKIS1K/ACCD	
T(K)	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}
100	$9,43 \times 10^{-12}$	$1,56 \times 10^2$	$1,76 \times 10^{-11}$	$2,25 \times 10^5$	$2,23 \times 10^{-11}$	$9,51 \times 10^1$	$1,19 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^4$
200	$2,73 \times 10^{-11}$	$1,21 \times 10^8$	$4,40 \times 10^{-11}$	$4,42 \times 10^9$	$5,42 \times 10^{-11}$	$1,20 \times 10^8$	$3,01 \times 10^{-11}$	$8,99 \times 10^8$
298	$4,86 \times 10^{-11}$	$1,15 \times 10^{10}$	$7,03 \times 10^{-11}$	$1,16 \times 10^{11}$	$9,18 \times 10^{-11}$	$1,35 \times 10^{10}$	$5,12 \times 10^{-11}$	$4,19 \times 10^{10}$
300	$4,91 \times 10^{-11}$	$1,23 \times 10^{10}$	$7,09 \times 10^{-11}$	$1,21 \times 10^{11}$	$9,26 \times 10^{-11}$	$1,44 \times 10^{10}$	$5,17 \times 10^{-11}$	$4,41 \times 10^{10}$
400	$7,30 \times 10^{-11}$	$1,26 \times 10^{11}$	$1,05 \times 10^{-10}$	$6,76 \times 10^{11}$	$1,29 \times 10^{-10}$	$1,55 \times 10^{11}$	$7,49 \times 10^{-11}$	$3,14 \times 10^{11}$
500	$9,26 \times 10^{-11}$	$4,87 \times 10^{11}$	$1,40 \times 10^{-10}$	$1,91 \times 10^{12}$	$1,74 \times 10^{-10}$	$6,75 \times 10^{11}$	$9,84 \times 10^{-11}$	$1,02 \times 10^{12}$

Tabela 24: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em nível CCSD(T)/ACCD, para a formação (k_1 , expresso em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) e dissociação (k_{-1} , expresso em s^{-1}) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.

CCSD(T)/ACCD//												
T(K)	CCSD/ACCD		MP2/ACCD		B2PLYP/ACCD		BHandHLYP/ACCD		MPWK CIS1K/ACCD		MPW2PLYP/ACCD	
	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}
100	$4,35 \times 10^{-11}$	$4,86 \times 10^5$	$3,87 \times 10^{-11}$	$7,06 \times 10^7$	$8,99 \times 10^{-10}$	$1,57 \times 10^6$	$3,58 \times 10^{-11}$	$1,05 \times 10^6$	$2,38 \times 10^{-11}$	$1,89 \times 10^6$	$2,87 \times 10^{-11}$	$2,63 \times 10^6$
200	$7,88 \times 10^{-11}$	$5,79 \times 10^9$	$8,71 \times 10^{-11}$	$6,99 \times 10^{10}$	$2,84 \times 10^{-10}$	$1,29 \times 10^{10}$	$6,52 \times 10^{-11}$	$9,90 \times 10^9$	$4,61 \times 10^{-11}$	$1,33 \times 10^{10}$	$6,38 \times 10^{-11}$	$2,07 \times 10^{10}$
298	$1,21 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^{11}$	$1,43 \times 10^{-10}$	$7,00 \times 10^{11}$	$2,43 \times 10^{-10}$	$2,75 \times 10^{11}$	$9,99 \times 10^{-11}$	$2,17 \times 10^{11}$	$7,15 \times 10^{-11}$	$2,68 \times 10^{11}$	$1,05 \times 10^{-10}$	$4,37 \times 10^{11}$
300	$1,22 \times 10^{-10}$	$1,39 \times 10^{11}$	$1,44 \times 10^{-10}$	$7,22 \times 10^{11}$	$2,43 \times 10^{-10}$	$2,87 \times 10^{11}$	$1,01 \times 10^{-10}$	$2,26 \times 10^{11}$	$7,21 \times 10^{-11}$	$2,80 \times 10^{11}$	$1,05 \times 10^{-10}$	$4,55 \times 10^{11}$
400	$1,67 \times 10^{-10}$	$6,89 \times 10^{11}$	$2,05 \times 10^{-10}$	$2,33 \times 10^{12}$	$2,49 \times 10^{-10}$	$1,38 \times 10^{12}$	$1,39 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{12}$	$9,98 \times 10^{-11}$	$1,30 \times 10^{12}$	$1,51 \times 10^{-10}$	$2,19 \times 10^{12}$
500	$2,14 \times 10^{-10}$	$1,80 \times 10^{12}$	$2,66 \times 10^{-10}$	$4,73 \times 10^{12}$	$2,68 \times 10^{-10}$	$3,57 \times 10^{12}$	$1,77 \times 10^{-10}$	$2,84 \times 10^{12}$	$1,28 \times 10^{-10}$	$3,30 \times 10^{12}$	$1,90 \times 10^{-10}$	$5,43 \times 10^{12}$

Tabela 25: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em nível QCISD(T)/ACCD, para a formação (k_1 , expresso em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) e dissociação (k_{-1} , expresso em s^{-1}) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.

QCISD(T)/ACCD//												
T(K)	QCISD/ACCD		MP2/ACCD		B2PLYP/ACCD		BHandHLYP/ACCD		MPWK CIS1K/ACCD		MPW2PLYP/ACCD	
	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}
100	$4,21 \times 10^{-11}$	$2,14 \times 10^5$	$6,67 \times 10^{-11}$	$7,07 \times 10^7$	$1,99 \times 10^{-11}$	$9,50 \times 10^5$	$3,61 \times 10^{-11}$	$5,64 \times 10^5$	$2,51 \times 10^{-11}$	$1,01 \times 10^6$	$3,23 \times 10^{-11}$	$1,92 \times 10^5$
200	$7,67 \times 10^{-11}$	$4,30 \times 10^9$	$1,08 \times 10^{-10}$	$6,60 \times 10^{10}$	$4,06 \times 10^{-11}$	$9,65 \times 10^9$	$6,53 \times 10^{-11}$	$7,24 \times 10^9$	$4,70 \times 10^{-11}$	$9,69 \times 10^9$	$6,81 \times 10^{-11}$	$5,62 \times 10^9$
298	$1,18 \times 10^{-10}$	$1,19 \times 10^{11}$	$1,58 \times 10^{-10}$	$6,44 \times 10^{11}$	$6,08 \times 10^{-11}$	$2,09 \times 10^{11}$	$9,98 \times 10^{-11}$	$1,75 \times 10^{11}$	$7,22 \times 10^{-11}$	$2,16 \times 10^{11}$	$1,10 \times 10^{-10}$	$1,83 \times 10^{11}$
300	$1,19 \times 10^{-10}$	$1,25 \times 10^{11}$	$1,59 \times 10^{-10}$	$6,65 \times 10^{11}$	$6,14 \times 10^{-11}$	$2,18 \times 10^{11}$	$1,00 \times 10^{-10}$	$1,83 \times 10^{11}$	$7,28 \times 10^{-11}$	$2,25 \times 10^{11}$	$1,10 \times 10^{-10}$	$1,92 \times 10^{11}$
400	$1,64 \times 10^{-10}$	$6,83 \times 10^{11}$	$2,12 \times 10^{-10}$	$2,11 \times 10^{12}$	$8,74 \times 10^{-11}$	$1,11 \times 10^{12}$	$1,38 \times 10^{-10}$	$9,36 \times 10^{11}$	$1,00 \times 10^{-10}$	$1,11 \times 10^{12}$	$1,56 \times 10^{-10}$	$1,14 \times 10^{12}$
500	$2,11 \times 10^{-10}$	$1,90 \times 10^{12}$	$2,64 \times 10^{-10}$	$4,21 \times 10^{12}$	$1,14 \times 10^{-10}$	$2,95 \times 10^{12}$	$1,77 \times 10^{-10}$	$2,50 \times 10^{12}$	$1,29 \times 10^{-10}$	$2,89 \times 10^{12}$	$1,94 \times 10^{-10}$	$3,21 \times 10^{12}$

Tabela 26: Coeficientes de velocidade, calculados pelo método variacional canônico, em níveis CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD e MP4(SDTQ)/ACCD/MP2/ACCD, para a formação (k_1 , expresso em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) e dissociação (k_{-1} , expresso em s^{-1}) do intermediário pré-barreira, na faixa de 100–500 K.

T(K)	CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD		MP4(SDTQ)/ACCD/MP2/ACCD	
	k_1	k_{-1}	k_1	k_{-1}
100	$3,39 \times 10^{-11}$	$7,65 \times 10^5$	$2,67 \times 10^{-11}$	$4,79 \times 10^8$
200	$6,89 \times 10^{-11}$	$7,19 \times 10^9$	$7,40 \times 10^{-11}$	$1,86 \times 10^{11}$
298	$1,10 \times 10^{-10}$	$1,54 \times 10^{11}$	$1,30 \times 10^{-10}$	$1,37 \times 10^{12}$
300	$1,11 \times 10^{-10}$	$1,61 \times 10^{11}$	$1,31 \times 10^{-10}$	$1,40 \times 10^{12}$
400	$1,56 \times 10^{-10}$	$7,66 \times 10^{11}$	$1,92 \times 10^{-10}$	$3,88 \times 10^{12}$
500	$2,02 \times 10^{-10}$	$1,96 \times 10^{12}$	$2,55 \times 10^{-10}$	$7,15 \times 10^{12}$

Os coeficientes de velocidade $k_2(T)$, que estão associados às reações de pré-complexos formando produtos de abstração de hidrogênio (etapa 2), foram calculados em modos convencional e variacional. Como discutido no capítulo anterior, não foi possível realizar os cálculos de IRC em alguns níveis de teoria. Assim, para os conjuntos de resultados BHandHLYP/ACCD, MPWKIS1K/ACCD e QCISD/ACCD, foram realizados apenas cálculos de coeficientes de velocidade convencionais, relacionado as propriedades moleculares do ponto de sela às propriedades do intermediário pré-barreira, em procedimento semelhante ao apresentado acima para a obtenção dos coeficientes de velocidade para o mecanismo 1. No modo variacional, vinte e um pontos da IRC em torno do ponto de sela foram utilizados, dez pontos foram escolhidos no lado dos reagentes e dez no lado do produto e o ponto de sela. Como descrito acima, o programa kcvT calcula as propriedades termodinâmicas ao longo da IRC e fornece, a partir da análise da função $G(s,T)$, o valor máximo $G^*(s,T)$, a partir do qual os coeficientes de velocidade variacionais são obtidos. Nas Tabelas 27 – 29 são apresentados os cálculos de coeficientes de velocidade $k_2(T)$ convencionais.

Tabela 27: Coeficientes de velocidade, calculados pela teoria de estado de transição convencional, em nível CCSD(T)/ACCD, para a etapa 2 (k_2 , expresso em s^{-1}) na faixa 100–500 K.

	CCSD(T)//B2PLYP	CCSD(T)//MPW2PLYP	CCSD(T)//MPWKIS1K	CCSD(T)//BHANDHLYP
T(K)	k_2	k_2	k_2	k_2
100	$1,19 \times 10^5$	$5,75 \times 10^7$	$2,70 \times 10^7$	$4,22 \times 10^6$
200	$3,68 \times 10^9$	$8,87 \times 10^{10}$	$4,07 \times 10^{10}$	$5,06 \times 10^9$
298	$1,23 \times 10^{11}$	$1,11 \times 10^{12}$	$5,00 \times 10^{11}$	$5,35 \times 10^{10}$
300	$1,29 \times 10^{11}$	$1,14 \times 10^{12}$	$5,17 \times 10^{11}$	$5,52 \times 10^{10}$
400	$7,85 \times 10^{11}$	$4,21 \times 10^{12}$	$1,89 \times 10^{12}$	$1,85 \times 10^{11}$
500	$2,33 \times 10^{12}$	$9,28 \times 10^{12}$	$4,13 \times 10^{12}$	$3,85 \times 10^{11}$

Tabela 28: Coeficientes de velocidade, calculados pela teoria de estado de transição convencional, em nível QCISD(T)/ACCD, para a etapa 2 (k_2 , expresso em s^{-1}) na faixa 100–500 K.

	QCISD(T)//MP2	QCISD(T)//QCISD	QCISD(T)//MPWKIS1K	QCISD(T)//BHANDHLYP
T(K)	k_2	k_2	k_2	k_2
100	$1,75 \times 10^{11}$	$1,29 \times 10^7$	$1,33 \times 10^7$	$9,26 \times 10^6$
200	$1,53 \times 10^{12}$	$1,39 \times 10^{10}$	$2,85 \times 10^{10}$	$7,49 \times 10^9$
298	$3,27 \times 10^{12}$	$1,47 \times 10^{11}$	$3,94 \times 10^{11}$	$6,96 \times 10^{10}$
300	$3,30 \times 10^{12}$	$1,52 \times 10^{11}$	$4,09 \times 10^{11}$	$7,17 \times 10^{10}$
400	$4,91 \times 10^{12}$	$5,09 \times 10^{11}$	$1,58 \times 10^{12}$	$2,25 \times 10^{11}$
500	$6,28 \times 10^{12}$	$1,06 \times 10^{12}$	$3,59 \times 10^{12}$	$4,50 \times 10^{11}$

Tabela 29: Coeficientes de velocidade, calculados pela teoria de estado de transição convencional para a etapa 2 (k_2 , expresso em s^{-1}) na faixa 100–500 K.

	QCISD/ACCD	BHANDHLYP/ACCD	MPWKCIS1K/ACCD
T(K)	k_2	k_2	k_2
100	$9,16 \times 10^6$	$5,99 \times 10^7$	$7,45 \times 10^4$
200	$1,18 \times 10^{10}$	$1,90 \times 10^{10}$	$2,14 \times 10^9$
298	$1,31 \times 10^{11}$	$1,30 \times 10^{11}$	$6,92 \times 10^{10}$
300	$1,36 \times 10^{11}$	$1,34 \times 10^{11}$	$7,26 \times 10^{10}$
400	$4,68 \times 10^{11}$	$3,58 \times 10^{11}$	$4,33 \times 10^{11}$
500	$9,89 \times 10^{11}$	$6,54 \times 10^{11}$	$1,27 \times 10^{12}$

Uma vez que alguns cálculos de coeficientes de velocidade foram realizados em modo variacional e outros em modo convencional, faz-se necessária a avaliação da dependência dos resultados de $k_2(T)$ com o nível de cálculo. Essa avaliação foi realizada com base nos conjuntos de resultados em que as propriedades moleculares ao longo do caminho de reação (IRC) foram calculadas, sendo calculados e comparados os coeficientes de velocidade convencionais e variacionais. Os resultados de $k_2(T)$, convencionais e variacionais, são mostrados e comparados nas Tabelas 30 - 33. A partir disso, é avaliação crítica dos resultados de $k_2(T)$ convencionais obtidos para os conjuntos de dados teóricos em que as IRC's não puderam ser calculadas.

Tabela 30: Coeficientes de velocidade calculados na faixa de 100 – 500K, nos modos convencional ($k_2,conv$) e variacional canônico(k_2,var).

T(K)	MP2/ACCD			CCSD/ACCD			CCSD/ACCT		
	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var
100	$9,49 \times 10^6$	$7,90 \times 10^5$	12,01	$9,28 \times 10^6$	$3,62 \times 10^6$	2,57	$5,65 \times 10^7$	$2,90 \times 10^7$	1,95
200	$1,13 \times 10^{10}$	$5,14 \times 10^9$	2,20	$7,69 \times 10^9$	$6,61 \times 10^9$	1,16	$1,90 \times 10^{10}$	$1,80 \times 10^{10}$	1,06
298	$1,21 \times 10^{11}$	$8,09 \times 10^{10}$	1,50	$7,25 \times 10^{10}$	$7,27 \times 10^{10}$	1,00	$1,33 \times 10^{11}$	$1,33 \times 10^{11}$	1,00
400	$4,21 \times 10^{11}$	$3,04 \times 10^{11}$	1,38	$2,36 \times 10^{11}$	$2,31 \times 10^{11}$	1,02	$3,71 \times 10^{11}$	$3,43 \times 10^{11}$	1,08
500	$8,81 \times 10^{11}$	$6,20 \times 10^{11}$	1,42	$4,74 \times 10^{11}$	$4,32 \times 10^{11}$	1,10	$6,80 \times 10^{11}$	$5,79 \times 10^{11}$	1,17

Tabela 31: Coeficientes de velocidade calculados na faixa de 100 – 500K, nos modos convencional ($k_2,conv$) e variacional canônico(k_2,var), em nível DFT.

T(K)	B2PLYP/ACCD			MPW2PLYP/ACCD		
	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var	k_2, var	$k_2,conv$	conv/var
100	$3,90 \times 10^3$	$2,85 \times 10^3$	1,37	$2,85 \times 10^3$	$3,90 \times 10^3$	1,92
200	$6,65 \times 10^8$	$3,87 \times 10^8$	1,72	$3,87 \times 10^8$	$6,65 \times 10^8$	2,73
298	$3,91 \times 10^{10}$	$1,61 \times 10^{10}$	2,43	$1,61 \times 10^{10}$	$3,91 \times 10^{10}$	3,35
400	$3,34 \times 10^{11}$	$1,07 \times 10^{11}$	3,11	$1,07 \times 10^{11}$	$3,34 \times 10^{11}$	3,86
500	$1,18 \times 10^{12}$	$3,20 \times 10^{11}$	3,69	$3,20 \times 10^{11}$	$1,18 \times 10^{12}$	4,27

Tabela 32: Coeficientes de velocidade calculados na faixa de 100 – 500K, nos modos convencional ($k_2,conv$) e variacional canônico(k_2,var), com a energia corrigida CCSD(T), QCISD(T) e MP4(SDTQ).

T(K)	CCSD(T)/ACCD//MP2/ACCD			CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD			CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD		
	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var
100	$1,06 \times 10^{10}$	$2,69 \times 10^8$	39,35	$9,72 \times 10^8$	$6,88 \times 10^7$	14,12	$1,22 \times 10^{10}$	$7,46 \times 10^8$	16,36
200	$3,78 \times 10^{11}$	$1,56 \times 10^{11}$	2,42	$7,87 \times 10^{10}$	$3,18 \times 10^{10}$	2,47	$2,79 \times 10^{11}$	$1,06 \times 10^{11}$	2,64
298	$1,28 \times 10^{12}$	$1,22 \times 10^{12}$	1,05	$3,46 \times 10^{11}$	$2,45 \times 10^{11}$	1,41	$8,07 \times 10^{11}$	$5,52 \times 10^{11}$	1,46
400	$2,44 \times 10^{12}$	$2,88 \times 10^{12}$	0,85	$7,55 \times 10^{11}$	$6,85 \times 10^{11}$	1,10	$1,42 \times 10^{12}$	$1,27 \times 10^{12}$	1,12
500	$3,59 \times 10^{12}$	$4,07 \times 10^{12}$	0,88	$1,20 \times 10^{12}$	$1,19 \times 10^{12}$	1,01	$1,99 \times 10^{12}$	$1,96 \times 10^{12}$	1,01

Tabela 33: Continuação da Tabela 32.

T(K)	QCISD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD			QCISD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD			MP4(SDTQ)/ACCD//MP2/ACCD		
	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var	$k_2,conv$	k_2, var	conv/var
100	$2,65 \times 10^7$	$1,16 \times 10^6$	22,94	$3,20 \times 10^6$	$1,45 \times 10^5$	22,15	$2,85 \times 10^8$	$3,80 \times 10^6$	75,02
200	$5,49 \times 10^{10}$	$4,26 \times 10^9$	12,90	$2,10 \times 10^{10}$	$2,50 \times 10^9$	8,39	$6,19 \times 10^{10}$	$1,61 \times 10^{10}$	3,85
298	$7,55 \times 10^{11}$	$6,80 \times 10^{10}$	11,10	$4,23 \times 10^{11}$	$6,61 \times 10^{10}$	6,40	$3,79 \times 10^{11}$	$2,37 \times 10^{11}$	1,60
400	$3,03 \times 10^{12}$	$2,92 \times 10^{11}$	10,39	$2,07 \times 10^{12}$	$3,61 \times 10^{11}$	5,73	$9,86 \times 10^{11}$	$8,49 \times 10^{11}$	1,16
500	$6,88 \times 10^{12}$	$6,85 \times 10^{11}$	10,04	$5,26 \times 10^{12}$	$9,62 \times 10^{11}$	5,47	$1,74 \times 10^{12}$	$1,62 \times 10^{12}$	1,07

Nas Tabelas 30 - 33 são apresentados os valores de $k_2(T)$ calculados em modos variacional e convencional e analisados em termos das razões (conv/var) entre os resultados. Analisando os resultados é visto que os coeficientes de velocidade obtidos em modo convencional e variacional diferem em, no máximo, uma ordem de grandeza. Essa diferença é bem notada em baixas temperaturas como 100K, mas para maioria dos cálculos nas temperaturas 200 – 500K é observado que a razão é próxima de 1. Para o *single point* CCSD(T)/ACCD//MP2/ACCD é visto uma razão menor que 1 para as temperaturas 400 e 500K, esse erro pode ser explicado por um erro numérico do polinômio interpolador, devido a dificuldade de encontrar o máximo G nas curvas. A análise comparativa dos coeficientes de velocidade convencionais e variacionais, obtidos a partir dos conjuntos de dados teóricos em que os cálculos IRC foram possíveis, sugere que o erro relativo nos coeficientes de velocidade convencionais (Tabelas 27- 29), obtidos a partir dos conjuntos de dados teóricos em que não foi possível realizar o cálculo IRC, é inferior a uma ordem de grandeza.

Na Tabela 34 são mostrados os parâmetros cinéticos globais obtidos nos diversos níveis de teoria adotados neste trabalho.

Tabela 34: Coeficientes de velocidade (k , 298 K, expressos em 10^{-11} $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$), energia de ativação (E_a , expresso em kcal mol^{-1}) e fator pré-exponencial (A , expresso em 10^{-11} $\text{cm}^3\text{molécula}^{-1}\text{s}^{-1}$) obtidos para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$, segundo o mecanismo 2.

Nível de Teoria	k_{298k}	E_a (kcal.mol ⁻¹)	A
MP2/ACCD	0,54	1,71	9,67
CCSD/ACCD	2,04	0,26	2,75
CCSD/ACCT	1,84	0,18	2,55
QCISD/ACCD	3,92	0,12	5,15
B2PLYP/ACCD	2,83	0,35	5,15
BHandHLYP/ACCD	3,72	0,19	4,89
MPW2PLYP/ACCD	4,89	0,25	7,45
MPWKCIS1K/ACCD	3,19	0,38	6,64
CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD	7,83	0,17	10,3
CCSD(T)/ACCD//MP2/ACCD	9,10	0,34	16,5
CCSD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	7,51	0,10	9,70
CCSD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	1,98	-0,09	1,78
CCSD(T)/ACCD//MPWKCIS1K/ACCD	4,65	0,27	7,86
CCSD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	7,54	0,35	14,5
CCSD(T)/ACCT//CCSD/ACCD	8,60	0,28	13,6
QCISD(T)/ACCD//QCISD/ACCD	6,51	0,14	8,43
QCISD(T)/ACCD//MP2/ACCD	13,2	0,21	19,0
QCISD(T)/ACCD//B2PLYP/ACCD	1,49	0,14	2,07
QCISD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD	2,84	-0,06	2,57
QCISD(T)/ACCD//MPWKCIS1K/ACCD	3,19	0,25	7,73
QCISD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD	2,92	0,27	4,94
MP4(SDTQ)/ACCD/MP2/ACCD	1,92	1,35	18,5
Experimental ^a	7,02	0,26	10,90

a: (ANDERSON; KURYLO, 1979)

Na Tabela 34 os resultados calculados no modo variacional encontram-se na coloração vermelha; nas demais entradas nessa tabela, os coeficientes de velocidade $k_2(T)$ foram calculados no modo convencional.

Pode-se observar que o comportamento para esta reação segue um modelo do tipo Arrhenius, onde os coeficientes de velocidade aumentam em função do aumento da temperatura. Quando analisados e comparando os resultados com dados experimentais, é visto que coeficientes de velocidade obtidos segundo a análise do mecanismo 2 mostram esse comportamento, diferentemente dos coeficientes de velocidade obtidos segundo a análise do mecanismo 1, que mostram comportamento não-Arrhenius (com exceção dos resultados MP2/ACCD e MP4(SDTQ)/ACCD/MP2/ACCD). Com essa informação, pode-se dizer que a reação é bem descrita a partir da participação do intermediário pré-

barreira, mostrando-se ser importante para o mecanismo da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído pelo átomo de cloro.

Nas Figuras 29 – 31 são apresentados em formas de gráfico de barras a comparação dos resultados obtidos em cada nível de teoria, segundo a análise do mecanismo 2, com o resultado experimental.

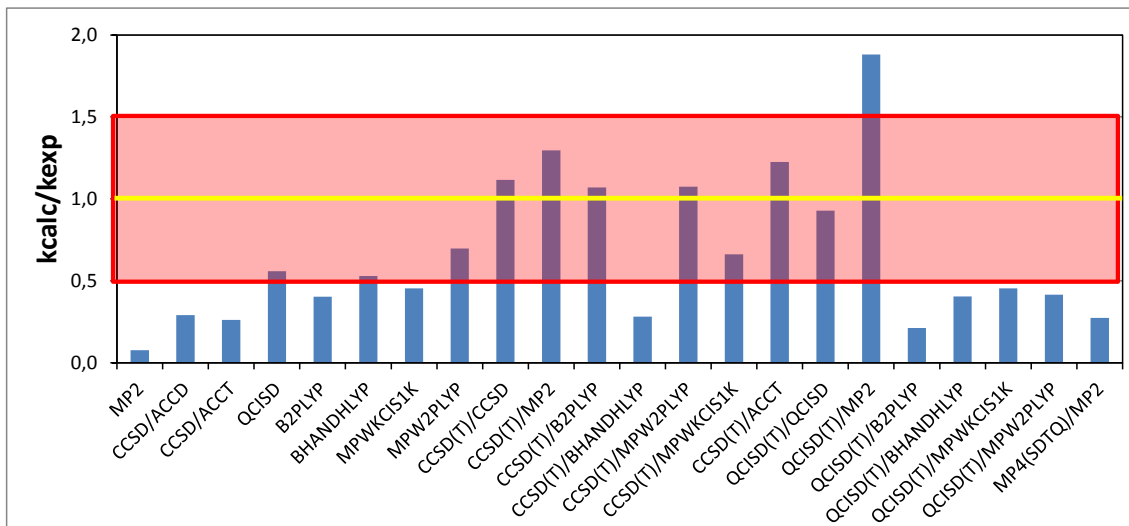


Figura 29: Razão dos coeficientes de velocidade teórico, e coeficiente de velocidade experimental a 298K (ANDERSON; KURYLO, 1979).

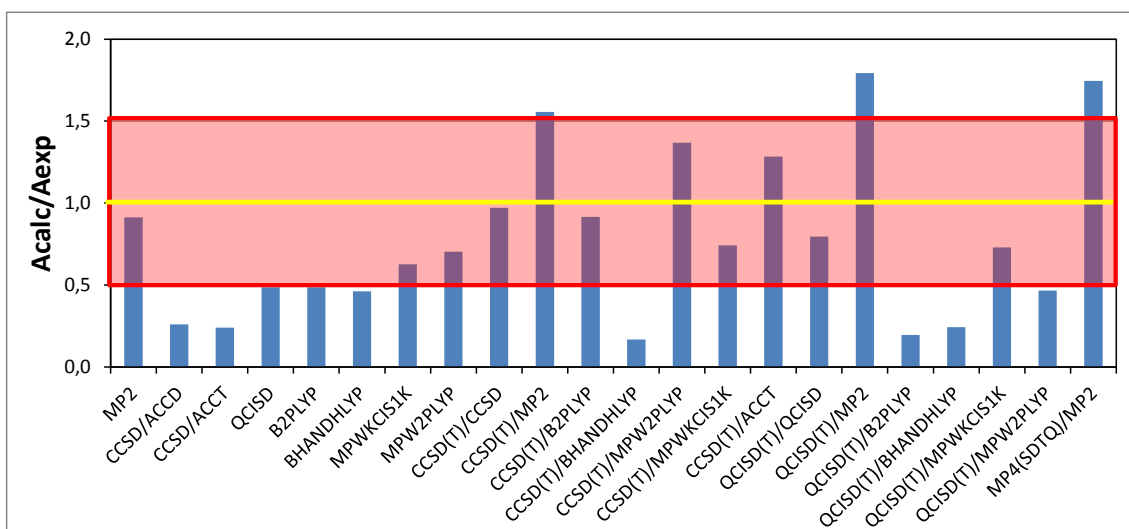


Figura 30: Razão entre fator pré-exponencial de Arrhenius calculados e o fator pré-exponencial de Arrhenius experimental (ANDERSON; KURYLO, 1979).

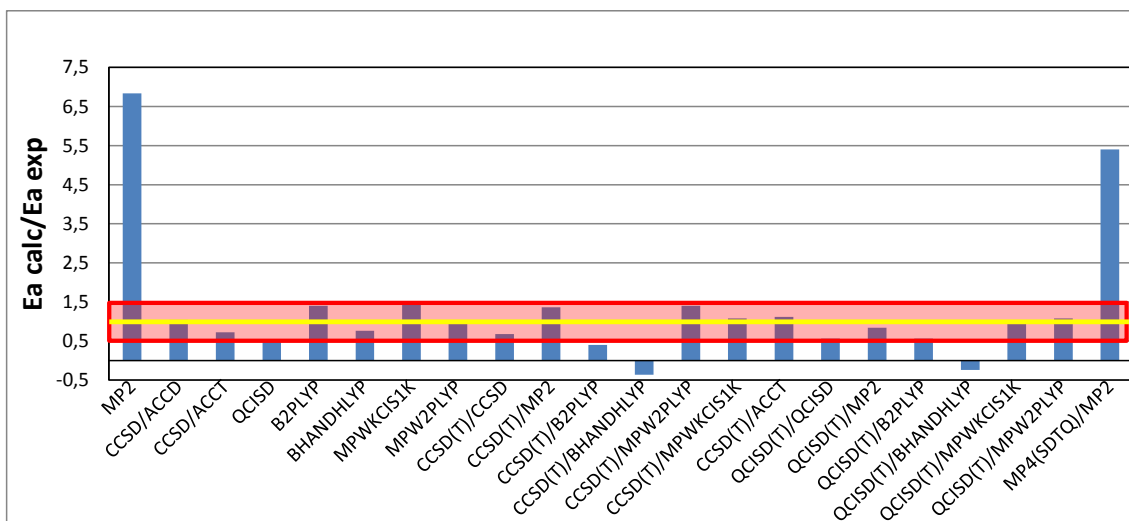


Figura 31: Energias de ativação (kcal.mol^{-1}), calculadas para reação do formaldeído com átomo de cloro comparado com as energias de ativação (kcal.mol^{-1}) experimental (ANDERSON; KURYLO, 1979).

Nas Figuras 29 – 31 o retângulo na coloração em vermelho representa amplitude dos valores relatados para energias de ativação a partir de investigações experimentais e teóricas, a linha em amarelo representa a razão exata entre os resultados calculados com experimental (ANDERSON; KURYLO, 1979). Analisando os gráficos com cálculos descritos em CCSD e *single point* CCSD(T) com as bases aug-cc-pVDZ (ACCD) e aug-cc-pVTZ (ACCT) é visto que não há mudança significativa nos resultados, mostrando que a base ACCD seria suficiente para descrever o sistema, o que justifica a ausência de demais resultados com a base aug-cc-PVTZ.

Observa-se nas Figuras 29 e 30 que os cálculos feitos sem correções de energia eletrônica (por cálculos *single point* em níveis CCSD(T) ou QCISD(T)) geraram resultados que ficam fora da margem de erro com experimental, com exceção do MPW2PLYP/ACCD e QCISD/ACCD que mostraram está dentro dodesvio experimental, porém um pouco afastado do resultado experimental. Cálculos *single point* foram realizados para melhorar a energia eletrônica do sistema e com isso melhorar os resultados teóricos. Analisando os mesmos gráficos é observado que cálculos realizados com correções de energia eletrônica em nível CCSD(T) sobre as geometrias otimizadas, o coeficiente de velocidade e o fator pré-exponencial aumentam, chegando próximo do valor experimental, ou seja ficando mais próximos da linha amarela. O resultado de fator pré-exponencial calculado em nível CCSD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD é menor que o mesmo obtido em nível BHandHLYP/ACCD, e muito distante da margem de erro

permitida, dando indícios mais uma vez de um falso ponto de sela, que não corresponde ao esperado para a reação. O resultado em nível CCSD(T)/ACCD//MP2/ACCD para o fator pré-exponencial aumenta consideravelmente, quando comparado com resultados em nível MP2/ACCD, chegando a ultrapassar o limite da faixa de erro.

Foram também realizados cálculos *single point* em nível QCISD(T) sobre as geometrias otimizadas e, diferente dos cálculos CCSD(T), o coeficiente de velocidade e o fator pré-exponencial de Arrhenius mostraram alterações não satisfatórias, com exceção do resultado obtido em nível QCISD(T)/ACCD//QCISD/ACCD, que se aproximou da linha amarela. Os valores de coeficiente de velocidade e do fator pré-exponencial obtidos em nível QCISD(T)/ACCD//MP2/ACCD ultrapassaram o limite máximo do erro nos dois casos. Outros resultados mostraram um distanciamento dos valores calculados com relação ao experimental, ficando abaixo do limite estimado comparado com resultados da literatura.

Na Figura 31 estão apresentadas as energias de ativação para cada nível de cálculo testado nesse trabalho. Analisando o gráfico em barra é visto que os cálculos CCSD(T)/ACCD//BHandHLYP/ACCD e QCISD(T)/ACCD/BHandHLYP/ACCD geram valores de energia de ativação negativa, ou seja, um comportamento não-Arrhenius e muito diferente dos resultados já descritos em trabalhos anteriores e resultados realizados neste trabalho. Cálculos MP2/ACCD e MP4(SDTQ)/ACCD//MP2/ACCD geram energia de ativação superior ao resultado experimental.

Nas Figuras 32 e 33 abaixo são apresentados gráficos de Arrhenius, previstas em diferentes níveis de teorias, para a reação do formaldeído com átomo cloro.

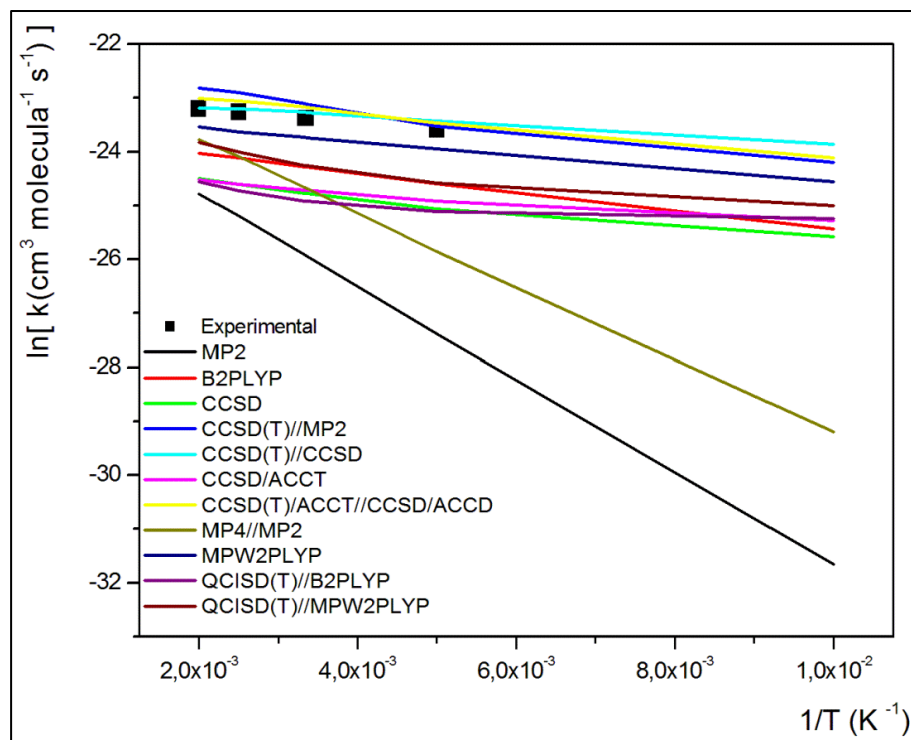


Figura 32: Grafico de Arrhenius apresentando coeficientes de velocidade calculadas entre as temperaturas 100 – 500K pelo método variacional canônico.

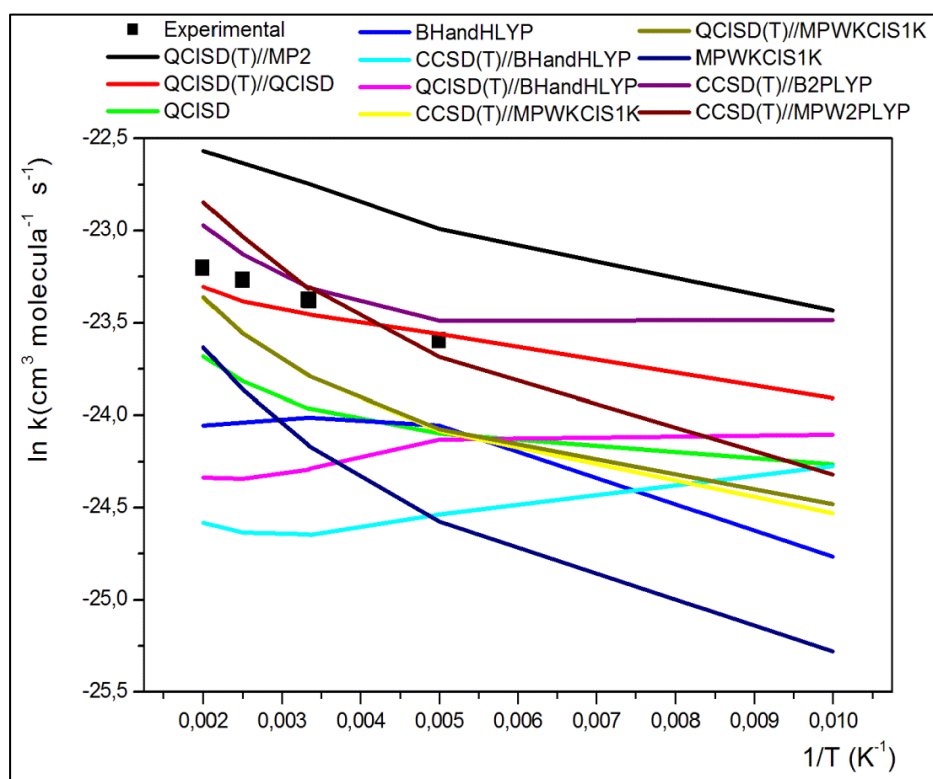


Figura 33: Grafico de Arrhenius apresentando coeficientes de velocidade calculadas entre as temperaturas 100 – 500K pelo método convencional.

Ao analisar as Figuras 32 e 33 é possível extrair os resultados teóricos que se mostraram mais próximo do resultado experimental. Estes são apresentados na Figura 34, que apresenta os coeficientes de velocidade calculados, em comparação com dados experimentais, em função da temperatura. Nesta figura, as barras de erro são as relatadas no trabalho experimental (ANDERSON; KURYLO, 1979).

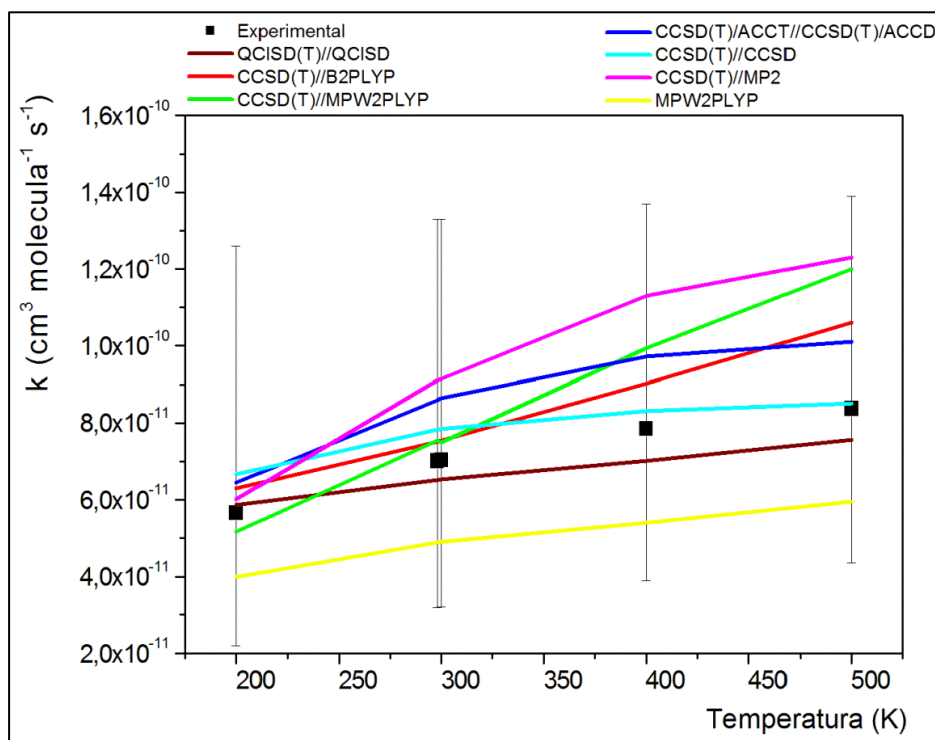


Figura 34: Coeficiente de velocidade para os níveis teóricos que melhor descrevem a cinética da reação de formaldeído com cloro.

Na Figura 34 estão representados os níveis teóricos que melhor descrevem a reação do formaldeído com átomo de cloro. Como já esperado cálculos CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD e QCISD(T)/ACCD//QCISD/ACCD mostraram-se os melhores níveis teóricos para descrever a reação de formaldeído com átomo de cloro. Resultados obtidos em níveis QCISD(T)/ACCD//MPW2PLYP/ACCD e B2PLYP/ACCD mostraram-se um pouco abaixo do limite inferior permitido. Para os funcionais de densidade (DFT) testados nesse trabalho MPW2PLYP/ACCD mostrou um bom acordo com o resultado experimental.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O mecanismo de reação para abstração de hidrogênio do formaldeído pelo átomo de cloro sugere um intermediário pré-barreira PC, estabilizado por 4 kcal mol⁻¹. Cálculos de otimização de geometrias e de frequências vibracionais para reagentes, produtos e intermediários isolados foram feitos em vários níveis de teoria incluindo métodos *ab initio* e DFT. Os resultados mostram que apenas os funcionais B2PLYP, MPW2PLYP e MPWKCIS1K dentre os resultados são capazes de localizar o ponto de sela para reação do $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

Coefficientes de velocidade foram calculados usando a teoria do estado de transição (TST) e a teoria do estado de transição variacional canônica (CVTST). Os resultados mostram que os coeficientes de velocidade, obtidos em modo convencional e variacional diferem em, no máximo, uma ordem de grandeza, concluindo então que a TST e CVTST se mostraram satisfatórias aplicada a reação do $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$.

Parâmetros cinéticos foram calculados a fim de determinar o melhor nível de cálculo e a melhor base para descrição teórica em fase gasosa da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCl}$. Analisando o efeito da base foi visto que, as bases aug-cc-pVDZ (ACCD) mostra-se suficiente para descrever esta reação. Observando os níveis de teoria, como já esperado cálculos CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD e QCISD(T)/ACCD//QCISD/ACCD mostraram-se os melhores níveis teóricos. Para os funcionais de densidade (DFT) testados nesse trabalho, MPW2PLYP/ACCD gerou resultados em bom acordo com o resultado experimental.

Este trabalho contribui para o entendimento da reação do átomo de cloro com aldeídos superiores. Como não há uma coleção apreciável de dados experimentais, os cálculos teóricos precisam ser o mais acurados possível.

A busca do entendimento da reação de abstração de hidrogênio pelo átomo de cloro e da adição do átomo de cloro em aldeídos insaturados (como por exemplo o crotonaldeído) formados na troposfera como poluentes secundários, seriam a próxima etapa a ser concluída.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, C.; BARONE, V.. Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters. *Chemical Physics Letters*, v. 274, n. 1-3, p.242-250, **1997**.

ADAMO, C.; BARONE, V.. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 108, n. 2, p.664-677, **1998**.

ANDERSON, P. C.; KURYLO, M. J.. Rate constant measurements for the reaction $\text{Cl} + \text{HC}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HCO}$. Implications regarding the removal of stratospheric chlorine. *J. Phys. Chem.*, v. 83, n. 16, p.2055-2057, **1979**.

ANDRADE, M. V. A.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, A. F. P.; ANDRADE, J. B.. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Química Nova*, v. 25, n. 6, p.1117-1131, **2002**.

AQUINO, C. A. B. Identificação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos por florestas na região amazônica. **2006**. 106f. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, **2006**.

ATKINSON, R. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement V. *Atmospheric Environment*, v. 30, n. 22, p.3903-3904, **1996**.

ATKINSON, R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *J. Phys. Chem*, v. 26, n. 2, p. 215, **1997**.

BARBOSA, T. S. Investigação Teórica da Decomposição do Acetaldeído em Estado Fundamental. Monografia apresentada para conclusão do Curso de Química. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, **2010**.

BARBOSA, T. S. Estudo cinético das reações do radical hidroxila com 2-metil-2-propen-1-ol e seu alceno análogo. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2013**.

BARRY, R.G.; CHORLEY, R.J. Atmosfera, tempo e clima. BOOKMAN: 9nd ed. Porto Alegre, **2013**.

BECKE, A. D.. A new mixing of Hartree–Fock and local density–functional theories. The Journal Of Chemical Physics, v. 98, n. 2, p.1372-1377, **1993**.

BECKE, A. D.. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal Of Chemical Physics, v. 98, n. 7, p.5648-5652, **1993**.

BERUTTI NETO, R. Investigação Teórica de Reações Unimoleculares da Formamida em Fase Gasosa. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, **2012**.

BEUKES, J.A.; DIANNA, B.; BAKKEN, V.; NIELSEN, C.J. Experimental and theoretical study of the F, Cl and Br reactions with formaldehyde and acetaldehyde. Phys. Chem. Chem. Phys.,v. 2, p. 4049-4060, **2000**.

BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. L.. Development of density functionals for thermochemical kinetics. The Journal Of Chemical Physics, v. 121, n. 8, p.3405-3416, **2004**.

BRAGA, A., PEREIRA, L.A.A. e SALDIVA, P.H.N. (2002) Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana. Faculdade de Medicina da USP. Disponível em:<http://comciencia.br/reportagens/cidades/paper_saldiva.pdf> . Acesso em: 05 Jan **2015**.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. Atmospheric Chemistry and global change. Oxford University Press, New York, **1999**.

CHAMEIDES, W. L.; DAVIS, D. D.. The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain. J. Geophys. Res., v. 87, n. 7, p.4863-4877, **1982**.

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

CUEVAS, C.A.; NOTARIO, A.; MARTINEZ, E.; ALBALADEJO, J. Temperature-dependence study of the gas-phase reactions of atmospheric Cl atoms with a series of aliphatic aldehydes. Atmospheric Environment, v.40, p. 3845–3854, **2006**.

DEMORE, W.B.; SANDER, S.P.; GOLDEN, D.M.; HAMPSON, R.F.; KURYLO, M.J.; HOWARD, C.J.; RAVISHANKARA, A.R.; KOLB, C.E.; MOLINA, M.J. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. JPL Publication, v.4, p. 1 – 266, **1997**.

DONG, F. et al. The reaction of formaldehyde with chlorine atom. *Chemical Physics Letters*, v. 371, n. 1-2, p.29-34, **2003**.

DUNNINING JR, T.H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J. Chem. Phys.*, v.90, p.1007-1023, **1989**.

FERNÁNDEZ-RAMOS, A. et al. Symmetry numbers and chemical reaction rates. *Theor Chem Account*, v. 118, n. 4, p.813-826, 11 jul. **2007**.

FINLAYSON-PITTS B.J.; PITTS J.N.JR. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science*, v.276, p.1045-105, **1997**.

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.; CIOSŁOWSKI, 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.*, v.74, p.4161, **1970**.

GONÇALVES, P.J.; BORISSEVITCH, I. Estudos das características fotofísicas da porfirina meso-tetrasulfonatofenil (TPPS₄): efeitos da protonação e interação com micelas de CTAB. Tese (Doutorado em Física). Universidade de São Paulo, **2006**.

GONZALEZ, Z.; SCHLEGEL, H. B. Reaction Path Following in Mass-Weighted Internal Coordinates. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 5523-5527, **1990**.

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

GRIMME, Stefan. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 124, n. 3, p.34108-34125, **2006**.

GRUBER-STADLER, Margret et al. A Quantum Chemistry Study of the Cl Atom Reaction with Formaldehyde. *J. Phys. Chem. A*, v. 112, n. 1, p.9-22, **2008**.

HEALTH, 2015. Disponível em: <<http://pt.265health.com/public-health-safety/medical-research/1009074965.html#.VLACySvF9e8>>. Acesso em: 09 Jan, **2015**.

HIRST, D. M. *A Computational Approach to Chemistry*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1990**.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B.*, v.136, p.864-871, **1964**.

KNOWLES, P.; SCHÜTZ, M.; WERNER, H-J. *Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules*. In: *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, v. 1, p. 69-151, **2000**.

KNOWLES, P.; SCHÜTZ, M.; WERNER, H-J. *Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules*. In: *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 1, pp. 69-151, **2000**.

KOHN, W.; SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, v.140, p.A1133 – A1138, **1965**.

LE CRÂNE, J.P.; VILLENAVE, E.; HURLEY, M.D.; WALLINGTON, T.J.; NISHIDA, S.; TAKAHASHI, K.; MATSUMI, Y. Atmospheric Chemistry of Pivalaldehyde and Isobutyraldehyde: Kinetics and Mechanisms of Reactions with Cl Atoms, Fate of $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})$ Radicals, and Self-Reaction Kinetics of

$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{O}_2$ Radicals. *J. Phys. Chem. A.* v.108, n. 5, p. 795–805, **2004**.

LEVINE, I. *Quantum Chemistry*. 6th Ed. Pearson Prentice Hall, New Jersey, **2009**.

LI Xiao-Yan; ZENG Yan-Li; MENG Ling-Peng; ZHENG Shi-Jun. Reaction Mechanisms of $\text{HCHO} + \text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). *Acta Phys. - Chim. Sin.*, v.24, p 2053-2058, **2008**.

MACHADO, G. S. Estudo Cinético da Reação de Combustão do Etanol. Monografia apresentada para conclusão do Curso de Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, **2013**.

MICHAEL, J.V.; NAVA, D.F.; PAYNE, W.A.; STIEF, L.J. Rate constant for the reaction of atomic chlorine with formaldehyde from 200 to 500 K. *J. Chem. Phys.* v.70, n. 3, p.1147-1150, **1979**.

MICHAEL, J. V. et al. Rate constant for the reaction of atomic chlorine with formaldehyde from 200 to 500 K. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 70, n. 3, p.1147-1150, **1979**.

MØLLER, Chr.; PLESSET, M. S.. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, v. 46, n. 7, p.618-622, **1934**.

MULLER, A.; STOYAN, D.. *Comparison Methods for Stochastic Models and Risks*. New York. John Wiley & Sons, 2002.

NIKI, H.; MAKER, P.D.; BREITENBACH, L.P.; SAVAGE, C.M. FTIR studies of the kinetics and mechanism for the reaction of Cl atom with formaldehyde. *Chem. Phys. Lett.* v.57, n. 4, p. 596-599, 1978.

NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101. Release 15b, August 2011, edited by Russell D. Johnson III, in <http://cccbdb.nist.gov/> (Acessado em Janeiro, 2015).

OLIVEIRA, R. C. de M.; BAUERFELDT, G. F. Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$. *Int. J. Quantum Chem.*, v.112, p.3132-3140, **2012**.

OLIVEIRA, R. C. de M.; BAUERFELDT, G. F.. Thermochemical analysis and kinetics aspects for a chemical model for camphene ozonolysis. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 137, n. 13, p.134306-134317, **2012**.

OUM, K. W., M. J. LAKINakin, D. O. DeHAAN, T. BRAUERS, B. J. Finlayson-Pitts. Formation of Molecular Chlorine from the Photolysis of Ozone and Aqueous Sea-Salt Particles, *Science*, v.279, p.74-77, **1998**.

PIRES, M.; CARVALHO, L. R. F. Na artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 367, n. 1, p. 223-231, **1998**.

POPLE, J. A.. Quantum Chemical Models (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 38, n. 13-14, p.1894-1902, **1999**.

RAGHVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE J. A. and Head-Gordon M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.*, v.157, p.479-483, **1989**.

RAYEZ, M. T.; RAYEZ, J. C.; VILLENAVE, E. Theoretical approach of the mechanism of the reactions of chlorine atoms with aliphatic aldehydes. *Computational and Theoretical Chemistry*. v.965, p. 321–327, **2011**.

RODRÍGUEZ, D., RODRÍGUEZ, A., NOTARIO, A., ARANDA, A., DÍAZ-DE-MERA, Y., and MARTÍNEZ, E.. Kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with a series of aldehydes. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, Ciudad Real, v. 5, p.5167-5182, **2005**.

ROTTENBERG, S.; KUHN, U.; SCHEBESKE, G.; OLIVA, S. T.; TAVARES, T. M.; KESSELMEIER, J. Exchange of short-chain aldehydes between Amazonian vegetation and the atmosphere. *Ecological applications*, Washington, v. 14, supplement, p. 247-267, **2004**.

RYU, D.S.; YANG, H.; LEE, S.E.; PARK, C.S.; JIN, Y.H.; PARK, Y.S. Crotonaldehyde induces heat shock protein 72 expression that mediates anti-apoptotic effects in human endothelial cells. *Toxicol. Lett*, v.223, p. 116-123, **2013**.

SCHIRMER, W.N.; LISBOA, H.M. Química da Troposfera: constituintes naturais, poluentes e suas reações. TECNO-LÓGICA Santa Cruz do Sul, v. 12 n. 2, p. 37-46, **2008**.

SCHULTZ, N. E.; ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G.. Density Functionals for Inorganometallic and Organometallic Chemistry. J. Phys. Chem. A, v. 109, n. 49, p.11127-11143, **2005**.

SCHWABE, T.; GRIMME, S.. Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: new hybrid density functionals including non-local correlation effects. Phys. Chem. Chem. Phys., v. 8, n. 38, p.4398-4402, **2006**.

SEAKINS, P.W.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. Rate coefficients and production of vibrationally excited HCl from the reactions of chlorine atoms with methanol, ethanol, acetaldehyde and formaldehyde. Phys. Chem. Chem. Phys. v.6, p. 2224-2229, **2004**.

SEINFELD, J. H.; PADIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons Inc.: New York, **1988**.

SOLCI, M.C; NOMI, S.N.; SAKUGAWA, H.; TAKEDA, K. Atmospheric formaldehyde and acetaldehyde at the campus University of Hiroshima, Japan. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 31, n. 1, p. 23-29, **2010**.

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

STEINFELD, J.I., FRANCISCO, J.S., AND HASE, W.L. Chemical kinetics and dynamics, Upper Saddle River, New Jersey, **1999**.

TAKAMATSU, T.; WATANABE, M.; KOSHIKAWA, M. K.; MURATA, T.; YAMAMURA, S.; HAYASHI, S. Pollution of montane soil with Cu, Zn, As, Sb, Pb, and nitrate in Kanto, Japan. Sci. Total Environ., v. 408, p. 1932–1942, **2010**.

TAZIEFF, Haroun. Os Vulcões e a Deriva dos Continentes. Edição/reimpressão: 1999. Editor: Europa-América. ISBN 9789721024052. **1999**.

TOMASONI, M.A. Mudanças globais: a problemática do ozônio e algumas de suas implicações. GeoTextos, v.7, p.1141-178, **2011**.

TROSTDORF, C.R. Estudo da variabilidade sazonal na emissão do isopreno na região amazônica. 2004. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, **2004**.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational Transition State Theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 35, p. 159-189, **1984**.

TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C.; KLIPPENSTEIN, S. J.. Current Status of Transition-State Theory. *The Journal Of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p.12771-12800, **1996**.

USEPA, 2011. Disponível em : < <http://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality>> . Acesso em: 10 Jan. **2016**.

YOUNG, D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. New York. John Wiley & Sons, p.370, **2011**.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G.. Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions. *J. Phys. Chem. A*, v. 108, n. 33, p.6908-6918, ago. **2004**.

ZHAO, Y.; GONZÁLEZ-GARCÍA, N.; TRUHLAR, D. G.. Benchmark Database of Barrier Heights for Heavy Atom Transfer, Nucleophilic Substitution, Association, and Unimolecular Reactions and Its Use to Test Theoretical Methods. *J. Phys. Chem. A*, v. 109, n. 9, p.2012-2018, **2005**.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G.. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. *J. Phys. Chem. A*, v. 110, n. 49, p.13126-13130, **2006**.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G.. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account*, v. 120, n. 1-3, p.215-241, **2007**.

ZHANG, W.; DU, B.; FENG, C. Theoretical investigation on mechanism for OH-initiated oxidation of CH₂=C(CH₃)CH₂OH. *Theor. Chem. Acc.*, v.125, p.45-55, **2010**.