

UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**PROPOSTA DE MODELO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS E COMPOSTOS SULFURADOS NA
TROPOSFERA**

TATIANE NICOLA TEJERO

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PROPOSTA DE MODELO CINÉTICO DE OXIDAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS E COMPOSTOS SULFURADOS NA
TROPOSFERA**

TATIANE NICOLA TEJERO

*Sob a orientação do Professor
Glauco Favilla Bauerfeldt*

Tese submetido como requisito
parcial para obtenção do grau de
Doutora em Química, no Programa
de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química

Seropédica, RJ
Julho de 2023

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

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

T266p Tejero, Tatiane Nicola , 1993-
Proposta de modelo cinético de oxidação de
hidrocarbonetos e compostos sulfurados na troposfera
/ Tatiane Nicola Tejero. - Seropédica, 2023.
111 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, 2023.

1. KINPRO. 2. Reações com radical OH. 3.
coeficientes de velocidade. 4. Dimetilsulfeto. 5. 1
penteno. I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974-,
orient. II Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA III.
Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TATIANE NICOLA TEJERO

Tese submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

TESE APROVADA EM 25/07/2023

**Glauco Favilla Bauerfeldt Dr. UFRRJ
(Orientador)**

Lucas Modesto da Costa Dr. UFRRJ

Eduardo Hillmann Wanderlind Dr. UFRRJ

Leonardo Baptista Dr. UERJ

Alexandre Braga da Rocha Dr. UFRJ



Emitido em 2023

TERMO N° 849/2023 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 11:31)
EDUARDO HILLMANN WANDERLIND
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQO (11.39.00.23)
Matrícula: ####925#7

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 12:34)
GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT
COORDENADOR CURS/POS-GRADUACAO
PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)
Matrícula: ####163#1

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 19:30)
LUCAS MODESTO DA COSTA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptF (12.28.01.00.00.00.62)
Matrícula: ####972#7

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 16:35)
ALEXANDRE BRAGA DA ROCHA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ####.###.157-##

(Assinado digitalmente em 26/07/2023 12:00)
LEONARDO BAPTISTA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ####.###.556-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **849**, ano: **2023**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **26/07/2023** e o código de verificação: **d6d1489727**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me fornecer potencial, as oportunidades e a determinação para chegar até aqui.

Agradeço ao meu noivo Jonini Braga Baldim Filho que me acompanha neste mestrado. Sou grata por todos os momentos em que se fez presente na vida e em todo o apoio que me deu para eu continuar. Eu sei que tudo teria sido muito mais difícil de conquistar sem sua ajuda e espero tê-lo ao meu lado e prestar o mesmo apoio pelo resto de nossas vidas.

Agradeço ao meu orientador Glauco Favilla Bauerfeldt por tudo. Não tenho como descrever em palavras tudo que ele fez por mim. Você me apoiou, orientou, ensinou, me fez rir e puxou minha orelha (quando eu merecia), isso sem falar das incontáveis vezes que eu o perturbei com alguma dúvida em relação a algum detalhe do meu projeto.

Agradeço aos meus pais por todo apoio que me foi dado durante todos esses anos.

Agradeço a banca pela oportunidade de avaliar meu trabalho e me transmitir mais conhecimento fazendo assim com que eu cresça e me torne uma profissional ainda melhor.

Agradeço a oportunidade de ter trabalhado no LCQ, pelos amigos e momentos que passei aqui.

Agradeço, à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e às pessoas extraordinárias as quais pude conhecer ao longo dos anos em que estou aqui. Vocês me tornaram um ser mais humano, mais compreensivo, mais desconstruído e mais empático, além de tornarem a experiência de morar em Seropédica uma das melhores da minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Também agradeço o apoio da FAPERJ.

“ Senhor, conceda-me a serenidade
para aceitar aquilo que não posso mudar,
a coragem para mudar o que me for possível
e a sabedoria para saber discernir entre as duas.”

Reinhold Niebuhr

Resumo

TEJERO, Tatiane Nicola. **Proposta de modelo cinético de oxidação de hidrocarbonetos e compostos orgânicos sulfurados na troposfera.** 2023. 111p Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

Nas últimas décadas, diversos programas têm sido desenvolvidos com o enejo de realizar o cálculo de coeficientes de velocidade de reações uni e bimoleculares, como por exemplo os programas MULTIWELL e o POLYRATE sendo o segundo mais utilizado. Apesar do excelente desempenho desses programas no cálculo dos coeficientes de velocidade, a necessidade de investigar casos especiais como reações de dissociação e mecanismos complexos instigam ao desenvolvimento de novos programas. O KINPRO, é um pacote composto por diversos códigos computacionais afim de realizar cálculos de parâmetros cinéticos com base na teoria do estado de transição convencional ou variacional. Inclui facilidades de pré-processamento KINP além de outros programas como KDIS, KUNI e MULTI, além do KCVT, que é o programa para o cálculo do coeficiente de velocidades canônico. Os mecanismos obtidos através de cálculos teóricos da reação do 1-penteno + radical OH e da oxidação do dimetilsulfeto e seus possíveis produtos foram utilizados para a validação desses programas. Para a descrição dos mecanismos foram utilizados os programas GAUSSIAN 09 e ORCA. A adição de radicais OH ao 1-penteno, descrita em nível M06-2X/aug-cc-pVDZ, permitiu estudar um sistema pequeno, porém complexo do ponto de vista da multiplicidade dos confôrmeros e dos caminhos de reação, e explicar o comportamento não-Arrhenius dos coeficientes de velocidade globais observados experimentalmente. Uma vez que o dimetilsulfeto entra na troposfera, ele reage com oxidantes atmosféricos, como por exemplo o radical OH ou O₃, sendo descrito o primeiro como preferencial, devido à sua maior reatividade. Esta oxidação leva a formação de diversos produtos sulfurados que agem com formadores de núcleos de condensação de nuvens e irão interferir diretamente na temperatura da região. Por isso há um grande interesse de estudos que envolvam previsão com precisão de eventos climatológicos e apesar de haver diversos trabalhos experimentais, não há uma alta gama de trabalhos teóricos nesta área. Este trabalho tem o objetivo de desenvolver um mecanismo para as reações entre DMS e o radical OH e os demais compostos sulfurados que são formados e desenvolver a parte cinética destas reações. Para criar este modelo foram selecionadas cerca de 64 reações para tal e cálculos teóricos em nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ foram feitos. Dentre estas há diversas reações uni e bimoleculares o que abre espaço para um número volumoso de testes. Os resultados sugerem que as implementações computacionais foram bem-sucedidas, gerando resultados de qualidade superior aos que já haviam sido calculados. O pacote é finalmente recomendado para a pesquisa em Cinética Química Teórica.

Palavras-chave: KINPRO, coeficientes de velocidade, Reações com radical OH, Dimetilsulfeto, 1-penteno.

Abstract

TEJERO, Tatiane Nicola. **Proposal for a kinetic model of oxidation of hydrocarbons and organic sulfur compounds in the troposphere.** 2023. 111p Thesis (Doutorado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

In recent decades, several programs have been developed with the aim of calculating rate coefficients for uni and bimolecular reactions, such as the Multiwell and POLYRATE programs, being the second the most used. Despite the excellent performance of these programs in the calculation of rate coefficients, the need to investigate special cases such as dissociation reactions and complex mechanisms instigate the development of new programs. KINPRO is a package composed of several computational codes in order to perform calculations of kinetic parameters based on the conventional or variational transition state theory. It includes KINP pre-processing facilities plus other programs like KDIS, KUNI and MULTI, as well as KCVT, which is the canonical rate coefficients calculation program. The mechanisms obtained through theoretical calculations of the reaction of 1-pentene + OH radical and the oxidation of dimethylsulfide and its possible products were used to validate these programs. For the description of the mechanisms, GAUSSIAN 09 and ORCA programs were used. The addition of OH radicals to 1-pentene, described at the M06-2X/aug-cc-pVDZ level, allowing the study a small but complex system from the point of view of the multiplicity of conformers and reaction pathways, and to explain the non-Arrhenius behavior of experimentally observed global rate coefficients. Once dimethylsulfide enters the troposphere, it reacts with atmospheric oxidants, such as the OH or O₃ radical, the former being described as preferential, due to its higher reactivity. This oxidation leads to the formation of various sulfur products that act as cloud condensation nuclei formers and will directly interfere with the temperature of the region. Therefore, there is a great interest in studies involving accurate forecasting of climatological events and, although there are several experimental works, there is not a wide range of theoretical works in this area. This work aims at developing a mechanism for the reactions between DMS and the OH radical and other sulfur compounds that are formed and to develop the kinetics of these reactions. To create this model, around 64 reactions were selected and theoretical calculations at the M06-2X/aug-cc-pVTZ theory level were made. Among these there are several uni and bimolecular reactions which opens space for a large number of tests. The results suggest that the computational implementations were successful, generating higher quality results than those that had already been calculated. The package is finally recommended for research in Theoretical Chemical Kinetics.

Keywords: KINPRO, rate coefficients, OH radical reactions, Dimethylsulfide, 1-pentene.

Lista de abreviações e siglas

CBS	Complete Basis Set
COSV	Composto Orgânico Sulfurado Volátil
CPCM	Conductor Polarizable Continuum Model
DFT	Teoria do funional de Densidade
DM	Dinâmica Molecular
DMS	Dimetilsufeto
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO ₂	Dimetilsulfona
DMSP	Dimetilsulfônico propionato
FNP	Formação de Novas Partículas
HC	Hidrocarboneto
IRC	Intrinsic Reaction Cordenate
MCSCF	Cálculo Multiconfiguracional
MSA	Ácido Metanosulfônico
MSIA	Ácido Metanossulfínico
MSM	Metilsulfonilmetano
NCN	Núcleos de Condensação de Nuvens
PCM	Polarizable Continuum Model
PC	Intermediário Complexo Pré-barreira
SOA	Aerossóis Orgânicos Secundários
rMTM	Radical Metiltiometil
SCTST	Semiclasical Transition State Theory
TST	Teoria do Estado de Transição Convencional
TS	Transition State
vTST	Teoria do Estado de Transição Variacional

Lista de tabelas

Tabela 1: Descrição dos programas do pacote KINPRO.	29
Tabela 2: Reações envolvendo as reações dos compostos sulfurados.	44
Tabela 3: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação de abstração de hidrogênio entre DMS e OH.	57
Tabela 4: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação entre DMS.OH e O ₂	58
Tabela 5: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação entre DMSO e radical OH.	59
Tabela 6: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação entre SO ₂ e OH.	63
Tabela 7: Valores de distância, ângulos e diedros envolvendo os confôrmeros do 1-penteno	82
Tabela 8: Valores de distância, ângulos e diedros envolvendo os produtos de oxidação do DMS pelo OH.	83
Tabela 9: Valores de distância (em Å) e ângulo (em graus) encontrados neste trabalho e na literatura.	83
Tabela 10: Tabela com distâncias (em Å) e ângulo (em graus) do O ₃	83
Tabela 11: Valores de distâncias (em Å) e ângulo (em graus) do NO ₃	84
Tabela 12: Valores de distâncias (em Å) e ângulo (em graus) do DMSO	85
Tabela 13: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários dos conf#1 e conf#2 da reação do 1-penteno com o radical OH.	86
Tabela 14: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários dos conf#3 e conf#4 da reação do 1-penteno com o radical OH.	87
Tabela 15: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários do conf#5 da reação do 1-penteno com o radical OH.	88
Tabela 16: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários dos compostos sulfurados com o radical OH.	89

Lista de figuras

Figura 1: Compostos orgânicos voláteis sulfurados provenientes da oxidação do DMS.	2
Figura 2: Ciclo do enxofre.	6
Figura 3: Hipótese CLAW	7
Figura 4: Principais caminhos metabólicos do enxofre em algas e plantas. As porcentagens representam a distribuição aproximada dos mais relevantes organosulfurados na Chlorella. ..	10
Figura 5: Perfil de reação.	14
Figura 6: Comparação entre os canais de adição e abstração de hidrogênio em função da temperatura para concentrações de O ₂ esperadas em ar atmosférico. Figura descrita com valores encontrados no trabalho de Barnes, Hjorth e Mihalopoulos, 2006.	18
Figura 7: Comparação entre os caminhos de adição de radical OH (kad) e abstração de hidrogênio (kab) e da equação global (kad+kab), constantes de velocidade em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹ . Figura descrita com valores encontrados no trabalho de Barnes, Hjorth e Mihalopoulos, 2006.	19
Figura 8: Reações propostas envolvendo o DMS.OH e O ₂ em presença de NO _x levando até a formação de DMSO. Reações propostas por Ramírez-Anguita, González-Lafont e Lluch, 2008.	20
Figura 9: Porcentagem das reações entre DMS e diversos oxidantes presentes na troposfera. Figura retirada de Chen e colaboradores, 2018	21
Figura 10: Mecanismo de Oxidação do DMS na troposfera. Adaptado de MARDYUKOV & SCHREINER, 2018.	23
Figura 11: Distribuição da reação entre DMSO + OH sendo (a) em fase homogênea (gasosa) e a (b) em fase heterogênea. Figura retirada de Chen e colaboradores 2018.	24
Figura 12: Reações envolvendo DMSO e radical OH segundo Baptista e colaboradores.	24
Figura 13: Distribuição da porcentagem de oxidação do MSIA. Figura retirada de Chen e colaboradores, 2018.....	25
Figura 14: Corte na superfície de energia potencial mostrando o caminho de reação, a localização da superfície divisória e o fluxo de trajetórias.....	26
Figura 15: Procedimento computacional para todas as reações.....	28
Figura 16: Geometrias otimizadas dos confôrmeros do 1-penteno em nível M06-2x/aug-cc-pVDZ.	35
Figura 17: População (em %) dos confôrmeros do 1-penteno em função da temperatura (K).	36
Figura 18: Complexos pré-barreira do tipo π do conf#5, sendo π -PC ₁ o intermediário resultando do ataque ascendente a ligação dupla e π -PC ₂ o intermediário resultando do ataque descendente a ligação dupla.	36
Figura 19: Geometrias otimizadas dos pontos estacionários localizados ao longo dos caminhos de adição de OH ao 1-penteno (conf#5), obtidos em nível M06-2x/aug-cc-pVDZ.	37
Figura 20: Possibilidades de rotação do radical OH.	37
Figura 21: Diagrama de energia (energia relativa, incluindo correções vibracionais de energia de ponto zero, expressas em kcal mol ⁻¹) obtido no nível M06-2X/aug-cc-pVDZ.	38
Figura 22: Diagrama de energia (energia relativa, incluindo correções vibracionais de energia de ponto zero, expressas em kcal mol ⁻¹) obtido no nível M06-2X/aug-cc-pVDZ. Visão detalhada da região que abrange os intermediários e pontos de sela.....	38
Figura 23: Coeficientes velocidade (caso 2, cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) em função da temperatura (K).....	41
Figura 24: Coeficientes velocidade (caso 3, cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹) em função da temperatura (K).....	42
Figura 25: Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de velocidade (casos 1 – 3 e dados experimentais, em cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹).....	42
Figura 26: Pontos de sela responsáveis pela abstração de OH do DMS.	47

Figura 27: Diagrama de energia dos caminhos iniciais da reação de oxidação do DMS pelo radical OH. Sendo o Caminho 2 o que passa pelo PC2 e TS2 e o caminho 3 que passa pelo PC3 e TS3 e as reações consecutivas envolvendo o intermediário DMS.OH.....	48
Figura 28: Diagrama de energia relativa comparando os caminhos de abstração de hidrogênio e reação de adição de radical OH e dissociação desde intermediario.	49
Figura 29: Intermediario complexo pré-barreira trabalho de Baptista et al 2008 em nível PMP2/6-311G(d,p) (figura A, intermediario a esquerda) e o intermediario complexo pré-barreira encontrado neste trabalho (figura B, intermediario a direita).	49
Figura 30: Diagrama com as energias relativas dos diversos caminhos possíveis de reação envolvendo o DMSO.	51
Figura 31: Diagrama de energia dom os caminhos de reação envolvendo as reações entre DMSO ₂ e radical OH.	52
Figura 32: Diagrama de energia envolvendo os caminhos de reação do CH ₃ SCH ₂	52
Figura 33: Diagrama de energia com correção de ponto zero envolvendo o CH ₃ SCH ₂ O ₂	53
Figura 34: Diagrama de energia dos caminhos envolvendo a reação de adição de radical OH a CH ₃ SO ₂	54
Figura 35: Diagrama de energia da reação de dissociação do CH ₃ SO ₃	55
Figura 36: Diagrama de energia das possíveis rota envolvendo o CH ₃ SO ₂	55
Figura 37: Diagrama de energia das rotas de reação do SO ₂	55
Figura 38: Exemplo de conjunto de isômeros que levam cada um a produto distinto.....	78
Figura 39: Possibilidade de confôrmeros encontrados para o 1-penteno.....	82
Figura 40: Exemplo da numeração utilizada para obtenção de valores de distância, ângulos e diedros	83
Figura 41: Estruturas enumeradas do O ₃ (a esquerda) e NO ₃ (a direita).	83
Figura 42: Estrutura enumerada do DMSO.....	84

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivos específicos	3
3. Revisão bibliográfica.....	4
3.1. Hidrocarbonetos.....	4
3.2. Ciclo do enxofre	4
3.3. Transporte do DMS do meio aquático para a atmosfera.....	6
3.2.1. Hipótese de CLAW.....	7
3.4. DMS e a sua relação com a biota	9
3.5 Agentes oxidantes.....	11
3.5.1 Radicais Hidroxila (OH).....	11
3.5.2 Radicais Nitrato (NO₃).....	12
3.6. Reação de adição do radical OH a alcenos	12
3.7. Reações envolvendo os compostos orgânicos sulfurados.....	15
3.7.1 Reações Iniciais de oxidação do DMS na Troposfera	15
3.7.2 Reação de oxidação dos demais Compostos Orgânicos Voláteis Sulfurados	23
3.8 Teoria do Estado de Transição	25
4 Metodologia.....	27
4.1 Tratamento teórico	27
4.2 Procedimento computacional.....	27
4.3 Softwares de cálculos quânticos.....	28
4.3.1 Kinpro	28
4.3.1.1 Kinp	29
4.3.1.2 Kdis.....	30
4.3.1.3 Kcvt.....	31
4.3.1.4 MULTI	33
4.4. Máquinas utilizadas	34
5. Resultados I: reações entre 1-penteno + radical oh: ajustes do método multiconformacional	35
5.1.1 Previsão de coeficientes de velocidade. Caso 1: Esquema cinético simplificado	38
5.1.2 Previsão de coeficientes de velocidade. Caso 2: Estendendo aos demais confôrmeros	40
5.1.3 Previsão de coeficientes de velocidade. Caso 3: Incluindo os σ-PCs e o modelo completo	41
6. Resultados II: Reações De Oxidação Dos Compostos Sulfurados	44
6.1 Reações do DMS + OH	46
6.2 Reações do DMSO	48
6.3 Reação dos radicais organossulfurados	51

6.4	Previsão de coeficientes de velocidade	56
7	Conclusões.....	65
8	Bibliografia	66
	Anexos.....	77

1. INTRODUÇÃO

Diversos códigos foram desenvolvidos ao longo dos anos afim de realizar cálculos de coeficientes de velocidade convencionais e variacionais tanto para reações unimoleculares quanto para as bimoleculares. Como exemplos de códigos desenvolvidos com tal finalidade temos o Multiwell (BARKER, 2001, 2009; BARKER et al., 2023) e programa POLYRATE que é amplamente utilizado (ZHENG et al., 2017). Apesar desses programas realizarem cálculo dos coeficientes de velocidade de modo excelente, a necessidade de investigar casos especiais envolvendo reações de dissociação e mecanismos complexos instiga o desenvolvimento de novos programas.

Dessa inspiração nasceu o pacote KINPRO, desenvolvido no Grupo de Pesquisa em Cinética Química da UFRRJ, que contempla diferentes códigos computacionais abrangendo os mais diversos tipos de problemas. Afim de contribuir com o desenvolvimento de mecanismos que ainda não estão presentes na literatura, bem como de verificar a eficiência do pacote KINPRO, foram escolhidos dois casos típicos da troposfera: a reação do 1-penteno + OH e a oxidação de compostos sulfurados derivados do dimetilsulfeto.

A descrição das reações de adição de OH a alcenos é dada, em geral, por um mecanismo que leva em consideração a formação reversível de diferentes complexo pré-barreira tipo π (π -PC syn e anti), seguindo os caminhos que podem levar a diferentes produtos (BARBOSA et al., 2015). Intermediários do tipo σ também podem ser localizados e seu papel na dinâmica dessas reações vem sendo discutido na literatura (CVETANOVIC, 1960; SINGLETON; CVETANOVIĆ, 1976; VRBASKI; CVETANOVIC, 1967). A localização de possíveis e múltiplos caminhos de reação na superfície de energia potencial caracteriza a reação como de múltiplos caminhos ou também chamada multi-caminhos.

Além disso os alcenos, a partir do 1-buteno (C_4H_8), apresentam mais de um confôrmero, sendo o número de confôrmeros dado pela **Equação 1**.

$$N = 2*3^n$$

Equação 1

onde n é igual ao número de carbonos sp^3 descontando metilas terminais. O fator dois contabiliza as duas posições possíveis em torno da dupla ligação, quando não superponíveis.

No caso do 1-penteno são esperados 18 confôrmeros e isto traz para o mecanismo uma característica adicional: multiconformacional. Além disso reações de radicais OH tanto com 1-penteno, segue um mecanismo em que para cada confôrmero reagente leva a formação de dois intermediários π -PC que resultam em quatro intermediários σ -PC, chegando a produtos distintos passando por seus respectivos pontos de sela. O tratamento da cinética destas reações exige, dessa forma, a consideração dos múltiplos confôrmeros dos reagentes, assim como a dos diversos caminhos de reação distinguíveis. Desenvolver uma descrição cinética para este sistema representa uma grande contribuição a literatura.

As reações atmosféricas envolvendo o dimetilsulfeto (DMS) apresentam grande importância na compreensão do ciclo biogeoquímico do enxofre em nosso planeta, sendo o DMS um intermediário estável que carreia enxofre dos oceanos para a atmosfera. O DMS é principalmente gerado por fitoplâncton nos oceanos através do processo de degradação do propionato de dimetilsulfônio (DMSP), sendo este composto um regulador osmótico em algumas espécies desses micro-organismos, mas ele também pode ser formado por corais quando estes sofrem alguma forma de estresse (CHEN et al., 2018; EDTBAUER et al., 2020; JACKSON et al., 2020; UHER et al., 2017). O DMS é considerado como um gás efeito estufa negativo, pois uma vez que o DMS é liberado este reage na atmosfera e pode agir como núcleo de condensação de nuvens (NCN), esse núcleo pode elevar a quantidade de nuvens na região, o que aumentaria a reflexão da radiação solar, ou o chamado albedo, e consequentemente reduziria a temperatura localmente contrapondo-se aos conhecidos gases de efeito estufa, como

gás carbônico e metano, que aumenta a temperatura mundial. Porém, tais efeitos térmicos provenientes de reações químicas envolvendo o DMS ainda não foram bem exploradas, aumentando assim a importância de mais estudos nestas reações (UHER et al., 2017).

Diversos compostos orgânicos voláteis sulfurados (COVS) são formados a partir da oxidação multifásica do DMS como por exemplo: radical metiltiometil (rMTM), $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ (DMS.OH), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilsulfona (DMSO_2), ácido metanossulfínico (MSIA), ácido metanossulfônico (MSA), dióxido de enxofre, entre outros levando inclusive a formação de ácido sulfúrico (CAMPOLONGO et al., 1999; TYNDALL; RAVISHANKARA, 1991). Estes COVS podem ser vistos na **Figura 1**.

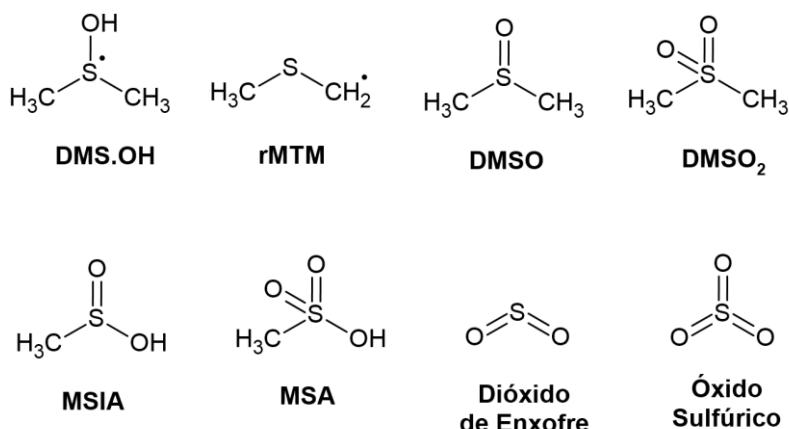


Figura 1: Compostos orgânicos voláteis sulfurados provenientes da oxidacão do DMS.

O número de trabalhos teóricos publicados até o momento tratando da reação DMS + OH → produtos, entretanto, não condiz com a relevância do tema e em apenas alguns trabalhos discutem os aspectos cinéticos da reação de DMS com OH e o apoio da Cinética Química neste campo de investigação mostra-se importante, uma vez que previsões teóricas podem contribuir com a diminuição das incertezas associadas aos parâmetros físico-químicos, a escolha das etapas de reação mais importantes e para o estabelecimento de modelos cinéticos mais confiáveis.

Este documento é divido nos capítulos: Introdução, Objetivos, Revisão bibliográfica, Metodologia, Resultados I, Resultados II e Conclusões.

No capítulo 3, Revisão Bibliográfica, será apresentado o conhecimento atual acerca de hidrocarbonetos, DMS, agentes oxidantes (sendo o foco os radicais Hidroxila), reação entre alcenos e radical OH, reação de oxidação do DMS na Troposfera assim como dos demais compostos sulfurados resultantes da oxidação inicial do DMS. Ainda neste capítulo, a análise crítica da literatura revelará que existem lacunas tanto na proposta de reação multiconformacional/multi-caminhos de alcenos e OH e quanto na cinética das reações iniciais de oxidação de DMS em fase gasosa, na formação dos intermediários e nos caminhos que levam à propagação do mecanismo atingindo suas etapas finais.

Os resultados deste estudo são apresentados e discutidos nos Capítulos 5 e 6. O primeiro apresentará a proposta de mecanismos em fase gasosa do 1-penteno com o radical OH e o tratamento cinético deste problema. No capítulo 6, os resultados envolvendo as reações dos compostos sulfurados serão apresentados, assim como as previsões dos coeficientes de velocidade das etapas elementares do mecanismo. Conclusões serão apresentadas no Capítulo 7.

2. OBJETIVOS

Propor um mecanismo detalhado para reação do 1-penteno e o radical OH e da oxidação de compostos sulfurados. Além disso validar diversos programas presentes no pacote KINPRO (VIEIRA et al., 2021).

2.1. Objetivos específicos

- a. Investigar, a partir de métodos teóricos, os caminhos que compõem a reação entre o 1-penteno e o radical OH
- b. Investigar, a partir de métodos teóricos, reações elementares que levam à oxidação de compostos orgânicos voláteis sulfurados (entre eles: dimetilsulfeto, dimetilsulfóxido, dimetilsulfona, dióxido de enxofre, óxido sulfúrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso);
- c. Realizar cálculos de coeficiente de velocidade da reação entre o 1-penteno e o radical OH e propor um método para a melhor estimativa para as reações que seguem múltiplos caminhos de reação;
- d. Realizar cálculos de coeficientes de velocidade de reações bimoleculares envolvendo compostos sulfurados.
- e. Realizar cálculos de coeficientes de velocidade de reações unimoleculares envolvendo compostos sulfurados.
- f. Investigar a ação dos códigos computacionais no pacote KINPRO.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Hidrocarbonetos

São denominados hidrocarbonetos (HC) substâncias que possuem apenas carbono e hidrogênio em sua composição. Estes fazem parte de um grupo de substâncias classificadas, na área de estudos de qualidade do ar, como compostos orgânicos voláteis (COV's ou em inglês VOC). Além de HC, incluem-se nessa classe substâncias funcionalizadas, como álcoois e aldeídos.

Os HCs podem ser emitidos através de fontes biogênicas e antropogênicas. Nas fontes biogênicas estão incluídos vazamento em campos de gás, decomposição anaeróbica de plantas em pântanos e de óleo e emissões de plantas. As duas primeiras fontes produzem principalmente metano e a terceira fonte produz HCs que reagem fotoquimicamente. Exemplos de emissões feitas por fontes antropogênicas são: estações de transferência, veículos automotores, tanques de estocagem de gasolina e solventes e refinarias de petróleo. As emissões de HCs a partir de veículos automotores ocorrem por combustível não queimado ou por combustão incompleta (LOUREIRO, 2005).

São denominados alcenos, os hidrocarbonetos que apresentam ligação dupla, C=C, e estes são considerados os COVs de maior reatividade presentes no ar urbano e a eles podem ser adicionados radicais livres (oxidantes) presentes na atmosfera formando reagentes secundários. Também estão ali presentes outros COVs que também podem reagir com radicais livres, porém a velocidade dessas reações é menor.

O 1-penteno (fórmula estrutural C₅H₁₀, massa atômica 70,09 u.m.a) é um hidrocarboneto, mais especificamente, um alceno. Apresentam-se, a 298 K e 1 atm, como líquido (com pontos de ebulição 540,15 K), sem coloração e imiscível em água (CETESB-SP, 2023). Este composto está presente na gasolina e por isso pode ser emitido para a atmosfera através da evaporação do combustível ou por escape (combustível não queimado ou resíduo de combustão incompleta).

3.2. Ciclo do enxofre

O enxofre foi descrito por Lavoisier, na década de 1770, como elemento químico e reconhecido como substância simples por Gay-Lussac e Thenard na primeira metade do século XIX, mas há indícios de que este elemento já era utilizado em diversos experimentos alquímicos desde a Idade Média (FONSECA; BACIC, 2009). Embora os compostos de enxofre, em fase gasosa, atinjam menos de 1 ppmv, sendo está uma pequena fração da composição atmosférica da Terra, este elemento é o nono mais abundante do planeta e seus constituintes menores têm um impacto significativo na atmosfera, hidrosfera e biosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006; STIPP; CASARIN, 2010; TYNDALL; RAVISHANKARA, 1991).

O enxofre já é utilizado há muito tempo pela humanidade, sendo relatado que povos da idade das cavernas o utilizavam como pigmento em pinturas rupestres e há relatos de inúmeras civilizações que o utilizava para as mais diversas finalidades como fumigação, clareamento de algodão e lã, como parte de diversos ritos de cunho religiosos, medicamento dermatológico, no preparo da pólvora, entre outros (FONSECA; BACIC, 2009). Com os avanços industriais, o enxofre passou a ser empregado em diversos ramos como na fabricação de inseticidas, fósforo, produtos farmacêuticos, metalurgia, na etapa de vulcanização da borracha, trazendo notável melhora ao material produzido, entre outros (FONSECA; BACIC, 2009).

Além de sua relevância em diversas atividades antropogênicas, o enxofre é o principal

elemento em diversas reações biogênicas importantes e possui vários estados de oxidação em condições naturais. O enxofre participa de processos como a formação de aminoácidos, coenzimas, proteínas, flavonoides, lipídios, fixação biológico do nitrogênio, mecanismos de defesa e controle hormonal vegetal, entre outros (NELSON; COX, 2009; NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009; VITTI; OTTO; SAVIETO, 2015).

As fontes de origem antropogênicas do enxofre encontram-se concentradas em áreas urbanas sendo os principais compostos emitidos o SO_2 e CS_2 . Também há diversas fontes biogênicas deste elemento, por exemplo a decomposição de matéria orgânica e de origens vulcânicas, que se encontram globalmente distribuídas, e em geral, produzem compostos reduzidos de enxofre como: CH_3SH , H_2S , CH_3SCH_3 (DMS), $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$ (dimetildissulfeto, DMDS), entre outros (MARTINS; DE ANDRADE, 2002; VANDRESEN, 2004). Estes compostos reduzidos de enxofre tendem a sofrerem o processo de oxidação, quando presentes na atmosfera, resultando principalmente em MSA e SO_2 (VANDRESEN, 2004).

Por diversos anos havia lacunas de como o ciclo do enxofre (**Figura 2**) funcionava por completo. A dúvida principal era de como o enxofre era transportado do meio marinho para a troposfera uma vez que o mesmo é abundantemente encontrado no mar, principalmente na forma de íons de sulfato livres (SO_4^{2-}). Inicialmente, a espécie que era tida como uma das possíveis carreadores de enxofre era o H_2S , porém, foram apontados fatores relevantes que colaboraram para o distanciamento dessa ideia, o ambiente marinho é muito oxidante para permitir que a emissão dela fosse suficientemente grande, tal que pudesse ser uma fonte consistente de reposição de enxofre para o ambiente terrestre (LOVELOCK, 1991). Além disso, o H_2S tem um cheiro bastante forte e característico de “ovo podre”, o que facilitaria muito a sua detecção e reconhecimento se o mesmo fosse liberado nas quantidades necessárias para atuar como esse repositório principal. Nessa mesma direção, expandiu-se o entendimento sobre a disponibilidade de H_2S , inferindo que sua maior quantidade produzida nos oceanos ocorre em ambientes com pouca movimentação de água e, por consequência, baixa disponibilidade de oxigênio, nessas condições, compostos sulfurados, por exemplo sulfatos livres, que estão em boa quantidade, são utilizados por bactérias como aceptores de elétrons em reações biológicas, sendo estes compostos reduzidos e levando a produção de ácido sulfídrico (ANDREAE, 1990). Entretanto, a mesma barreira que dificulta a entrada de oxigênio nessas localidades, impede a saída, em grande quantidade, desse produto, que acaba sendo consumido novamente por microrganismos que conseguem oxidá-lo novamente como fonte de energia ou, ele pode ser precipitado como sulfeto, e armazenado em rochas sedimentares. Tudo isso, corrobora para que a evasão dessa espécie para a atmosfera seja em quantidades insuficientes para sua atuação como transportador de enxofre no ciclo.

Alguns dos outros compostos apontados por estudos como transportadoras de enxofre para a atmosfera são, dissulfeto de carbono (CS_2), compostos orgânicos sulfurados (COS), metanotiol (H_3CSH) e DMDS (BATES et al., 1992). Porém todas elas tiveram apontadas contribuições de 3 a 20 vezes menor comparadas ao DMS, não podendo ser alcadas a contribuintes relevantes aos níveis de emissão enxofre (ANDREAE, 1990). Com o tempo, o dimetilsulfeto teve sua importância com relação ao transporte de enxofre confirmada, inclusive sendo relevante em comparações com outras formas de liberação desse elemento, como ações antropogênicas e vulcânicas, por exemplo (BATES et al., 1992). Esta dúvida foi solucionada com a descoberta da emissão de DMS por fitoplâncton feita por Haas em 1935, sendo o mecanismo demonstrado por Challenger e Simpson em 1948 (ALBU, 2008; KIRST et al., 1991; VAIRAVAMURTHY; ANDREAE; IVERSON, 1985).

A forma predominante de precipitação ácida é oriunda da oxidação tanto em fase gasosa quanto em fase líquida do dióxido de enxofre (SO_2) que leva a formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (ALBU, 2008). A oxidação do enxofre reduzido a ácido sulfúrico, em fase gasosa,

pode promover a formação de aerossol que reduz a visibilidade e pode até representar um risco para a saúde humana (ALBU, 2008; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Outro ponto é que esses aerossóis impactam diretamente no balanço de radiação da atmosfera terrestre, pois estes refletem a radiação solar (ALBU, 2008).

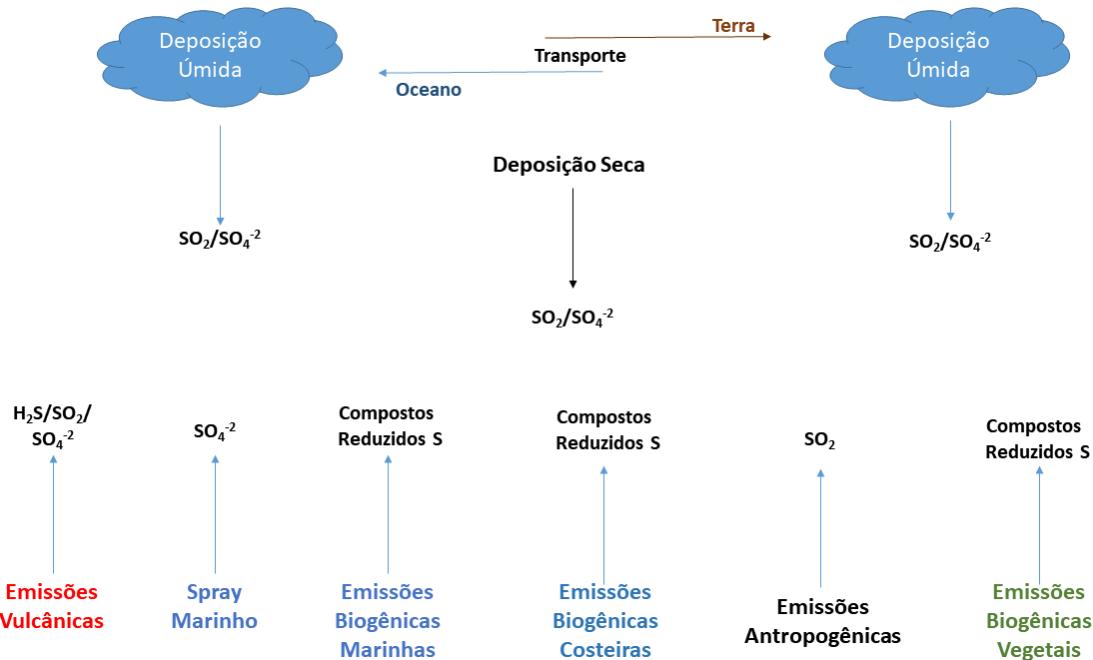


Figura 2: Ciclo do enxofre demonstrando as etapas que o compõe.

3.3. Transporte do DMS do meio aquático para a atmosfera

As reações atmosféricas envolvendo o DMS apresentam grande importância na compreensão do ciclo biogeoquímico do enxofre em nosso planeta, sendo este um intermediário estável responsável por mais de 50% dos compostos voláteis sulfurados e o principal modo de carrear enxofre dos oceanos para a atmosfera (TAYLOR, 1993). Na interface mar-atmosfera, a oxidação do dimetilsulfeto mostra um papel fundamental. Estima-se que a emissão biogênica deste COSV está na faixa do 13-37 Tg S ano⁻¹, sendo esta quantidade equivalente a 90% da emissão de compostos sulfurados advinda dos oceanos. (YANG et al., 2022) Essa quantidade representa cerca de 17% da quantidade de enxofre emitida globalmente, e mais de 50% das emissões no hemisfério sul, onde há uma área maior de oceano e uma menor concorrência com as liberações antropogênicas (JARDINE et al., 2015; KLOSTER, 2006; KLOSTER et al., 2006, 2007; LANA et al., 2011; LAND et al., 2014; MAHOWALD et al., 2011; SPIRO et al., 1992).

A fonte oceânica predominante de DMS é o propionato de dimetilsulfônio (DMSP), este é um composto sintetizado, principalmente, por fitoplâncton para osmorregulação e/ou crioproteção. O DMS também pode ser formado por bactéria, corais entre outros e isto ocorre tanto no ambiente aquático quanto no terrestre, no entanto, a porcentagem dominante vem do ambiente marinho, sendo esta responsável por mais de 90% de todo DMS presente na atmosfera (CHEN et al., 2018; DACEY; WAKEHAM, 1986; EDTBAUER et al., 2020; JACKSON et al., 2020; LEE; DE MORA; LEVASSEUR, 1999; LEVASSEUR; GOSSELIN; MICHAUD, 1994; LIZOTTE et al., 2020; MCPARLAND; LEVINE, 2019; TAYLOR, 1993; UHER et al., 2017).

Uma vez que o DMS é produzido principalmente nos oceanos, o método de remoção deste composto do ambiente marinho pode durar alguns dias e se dar através de: oxidação

fotoquímica, transformação ou consumo por bactérias ou desprendimento do ambiente marinho para a atmosfera. Estes processos de remoção dependem de diversos fatores como localidade, condições meteorológicas, temperatura e tempo (ASHER et al., 2011; KIENE; BATES, 1996).

A alta concentração de DMS em ambiente marinho em conjunto com sua baixa solubilidade favorecem sua emissão para a troposfera. Para que isto ocorra, os fatores de maior importância são as correntes de ar atmosférica, temperatura da superfície da água e concentração local do DMS. Estimativas de fluxo de transferência de DMS do mar para o ar já foi realizada diversas vezes através de extrações para escala global de resultados de medições ou através de modelos atmosféricos (ALBU, 2008).

O DMS desempenha um papel central numa variedade de importantes processos atmosféricos, o que demonstra, por sua vez, a importância de um bom entendimento quantitativo dos fatores que regulam sua emissão a partir do oceano para a atmosfera e daqueles que regulam também sua remoção química (AYERS; CAINEY, 2007; AYERS; GILLETT, 2000; NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009).

Resultados obtidos por Vallina e Simó, em 2007, através de análise de dados globais mostraram que as concentrações de DMS estão correlacionadas com a radiação solar presente na camada mista superior do oceano e isso independe da latitude, temperatura ou biomassa de plâncton do local, demonstrando que há o feedback negativo nestas localidades (VALLINA; SIMÓ, 2007).

3.2.1. Hipótese de CLAW

Em 1987, Charlson e colaboradores propuseram um mecanismo de feedback negativo envolvendo diretamente o DMS, que ficou conhecido como “Hipótese CLAW” (um acrônimo dos autores: Charlson, Lovelock, Andreae e Warren), sendo representado na **Figura 3** (CHARLSON et al., 1987).

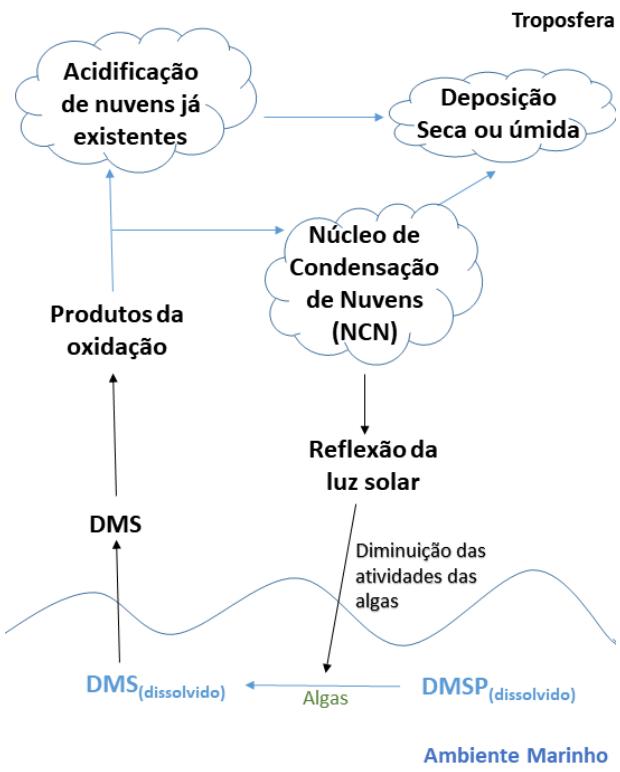


Figura 3: Hipótese CLAW que descreve o mecanismo de emissão de DMS para a troposfera.

Essa hipótese sugere um grande mecanismo de regulação de temperatura, especialmente em menores latitudes, onde o DMS liberado reagiria na atmosfera e atuaria como um núcleo de condensação de nuvens (NCN), esse núcleo, de nome autoexplicativo, aumentaria a quantidade de nuvens na região, o que aumentaria a reflexão da radiação solar, ou o chamado albedo, e consequentemente reduziria a temperatura naquela região, resultando em um feedback negativo no reinício do ciclo. Isso, por sua vez, reduziria a quantidade de DMS liberado pelos fitoplânctons, e isso garantiria uma regulação do próprio mecanismo (CHARLSON et al., 1987; GREEN; HATTON, 2014; JARDINE et al., 2015; KIENE; CAPONE, 1988; LEE; DE MORA; LEVASSEUR, 1999; NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009; QU; GABRIC; JACKSON, 2021).

Por conta deste efeito, o DMS é considerado como um gás efeito estufa negativo, contrapondo-se aos conhecidos gases de efeito estufa, como gás carbônico e metano, que aumenta a temperatura mundial. Porém, tais efeitos térmicos provenientes de reações químicas envolvendo o DMS ainda não foram bem exploradas, aumentando assim a importância de mais estudos nestas reações (UHER et al., 2017). Além disso o mecanismo de liberação do DMS por esses seres ainda não é bem resolvido, assim como a relação entre a liberação do dimetilsulfeto por eles em relação a biomassa, já que esse processo parece variar com a espécie do indivíduo (KELLER, 1988; YANG et al., 2022).

Alguns modelos globais indicam padrões que ajudam a corroborar, inicialmente, com a hipótese de CLAW, emissões de DMS no período do verão, em cada hemisfério, principalmente nas maiores latitudes onde a diferença nas liberações em diferentes épocas do ano é maior. Essa tendência gera uma média de concentração de DMS global no período de um ano em torno de 1 a 5 nmol L⁻¹, com os polos podendo alcançar picos de até 15 nmol L⁻¹ no verão, e poços de menos de 1 nmol L⁻¹ no inverno, enquanto as latitudes mais próximas à linha do Equador têm uma amplitude menor, com picos menores e poços maiores (LANA et al., 2011; LAND et al., 2014). Em várias localidades pode-se notar que o aumento da concentração de dimetilsulfeto era concomitante com uma alta concentração de clorofila a e outros microrganismos que são conhecidos produtores de DMS como *Phaeocystis pouchetti* e cocolitóforos, (LANA et al., 2011) embora isso não seja regra, como é mostrado no chamado “paradoxo do DMS” (LIANG et al., 2023; LIZOTTE et al., 2017; SIMÓ; PEDRÓS-ALLÓ, 1999).

Sabendo que algas emitem O₂ e DMS, assim como são absorvedouros de CO₂, Lovelock e Rapley propuseram, em 2007, (LOVELOCK; RAPLEY, 2007) que seria possível minimizar os efeitos do efeito estufa construindo um mecanismo de geoengenharia marinho. Esta proposta foi feita através de uma carta enviada para a revista Nature, em que é proposto que houvesse instalações de canos verticais amarrados ou flutuantes, com cerca de 10 metros de diâmetro e de 100 a 200 metros de comprimento, em que estes fariam com que as águas ricas em nutrientes do fundo do oceano para a região acima da termoclima (região de transição de temperatura entre a superfície e a parte profunda do oceano), trazendo nutrientes para partes da superfície oceânica relativamente estéreis. Segundo os autores, este processo faria com que as algas destas regiões, que ganhariam os nutrientes, teriam seus percentuais de crescimento aumentados o que levaria a maior taxa fotossintética, e consequentemente um aumento na porcentagem de captura do CO₂ e um aumento na emissão de DMS. Este fenômeno faria com que houvesse um resfriamento da superfície do planeta de até 1,3 °C e a retirada de cerca de 500 Gt de CO₂ atmosférico. Os autores argumentam que este efeito não traria tantos riscos uma vez que a emissão de DMS para a atmosfera tem retroalimentação negativa e como dito seus benefícios seriam grandes (LOVELOCK; RAPLEY, 2007; NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009).

No entanto, esta proposta foi refutada por Shepherd e colaboradores na edição seguinte da Nature, uma vez que o mecanismo de geoengenharia poderia trazer diversos problemas não mencionados anteriormente (NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009; SHEPHERD; IGLESIAS-RODRIGUEZ; YOOL, 2007). Segundo o grupo em um intervalo de um ano todo o dióxido de carbônico capturado pelas algas seria devolvido a atmosfera, ademais seriam feitas interferências em um ecossistema pouco conhecido podendo trazer um alto prejuízo que superaria as vantagens anteriormente descritas por Lovelock e Rapley. Em seu trabalho, Arrigo argumenta que mesmo se houvesse um aumento no número de produtores, estes não causariam um aumento no sequestro de dióxido de carbono pois as partículas responsáveis por carregar o carbono fixado são degradadas rapidamente através de remineralização na parte superior do oceano ou pela respiração dos organismos marinhos corroborando com o trabalho de Shepherd e colaboradores (ARRIGO, 2007; NUNES-NETO; DO CARMO; EL-HANI, 2009).

3.4. DMS e a sua relação com a biota

Para um bom entendimento do papel do dimetilsulfeto no ciclo da biota (principalmente marinha) é importante, inicialmente, entender como que o elemento enxofre está presente nesses ambientes, bem como a necessidade de suas transformações para uso em necessidades específicas desses seres e no ambiente de forma mais ampla.

Na presença de oxigênio, o estado de oxidação mais estável do enxofre é +6, isso explica o porquê de, tanto no ambiente terrestre quanto no aquático, ácido sulfúrico e, principalmente, sulfatos livres (SO_4^{2-}) serem as fontes mais abundantes de enxofre. Essas espécies não são voláteis, o que impede sua transferência do mar para a atmosfera, se elas fossem ocupar o espaço do DMS no ciclo do enxofre, então, como a reposição do enxofre nos ambientes terrestres através da atmosfera, mostrasse necessária sua redução para uma forma que possa preencher essa lacuna.

Nesse âmbito de necessidade de redução do enxofre para reestabelecimento do ciclo biogeoquímico do elemento, as algas e algumas bactérias são tidas como importantes redutores de enxofre no oceano, pois elas se beneficiam da redução de compostos sulfurados de duas formas principais, que podem ser chamadas de assimilatória e dissimilatória (ANDREAE, 1990).

O processo dissimilatório é a utilização do sulfato como acceptor de elétrons terminal numa cadeia respiratória, principalmente quando não há oxigênio disponível. Porém, esse processo não tem relevância nas emissões para atmosfera, visto que, a mesma barreira que “impede” a chegada do oxigênio também atrapalha a saída desses compostos reduzidos de enxofre, fazendo com que a maioria seja utilizado novamente pelos microrganismos como forma de crescimento, mas é importante perceber que, apesar de que não haja emissões relevantes, esse processo ajuda a entender estudos que mostram que a concentração de DMS é bem maior em regiões rasas do oceano e, consequentemente, com maior disponibilidade de oxigênio (SIMÓ; PEDRÓS-ALLÓ, 1999; YANG et al., 2022).

Já a assimilação se dá pela transformação dessas fontes de enxofre, em compostos com enxofre essenciais para o funcionamento de diversos organismos. Animais, por exemplo, necessitam de suplemento de enxofre na dieta, para suprir as necessidades biológicas. Algas e bactérias têm a capacidade de sintetizar organosulfurados a partir do sulfato (ANDERSON, 1980). Dentre as moléculas insubstituíveis no organismo estão os aminoácidos metionina, taurina, homocisteína e, principalmente, a cisteína, que por ser desses o mais básico, é utilizado como início das sínteses mais complexas. A metionina participa tanto da formação do DMS quanto da formação de seu precursor, o DMSP, dependendo da espécie envolvida (ANDREAE, 1990). A redução assimilatória foi bastante estudada na alga verde Chlorella, o esquema

representado na **Figura 4** se baseia nela e, apesar de não ser definitivo para outras espécies, pode conceder um bom entendimento inicial do processo (ANDREAE, 1990).

Assim, o esquema e a literatura mostram, desde 1972, que essa produção de DMS por meio da clivagem enzimática do DMSP, é a contribuição mais relevante para as emissões de enxofre para atmosfera (ANDREAE, 1990).

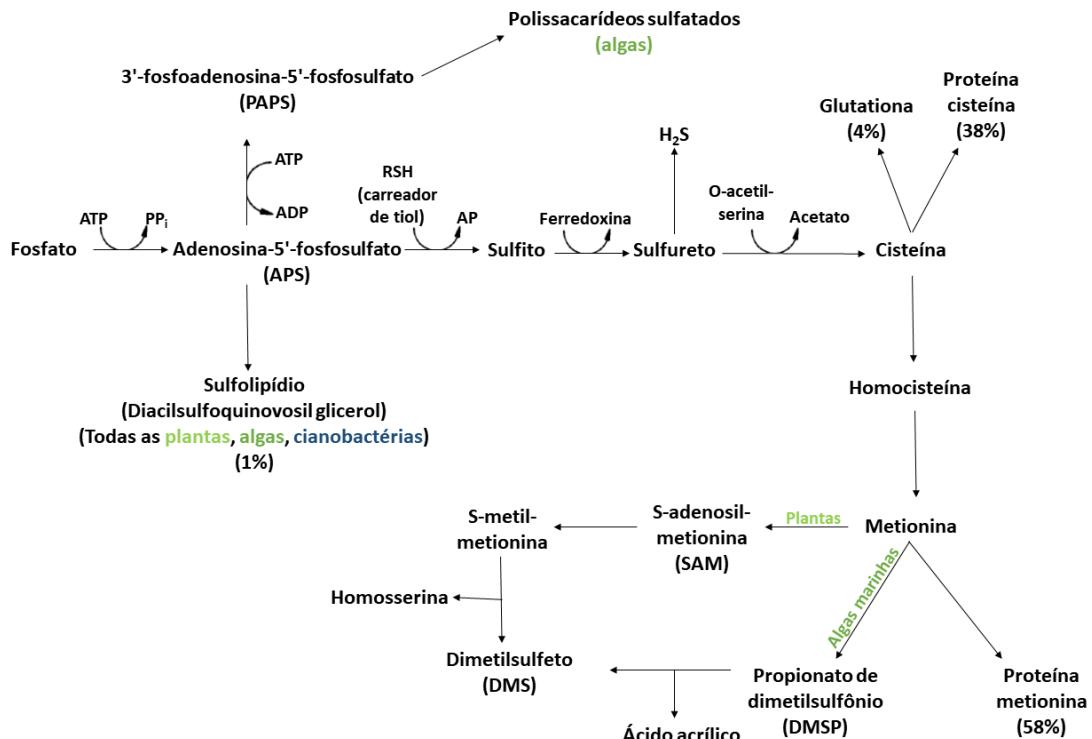


Figura 4: Principais caminhos metabólicos do enxofre em algas e plantas. As porcentagens representam a distribuição aproximada dos mais relevantes organosulfurados na Chlorella.

Com o passar de tempo, tentou-se expandir conhecimentos sobre possíveis formas de se prever liberações de DMS para a atmosfera, relacionando-a a parâmetros de identificação mais fáceis como, por exemplo, presença de fitoplâncton e outros organismos clorofílados. Assim, a relação entre biomassa e liberação de DMS foi feita com certo sucesso, tanto que pesquisas recentes, como a de Park e colaboradores em 2018 (PARK et al., 2018), continuam a notar essa correlação mais geral. Algo interessante dessa forma de avaliação é a inclusão de espécies que, se a avaliação fosse conduzida de maneira mais específica, procurando seres conhecidos pela produção de DMS, poderia haver uma subnotificação das emissões. O DMSP foi identificado inicialmente em algas (CHALLENGER; SIMPSON, 1948). Os maiores produtores são reconhecidamente da classe dos Dinophyceae e Primnesiophyceae, além de fitoplânctons marinhos (KELLER; BELLOWS; GUILLARD, 1989). Porém, em tempos mais recentes, foram identificadas produções relevantes em angiospermas costeiras (KOCSIS et al., 1998), plantas (PAQUET et al., 1994), corais (RAINA et al., 2013) etc.

Outra variável na produção do dimetilsulfeto que parece haver relação com a biota, é a mudança na disponibilidade desse produto com a variação na profundidade da camada marinha de estudo. Andreeae em 1990 e Simó e Alió em 1999 conduziram estudos destrinchando as camadas do oceano, tentando relacionar a presença de DMS, o chamado por ambos de DMSPp, que seria o “DMSP particulado”, que no caso é o composto ainda intracelular, a biota, utilizando a clorofila a como referência, e profundidade do oceano, ambos apontam na direção de um

acúmulo do DMS nas regiões mais superficiais (até 20-30 metros) (ANDREAE, 1990) (SIMÓ; PEDRÓS-ALLÓ, 1999). A primeira variante que vem à mente é exposição à luz e à radiação solar, nesse sentido, os resultados tendem a suportar inclusive a hipótese de CLAW, teoricamente uma maior exposição à radiação solar levaria a um aumento na produção de DMS e a sua consecutiva liberação para atmosfera, e algumas das observações feitas nos estudos sobre emissão de enxofre nos oceanos, períodos com maiores temperaturas e exposições a luz solar aumentam a liberação de enxofre na atmosfera, isso fica bastante claro nas observações feitas próximo aos polos, aonde há picos no verão, e poços quase nulos no inverno (quando inclusive há congelamento de águas). Novamente é visto que a presença de biomassa não é garantia de produção de DMS, visto que o máximo é dado próximo aos 100 metros de profundidade, e a característica da flora dessa camada não é a de produção do produto (ANDREAE, 1990; ZHENG et al., 2021). Por fim, é curioso notar a relação entre o mínimo em 20 metros e a foto inibição causada nos organismos de fitoplânctons (P.J.NEALE; R.F.DAVIS; J.J.CULLEN, 1998), nessa profundidade, fitoplânctons tem a sua fotossíntese mais afetada por exposição a raios UV, e isso em conjunto com o claro decréscimo na produção de DMS apontada por Simó (SIMÓ; PEDRÓS-ALLÓ, 1999), indicam, uma vez mais, o papel primordial desses organismos na liberação do DMS para a atmosfera e sua consequente importância em todo o ciclo do enxofre no planeta. No recorte de 20 a 100 metros de profundidade, observa-se que há uma diminuição do efeito dessa radiação, potencialmente pela recuperação de atividades reparadoras de DNA, perdidas perto da superfície, por esses microrganismos (HERNDL; MÜLLER-NIKLAS; FRICK, 1993), que permite a recuperação da atividade biológica dos fitoplânctons e o gradual aumento da concentração de DMS.

3.5 Agentes oxidantes

Utiliza-se o termo oxidante para substâncias que dispõem da capacidade de oxidar outros compostos. Oxidantes atmosféricos são oriundos de reações químicas que envolvem radiação solar (sendo estes também conhecidos por oxidantes fotoquímicos), compostos orgânicos e óxidos e por isso são denominados como poluentes secundários (são resultados de reações entre poluentes primários).

Os oxidantes mais reativos presentes na troposfera são: OH, O₃, Cl e NO₃ (COX; HYNES; ROSSI, 2003; EVERSE; EVERSE; GRISHAM, 1991; MATTOS et al., 2003; SCHUMB; SATTERFIELD; WENTWORTH, 1955). Radicais hidroxilas são oxidantes de grande importância na troposfera na parte diurna e vespertina, ao passo que o nitrato se destaca como oxidante troposférico de grande importância na parte noturna. A literatura mostra que o radical OH é o principal oxidante deste COVS, e em menor quantidade pelo BrO e NO₃ (CHEN et al., 2018; GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2005). Adicionalmente, estudos já mostraram que, tanto ozônio quanto espécies halogenadas não participam de maneira relevante nos caminhos de retirada do dimetilsulfeto atmosférico (CHEN et al., 2018).

3.5.1 Radicais Hidroxila (OH)

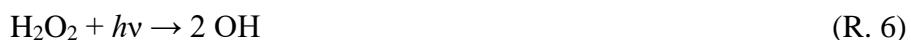
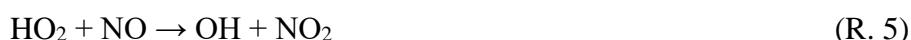
Por demonstrar grande reatividade, os radicais OH são agentes oxidantes de grande relevância para química atmosférica. Estes radicais possuem concentração aproximada de 10⁶ radicais.cm⁻³ no período diurno, sendo parte fundamental na remoção de poluentes orgânicos. A fotoquímica dos radicais OH exerce forte controle na taxa de formação e consumo de muitos gases traços, sendo estes oxidados e removidos da troposfera. Não há significativas taxas de reação entre radicais OH e constituintes atmosféricos (N₂ e O₂) ou ainda, gases como CO₂ e H₂O (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997; SEAKINS; ORLANDO; TYNDALL, 2004).

Diversas rotas podem levar à formação de radicais OH. Em grandes altitudes, sua

formação pode ocorrer por fotodissociação da água, como descrito na reação (R.1). Outro exemplo de fonte deste radical se dá através da fotólise do ozônio (reações R.2 e R.3, $\lambda \leq 336nm$), sendo esta a principal fonte na troposfera (ANDRADE JÚNIOR et al., 2005; CHAMEIDES; DAVIS, 1982).



Outras fontes do radical OH é a fotólise de ácido nitroso (R.4, $\lambda < 400 nm$) além da reação do radical hidroperoxila com NO (R.5) e do peróxido de hidrogênio (R.6, $\lambda < 370 nm$).



3.5.2 Radicais Nitrato (NO_3)

Durante o período diurno, a concentração de radicais nitrato (NO_3) é baixa, na faixa entre 0,01 e 10 ppt, visto que apesar de ser formado, este oxidante é facilmente fotolizado como mostrado em R.7 e R.8 (GEYER et al., 2003; JOHNSTON; CANTRELL; CALVERT, 1986; KHAN et al., 2008a).



A formação de NO_3 a noite se inicia pela reação envolvendo ozônio, R.9 e R.10, período em que chega a concentração de cerca de 10^8 radicais cm^{-3} (GARCIA, 2016; JOHNSTON; CANTRELL; CALVERT, 1986).



3.6. Reação de adição do radical OH a alcenos

Na troposfera, a principal contribuição para a remoção química dos alcenos, no período diurno, vem da reação com radicais OH, uma vez que, na química atmosférica, o radical OH é a espécie oxidante mais reativa e, portanto, a mais importante para a remoção química dos compostos orgânicos voláteis seja de origem antrópica ou biogênica.

Desde a década de 1970, muita atenção tem sido dada à cinética de reações alcenos + OH, e vários relatos experimentais estão disponíveis na literatura (ATKINSON; PERRY; PITTS JR, 1977; ATKINSON; PITTS, 1975). O mecanismo de reação é dominado pelo canal de adição eletrofílica, embora possa também ser observada a via de abstração de hidrogênio. Acredita-se que está via só contribua significativamente para a cinética global em regimes de

altas temperaturas, ou seja, em valores mais altos do que os esperados para a atmosfera (CANOSA-MAS, 1999). Trabalhos acerca de reações de compostos insaturados com radicais OH sugerem que a contribuição do canal de abstração de hidrogênio para a cinética global seja de menos de 10%, em temperatura ambiente (PEIRONE et al., 2015).

O mecanismo sugerido para a reação de adição, leva em conta a formação reversível de um intermediário pré-barreira complexo de tipo π (π -PC), seguido pelas etapas de adição, que pode conduzir a produtos diferentes, levando em conta a adição do radical OH para cada átomo de carbono da ligação dupla (BARBOSA et al., 2015). Os pontos de sela são geralmente encontrados abaixo dos reagentes isolados, com valores de energias relativas negativas ou com valores de energia relativos positivos muito pequenos. Em qualquer caso, os perfis de energia das reações justificam o comportamento não-Arrhenius, uma vez que os pontos de sela localizados apresentam valores de energia inferiores aos dos reagentes isolados (BARBOSA et al., 2014).

Este mecanismo é generalizado nas seguintes reações químicas (em que k_i e k_{ij} representam coeficientes de velocidade de cada etapa e k_{-i} representam os coeficientes de velocidade para as etapas reversíveis):



Nestas equações químicas, A representa o alceno, π -PC1 e π -PC2 representam os diferentes complexos pré-barreira possíveis (resultante do ataque OH por cima ou por baixo) e Pi são os diferentes produtos, cada par (P1/P2 e P3/P4), resultante da 20 adição a cada átomo de carbono em que a ligação dupla. Neste conjunto, as reações 1 e 2 são sem barreira, correspondentes à formação reversível dos complexos pré-barreira, enquanto as restantes correspondem aos caminhos de reação, nos quais pré-barreira complexos (π -PC1 e π -PC2) formam os produtos (P1- P4) de através da passagem por diferentes pontos de sela, esta proposta encontra-se descrita na **Figura 5**.

Este mecanismo tem sido utilizado para o estudo de diversos alcenos e também pode ser aplicado a álcoois insaturados (que são emitidos para a troposfera, como poluentes primários, por fontes biogênicas e antropogênicas), com a obtenção de bons resultados (PEIRONE et al., 2015). É apontado que este tipo de reação possui coeficientes de velocidade com comportamento não-Arrhenius, ou seja, diminuem conforme a temperatura aumenta.

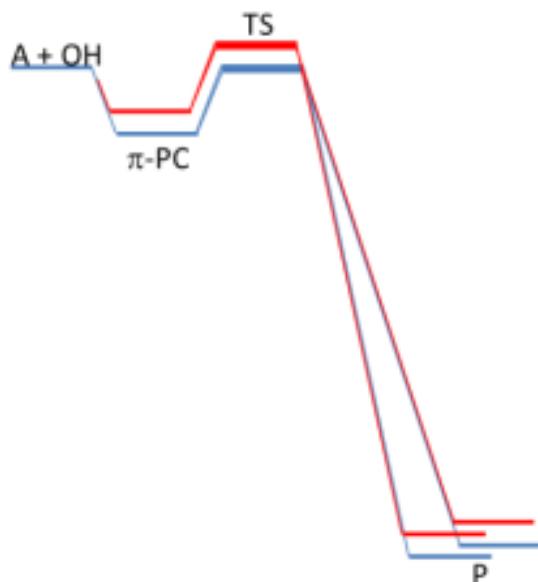


Figura 5: Perfil de reação.

A coleção de valores de coeficiente de velocidade em temperatura ambiente para reações alcenos + OH revela que os coeficientes de velocidade aumentam à medida que a cadeia lateral aumenta em uma série homóloga (GREENWALD et al., 2005; GROSJEAN; WILLIAMS II, 1992; OLIVEIRA; BAUERFELDT, 2012; XU et al., 2012; YU; ZHENG; TRUHLAR, 2012; ZÁDOR; JASPER; MILLER, 2009). Especificamente para a reação de 1-penteno + OH, Atkinson relatou o coeficiente de velocidade a 298 K como $3,10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (GREENWALD et al., 2005) enquanto Nip e Paraskevopoulos relataram $3,97 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (XU et al., 2012). No trabalho de McGillen e colaboradores foi investigado a cinética da reação 1-penteno + OH, sugerindo que o coeficiente de velocidade, a 298 K, é $2,74 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (YU; ZHENG; TRUHLAR, 2012). O coeficiente de velocidade também foi estimado a partir de estrutura-reatividade e relações lineares de energia livre por Grosjean e Williams, que sugeriram o valor de $3,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (GROSJEAN; WILLIAMS II, 1992).

Apesar de todas as observações experimentais e conhecimento, um esforço considerável ainda é dedicado para a descrição teórica das reações A + OH (VIEGAS, 2019, 2018; ZÁDOR; JASPER; MILLER, 2009). Para o caso mais simples, a reação eteno + OH, a natureza do complexo pré-barreira e a adoção de pressupostos convencionais para a expressão da equação cinética global (como as suposições de pré-equilíbrio e estado estacionário) foram discutidas (GREENWALD et al., 2005; VIEGAS, 2018). Para este último, verificou-se que a simples suposição de pré-equilíbrio não se sustenta para estas reações e os coeficientes de velocidade são melhores previstos por método de estado de transição variacional microcanônico, adotando as equações da teoria unificada de velocidade (BARBOSA et al., 2014; MILLER, 1976).

Entretanto, para muitos sistemas, os reagentes não podem ser descritos por uma única geometria, sendo melhor descrito por uma coleção de vários confôrmeros. Esta imagem deve ser anotada para cada sistema em que as energias relativas dos confôrmeros menos estáveis são pequenas (menores que 1 kcal mol⁻¹), resultando em um conjunto de diversos confôrmeros distinguíveis. A probabilidade de encontrar um confôrmero distingível no reativo sistema é expressa como a população relativa de cada confôrmero e esta propriedade depende da temperatura. Para valores crescentes de temperatura, a probabilidade de encontrar todos os confôrmeros no reativo sistema aumenta e a própria reação não pode mais ser descrita por um

único caminho de reação, mas por um conjunto de caminhos de reação, cada um atribuído a cada confôrmero. Os parâmetros cinéticos globais também devem resultar a partir dos coeficientes de velocidade individuais. Não são raros os casos em que intermediários e pontos de sela mostram uma distribuição conformacional também e um tratamento ainda mais complicado é necessário, sendo este chamado de cinética multiconformacional (ZHAO; TRUHLAR, 2008).

As propostas de cinética multi-caminhos / multi-estrutural foram isoladamente feitas por Xu e colaboradores (2012) e Yu e colaboradores (2012). O primeiro trabalho trata da cinética da reação de isomerização do radical 1-butoxi. Este reagente apresenta mais de uma torção e a presença de múltiplos graus de liberdade torcionais normalmente faz surgir múltiplos mínimos na superfície de energia potencial acarretando em anarmonicidade na estrutura vibracional dos múltiplos mínimos. O tratamento do problema foi realizado considerando todos confôrmeros distinguíveis do reagente, com a proposta de uma função de partição torsional multi-estrutural (XU, 2012). No trabalho de Yu e colaboradores (2012), coeficientes de velocidade foram estimados para a isomerização do radical 2-cicloexil-etyl via migração de hidrogênio 1,4. Nesta superfície de energia potencial, vários caminhos de reação distinguíveis foram localizados e foi mostrado que a consideração de apenas um caminho de reação, de menor energia, não basta para a descrição da cinética global da reação. Dessa forma, um tratamento completo, multi-caminhos, é feita para o cálculo de efeitos quanto-mecânicos na dinâmica da reação (movimento na coordenada de reação) considerando o conjunto completo de caminhos de reação (ou um subconjunto que traga os caminhos de reação dominantes). Foi demonstrado que este tratamento gerou resultados mais confiáveis que os obtidos a partir da descrição de caminho de reação único (YU, 2012).

3.7. Reações envolvendo os compostos orgânicos sulfurados

3.7.1 Reações Iniciais de oxidação do DMS na Troposfera

A troposfera, região mais baixa da atmosfera que alcança altitudes de até 10 km, é onde grande parte da química atmosfera ocorre, devido à grande presença de gases que podem reagir como NO_x, O₂, além de ozônio, principalmente onde ações antropogênicas se fazem mais presentes, e radicais como hidroxila (OH) e hidroperóxidos (HO₂) (BLAKE; BLAKE, 2003). Apesar da concentração troposférica típica de O₃ ser maior que a de radicais OH, 1,97x10¹¹ e 4,00x10⁶ moléculas cm⁻³ respectivamente, os coeficientes de velocidade da reação entre o DMS e radicais OH se sobrepõem a essa diferença de concentração. Isso ocorre visto que o coeficiente de velocidade de reação do DMS + OH é, em fase gasosa, 7,80x10⁻¹² cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, a 296 K, enquanto que a reação entre DMS e O₃ possui coeficiente de velocidade, em fase gasosa e a 298 K, igual a 2,21x10⁻²¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ e por isso a iniciação da oxidação é dada por etapas envolvendo OH (ALBU et al., 2006; CARSLAW et al., 1999; CHEN et al., 2018; GERASOPOULOS et al., 2005; SINGH et al., 1996; WANG; ZHANG; MU, 2007; YVON et al., 1996).

Diversos estudos desde os anos 90 exploram a reação de espécies sulfuradas com radicais hidroxila (ALBU et al., 2006; BARONE; TURNIPSEED; RAVISHANKARA, 1995; GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2007). Segundo a literatura, quando DMS reage com radicais OH, dois canais podem ser abertos: abstração de hidrogênio e adição de radicais OH ao DMS (ATKINSON et al., 2004; BARNES; BECKER; PATROESCU, 1994). Estas reações podem formar, respectivamente, H₃CSCH₂ + H₂O e DMS.OH, como mostradas a seguir pelas reações de R.17 a R.20:

DMS + OH → DMS.OH	k_f	(R. 17)
DMS.OH → DMS + OH	k_b	(R. 18)
DMS + OH → CH ₃ SCH ₂ + H ₂ O	k_a	(R. 19)
DMS.OH + O ₂ → produtos	k_s	(R. 20)

A porcentagem de consumo de DMS por cada uma das reações possui dependência com a presença ou não de O₂ no meio reacional. A formação do aduto de adição, DMS.OH, é reversível e este pode reagir com O₂ levando à formação de produtos como o dimetilsulfóxido (DMSO), levando a reações consecutivas que diminuem a reversibilidade da reação inicial. Na ausência de O₂, o aduto preferencialmente formado, via controle cinético, se decompõe a DMS + OH, que entram no canal de abstração de hidrogênio levando aos produtos mais estáveis (por controle termodinâmico da reação). O caminho de abstração, mesmo com O₂ é preferencial em temperaturas maiores, porém, como a avaliação é pensada para condições atmosféricas, próximo a 240 K, o entendimento de prioridade ao caminho de adição prevalece, visto que o início de competição entre os dois canais é próximo a 280 K, e a preferência pelo caminho de abstração se inicia em temperaturas maiores que essa.

Williams e colaboradores (WILLIAMS et al., 2007) mostraram que a velocidade da reação global DMS + OH dependente tanto da temperatura, quanto da pressão, e principalmente, da concentração de O₂, sendo essa dependência apresentada na **Equação 2**:

$$k_{OH} = \frac{k_a + \frac{k_s[O_2]}{k_b}(k_a + k_f)}{1 + \frac{k_s[O_2]}{k_b}} \quad \text{Equação 2}$$

Na equação 2, estão presentes os coeficientes de velocidades: k_a, k_f, k_b, k_s. Estes coeficientes de velocidade são atribuídos às reações R.17 a R.20. Segundo Williams e colaboradores (WILLIAMS et al., 2007) os coeficientes de velocidade k_a e k_f, das reações R3 e R1, em 650 torr e 240 K, para são, respectivamente, $(3,83 \pm 0,67) \times 10^{-12}$ e $(5,82 \pm 1,83) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Estes valores sugerem contribuições de 6% e 94% para os canais de abstração de hidrogênio e de adição, respectivamente, em relação ao consumo global de DMS, devido às reações com OH. O valor de k_f em no limite de baixa pressão (medido em pressões inferiores a 50 torr) e na mesma temperatura, foi determinado como $(1,78 \pm 0,23) \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molécula}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Entretanto, coeficientes de velocidade, k_s, para a reação desses produtos com oxigênio (O₂) se mostram independentes da pressão, sendo k_s igual a $(6,3 \pm 1,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (WILLIAMS et al., 2007).

O valor de coeficiente de velocidade da reação de abstração de hidrogênio (k_a), foi determinado em bom acordo com outros resultados disponíveis na literatura. Abbatt e colaboradores determinaram coeficientes de velocidade k_a, realizando o experimento na ausência de O₂ e em intervalo de temperaturas de 297 a 368 K com $(1,35 \pm 0,62) \times 10^{-11} \exp^{[-(285 \pm 135)/T]} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Uma extrapolação do coeficiente de Abbatt para temperatura utilizada por Williams leva a um valor de k_a(240K) = $4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ABBATT; FENTER; ANDERSON, 1992).

Barnes, Hjorth e Mihalopoulos propuseram $k_a = 1,13 \times 10^{-11} \exp^{[-(253)/T]} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e k_f descrita pela Equação 3 (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006).

$$k_f = \frac{1,0 \times 10^{-39} [O_2] e^{(\frac{5820}{T})}}{\left\{ 1 + 5,0 \times 10^{-30} [O_2] e^{(\frac{6280}{T})} \right\}}$$

Equação 3

A partir das expressões de k_a e k_f , pode-se concluir que as contribuições dos canais de adição e abstração de hidrogênio variam em função de temperatura e pressão sendo que, em condições típicas da troposfera, infere-se que o canal de abstração deve prevalecer e mostrar maior contribuição para reação entre DMS e radicais OH (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006). Porém, essas contribuições individuais de cada canal, como função de pressão e temperatura, ainda não têm suporte teórico.

Diversos trabalhos tentam encontrar modelos mais completos, que sejam capazes de prever as mudanças de clima vêm tentando incluir o DMS aos seus dados (CHEN et al., 2018; GHAHREMANINEZHAD et al., 2019; LEVASSEUR; GOSSELIN; MICHAUD, 1994; ZHENG et al., 2021). No entanto, a falta de dados como a elucidação completa dos mecanismos de oxidação deste composto faz com que haja lacunas impedindo que esses resultados, apesar de melhores, cheguem a resultados extremamente precisos.

Como dito na introdução, com poucos trabalhos publicados na literatura discutindo sobre os aspectos cinéticos envolvendo a reação entre o DMS e OH, os mecanismos aqui presente ainda não foram trabalhados na mesma magnitude que a sua relevância (EL-NAHAS et al., 2005; GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2005, 2007; RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2011a; SALTA et al., 2019, 2020; SEKUŠAK et al., 2000; WOLLESEN DE JONGE et al., 2021).

Taxas de emissão e remoção de DMS acompanhados da taxa de geração de aerossóis são introduzidas em modelos globais de avaliação e previsão do clima. Estes modelos, portanto, utilizam-se não somente dos aspectos físicos da atmosfera, mas também da Química. Em especial, a Cinética Química mostra-se presente nestes modelos através da possibilidade de trazer soluções temporais para as diversas espécies que participam da atmosfera.

Sekusak e colaboradores realizaram trabalho teórico realizando cálculos do caminho de reação em nível MBPT-(2)/6-31+G(d,p) e cálculos de energia utilizando energia obtida usando os métodos MBPT(2), CCSD e CCSD(T) em conjunto com as bases 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p) e 6-311++G(2df,2pd). Coeficientes de velocidade foram calculados utilizando a Teoria do Estado de Transição Variacional, e foram incluídos os efeitos de tunelamento em todas as constantes encontradas. Os autores adotaram o mecanismo de reação do DMS + OH passando pela formação de complexos segue para o estado de transição (TS), levando a formação do $\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Portanto, sugerem a abstração de hidrogênio indireta, com participação de dois intermediários. Coeficientes de velocidade são determinados na faixa de 276 a 397 K. Os resultados previstos neste trabalho são de 4 a 35 vezes menores que os dados experimentais (SEKUŠAK et al., 2000).

El-Nahas e colaboradores desenvolveram um modelo de reação considerando os caminhos de abstração de hidrogênio direto e indireto (sendo o aduto de adição utilizado como intermediário de reação). Foram realizados cálculos de coeficientes de velocidade em nível PMP2/6-311CCG(2df,2pd)//M2/6-311CCG(d,p) usando a teoria de estado de transição convencional com correções de Wigner para o efeito túnel. Os autores determinaram k_a , em 298 K, igual a $1,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, onde k_a é a soma dos canais de abstração de hidrogênio direta e indireta, porém este valor encontrado é quatro vezes menor que o dado experimental. Os autores ainda sugerem que uma dependência com a temperatura como sendo $k(T) = 1,6 \times 10^{-12} e^{(-125,8/T)}$. Isso mostra que em baixas temperaturas o canal de abstração de hidrogênio direta predomina sobre o canal que utiliza o aduto de adição como intermediário, e que em elevadas

temperaturas os dois canais competem. Os autores não consideraram a rota de adição como um canal de reação independente (EL-NAHAS et al., 2005).

Em 2005, González-García e colaboradores propuseram modelo teórico da reação de DMS com radicais OH na ausência de O₂ em nível MCG3/3//MPW1K/MG3S. Neste trabalho são apontados três canais possíveis: o canal da adição de OH formando um aduto, que sofre eliminação formando CH₃SOH e CH₃, os outros dois canais passam por um mesmo complexo, porém enquanto um leva a uma abstração de hidrogênio que forma CH₃SCH₂ e H₂O, o outro canal leva a formação de CH₃S e CH₃OH. Segundo os autores houve uma boa correlação entre os resultados encontrados com os resultados experimentais disponíveis na literatura (GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2005).

A partir do trabalho de Hynes e colaboradores e, principalmente depois do relato de Williams e colaboradores, a reação de DMS com OH passou a ser interpretada como uma contribuição de dois canais distintos, sendo eles o de adição e de abstração de hidrogênio (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006)(HYNES; WINE; SEMMES, 1986; WILLIAMS et al., 2007). A reação de adição do radical OH ao DMS leva a formação do aduto de adição, DMS.OH, que é reversível e este reage com O₂. Na ausência de O₂, este aduto formado se decompõe a DMS + OH, via controle cinético, e estes entram no canal de abstração de hidrogênio levando aos produtos mais estáveis (por controle termodinâmico da reação). Na presença de O₂ o canal de adição predomina em baixa temperatura como representado na **Figura 6** (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006). A competição entre os canais se apresenta em cerca de 280 K, e, a partir desta temperatura predomina o canal de abstração de hidrogênio. Até o momento, nenhum trabalho teórico considerou este mecanismo. Na **Figura 6** é possível observar as contribuições dos canais de adição e de abstração de hidrogênio em função da temperatura para concentrações de O₂ esperadas em ar atmosférico (com pressão igual a 1 atm), sendo estes dados calculados segundo as equações recomendadas pela IUPAC (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006).

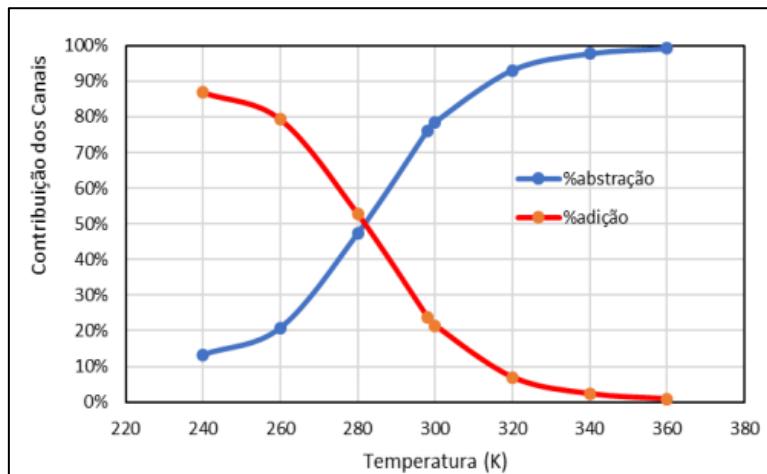


Figura 6: Comparação entre os canais de adição e abstração de hidrogênio em função da temperatura para concentrações de O₂ esperadas em ar atmosférico. Figura descrita com valores encontrados no trabalho de Barnes, Hjorth e Mihalopoulos, 2006.

Mais ainda, a contribuição do canal de adição diminui com o aumento da temperatura por que os coeficientes de velocidade de adição diminuem com o aumento da temperatura, numa relação não-Arrhenius. Como um resultado global, os coeficientes de velocidade para a reação entre DMS e OH levando aos produtos diminuem com o aumento da temperatura, como mostrado na **Figura 7**. Tal ponto ainda não recebeu suporte teórico e nesta figura podemos ver uma comparação entre os coeficientes de velocidade de adição, abstração de hidrogênio e

coeficientes de velocidade globais assim como sua dependência com a temperatura, levando em consideração que as concentrações de O₂ sejam as esperadas em ar atmosférico (com pressão igual a 1 atm). Dados foram calculados segundo as equações recomendadas pela IUPAC (BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006).

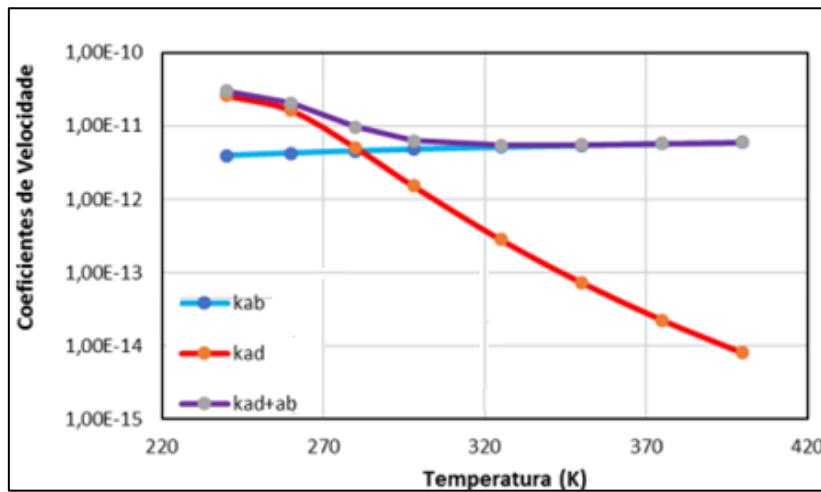


Figura 7: Comparação entre os caminhos de adição de radical OH (kad) e abstração de hidrogênio (kab) e da equação global (kad+ab), constantes de velocidade em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Figura descrita com valores encontrados no trabalho de Barnes, Hjorth e Mihalopoulos, 2006.

Em 2019, Salta e colaboradores realizaram trabalho teórico aonde foi adotado um mecanismo complexo, na ausência de O₂, que envolve etapas de abstração de hidrogênio direta, indireta (com participação do aduto DMS.OH) e adição-eliminação (SALTA et al., 2019). Dessa forma, não calcula coeficientes de velocidade para a adição. Os resultados teóricos foram obtidos em nível CCSD/CBS/MPW1K/MG3S e seus coeficientes de velocidade foram calculados utilizando CVT/SCT. Observou-se que os coeficientes de velocidade para o canal de adição-eliminação são muito baixos, devido à alta barreira de eliminação. Consequentemente, os coeficientes globais calculados são praticamente os coeficientes de velocidade para o canal abstração de hidrogênio. Nesta interpretação, os coeficientes de velocidade globais estimado são 30 – 40% menores que os experimentais (GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2007).

A presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) traz uma influência relativa na reação de oxidação do DMS pelo radical OH nos experimentos em câmara. Visto que isto não tinha ainda sido levado em conta em trabalhos teóricos anteriores, Ramírez-Anguita e colaboradores, em dois trabalhos publicados em 2008 (RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2008a, 2008b), realizaram o estudo da influência que a presença de NO_x e O₂ traz para a reação de oxidação do DMS por radicais OH demonstrando que está levaria a uma alteração na produção de DMSO e DMSO₂. O grupo realizou um estudo teórico em que o foco foi identificar as vias de formação do DMSO e DMSO₂ advinda da oxidação de CH₃S(O)(OH)CH₃ e CH₃S(O₂)(OH)CH₃ em presença de NO e NO₂. A formação de DMSO é importante visto que esta etapa consome o intermediário DMS.OH impedindo que o mesmo retorne a DMS e OH. Estes intermediários usados como reagentes podem ser formados pela reação entre DMS.OH e O₂ ou DMSO e radical OH. Os autores mostram que realmente algumas vias que levam a formação de DMSO₂ são dependentes da presença destes compostos e que estes resultados elucidam os resultados experimentais disponíveis na literatura. Segundo os autores, esses resultados mostram que a presença de NO_x nos experimentos em câmara de reação em condições atmosféricas pode também trazer uma influência relativa na oxidação do DMS pelo radical OH, sendo o principal caminho a ter interferência o canal de formação do aduto

DMS.OH. Cálculos em nível *ab initio* e DFT foram realizados, sendo encontrados diversos caminhos que esta reação (estas reações estão representadas na **Figura 8**). Este trabalho mostra que não só a presença de O₂ pode influenciar na reação de oxidação do DMS, mas também a presença de NO_x trazendo assim uma preferência para a reação de adição de OH ao DMS (RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2008a, 2008b).

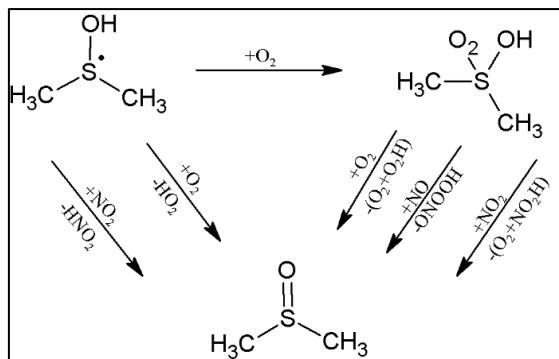


Figura 8: Reações propostas envolvendo o DMS.OH e O₂ em presença de NO_x levando até a formação de DMSO. Reações propostas por Ramírez-Anguita, González-Lafont e Lluch, 2008.

Com o objetivo de explicar a produção de DMSO e DMSO₂ proveniente da reação entre DMS e radical OH, Ramírez-Anguita e colaboradores fizeram um estudo teórico levando em consideração a presença de óxidos de nitrogênio (NO_x, podendo ser NO ou NO₂), para demonstrar o papel destes óxidos. Foram realizados cálculos de otimização em nível DFT (MPW1K e M05) em conjunto com base 6-31+G(d,p) e MG3S e cálculos de energia de ponto único CCSD(T) em conjunto com base 6-31+G(d,p) e MG3S partindo das geometrias otimizadas em nível MPW1K/MG3S. Os resultados mostram que existe dependência nas taxas de produção de DMSO e DMSO₂ com a presença de NO_x, entrando em concordância com resultados experimentais (RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2011a).

Em 2008, foi publicado outro trabalho teórico realizado por Ramírez-Anguita e colaboradores que foram estudadas as reações envolvendo o intermediário DMS.OH (produto de adição do radical OH ao DMS) e O₂ em condições semelhantes às atmosféricas além de levar em consideração a presença de NO_x. Foram realizados cálculos teóricos em nível MPW1K/MG3S e cálculos de coeficiente de velocidade usando a teórica do estado de transição variacional. O estudo mostrou que a reação entre DMS.OH e O₂ pode passar por dois caminhos possíveis, sendo o primeiro caminho a formação de DMSO e HO₂ e a segunda possibilidade, a adição de O₂ ao DMS.OH, formando CH₃S(OH)(O₂)CH₃, que pode levar a formação de DMSO₂. Seus resultados mostram que a reação entre DMSO e radicais OH possui dependência com NO_x sendo este responsável por levar a formação de DMSO₂ e mostra bom acordo com abordagens experimentais.(RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2011b)

O DMS pode também ser encontrado em gotículas, ainda que em baixa concentração, visto que sua constante de Henry é igual a 0,56 M atm⁻¹. Nessa condição, DMS pode ser oxidado em fase condensada (CHEN et al., 2018).

Com a possibilidade de que o DMS seja oxidado através de reações multifásicas foi demonstrada como possível por Hoffman e colaboradores (HOFFMANN et al., 2016). Foi demonstrado que neste caso há um aumento na taxa de formação de MSA, enquanto o teor de formação de SO₂ decai, sendo estes valores coerentes com dados encontrados sobre a formação de MSA. Os autores ainda destacam que a oxidação de DMS pode ser iniciada pelo ozônio (O₃) sendo este um caminho possível e que tem um destaque quando se trata da oxidação em fase aquosa (HOFFMANN et al., 2016). Porém é necessário melhorar a acurácia dos parâmetros do modelo para minimizar as incertezas agregadas aos parâmetros termodinâmicos e cinéticos nos

modelos de previsão de aerossóis na camada limite marinha.

Enami e colaboradores destacam que o debate acerca do aumento da taxa de geração de núcleos de condensação de nuvens causado por maiores taxas de emissões de DMS (esperadas devido ao aumento da temperatura) salienta o fato de que a taxa de emissão natural de DMS, sua distribuição geográfica e sazonal e, particularmente, os fenômenos físico-químicos envolvidos no seu comportamento atmosférico ainda guardam grande incerteza associada, que naturalmente se propaga em grandes erros nos resultados de simulações em modelos climáticos globais (ENAMI et al., 2016).

Mas, segundo Uher e colaboradores, ainda se observa uma considerável incerteza relacionada a contribuição de DMS para a formação de aerossóis, apesar da vasta informação experimental (UHER et al., 2017). Alguns estudos de simulação mostram uma fraca relação entre o perfil de concentrações de DMS marinho e o clima, enquanto outros suportam a hipótese de que os núcleos de condensação de nuvens são controlados pela emissão de DMS e os aerossóis gerados na sua cadeia oxidativa e que estes também podem ser responsáveis pela formação de gelo nos polos. Por causa dessa disparidade, estudos acerca do ciclo biogeoquímico de DMS ainda são necessários (LIZOTTE et al., 2020; UHER et al., 2017).

Simulações semelhantes conduzidas e relatadas por Chen e colaboradores (CHEN et al., 2018) sugerem que o DMS é prioritariamente oxidado pelo OH em fase gasosa. Sendo mais preciso, está rota é responsável por 66% de toda a oxidação do DMS presente na atmosfera. Diferente de outros relatos, estes autores apontam que as reações de oxidação de DMS com O_3 não são importantes nem em fase aquosa, nem em fase gasosa (CHEN et al., 2018). A distribuição de porcentagem de oxidação do DMS por diversos oxidantes pode ser observado na **Figura 9**.

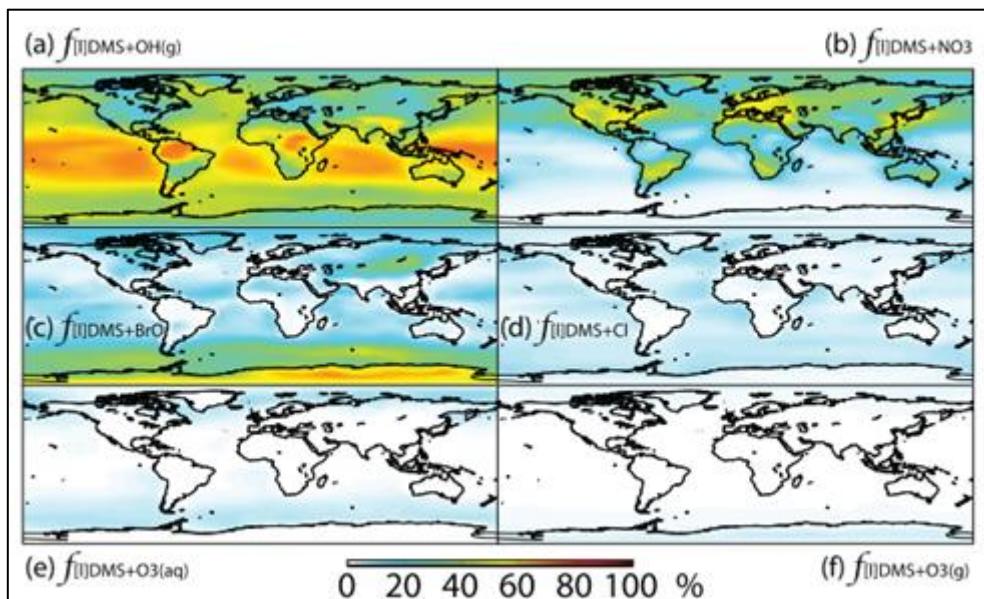


Figura 9: Porcentagem das reações entre DMS e diversos oxidantes presentes na troposfera.
Figura retirada de Chen e colaboradores, 2018

Salta e colaboradores calcularam as possíveis reações consecutivas envolvendo excesso de radical OH e o produto de abstração do DMS (rMTM, CH_2SCH_3), uma vez que este é o mais formado segundo a literatura na ausência de oxigênio (SALTA et al., 2020). Segundo os autores, vários caminhos são possíveis neste mecanismo, inclusive chegando a formar DMSO que seria o preferencial. Os cálculos de propriedades moleculares foram realizados combinando

o funcional M06 com as bases 6-31+G(d,p), cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ e o funcional ω B97X-D com as bases 6-31+G(d,p), cc-pVTZ, jun-cc-pV(T+d)Z, aug-cc-pVQZ. Cálculos *single point* foram realizados CCSD(T) cc-pVTZ, jun-cc-pV(T+d)Zd assim como cálculos CBS-QB3 e G4. Neste trabalho não foi considerado nenhum caminho que parta do DMS.OH (aduto advindo do caminho de adição do OH ao DMS) (SALTA et al., 2020).

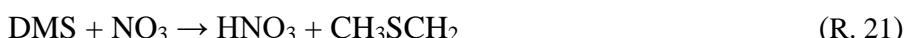
Rosati e colaboradores realizaram um trabalho experimental no qual o DMS é oxidado por radicais OH, sem umidade e baixa quantidade de NOx (ROSATI et al., 2021). Cálculos teóricos também são relatados, em nível ω B97X-D/ 6-31++G(d,p), que os aerossóis formados na oxidação do DMS são uma mistura de sulfato e ácido metanosulfônico (MSA, com composição química $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$) sendo o segundo o majoritário (ROSATI et al., 2021).

Ainda que outros trabalhos teóricos tratando de aspectos cinéticos desta reação possam ser encontrados na literatura, apenas alguns destes apresentam previsões de coeficientes de velocidade ficando os demais restritos às interpretações cinéticas inferidas a partir de resultados obtidos para os caminhos de reação e barreiras. Os trabalhos teóricos de El-Nahas e colaboradores e Sekusak e colaboradores levam em consideração mecanismos que foram, mais tarde, refutados por trabalhos experimentais que mostram a dependência dos coeficientes de velocidade com a concentração de O_2 (EL-NAHAS et al., 2005; SEKUŠAK et al., 2000).

Até o momento, nenhum trabalho teórico considerou o mecanismo descrito na **Figura 10** e, em consequência, a correspondência entre os coeficientes de velocidade eventualmente apresentados nestes trabalhos supracitados e os dados experimentais é geralmente fraca, trazendo desvios que chegam a duas ordens de grandeza entre previsões teóricas e experimentais. Mais ainda, a contribuição do canal de adição diminui com o aumento da temperatura por que os coeficientes de velocidade de adição diminuem com o aumento da temperatura, numa relação não-Arrhenius. Como um resultado global, os coeficientes de velocidade para a reação $\text{DMS} + \text{OH} \rightarrow$ produtos diminuem com o aumento da temperatura. Tal ponto ainda não recebeu suporte teórico.

Outros oxidantes importantes na remoção do DMS da atmosfera são: o NO_3 e BrO .

As reações com NO_3 possuem coeficiente de velocidade para a reação $1,27 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecu}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sendo estas mais presente em ambiente urbanos e na parte noturna, já que neste período sua concentração supera a concentração de radicais OH. O NO_3 pode reagir com o DMS levando ao caminho de abstração de hidrogênio (R.21) ou ao caminho de formação de DMSO (R.22) (ATKINSON, 1991; ATKINSON et al., 2004; KHAN et al., 2008b; KURTÉN et al., 2010; WELLINGTON et al., 1986).



Reações de oxidação do DMS por halogênios ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) apresentam similaridade com o início dos mecanismos de reação entre DMS com radical OH, sendo que ambas podem chegar a produtos de abstração e adição (reações com cloro descritas em R.23 e R.24) (CHEN et al., 2018).



O DMS também pode ser oxidado pelo XO , sendo $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br , este mecanismo também pode gerar duas rotas possíveis, no entanto ao invés de formar um produto de adição do halogênio, é formado o DMSO. Estas reações estão representadas em R.25 e R.26 (LI et al., 2021).



(R. 25)



(R. 26)

A oxidação do DMS pelo BrO prevalece no hemisfério sul, tendo como coeficiente de velocidade igual a $4,20 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em 298 K. Estima-se que o BrO seja responsável por 16% de toda oxidação do DMS na troposfera terrestre em mecanismo multifásico, sendo 12% em fase gasosa e os outros 4% são as reações multifásicas (CHEN et al., 2018; LI et al., 2021; NAKANO et al., 2006; YVON et al., 1996).

3.7.2 Reação de oxidação dos demais Compostos Orgânicos Voláteis Sulfurados

O processo de oxidação do DMS ocorre, em fase gasosa, por etapas radicalares consecutivas que conduzem a formação de diversas outras espécies, terminando no H_2SO_4 , que por sua vez contribui significativamente para a formação de chuva ácida e para a formação de aerossóis secundários (aerossóis contendo $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ e outros ânions secundários – non-sea salts) e material particulado acarretando em NCN, esta proposta está apresentada na **Figura 10** (MARDYUKOV; SCHREINER, 2018).

O DMS por ser hidrofóbico é prioritariamente oxidado em fase gasosa, no entanto o DMSO (que possui a composição química $\text{CH}_3\text{S(O)CH}_3$) é hidrofílico, e com esta característica pode ser oxidado tanto em fase gasosa quanto na interface água/ar. Os caminhos de oxidação em fase condensada são semelhantes, porém o efeito do solvente aparentemente catalisa as reações (ENAMI et al., 2016; LEE; DE MORA; LEVASSEUR, 1999).

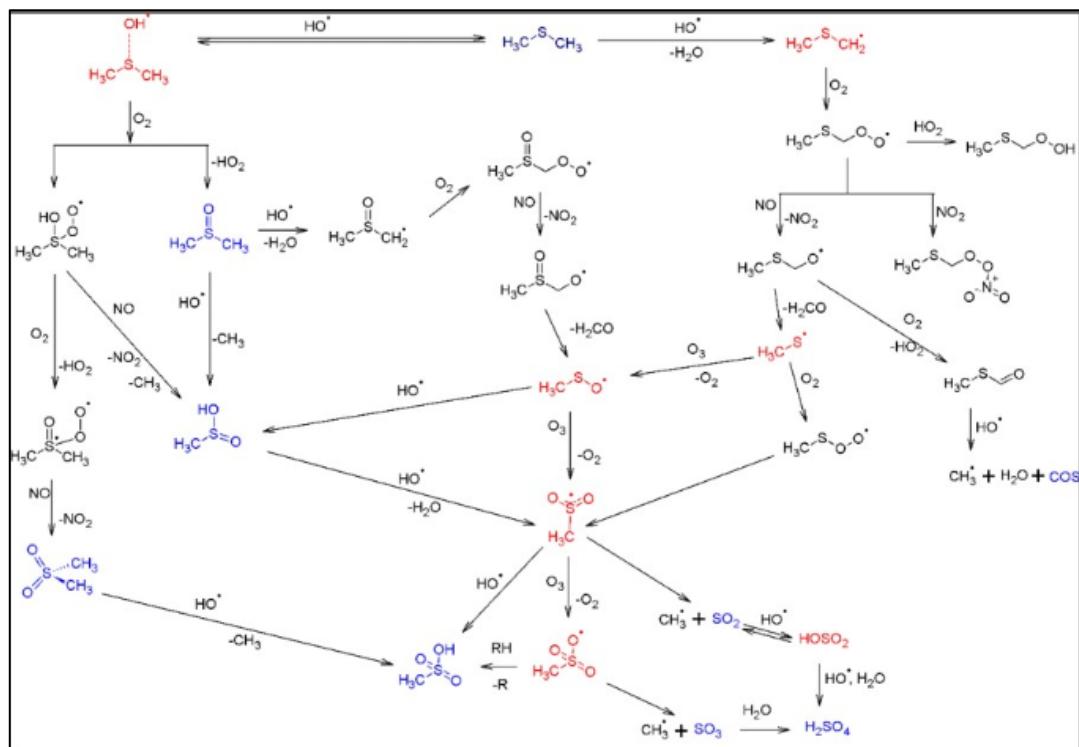


Figura 10: Mecanismo de Oxidação do DMS na troposfera.
Adaptado de MARDYUKOV & SCHREINER, 2018.

A literatura trata o DMSO como principal intermediário advindo da reação entre o DMS e OH quando esta reação ocorre em presença de O_2 . Uma vez formado o DMSO o mesmo pode

reagir com diversos oxidantes mas é preferencialmente oxidado por OH e NO_3 (FALBE-HANSEN et al., 2000). Medições experimentais em diversas áreas marinhas indicam que este é removido através de reações heterogêneas cerca de 25% a 80% (BAPTISTA; DA SILVA; ARBILLA, 2008a; BERRESHEIM; TANNER; EISELE, 1993; CHEN et al., 2018; NOWAK et al., 2001; SCIARE; KANAKIDOU; MIHALOPOULOS, 2000). Essa distribuição foi demonstrada por Chen e colaboradores e pode ser visto na **Figura 11**.

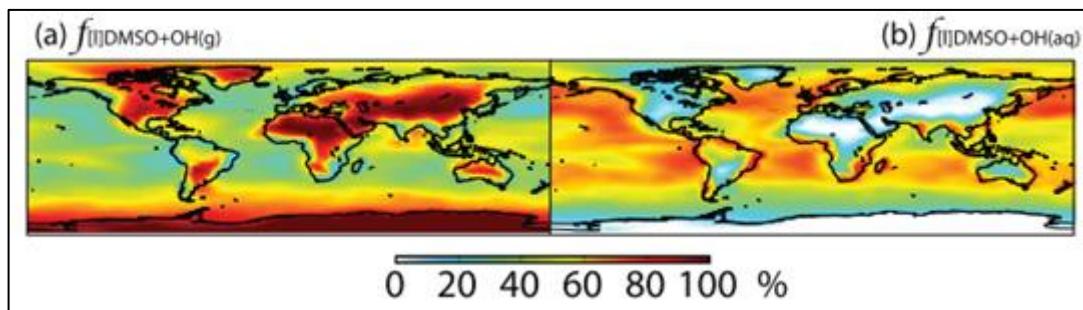


Figura 11: Distribuição da reação entre DMSO + OH sendo (a) em fase homogênea (gasosa) e a (b) em fase heterogênea. Figura retirada de Chen e colaboradores 2018.

Baptista e colaboradores, em 2008, fizeram uma descrição teórica da reação entre DMSO e OH em fase gasosa. Foram realizados cálculos teóricos utilizando nível DFT (BLYP, B3LYP, PW1PW91, BHandHLYP) e *ab initio* (PMP2) com as bases 311G(d,p), 311G(df,p), 311++G(d,p), 311++G(df,p). Feito a etapa de otimização dos caminhos possíveis chegou-se a três possibilidades descritas na **Figura 12**, foram calculados os coeficientes de velocidades através da teoria do estado de transição convencional e teoria do estado de transição variacional. Sendo o método *ab initio* descrito como o de melhor resultado e a reação que leva a formação do ácido metanossulfínico (MSIA, $\text{CH}_3\text{S(O)OH}$) e CH_3 descrita como a rota de reação predominante estando em bom acordo com a literatura (BAPTISTA; DA SILVA; ARBILLA, 2008b).

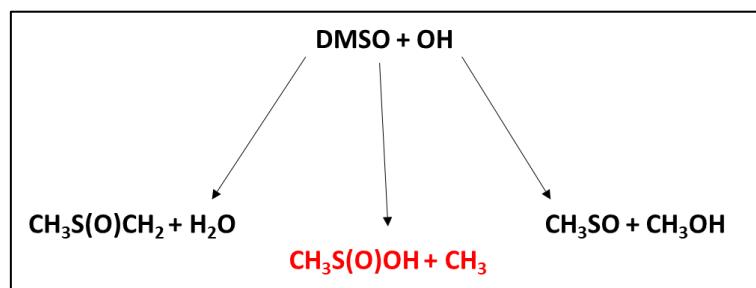


Figura 12: Reações envolvendo DMSO e radical OH segundo Baptista e colaboradores.

Como dito anteriormente, o DMSO pode ser oxidado em reações heterogêneas e condensada. Para estudar a influência que este efeito traria de mudança ao mecanismo, Baptista e colaboradores realizaram um trabalho teórico com foco na oxidação do DMSO pelo radical OH em fase líquida. Para isso cálculos em nível MP2 em conjunto com a base 6-311G(d,p) foram realizados e a fim de investigar o efeito do solvente nesta reação foram utilizados três modelos diferentes: no primeiro foram realizados cálculos com modelo de solvente contínuo, no segundo foram realizados a adição de até duas moléculas de água na reação em fase gasosa e no terceiro foi feito a adição das moléculas de água e utilizado o modelo de solvente contínuo (BAPTISTA; DA SILVA; ARBILLA, 2008a).

Observa-se que modelos que excluem a química de oxidação multifásica, tratando apenas da cinética em fase homogênea (gasosa) não reproduzem os dados experimentais de concentrações do ácido metanossulfônico (MSA, com composição química $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$) em

aerossóis. Ainda tratando deste assunto, nota-se que nuvens altocumulus e altostratus cobrem mais do que 20% dos oceanos, enquanto as stratus e stratocumulus cobrem cerca de 30%. Essa fração de cobertura é significativa, podendo-se esperar uma intensa química em fase condensada na camada limite marinha (HOFFMANN et al., 2016).

Segundo Chen e colaboradores a oxidação do MSIA ocorre preferencialmente em fase aquosa (gotículas em nuvens e aerossóis), em ambiente marinho, sendo os principais oxidantes: radicais OH (66%) e O₃ (30%), sendo formando nos dois casos MSA (CHEN et al., 2018). Na **Figura 13** é possível ver a distribuição de oxidação do MSIA.

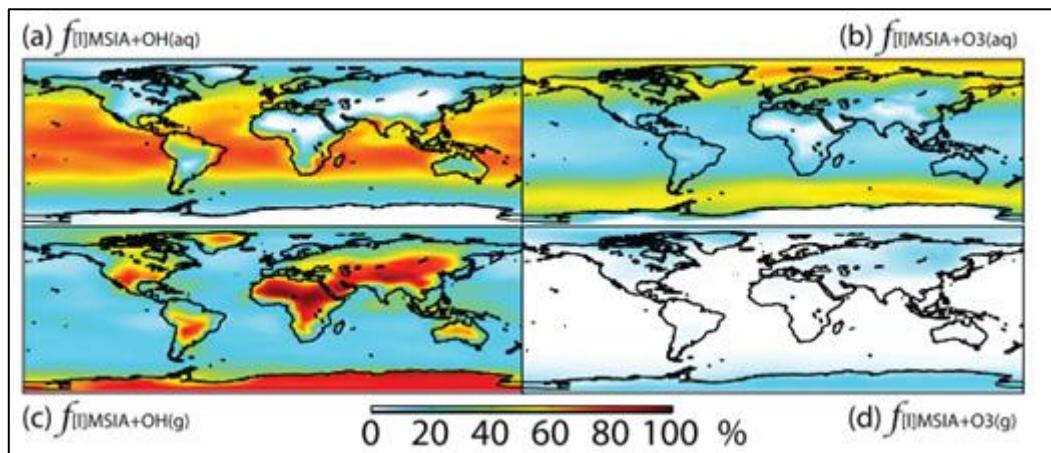


Figura 13: Distribuição da porcentagem de oxidação do MSIA.

Figura retirada de Chen e colaboradores, 2018

3.8 Teoria do Estado de Transição

A dependência das velocidades de reações químicas com as concentrações de reagentes é expressa através da lei de velocidades. Matematicamente, a velocidade é o produto entre um coeficiente de velocidade e o produto das concentrações elevadas à sua ordem como demonstrado na **Equação 4**.

$$v = k \prod_i [R_i]^{n_i} \quad \text{Equação 4}$$

A previsão dos coeficientes de velocidade para reações químicas desde aspectos teóricos fundamentais têm sido de grande interesse desde o advento da mecânica quântica. Em diferentes estudos, focados em diversas áreas, a informação do coeficiente de velocidade é indispensável. Estão inclusas as áreas de Química de Combustão e Química Atmosférica (especialmente no estudo de poluentes) (TRUHLAR; ISAACSON; GARRETT, 1985)

A teoria do estado de transição (TST, em inglês, *Transition State Theory*) possui mais de 80 anos e é extensamente utilizada para o cálculo de velocidade de reações uni e bimoleculares que ocorrem em fases gasosa e condensada. A popularização da TST se faz, em boa parte, devido à sua simplicidade e sua utilidade para correlacionar as tendências das velocidades de reação em termos facilmente interpretáveis (EVANS; POLANYI, 1935; EYRING, 1935).

A TST segue diversas premissas fundamentais sendo a primeira de que a reação química é descrita por um caminho de reação que se encontra ao longo de uma superfície de energia

potencial definida para um determinado nível eletrônico, sendo a hipótese de Born-Oppenheimer válida. A segunda premissa de que as espécies químicas devem seguir a distribuição de Maxwell-Boltzmann. A terceira premissa é que os reagentes assim como o estado de transição apresentam uma situação de quase-equilíbrio. A quarta premissa é que as trajetórias partindo da região dos reagentes cruzam a superfície divisória em direção à região dos produtos. Um estado de transição pode ser encontrado onde as trajetórias (fluxo reativo) passando dos reagentes em direção aos produtos nunca retornam, sendo este fenômeno denominado de suposição de não cruzamento. E por fim embora a formulação semiclássica seja frequentemente adotada, o modelo original é clássico (STEIFELD; FRANCISCO; HASE, 1999).

Na teoria de estado de transição semiclássica (em inglês *semiclassical transition state theory*, SCTST) o movimento dos núcleos ao longo do caminho da reação é tratado classicamente, enquanto as funções de partição são avaliadas com base nas expressões da mecânica quântica para as energias translacionais, rotacionais, vibracionais e eletrônicas. Além disso, efeitos quânticos, como correções de energia do ponto zero vibracional e efeitos de tunelamento podem ser introduzidos.

O caminho da reação e a superfície divisória (perpendicular, σ_{\perp}) são mostrados na **Figura 14**.

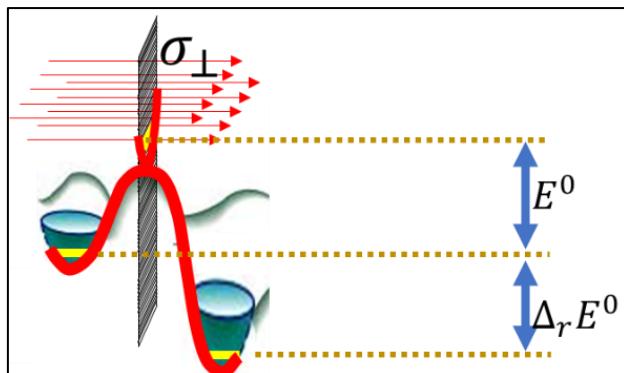


Figura 14: Corte na superfície de energia potencial mostrando o caminho de reação, a localização da superfície divisória e o fluxo de trajetórias.

As trajetórias são iniciadas a partir das regiões dos reagentes e se movem em direção à região do produto, cruzando a superfície divisória. O recruzamento através da superfície divisória não é permitido. No método TST convencional, a superfície divisória está localizada em coincidência com o ponto de sela. Energia crítica (E^0) e diferença de energia de reação ($\Delta_r E^0$) são definidas como as diferenças de energia entre o ponto de sela e os reagentes e produtos e reagentes, respectivamente, ambos corrigidos por energias vibracionais de ponto zero. O método TST generalizado realiza a localização da superfície divisória e esta é escolhida afim de minimizar o fluxo de trajetórias.

A teoria do estado de transição variacional canônico (CVTST) é a evolução, por assim dizer, do TST onde a posição da superfície divisória varia de modo a minimizar a constante de velocidade a uma determinada temperatura (LAIDLER, 1996). Desde 1937, várias formas da teoria do estado de transição variacional (VTST) têm sido propostas. Até meados da década de 1980, a maioria das aplicações de TST foram limitadas à formulação convencional. A partir de então, com o surgimento de programas e códigos computacionais para o cálculo VTST, observou-se uma renovação no interesse pelo método, buscando conhecer novas interpretações sobre os fatores que controlam os coeficientes de velocidades da reação química (TRUHLAR; GARRETT, 1984).

4 METODOLOGIA

4.1 Tratamento teórico

Cálculos teóricos foram realizados adotando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). O funcional M06-2X foi escolhido, com base na literatura (ENAMI et al., 2004; KUMAR; TRABELSI; FRANCISCO, 2018; ZHAO; TRUHLAR, 2008; ZHONG et al., 2019). Os cálculos foram realizados partindo da base aug-cc-pVDZ (ACCD). Para as reações envolvendo compostos sulfurados posteriormente foram reotimizadas em aug-cc-pVTZ (ACCT) (WILSON; VAN MOURIK; DUNNING, 1996; WOON; DUNNING, 1993). Este procedimento foi adotado pois, embora a primeira base citada não ofereça a descrição necessária dos orbitais do enxofre, fornece ótimos pontos de partida para os cálculos usando a base ACCT, o que reduz o tempo computacional.

4.2 Procedimento computacional

As geometrias de todas as espécies envolvidas nos mecanismos da reação do 1-penteno + OH assim como da oxidação do DMS e de seus produtos, incluindo reagentes, produtos e possíveis espécies intermediárias, foram otimizadas e suas frequências vibracionais calculadas para que houvesse a caracterização de mínimo de cada geometria obtidas pelo processo de otimização. Incluem-se nas otimizações de geometrias as buscas por pontos de sela e sua caracterização também por cálculos de frequências vibracionais.

Uma vez localizadas as geometrias dos pontos de sela, cálculos de caminhos de reação foram executados, buscando o caminho de menor energia que conecta reagentes a produtos passando pelo ponto de sela. O algoritmo IRC (Intrinsic Reaction Path) foi adotado para todas as reações que passam por pontos de sela (BIRKHOLZ; SCHLEGEL, 2015; FUKUI, 1970; HRATCHIAN; SCHLEGEL, 2004, 2005). Para aquelas que se desenvolvem sem passar por pontos de sela (reações sem barreira), os caminhos de reação serão determinados por cálculos de curva de potencial (rígido ou relaxado), fazendo-se crescer uma determinada coordenada interna cujo aumento conduz à reação química.

Os procedimentos das etapas de cálculos estão descritos na **Figura 15**. Estas etapas foram usadas para a correta caracterização do ponto estacionário. Foram calculadas as frequências vibracionais no mesmo nível teórico das otimizações de geometria, sendo estas utilizadas para caracterização dos pontos estacionários (já que mínimos locais e global mostram apenas frequências vibracionais reais, enquanto pontos de sela apresentam uma frequência imaginária, correspondente ao movimento através do caminho de reação).

Os coeficientes de velocidade de reação foram calculados pelos métodos de estado de transição variacional canônico e estado de transição convencional canônico, com o pacote KINPRO, que é implementado em nosso laboratório, entre 220 e 320 K (VIEIRA et al., 2021).

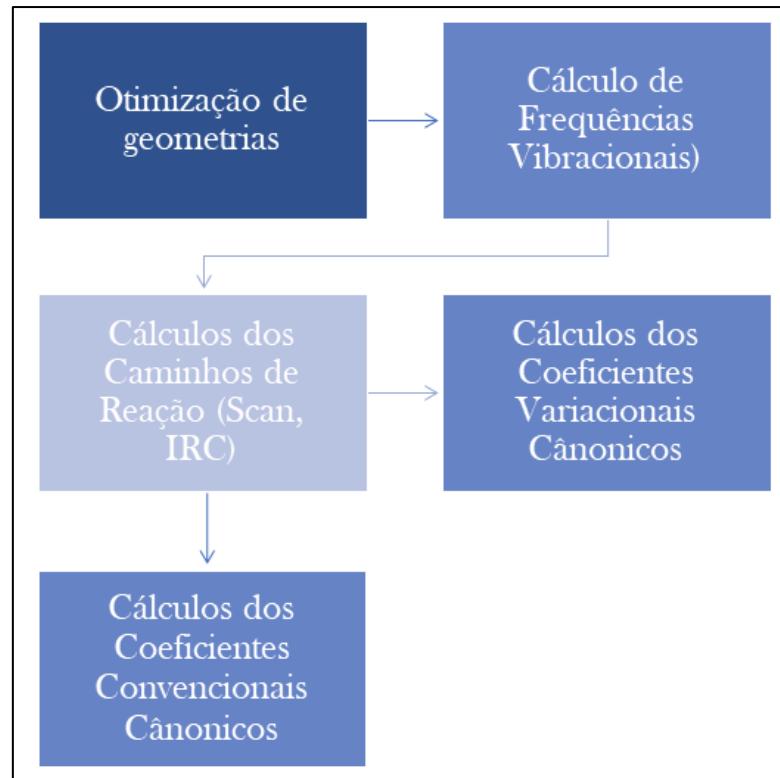


Figura 15: Procedimento computacional para todas as reações.

4.3 Softwares de cálculos quânticos

É possível hoje em dia realizar cálculos teóricos, com a finalidade de obter propriedades moleculares em diversos níveis de teoria (BERUTTI NETO, 2012). Dentre os diversos softwares disponíveis no mercado, o escolhido para este trabalho foi: GAUSSIAN 09 (G09). Os cálculos realizados para o mecanismo em fase gasosa (otimização de geometria, frequências vibracionais, IRC e curva de potencial), foram realizados no programa G09 (FRISCH et al., 2009).

Coeficientes de velocidade convencionais e variacionais canônicos foram obtidos através de um pacote de programas desenvolvido em nosso laboratório denominado KINPRO, na faixa de temperaturas de 220 – 320K. Além dos cálculos de coeficiente de velocidade, cálculos de varredura da curva de potencial para caminhos sem barreiras, também foram realizados com este programa (VIEIRA et al., 2021).

4.3.1 KINPRO

O KINPRO é um pacote de programas para cálculo de parâmetros cinéticos com base na teoria do estado de transição, tendo sido desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Cinética Química (GPCQ/UFRRJ). Este pacote é composto por dez programas afim de alcançar facilidades de pré e pós-processamento, e entre estes está o KCVT, que é o principal programa de cálculo do coeficiente de velocidade. A programação de todos os programas foi feita em linguagem FORTRAN.

Os nomes dos programas que compõem o KINPRO assim como uma breve descrição de sua função e dos pré-requisitos para seu uso estão descritos na **Tabela 1**. Posteriormente serão

descritos de maneira mais detalhada os programas deste pacote que apresentam uma maior importância a este trabalho.

Tabela 1: Descrição dos programas do pacote KINPRO.

Programa	Função	Requer
KINP	Prepara arquivos de entrada para o KCVT	Arquivos de saída de cálculos de otimizações de geometria, frequências vibracionais e caminhos de reação dos programas g09 ou ORCA.
KDIS	Prepara arquivos de entrada para o KCVT, sendo específico para reações de dissociação	Arquivos de saída de cálculos de otimizações de geometria e frequências vibracionais dos programas g09 ou ORCA.
KCVT	Programa principal para o cálculo de coeficientes de velocidade com base nos métodos de estado de transição convencional ou variacional canônico. Inclui correções para tunelamento, anarmonicidade e rotores impedidos.	Arquivos de entrada preparados por programas KINP, KDIS ou CBS. Os arquivos também podem ser preparados manualmente, seguindo as instruções do manual.
CBS	Corrige as energias totais (incluindo aquelas para os pontos ao longo de um caminho de reação) por extrapolação para o limite do base completo. Prepara novos arquivos de entrada para o programa KCVT.	Arquivos de entrada do KCVT para o cálculo de coeficientes de velocidade com energias obtidas com bases de qualidade inferior e lista de energias eletrônicas obtidas com bases de qualidade superior.
MULTI	Calcula coeficientes de velocidade global para problemas cinéticos multiconformacionais e multicanal.	Arquivos de entrada e saída do programa KCVT.
FREQIRC	Constrói arquivos de entrada para o cálculo de frequências vibracionais para os pontos não estacionários ao longo do caminho de reação para o programa ORCA.	Arquivos de saída para caminhos de reação (IRC) do ORCA.
THERMMECH	Calcula propriedades termodinâmicas de espécies químicas para serem usadas em programas de simulação numérica, no formato CHEMKIN.	Arquivos de saída de cálculos de otimizações de geometria e frequências vibracionais dos programas g09 ou ORCA.
PARR	Calcula parâmetros para equações de Arrhenius típicas e modificadas, para serem usadas em programas de simulação numérica, no formato CHEMKIN.	Uma lista de coeficientes de velocidade em função da temperatura no arquivo de entrada. Este procedimento está incluído no programa KCVT e os parâmetros são fornecidos automaticamente nos arquivos de saída.
RRKMINP	Prepara arquivos de entrada para o cálculo de coeficientes de velocidade (convencionais e variacionais) microcanônicos, $k(E,J)$, com o programa RRKM.	Arquivos de entrada e saída do programa KCVT.
KUNI	Integra coeficientes de velocidade $k(E,J)$ no limite de alta pressão. Prepara arquivos de entrada para o programa MASTER.	Arquivos de entrada e saída do programa RRKM.

4.3.1.1 KINP

Os programas KINP e KCVT são complementares onde o KINP produz o input, com extensão pt5, para o KCVT. O arquivo “input.pt5” é gerado a partir de dois arquivos: lista.txt e irc.txt.

O arquivo lista contém uma série de definições e parâmetros como molecularidade da reação, tipo de reação (direta ou modelo de reações reversíveis), tipo de cálculo cinético (convencional, variacional), número de simetria da reação, entre outros. O arquivo irc.txt é

necessário somente no caso de cálculos de coeficiente de velocidade variacional e deve conter informações advindas de cálculo IRC do programa G09 ou do programa ORCA.

Os arquivos com extensão “.pt5” (input) fornecem informações como os comandos a serem executados pelo KCVT, informações das moléculas que participaram do caminho reacional (informações como quantidade de frequências vibracionais, peso molecular, energias, momentos de inércia, entre outros) e faixa de temperatura que se deseja trabalhar.

4.3.1.2 KDIS

Nos casos em que ocorre a quebra de uma ligação simples, nas reações de dissociação, é necessária uma função de onda multiconfiguracional altamente correlacionada para uma descrição adequada do caminho da reação. Nesta situação, propriedades moleculares para pontos estacionários e não estacionários ao longo da coordenada de reação são obtidas a partir de cálculos *ab initio* e fornecidos em arquivos de entrada (.pt5) para o programa KCVT.

Uma estimativa do caminho da reação pode ser obtida partindo do pressuposto de que a coordenada de reação se comporta como um potencial de Morse (descrito na **Equação 5**) quando esta é tratada em um nível teórico que não permita a construção de uma curva de potencial suave.

$$V(r) = \Delta E \left(1 - e^{-\alpha(r-r_0)}\right)^2 \quad \text{Equação 5}$$

No arquivo de entrada, feito no formato .txt, deve conter várias informações como: energias eletrônicas, geometrias do reagente e dos fragmentos (que devem ser fornecidas no formato de matrizes z), frequências vibracionais (que podem ser inseridas manualmente ou, extraídas do arquivo de saída de pacotes de química quântica pelo próprio kdis), entre outros. Os parâmetros ΔE e α presentes na equação 3 são calculados, enquanto r_0 é extraído da matriz z do reagente. O parâmetro α também pode ser alterado de forma a garantir o melhor cálculo dos coeficientes de velocidade. As geometrias dos pontos ao longo do caminho da reação de Morse são estimadas por interpolação linear das coordenadas internas utilizando a **Equação 6**.

$$q_n = q_A + \frac{n(q_B - q_A)}{N} \quad \text{Equação 6}$$

onde q_n , q_A e q_B são os valores da coordenada interna do ponto n, reagente e produto, respectivamente e N é o número total de pontos ao longo do caminho da reação. Momentos de inércia para todas as geometrias são calculados.

Os modos vibracionais ao longo do caminho de reação unimolecular podem ser agrupados em modos conservados, transformados e perdidos sendo isso de grande importância a ser observado. Os modos vibracionais que serão perdidos podem ser selecionados (correspondentes à coordenada de reação) sendo estes transformados em translações e rotações ao longo do processo de quebra da ligação. Os demais modos vibracionais são conservados e também é possível que haja um reordenamento na lista de frequências, afim de que estes coincidam, na mesma posição, nas listas aos do reagente e dos fragmentos.

As frequências dos pontos ao longo do caminho de reação, $\nu(r)$, são calculadas a partir dos valores das frequências vibracionais do reagente e do fragmento, ν_A e ν_B , respectivamente, correspondendo ao mesmo modo vibracional, da **Equação 7**.

$$\nu(r) = \nu_A + (\nu_B - \nu_A) \left(1 - e^{-\alpha(r-r_0)}\right)^2 \quad \text{Equação 7}$$

A utilização desta equação garante que as mudanças das frequências ao longo do caminho da reação de dissociação sejam suaves.

Todas as propriedades calculadas são formatadas em um arquivo de entrada (.pt5), assim como o KINP, para o programa KCVT.

4.3.1.3 KCVT

Os coeficientes de velocidade são calculados pelo método do estado de transição convencional, dadas as propriedades moleculares do ponto de sela e dos reagentes. No entanto, o objetivo principal do programa KCVT é o cálculo dos coeficientes de velocidade pelo método do estado de transição variacional canônico (CVT) para reações uni e bimoleculares. Opcionalmente, propriedades moleculares dos produtos de reação podem ser fornecidas no arquivo de entrada, para avaliação das propriedades termodinâmicas e dos coeficientes de velocidade de reação reversível, com base na reversibilidade microscópica.

A curva de potencial vibracionalmente adiabático do estado fundamental é definida como a coordenada da reação em função das energias eletrônicas corrigidas pelas energias vibracionais do ponto zero. De forma semelhante, as curvas de energia livre de Gibbs são definidas como as coordenadas da reação em função das energias eletrônicas corrigidas por correções térmicas à energia livre de Gibbs, a cada valor de temperatura. Normalmente, as correções térmicas para a energia livre de Gibbs são calculadas de acordo com as equações padrão da termodinâmica estatística, adotando rotor rígido, oscilador harmônico e modelos de gás ideal, na pressão padrão de 1 bar. Valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são dados no arquivo de saída como uma função da coordenada de reação e temperatura.

As curvas de energia livre de Gibbs são ajustadas a polinômios de terceiro ou quinto grau e maximizadas para determinar a localização do estado de transição variacional, a cada temperatura. As propriedades moleculares do estado de transição variacional (momentos de inércia, frequências vibracionais e energias relativas, interpoladas a partir das propriedades de entrada correspondentes do caminho de reação, em cada temperatura) ou a energia livre máxima de Gibbs, em cada temperatura, são usadas para o cálculo dos coeficientes de velocidade CVT, das **Equações 8 ou 9**, respectivamente (BAO; TRUHLAR, 2017).

$$k_{CVT}(T) = \frac{KT}{h} \frac{Q^\ddagger(s^*, T)}{Q_{reagentes}(T)} e^{-V^{0,*}/RT} \quad \text{Equação 8}$$

$$k_{CVT}(T) = \frac{KT}{h} K^0 e^{-G^\ddagger(s^*, T)/RT} \quad \text{Equação 9}$$

Nas equações acima, K e h são constantes de Boltzmann e Planck. $Q^\ddagger(s^*, T)$ são funções de partição do estado de transição variacional, localizado em s^* , com base no máximo da curva de energia livre de Gibbs e $V^{0,*}$ é o relativo correspondente energia incluindo correções de energia de ponto zero vibracional. Da mesma forma, $G^\ddagger(s^*, T)$ é o valor máximo da energia livre de Gibbs e K^0 assume 1 para reações unimoleculares ou $(c^0)^{-1}$, o recíproco da concentração padrão, para reações bimoleculares. Este último é avaliado assumindo a pressão padrão $p^0 = 1$ bar, para reações em fase gasosa ou 1 mol L^{-1} , para reações em fase líquida.

Correções das funções de partição vibracional são possíveis assumindo rotações impedidas, ao invés do comportamento harmônico, para certos modos vibracionais (AYALA; SCHLEGEL, 1998). Assim, a barreira correspondente para a rotação interna, V_0 , deve ser fornecida. O programa calcula o momento de inércia efetivo, I_r , e usa as **Equações 10, 11 e 12**

para calcular as funções de partição e correções térmicas para energia interna e entropia:

$$Q_{hin} = \left(\frac{8\pi^3 I_r}{h^2 \beta n^2} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\beta V_0}{2} \right) I_0 \left(\frac{\beta V_0}{2} \right) \quad \text{Equação 10}$$

$$U_{hin}(T) - U(0) = \frac{RT}{2} + \frac{V_0}{2} \left(1 - \frac{I_1(\beta V_0/2)}{I_0(\beta V_0/2)} \right) \quad \text{Equação 11}$$

$$S_{hin}(T) = \frac{R}{2} + \frac{V_0}{2T} \left(1 - \frac{I_1(\beta V_0/2)}{I_0(\beta V_0/2)} \right) + R \ln Q_{hin} \quad \text{Equação 12}$$

As grandezas obtidas a partir do modelo do oscilador harmônico são substituídas por esses novos valores para calcular as curvas de energia livre de Gibbs e proceder os cálculos variacionais. Nas **Equações 10 - 12**, $I_n(x)$ são funções de Bessel modificadas de ordem n .

O oscilador Morse é o modelo de oscilador anarmônico mais simples e realista que encontrou ampla aplicação na descrição do movimento vibracional de moléculas diatômicas. Assumindo uma aproximação de ordem zero, os modos vibracionais de moléculas poliatômicas podem ser tratados como anarmônicos desacoplados. Eles podem ser descritos usando os osciladores Morse para estiramentos e os osciladores Pöschl-Teller para deformações angulares (STREKALOV, 2007). A função de partição é avaliada pela soma truncada (**Equação 13**):

$$q(\beta) = \sum_{n=0}^N \left(e^{-\beta \hbar c \nu_e (1-x_e)} \right)^n \left(e^{\beta \hbar c \nu_e x_e} \right)^{n^2} \quad \text{Equação 13}$$

Energia interna, $(U - U(0))_{Morse}$, e entropia, $(S)_{Morse}$, são calculadas a partir das **Equações 14-16**:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) = - \sum_0^N E_n \exp(-\beta E_n) \quad \text{Equação 14}$$

$$(U - U(0))_{Morse} = \frac{-1}{q(\beta)} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) \quad \text{Equação 15}$$

$$(S)_{Morse} = K \left[\ln q - \left(\frac{\beta}{q} \right) \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) \right] \quad \text{Equação 16}$$

As correções de tunelamento são finalmente incluídas como fatores de correção para os coeficientes de velocidade, por meio de expressões de Wigner e Skodie e Truhlar (1981) (**Equações 17 e 18**; os parâmetros da **Equação 18** são dados nas **Equações 19 e 20**) (CRAMER, 2002; SKODJE; TRUHLAR, 1981):

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar c \operatorname{imag}(\nu^\neq)}{KT} \right)^2 \quad \text{Equação 17}$$

$$\kappa(T) = \begin{cases} \frac{\beta\pi/\alpha}{\sin(\beta\pi/\alpha)} - \left(\frac{\beta}{\alpha-\beta} \right) \exp[(\beta-\alpha)(E^0 - \Delta\varepsilon)], & \beta < \alpha \\ \left(\frac{\beta}{\alpha-\beta} \right) [\exp[(\beta-\alpha)(E^0 - \Delta\varepsilon)] - 1], & \beta \geq \alpha \end{cases} \quad \text{Equação 18}$$

$$\alpha = \frac{2\pi}{\hbar c \operatorname{imag}(\nu^\neq)} \quad \text{Equação 19}$$

$$\beta = \frac{1}{KT}$$

Equação 20

As propriedades dos produtos também podem ser inseridas e o programa realizará cálculos de dados termoquímicos relacionados à reação, incluindo as constantes de equilíbrio em cada temperatura, que serão utilizadas para a avaliação dos coeficientes de velocidade reversa.

Os coeficientes de velocidade são fornecidos, nos arquivos de saída, bem como os fatores de tunelamento e os coeficientes de velocidade corrigidos. Além disso, os parâmetros para equações de Arrhenius típicas e modificadas são fornecidos.

O KCVT, a partir do *input* criado pelo KINP, realiza o cálculo dos coeficientes de velocidade convencionais ou coeficientes de velocidade variacional canônicos, dependendo da necessidade do usuário. Este programa também fornece, em seu *output* com extensão “.pt6”, diversas outras informações do sistema como entalpia, entropia, função de partição, entre outros.

4.3.1.4 MULTI

O programa KCVT pode calcular coeficientes de velocidade assumindo a degenerescência do caminho de reação, de modo que casos mais simples de estereoisômeros de reagentes e/ou ponto de sela podem ser tratados. O programa MULTI foi criado no intuito de ser utilizado em casos que envolvem reações multiconformacionais complexos, nos quais: (1) o reagente é melhor descrito por um conjunto de isômeros e um deles é reativo; (2) o reagente é melhor descrito por um conjunto de isômeros, todos eles reativos, usando as **Equações 21 e 22**, respectivamente (FERNÁNDEZ-RAMOS et al., 2007). As deduções para encontrar estas equações encontram-se descritas no Anexo A deste trabalho.

$$k_{multi,1}(T) = \frac{KT}{h} \frac{Q^{\neq}(s^*, T)}{Q_{R_1} + \sum Q_{R_i} e^{-\Delta \varepsilon_{i1}}} e^{-V^{0,*}/RT} \quad \text{Equação 21}$$

$$k_{multi,2}(T) = \frac{KT}{h} \frac{Q_1^{\neq}(s^*, T) + \sum Q_{TS_j} e^{-\Delta \varepsilon_{j1}}}{Q_{R_1} + \sum Q_{R_i} e^{-\Delta \varepsilon_{i1}}} e^{-V^{0,*}/RT} \quad \text{Equação 22}$$

Cálculos para o ponto de sela de menor energia e reagentes são usados como entrada, bem como as propriedades moleculares das outras conformações do ponto de sela e reagentes. O programa também trata de reações multicanal, como: $R_1 + R_2 \rightleftharpoons I_n \rightarrow P_n$, em que o reagente R_1 assume i conformações reativas, levando a n intermediários distintos, que podem se dissociar de volta aos reagentes e formar n produtos distintos. Os cálculos são realizados assumindo que os coeficientes da velocidade global, $k_{multi,3}(T)$, são dados pela solução de estado estacionário do problema, apresentada na **Equação 23** (TEJERO; BAUERFELDT, 2020).

$$k_{multi,3}(T) = \sum_i \left[x_i \left(\sum_n \frac{k_{1,n} k_{3,n}}{k_{2,n} + k_{3,n}} \right)_i \right] \quad \text{Equação 23}$$

onde x_i é a fração molar do confôrmero i do reagente R_1 em equilíbrio na temperatura T e $k_{1,n}$, $k_{2,n}$ e $k_{3,n}$ são coeficientes de velocidade para a formação, dissociação e reação dos n intermediários originados da reação do conformador i de R_1 . A rápida interconversão dos confôrmeros de R_1 é implicitamente assumida nesses cálculos.

4.4. Máquinas utilizadas

O laboratório de cinética química conta com um total de 10 computadores, sendo que quatro deles possuem processador Intel® Core™ i7 CPU 8600 @ 2.80GHz x 8. E os demais possuem processador Intel® Core™ i7 CPU 8700 @ 3.20GHz x 12. O sistema operacional usado em todos os computadores é LINUX Ubuntu 16.10 (“Ubuntu”, 2023).

Além dos computadores do laboratório, houve também acesso ao Supercomputador Santos Dumont. Foram utilizadas, principalmente, as filas `cpu_small` e `cpu_long` `nvidia_small` durante andamento do projeto.

5. RESULTADOS I: REAÇÕES ENTRE 1-PENTENO + RADICAL OH: AJUSTES DO MÉTODO MULTICONFORMACIONAL

Vários confôrmeros são esperados para o 1-penteno e, como uma primeira tentativa de entender seu comportamento químico e reatividade, uma análise conformacional foi realizada uma varredura sistemática da energia de superfície potencial ao longo dos ângulos diedros.

As geometrias correspondentes a cada ponto mínimo sugerido ao longo das curvas de potencial foram totalmente otimizadas. A análise da população foi realizada com base na Distribuição de Boltzmann, calculada a partir dos valores relativos de energia livre de Gibbs, descrita em **Equação 24**:

$$pop_n(T) = \frac{g_n \exp\left(\frac{-G_n}{RT}\right)}{\sum_n g_n \exp\left(\frac{-G_n}{RT}\right)}$$
 Equação 24

Na **Equação 24**, g_n e G_n referem-se à degenerescência do confôrmero n (definido como o número de imagens especulares superponíveis) e a energia livre relativa de Gibbs, respectivamente. Esta equação é descrita tomando a termodinâmica no ensemble isotérmico-isobárico sendo este descrito no Anexo B.

Este procedimento revelou, como esperado seguindo a **Equação 1**, 18 confôrmeros (nove pares de imagens espelhadas). Entre os nove pares de confôrmeros, cinco deles são distinguíveis. O confôrmero apontado como o mais estável, conf#5, mostra ângulos diedros definidos a partir da conectividade dos átomos de carbono 1-2-3-4 e 2-3-4-5 (com os rótulos correspondente à numeração convencional dos átomos de carbono em uma cadeia) como 117,94° e -64,25°, respectivamente. Para os demais confôrmeros, os ângulos diedros 1-2-3-4 e 2-3-4-5 são respectivamente: -8,67 e -72,72 (conf#1), 0,01 e 179,99 (conf#2), 113,70 e 60,54 (conf#3) e 120,24 e 178,49 (conf#4). As geometrias dos confôrmeros distinguíveis estão descritas na **Figura 16** demais confôrmeros têm suas imagens descritas em anexo.

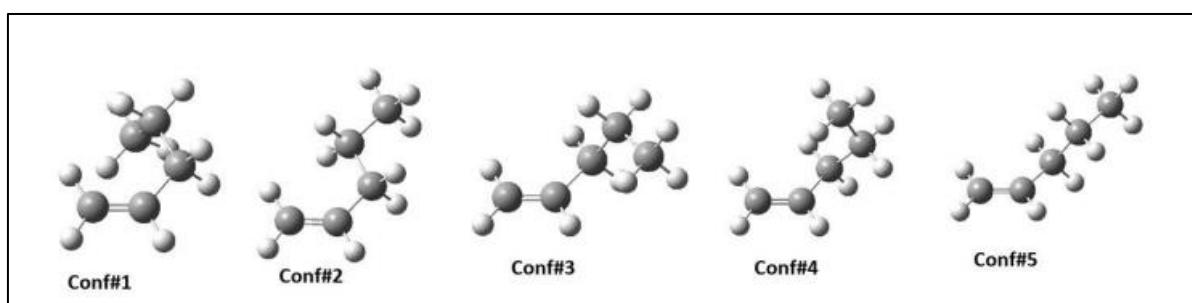


Figura 16: Geometrias otimizadas dos confôrmeros do 1-penteno em nível M06-2x/aug-cc-pVDZ.

Energias eletrônicas relativas (corrigidas pelas energias vibracionais do ponto zero) e as energias livres de Gibbs (a 298 K) são, em kcal mol⁻¹: 1,05 e 1,47 (conf#1), 0,46 e 0,86 (conf#2), 0,73 e 0,72 (conf#3) e 0,25 e 0,30 (conf#4). A análise da população também mostra que, em temperatura ambiente, o conf#5 é responsável por quase 48% da população, assim, a contribuição dos demais conformados não é desprezível. A população em função da temperatura é mostrada na **Figura 17**.

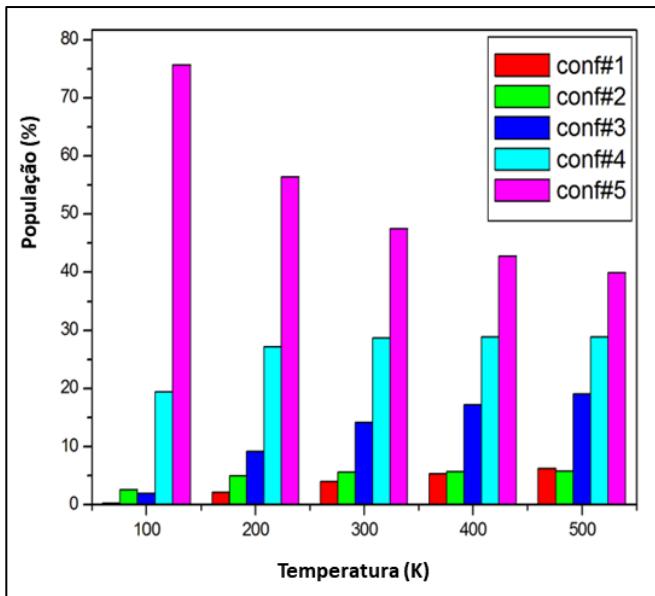


Figura 17: População (em %) dos confôrmeros do 1-penteno em função da temperatura (K).

Complexos pré-barreira do tipo π (π -PC) são estabilizados por 3,54 e 3,63 kcal mol⁻¹ (π -PC₁ e π -PC₂, respectivamente). O π -PC₁ corresponde ao complexo pré-barreira do tipo π formado a partir do ataque do radical OH ascendente a ligação dupla, enquanto π -PC₂, para o ataque OH descendente, descritos na **Figura 18**.

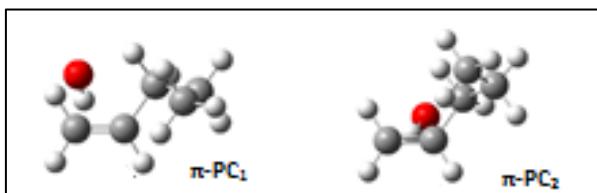


Figura 18: Complexos pré-barreira do tipo π do conf#5, sendo π -PC₁ o intermediário resultando do ataque ascendente a ligação dupla e π -PC₂ o intermediário resultando do ataque descendente a ligação dupla.

Com base na geometria do confôrmero de energia mínima, pontos estacionários correspondentes a complexos pré-barreira, pontos de sela e produtos de adição foram localizados sendo descritos na **Figura 19**.

À medida que há uma rotação do radical OH, os complexos de pré-barreira do tipo σ (σ -PC_{ij}, em que o índice i sendo 1 ou 2, correspondendo ao seu π -PC de origem) são formados mostrando a fração OH interagindo com o terminal ($j=1$) ou com o átomo de carbono central ($j=2$) na ligação dupla. Portanto, pelo menos dois σ -PCs podem ser formado a partir de cada π -PC. Porém, em nossos cálculos também foram localizados rotâmeros do σ -PC, sendo caracterizado como (+) e (-), se o ângulo diedro HOCC é positivo ou negativo. Portanto, de π -PC₁ são gerados σ -PC₁₁₍₊₎, σ -PC₁₁₍₋₎, σ -PC₁₂₍₊₎ e σ -PC₁₂₍₋₎ como demonstrado na **Figura 20**. Dos confôrmeros mostrados anteriormente, o σ -PC₁₁₍₊₎ é o de menor energia. Da forma análoga, o π -PC₂, leva a formação de σ -PC₂₁₍₊₎, σ -PC₂₁₍₋₎, σ -PC₂₂₍₊₎ e σ -PC₂₂₍₋₎ sendo o último apontado como o confôrmero de menor energia. Não há prevalência evidente entre os σ -PCs, embora se possa notar que os σ -PCs para a adição de OH aos átomos de carbono centrais são geralmente estabilizados em relação aos σ -PCs para a adição ao átomo de carbono terminal. Os σ -PCs foram localizados na faixa de -3,51 a -2,54 kcal mol⁻¹ (σ -PCs obtidos pelo ataque por cima, valores em relação aos reagentes isolados e incluindo ponto zero vibracional correções de energia) e -3,59 a -2,95 kcal mol⁻¹ (σ -PCs obtidos pelo ataque por baixo, valores em relação aos

reagentes isolados e incluindo correções vibracionais de energia de ponto zero).

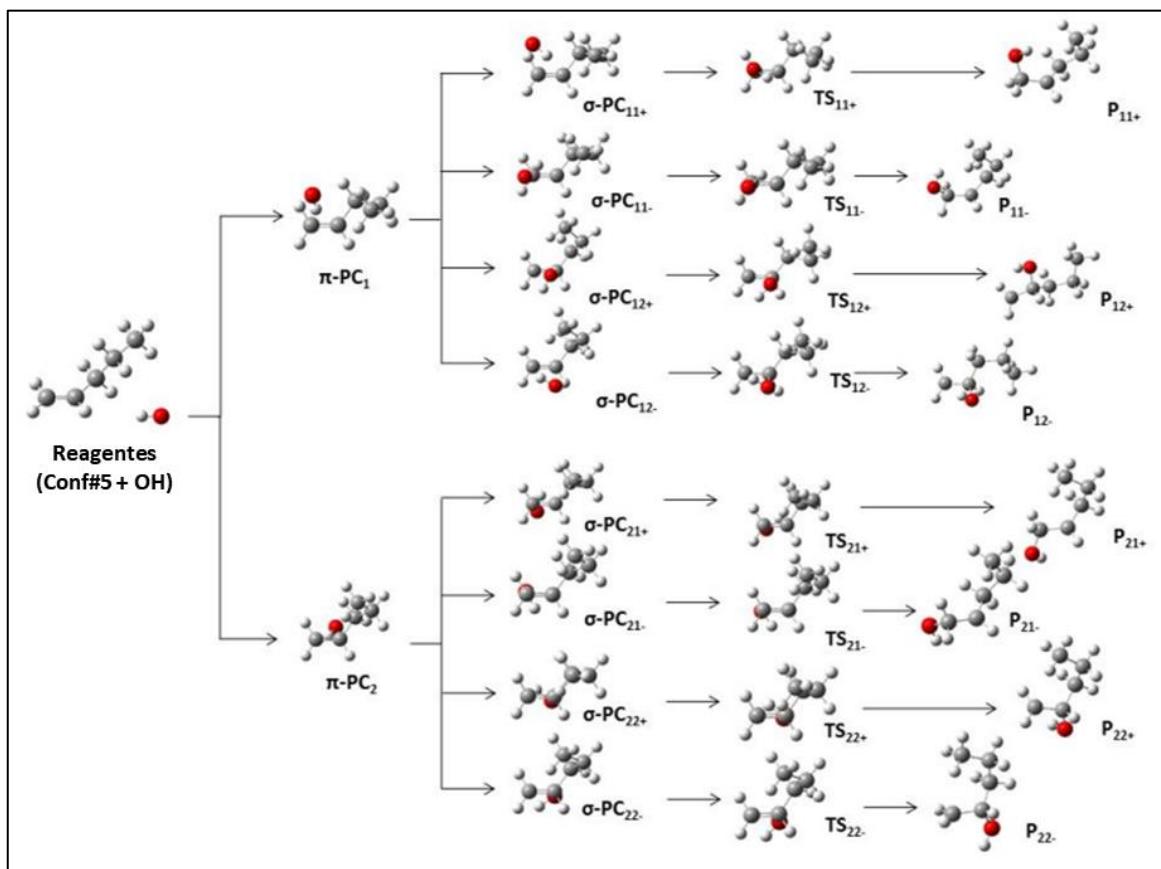


Figura 19: Geometrias otimizadas dos pontos estacionários localizados ao longo dos caminhos de adição de OH ao 1-penteno (conf#5), obtidos em nível M06-2x/aug-cc-pVDZ.

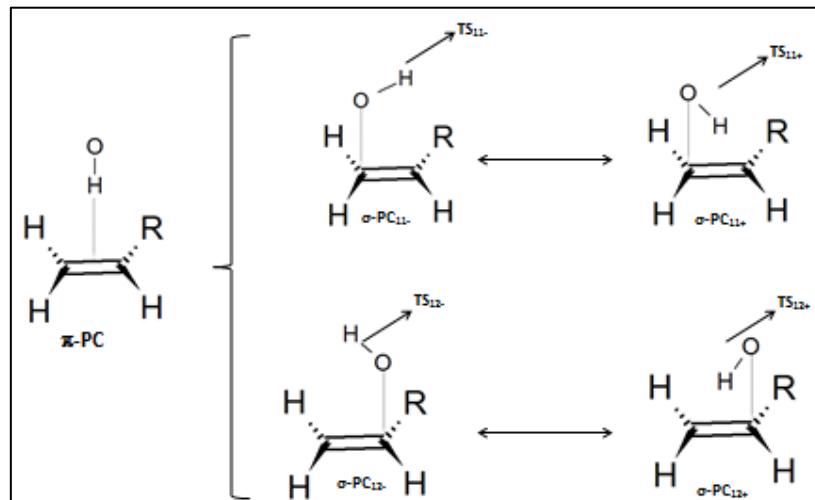


Figura 20: Possibilidades de rotação do radical OH.

Pontos de sela emergem de cada σ -PC, sendo referidos como TS_{ij} , de forma semelhante aos σ -PCs, recebendo também o código (+) ou (-). A conectividade entre o σ -PC e seu TS correspondente foi garantido através de cálculos de IRC. Os pontos de sela foram localizados na faixa de -1,79 a 0,12 kcal mol⁻¹ e -2,12 a -1,66 kcal mol⁻¹ (TSs para cima e para baixo, respectivamente, valores em relação aos reagentes isolados e incluindo correções vibracionais de energia de ponto zero). A reação é exotérmica e a produtos de adição são estabilizados entre 29,6 a 30,9 kcal mol⁻¹. O diagrama de energia é apresentado na **Figura 21** e na **Figura 22**,

sendo o diagrama de energia completo mostrado na **Figura 21**, enquanto a visão detalhada, mostrando a região dos intermediários e pontos de sela, é apresentada na **Figura 22**.

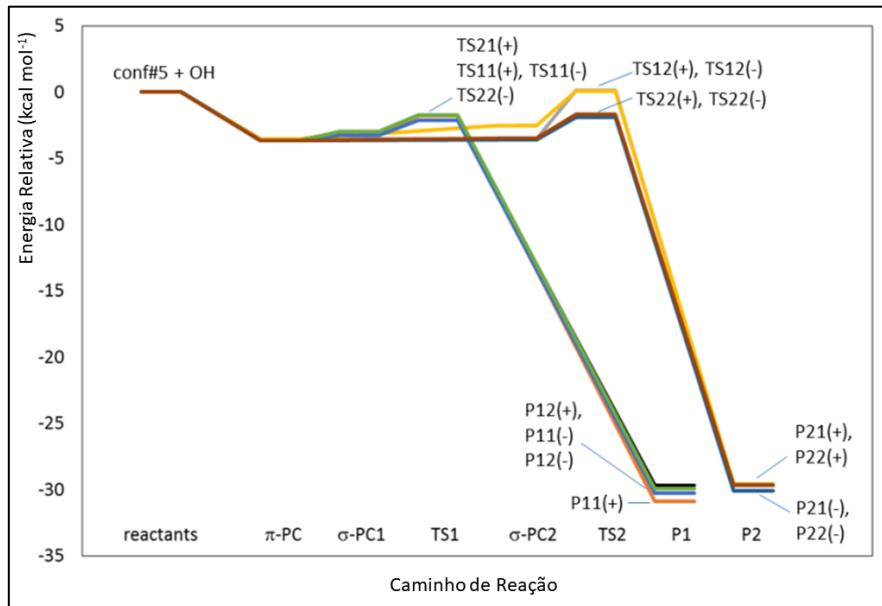


Figura 21: Diagrama de energia (energia relativa, incluindo correções vibracionais de energia de ponto zero, expressas em kcal mol^{-1}) obtido no nível M06-2X/aug-cc-pVDZ.

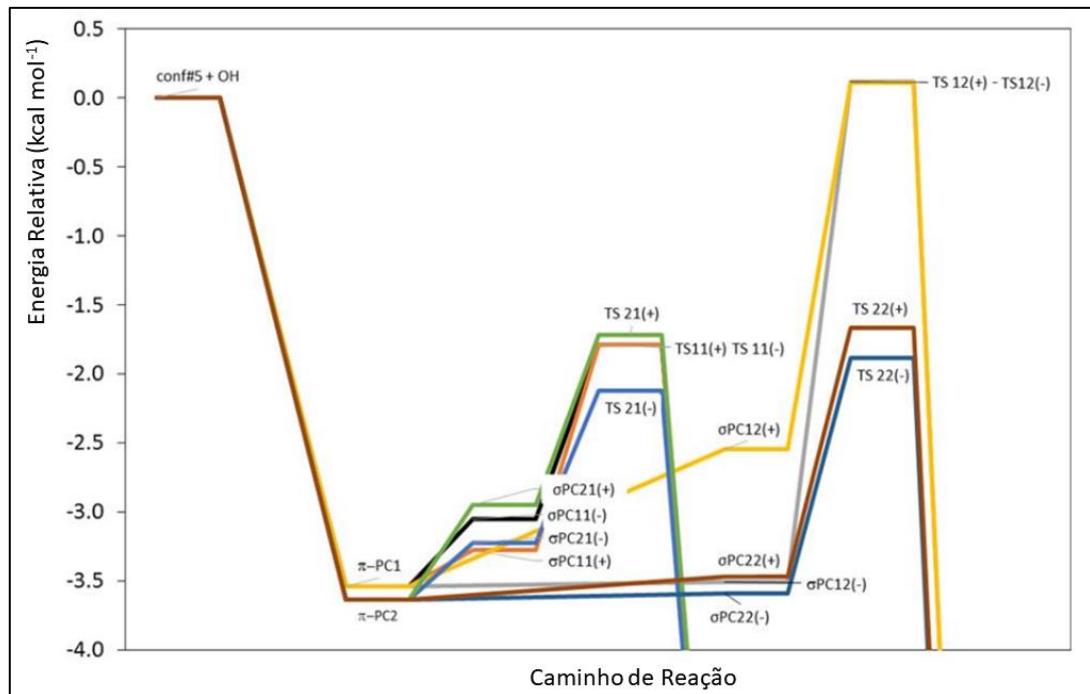


Figura 22: Diagrama de energia (energia relativa, incluindo correções vibracionais de energia de ponto zero, expressas em kcal mol^{-1}) obtido no nível M06-2X/aug-cc-pVDZ. Visão detalhada da região que abrange os intermediários e pontos de sela.

5.1.1 Previsão de coeficientes de velocidade. Caso 1: Esquema cinético simplificado

Na descrição teórica simplificada, a reação 1-penteno + OH é assumida como sendo representada apenas pelo confôrmero de menor energia.

As propriedades moleculares dos pontos estacionários permitiram a previsão de coeficientes de velocidade variacional canônica para cada etapa da reação deste mecanismo descrito de R.27 até R.32:

Conf#5 + OH \leftrightarrow π -PC ₁	k ₁ , k ₋₁	(R. 27)
Conf#5 + OH \leftrightarrow π -PC ₂	k ₂ , k ₋₂	(R. 28)
π -PC ₁ \rightarrow P11	k ₁₁	(R. 29)
π -PC ₁ \rightarrow P12	k ₁₂	(R. 30)
π -PC ₂ \rightarrow P21	k ₂₁	(R. 31)
π -PC ₂ \rightarrow P22	k ₂₂	(R. 32)

As etapas de formação dos complexos pré-barreira π são representadas por caminhos de reação sem barreiras, como a energia total diminui monotonicamente ao longo do caminho dos reagentes para o π -PC. Quando tal reação os caminhos são representados pela energia livre de Gibbs relativa (G) em função da coordenada da reação, um valor máximo de G pode ser localizado para cada temperatura, permitindo a localização do estado de transição variacional canônico em cada valor de temperatura. Os valores máximos de energia livre de Gibbs também podem ser localizados ao longo dos caminhos de adição (π -PC_i \rightarrow P_{ij}) permitindo a localização dos estados de transição variacional interna em cada valor de temperatura, que não coincide necessariamente com a posição do ponto de sela.

Os coeficientes de velocidade, k_{global,1}, foram obtidos em função da temperatura, utilizando a teoria do estado estacionário (**Equação 25**):

$$k_{global,1}(T) = 2 * \left[\frac{k_1 * (k_{11} + k_{12})}{k_{11} + k_{12} + k_{-1}} + \frac{k_2 * (k_{21} + k_{22})}{k_{21} + k_{22} + k_{-2}} \right] \quad \text{Equação 25}$$

Onde:

$$k_{ij}(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ij}^{max}}{RT}\right) \quad \text{Equação 26}$$

Nas **Equações 25 e 26**, o fator 2 é atribuído a esta equação pela estereoquímica dos complexos pré-barreira e pontos de sela. Na **Equação 26**, k_B e h são, respectivamente, as constantes de Boltzmann e Planck e ΔG_{ij}^{max} é o valor máximo de energia livre de Gibbs observado ao longo do caminho da reação.

O coeficiente de velocidade da temperatura ambiente, previsto pela **Equação 25**, é 1,94x10⁻¹¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, o que se encontra em boa concordância com o valor experimental, que é igual a 2,74x10⁻¹¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ (MCGILLEN et al., 2007). Uma prevalência insignificante é apresentada quando comparados os caminhos de adição de OH para cima ou para baixo, enquanto que a adição ao átomo de carbono terminal é o canal de reação preferido, respondendo por 75% - 90% da cinética global (como a temperatura aumenta de 200 – 500 K). Considerando a dependência da temperatura dos coeficientes de velocidade, os desvios dos valores experimentais diminuem à medida que a temperatura aumenta. A energia de ativação e o fator pré-exponencial encontrados são de -1,22 kcal mol⁻¹ e 2,39x10⁻¹² cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, respectivamente, enquanto os parâmetros experimentais de Arrhenius são -2,03 kcal mol⁻¹ e 1,05x10⁻¹² cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ (MCGILLEN et al., 2007).

5.1.2 Previsão de coeficientes de velocidade. Caso 2: Estendendo aos demais confôrmeros

Da mesma forma, os caminhos de reação para os outros confôrmeros foram estudados. Para cada conformador, os coeficientes de velocidade, k_n , foram obtidos em função da temperatura, aplicando a hipótese do estado estacionário como demonstrado na **Equação 27**:

$$k_n(T) = g_{rp,n} * \left[\frac{k_{11,n}*(k_{11,n} + k_{12,n})}{k_{11,n} + k_{12,n} + k_{-1,n}} + \frac{k_{21,n}*(k_{21,n} + k_{22,n})}{k_{21,n} + k_{22,n} + k_{-2,n}} \right] \quad \text{Equação 27}$$

As quantidades $k_{ij,n}$ referem-se aos coeficientes de velocidade variacional canônica, calculados a partir da **Equação 25** para cada etapa de reação individual (R.27 a R.32), para cada confôrmero n e $g_{rp,n}$ é a degenerescência do caminhos de reação (também em relação a cada confôrmero n). Os coeficientes de velocidade global foram calculados como uma média sobre os coeficientes de velocidade previstos para os vários confôrmeros de 1-penteno, ponderados sobre a população do confôrmero correspondente ($pop_n(T)$, **Equação 28**):

$$k_{global}(T) = \sum_n (pop_n(T) * k_n(T)) \quad \text{Equação 28}$$

Os coeficientes de velocidade, k_n e k_{global} , são mostrados, em função da temperatura, na **Figura 23**. Por comparação das curvas $k_n(T) \times T$, para cada confôrmero, e da curva $k_{global}(T) \times T$, é possível observar uma grande dispersão entre os coeficientes de velocidade $k_n(T)$ e os coeficientes de velocidade médios, $k_{global}(T)$. O menor desvios em relação a $k_{global}(T)$ são notados para $k_5(T)$, os coeficientes de velocidade para a reação OH + conf#5, assim, a contribuição mais forte para o valor médio é trazida pelos coeficientes de velocidade $k_5(T)$. Conforme discutido acima, o coeficiente de velocidade previsto para o confôrmero mais estável (conf#5) é, a 298 K, $1,94 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, enquanto o coeficiente de velocidade global (considerando todos os confôrmeros) é $2,31 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ambas as previsões estão de acordo com o valor experimental mais recente, $2,74 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (MCGILLEN et al., 2007). Finalmente, os coeficientes de velocidade $k_{global}(T)$ ajustam-se à equação de Arrhenius com parâmetros dados como $-0,99 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $4,77 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

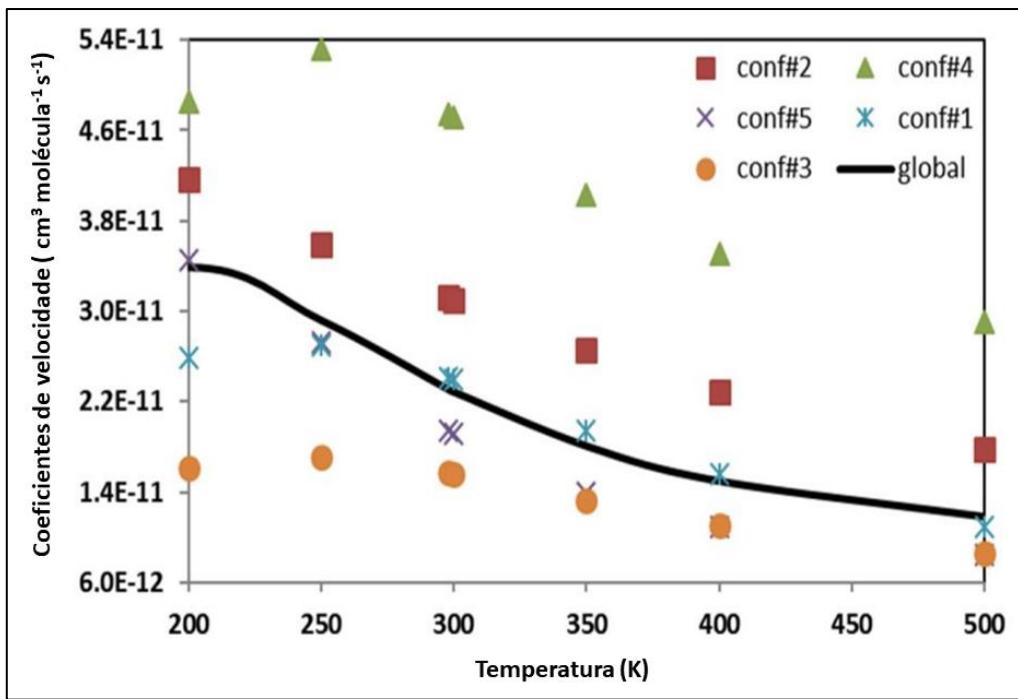
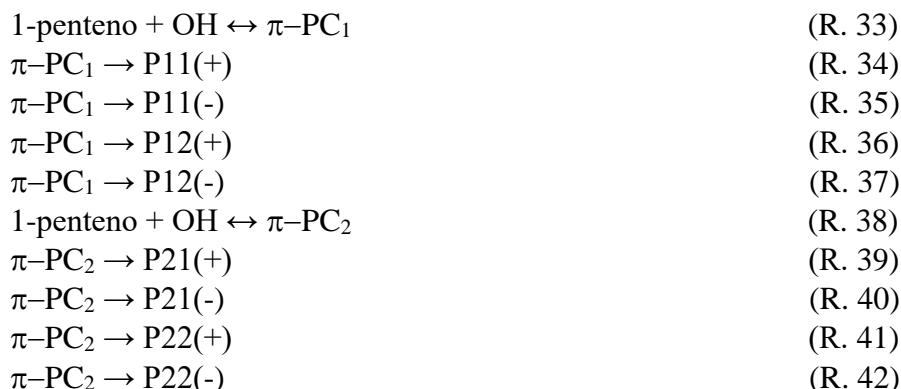


Figura 23: Coeficientes velocidade (caso 2, $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) em função da temperatura (K).

5.1.3 Previsão de coeficientes de velocidade. Caso 3: Incluindo os σ -PCs e o modelo completo

Os cálculos do caminho de reação intrínseco sugerem que cada ponto de sela conecta o produto a um tipo σ complexo pré-barreira, não para o complexo do tipo π . Portanto, a fim de considerar uma imagem detalhada do mecanismo de reação, os complexos σ -pré-barreira devem ser considerados. Além disso, foi dada atenção à fato de que em cada complexo pré-barreira do tipo σ levava a possibilidade de rotação ao longo do diedro CCOH gerando dois confôrmeros distintos para os complexos σ -pré-barreira, com diferentes energias. O mecanismo mais detalhado para a adição de OH ao composto insaturado deve considerar a formação reversível de um ou dois π -PC (dependendo da simetria do composto insaturado) e formação consecutiva de dois σ -PC, cada um deles levando consecutivamente ao produto correspondente, passando pelo estado de transição. Este mecanismo proposto é apresentado abaixo (R.33 a R.42).



Os coeficientes de velocidade para cada confôrmero foram calculados a partir da equação 12, onde os coeficientes de velocidade ($k_{i1,n} + k_{i2,n}$) foram calculados de acordo com a

Equação 23.

Os coeficientes de velocidade global, em diferentes valores de temperatura, foram previstos de acordo com a **Equação 13** e mostrados na **Figura 24**.

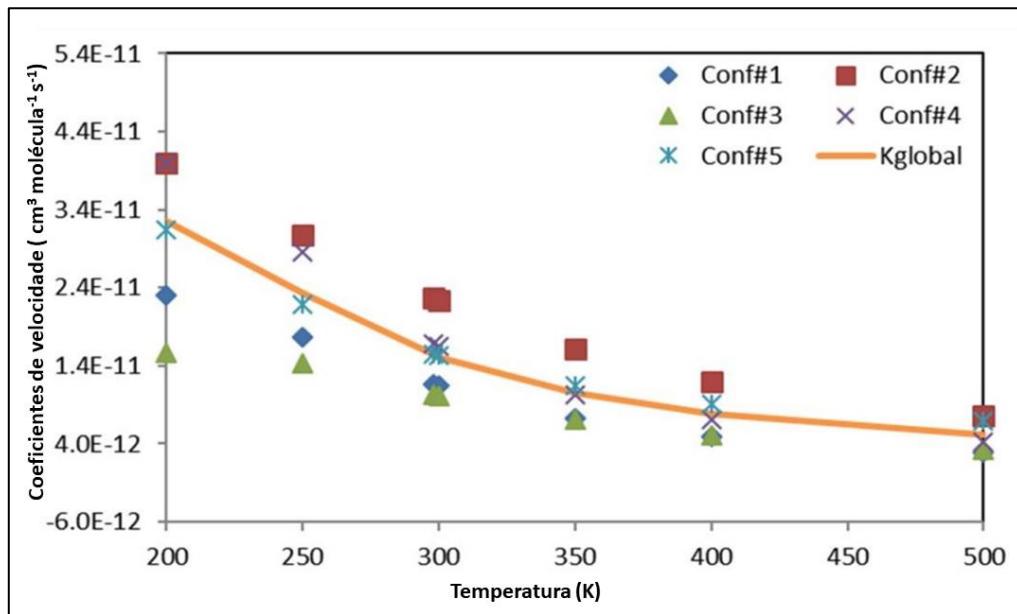


Figura 24: Coeficientes velocidade (caso 3, $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) em função da temperatura (K).

A partir da descrição teórica detalhada da reação 1-penteno + OH, considerando todos os confôrmeros do reagente e os diferentes intermediários da reação (π -PCs e σ -PCs), o coeficiente de velocidade em temperatura ambiente resultante é $1,54 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e os parâmetros de Arrhenius são $-1,50 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $1,18 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Conforme discutido para os resultados do caso 2, os coeficientes de velocidade global têm forte contribuição de $k_5(T)$. Uma comparação entre os resultados para os casos 1 a 3 e os dados experimentais (MCGILLEN et al., 2007) é apresentado na **Figura 25**.

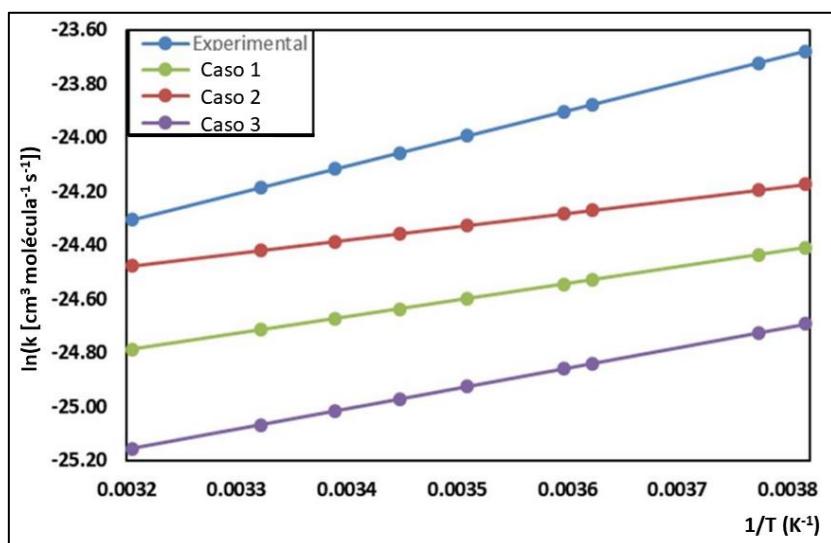


Figura 25: Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de velocidade (casos 1 – 3 e dados experimentais, em $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$).

A partir desta figura, e dos parâmetros de Arrhenius mostrados e discutidos acima, pode-

se observar que a faixa de coeficiente de velocidade em função da temperatura do caso 2 mostra uma concordância aparentemente boa com os dados experimentais, mas a dependência da temperatura não está bem descrita. De fato, a melhor concordância da temperatura dependência é encontrada no caso 3, no qual todos os possíveis intermediários e conformações dos reagentes têm sido incluído. Os dados previstos do caso 3 desviam-se sistematicamente dos dados experimentais com uma média valor de desvio de 60%, sendo tal descrição sugerida como o melhor tratamento teórico da adição de OH reação a este composto insaturado.

6. RESULTADOS II: REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS

Neste trabalho foi proposto o estudo de um total de 94 reações envolvendo a reação entre DMS e radical OH e os demais compostos formados de oxidações subsequentes. A Tabela 2 mostra as energias relativas, barreiras e coeficientes de velocidade para todas as reações possíveis entre o radical OH e DMS (R1 – R3), com os outros compostos de enxofre (R4 – R77). Na **Tabela 2** os lugares onde V# apresenta um traço (-) são reações sem barreira.

Tabela 2: Reações envolvendo as reações dos compostos sulfurados.

	Reação	ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)	V# (kcal mol ⁻¹)	k ^a	k (literatura)	Referência
Reações envolvendo DMS						
R1	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$	- 9,57	-	$4,82 \times 10^{-11*}$	$5,81 \times 10^{-11*}$	1
R2	$\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-24,00	-0,34 -0,96	$1,75 \times 10^{-12*}$	$3,83 \times 10^{-12*}$	1
Reações envolvendo DMS.OH						
R4	$\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{OH}$	9,57	-	$1,15 \times 10^{6**}$	$1,02 \times 10^{6**}$	1
R5	$\text{DMS.OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SOH} + \text{CH}_3$	10,33	23,26	$1,73 \times 10^{-05**}$	***	-
R6	$\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{OH})(\text{OO})\text{CH}_3$	-13,08	-	$1,70 \times 10^{-13*}$	***	-
R7	$\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	-14,77	7,28	$1,29 \times 10^{-20*}$	$7,0 \times 10^{-13*}$	2
Reações com CH_3SCH_2						
R8	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OH}$	-44,94	-	$5,88 \times 10^{-12}$	***	-
R9	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SCH}_2$	31,33	-	$8,35 \times 10^{-10**}$	$7,36 \times 10^{-11} \text{ b}^{**}$	3
R10	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$	-45,28	-	$7,21 \times 10^{-12*}$	***	-
R11	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH} + \text{H}_2\text{O}$	-14,29	4,33	$9,47 \times 10^{-19*}$	***	-
R12	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_2\text{OH}$	-17,77	35,46	$6,95 \times 10^{-40*}$	***	-
R13	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$	-30,98	1,55	$2,13 \times 10^{-15*}$	$2,30 \times 10^{-13*}$	4
R14	$\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{OO})\text{CH}_2$	9,24	11,62	$9,83 \times 10^{-24*}$	***	-
Reações com DMSO						
R15	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3$	-7,43	0,85	$3,15 \times 10^{-11*}$	$1,44 \times 10^{-10*}$	5
R16	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{Produtos}$	-	-	$3,15 \times 10^{-11*}$	$(5,9 \pm 1,5) \times 10^{-11*}$	6
R17	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3$	49,38	-	$1,50 \times 10^{+15}$	***	-
R18	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-15,97	0,80	$4,36 \times 10^{-14*}$	$3,88 \times 10^{-15*}$	5
R19	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_3$	-10,05	-	$3,16 \times 10^{-11*}$	***	-
R20	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_2 + \text{OH}$	-35,55	19,49	$2,44 \times 10^{-29}$	***	-
R21	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3 + \text{O}_2$	-45,30	42,77	$4,72 \times 10^{-44*}$	$< 1 \times 10^{-19}$	6
R22	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	-56,22	1,32	$9,84 \times 10^{-17*}$	$(5,0 \pm 3,8) \times 10^{-13*}$	6

^a- a 298 K; ^b- a 300 K; * = $\text{cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ** = s^{-1} ; *** = sem incidência na literatura; 1- (WILLIAMS et al., 2007); 2- (WILLIAMS et al., 2009); 3- (MOUSAVIPOUR; EMAD; FAKHRAEE, 2002); 4- (ATKINSON et al., 2004); 5- (RESENDE et al., 2005); 6- (FALBE-HANSEN et al., 2000);

Continuação Tabela 2

	Reação	ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)	V# (kcal mol ⁻¹)	k ^a	k (literatura)	Referência
R23	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3 + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})(\text{OO})\text{CH}_3$	-17,33	4,11	$8,51 \times 10^{-18*}$	***	-
R24	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{OO}$	-28,67	3,14	$7,91 \times 10^{-17*}$	***	-
R25	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})(\text{OO})\text{CH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3 + \text{NO}_2$	-17,32	9,62	$6,11 \times 10^{-17*}$	***	-
R26	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3$	66,34	-	$8,55 \times 10^{-34**}$	***	-
R27	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3 + \text{CH}_3$	-17,06	40,39	$2,31 \times 10^{-43*}$	$< 3 \times 10^{-13*}$	6
R28	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	-26,47	37,31	$7,16 \times 10^{-41*}$	***	-
R29	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{produtos}$	-	-	$6,13 \times 10^{-32*}$	$4,98 \times 10^{-37*}$	7
R30	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_2\text{OH}$	-17,77	35,46	$2,99 \times 10^{-40**}$	***	-
R31	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$	-0,33	73,63	$2,12 \times 10^{-42**}$	***	-
R32	$\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2 \rightarrow \text{DMSO}$	-24,46	19,60	$1,31 \times 10^{-02**}$	$2,26 \times 10^{-02**}$	8
R33	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH} + \text{O}_2$	-35,77	43,66	$1,50 \times 10^{-47*}$	***	-
R34	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_2\text{O}$	-44,63	39,34	$9,93 \times 10^{-13**}$	$2,92 \times 10^{-13**}$	9
R35	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO} \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_2\text{OO}$	23,82	-	$1,12 \times 10^{-25}$	***	-
R36	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-66,75	56,26	$3,41 \times 10^{-29}$	***	-
R37	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O} + \text{OH}$	40,57	-	$1,54 \times 10^{-15}$	***	-
R38	$\text{CH}_3\text{S} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SOH}$	-70,98	-	$3,33 \times 10^{-12*}$	***	-
R39	$\text{CH}_3\text{SO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$	-64,06	-	$3,44 \times 10^{-12*}$	***	-
R40	$\text{CH}_3\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{O}_2$	-64,29	-	$1,38 \times 10^{-11*}$	***	-
R41	$\text{CH}_3\text{SO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{produtos}$	-39,80	-	$1,12 \times 10^{-13*}$	***	-
R42	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-	-	$1,14 \times 10^{-13*}$	$3,2(\pm 0,9) \times 10^{-13*}$	11
R43	$\text{CH}_3\text{SCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCO} + \text{H}_2\text{O}$	-10,69	15,69	$9,70 \times 10^{-26}$	***	-
R44	$\text{CH}_3\text{SCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{OO})\text{CHO}$	-29,03	1,13	$2,21 \times 10^{-11}$	***	-
R42	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-14,30	16,72	$1,02 \times 10^{-26}$	***	-
R43	$\text{CH}_3\text{SCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SCO} + \text{H}_2\text{O}$	-29,03	1,13	$2,21 \times 10^{-11}$	***	-

^a- a 298 K; * = $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$; ** = s^{-1} ; *** = sem incidência na literatura; 2- (WILLIAMS et al., 2009); 5- (RESENDE et al., 2005); 6- (FALBE-HANSEN et al., 2000); 7- (ZHU; BOZZELLI, 2006); 8- (RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2011a); 9- (JIN; ASATRYAN; BOZZELLI, 2012); 10- (CAO et al., 2013); 11- (BORISSENKO et al., 2003)

Continuação Tabela 2

	Reação	ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)	V# (kcal mol ⁻¹)	k ^a	k (literatura)	Referência
R44	$\text{CH}_3\text{SCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{OO})\text{CHO}$	-14,30	16,72	$1,02 \times 10^{-26}$	***	-
R45	$\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{OO} \rightarrow \text{HOSOOCH}_3$	-26,03	45,23	$4,74 \times 10^{-21}$	***	-
R46	$\text{CH}_3\text{SOH} + \text{OH} \rightarrow \text{PC}_{56}$	-18,60	-	$2,29 \times 10^{-12}^*$	***	-
R47	$\text{PC}_{56} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	-26,32	3,03	$2,89 \times 10^{+10}^{**}$	***	-
R48	$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OOO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{O}_2$	-34,43	0,30	$3,60 \times 10^{+12}$	***	-
R49	$\text{CH}_3\text{SO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SO}_2$	15,95	-	$5,17 \times 10^{+02}^{**}$	$(5,11 \pm 1,5) \times 10^{+02}^{**}$	12
R50	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{PC}_{61}$	-24,61	-		***	-
R51	$\text{PC}_{61} \rightarrow \text{CH}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-22,60	0,66	$5,57 \times 10^{+12}^{**}$	***	-
R52	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$	-21,08	-	$4,81 \times 10^{-11}^*$	***	-
R53	$\text{CH}_3\text{SO}_2 + {}^3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{S}(\text{O}_2)(\text{OO})$	-12,69	4,76	$3,95 \times 10^{-18}^*$	***	-
R54	$\text{CH}_2\text{SO}_2 + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$	-43,52	5,80	$3,46 \times 10^{-19}^*$	***	-
R55	$\text{CH}_3\text{SO}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SO}_3$	5,40	12,59	$3,20 \times 10^{+03}^{**}$	$12,10^{**}$	10
R56	$\text{CH}_3\text{SO}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH}$	-1,43	29,53	$2,89 \times 10^{-09}^{**}$	***	-
R57	$\text{SO}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{HOSO}_2$	-26,61	0,36	$1,09 \times 10^{-12}^*$	$1,31 \times 10^{-12}^*$	4
R58	$\text{SO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_3$	-41,99	1,36	$2,25 \times 10^{-16}^*$	$< 5 \times 10^{-15}$	16
R59	${}^1\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$	-2,95	26,96	$3,76 \times 10^{-34}^*$	***	-
R60	${}^1\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$	-42,34	50,33	$1,39 \times 10^{-52}^*$	***	-
R61	$\text{CH}_3\text{OSO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{SO}_3$	32,67	42,81	$2,17 \times 10^{-18}$	***	-
R62	$\text{HOSO}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	-86,11	-	$1,01 \times 10^{-13}^{**}$	***	-
R63	$\text{O}_2 + \text{HOSO}_2 \rightarrow \text{HOSOOOO}$	-13,07	-	$2,31 \times 10^{-13}^*$	$5,58 \times 10^{-13}^*$	14
R64	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	-22,50	12,38	$2,99 \times 10^{-23}^*$	$2,41 \times 10^{-15}^*$	15

^a- 298 K; * = $\text{cm}^3 \text{moléc}^{-1} \text{s}^{-1}$; ** = s^{-1} ; *** = sem incidência na literatura; 4- (ATKINSON et al., 2004); 10- (CAO et al., 2013); 12-(MAI et al., 2018); 13- (RAY et al., 1996); 14- (WANG et al., 2018); 15-(REINER; ARNOLD, 1993); 16-(WANG et al., 2018).

Essas várias reações elementares são extensivamente detalhadas nos tópicos 6.1, 6.2 e 6.3 e a descrição cinética encontra-se no tópico 6.4.

6.1 Reações do DMS + OH

Como sugerido na literatura, a reação DMS + OH pode ser descrita por adição de OH e caminhos de abstração de hidrogênio (ATKINSON et al., 2004; BARNES; HJORTH; MIHALAPOULOS, 2006). A partir do caminho de abstração de hidrogênio, várias possíveis estruturas de ponto de sela foram exploradas. Esta busca resultou em dois pontos de sela, que diferem na posição do grupo hidroxila em relação ao DMS. No primeiro, o diedro S-C-O-H, demonstrou um valor de 150,3°, esse caminho foi chamado de equatorial (pela posição do hidrogênio). O segundo tem o mesmo diedro com ângulo de 36,3° e foi chamada de axial. Os cálculos do IRC sugeriram que os valores de energia dos pontos mais distantes na região dos reagentes estavam abaixo da soma das energias dos reagentes isolados. Por esta razão, foram localizados intermediários complexo pré-barreira, designados como PC. Como os complexos

de pré-barreira de energia total coincidem com as energias totais dos últimos pontos do IRC correspondente, as conexões entre os complexos de pré-barreira e os produtos de abstração de hidrogênio são propostas através de curvas de coordenadas de reação nas quais os pontos de sela correspondentes estão localizados, enquanto os reagentes isolados e os complexos pré-barreira são conectados através de reações sem barreira. Os pontos de sela serão simplificados à “TS”, sigla para *Transition State*. Ambas as suas geometrias estão mostradas na **Figura 26**.

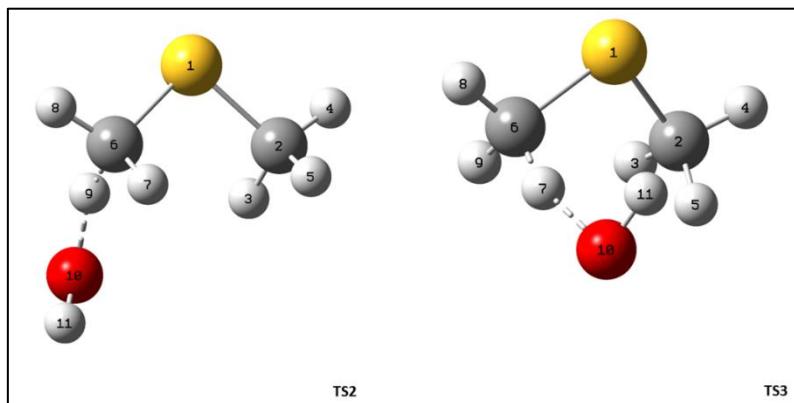


Figura 26: Pontos de sela responsáveis pela abstração de OH do DMS.

Com isso, o caminho de abstração foi concluído e passou-se a estudar o caminho de adição para completar a reação. A reação de adição de OH leva à formação do aduto DMS.OH, que se localiza a 9,57 kcal.mol⁻¹, abaixo dos reagentes isolados. A formação do aduto é descrita por uma curva de reação sem barreiras. Feitos todos esses cálculos, foi possível montar o diagrama de energia para a reação proposta, bem como um diagrama de diferença de energia, tomando como referência os reagentes.

Esta reação é sem barreira e por isso foi tratada através de uma curva de potencial ligando o DMS.OH aos seus reagentes, que nos dá um perfil de energia para uma reação de dissociação, ou adição. Então foram feitos os *inputs* para os cálculos de energia dos passos da curva de potencial, que nada mais são que a geometria do produto desejado, com o aumento gradual da coordenada de reação, nesse caso, a ligação S-O, com 0,20 Å de distância para cada ponto.

A presença de um intermediário complexo pré-barreira no canal de abstração de hidrogênio já foi apontada na literatura. González-García e colaboradores relataram um complexo pré-barreira no qual o hidrogênio do grupo OH interage com o átomo de enxofre, semelhante ao PC3 relatado aqui (GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2005, 2007). Até onde se sabe, a segunda reação de abstração de hidrogênio ainda não foi relatada. Nestes mesmos trabalhos há a descrição da reação de adição de radical OH ao DMS, no entanto é dito que este intermediário vem do mesmo complexo pré-barreira da reação de abstração de hidrogênio passando por um TS de rotação levando a formação da adição. Por não considerar a presença de O₂ a reação consecutiva do DMS.OH é a dissociação, que será comentada posteriormente. Sendo assim a etapa de adição de OH ao DMS demonstra diferença com a literatura existente.

Uma vez que as alturas da barreira para abstração de hidrogênio são maiores, o caminho de adição de OH é cineticamente preferido. No entanto, este caminho é reversível, e é provável que, na ausência de reações consecutivas do aduto DMS.OH, ocorra a dissociação e os reagentes entrem no canal de captação de hidrogênio, em um processo controlado termodinamicamente.

Estes produtos de oxidação inicial do DMS continuam reagindo com compostos presentes na atmosfera. Primeiramente será descrita a reação subsequente do DMS-OH. Este pode reagir com o O₂ levando a uma abstração de hidrogênio formando DMSO e HO₂. Esta reação de

abstração de hidrogênio possui ponto de sela que passa por uma barreira de 7,22 kcal mol⁻¹ com correção de ponto zero. O DMS.OH pode também levar a um canal de adição ao reagir com o O₂, esta reação é sem barreira possuindo uma energia relativa igual a -0,83 kcal mol⁻¹.

O DMSOH pode também passar pelo canal de dissociação formando CH₃SOH e CH₃, no entanto esta rota apresenta barreira muito maior, igual a 23,26 kcal mol⁻¹, e por esta razão, não é esperado que este canal ocorra. Esse canal de dissociação também foi relatado por González-García e colaboradores, que afirmaram que, na ausência de O₂, o intermediário DMS.OH sofre dissociação em CH₃SOH e CH₃ (GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2005, 2007). Nossos resultados sugerem que, na ausência de O₂, o intermediário DMS.OH dissocia-se novamente em reagentes DMS + OH, que entram no canal de abstração de hidrogênio, conforme mencionado acima. Nesses mesmos trabalhos, é relatada a reação de adição do radical OH ao DMS, porém é dito que esse intermediário provém do mesmo complexo pré-barreira da reação de abstração do hidrogênio passando por uma rotação TS levando à formação da adição. A **Figura 27** mostra o diagrama de energia para as reações envolvendo DMS e o radical OH.

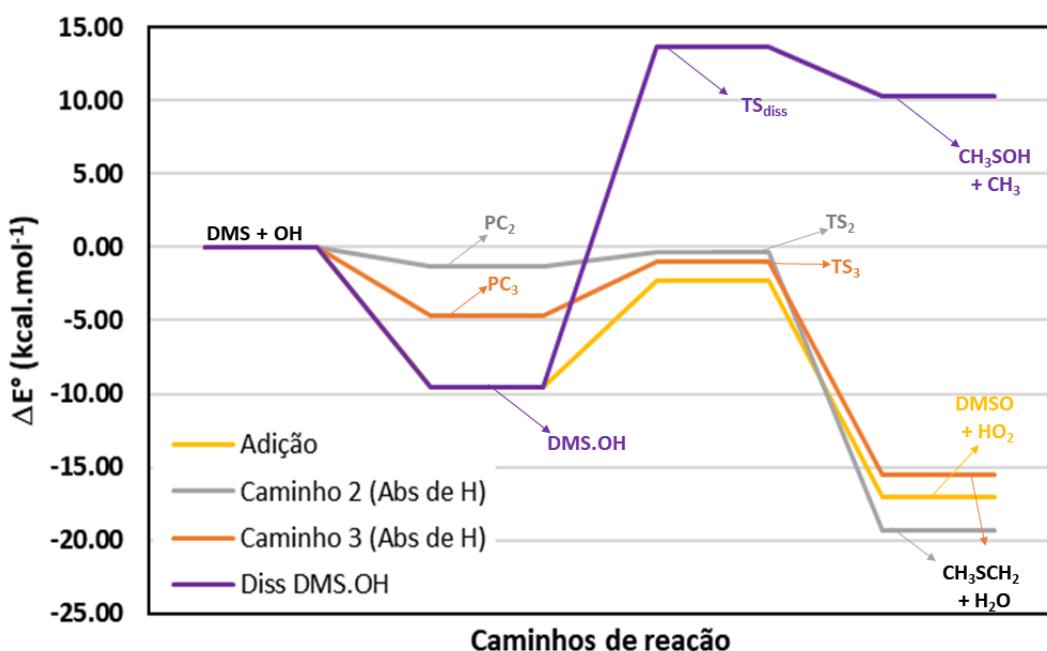


Figura 27: Diagrama de energia dos caminhos iniciais da reação de oxidação do DMS pelo radical OH. Sendo o Caminho 2 o que passa pelo PC₂ e TS₂ e o caminho 3 que passa pelo PC₃ e TS₃ e as reações consecutivas envolvendo o intermediário DMS.OH.

6.2 Reações do DMSO

O DMSO formado pode ser oxidado pelo radical OH, podendo formar um produto de abstração de hidrogênio ou um produto de adição do radical OH. A reação de abstração de hidrogênio do DMSO possui ponto de sela em seu caminho. Assim como a reação de abstração de hidrogênio do DMS, este caminho mostra, através de cálculo IRC, que possui intermediário complexo pré-barreira. A reação envolvendo a adição do radical OH ao DMSO não possui barreira, chegando ao produto com energia relativa de -7,25 kcal mol⁻¹. Este produto de adição do OH ao DMSO, passa por uma barreira, e leva a uma dissociação formando um CH₃SOOH e CH₃.

Na **Figura 28** é demonstrado o diagrama de energia relativa envolvendo as reações de DMSO com OH.

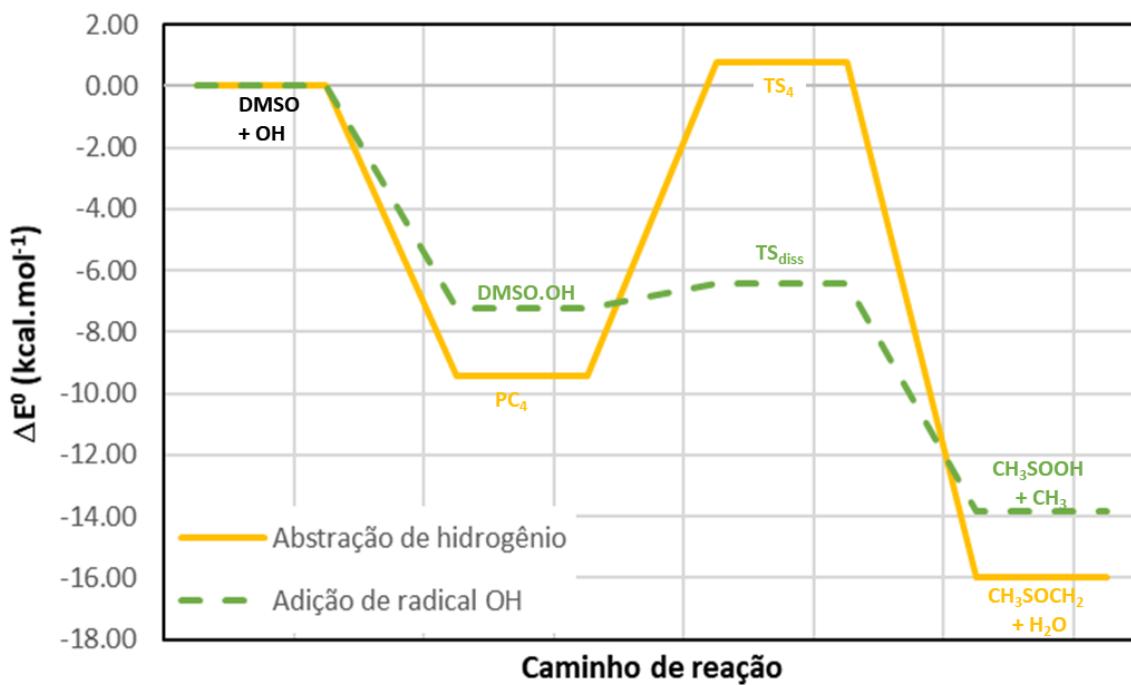


Figura 28: Diagrama de energia relativa comparando os caminhos de abstração de hidrogênio e reação de adição de radical OH e dissociação desde intermediário.

Os caminhos citados da reação seguem as mesmas descrições dos trabalhos de Wang e Zhang e de Baptista e colaboradores. Nestes trabalhos a etapa de adição de radical OH ao DMSO seguida pela eliminação da metila também se deu através de uma reação sem barreira onde o radical OH interage com o enxofre do DMSO formando o intermediário DMSO.OH que passa por um TS que leva a formação de MSIA e CH₃. No trabalho teórico de Wang e Zhang essa etapa da adição de OH ao DMSO levou a um intermediário com energia igual a -11,14 kcal.mol⁻¹ e uma barreira igual a 4,02 kcal.mol⁻¹ em nível MP2/6-311G(d,p) enquanto que no trabalho atual foi encontrado o intermediário DMSO.OH e TS igual a -10,05 e 2,07 kcal.mol⁻¹, respectivamente (WANG; ZHANG, 2002).

Na reação de abstração de hidrogênio é relatado um complexo pré-barreira formado entre o DMSO e radical o OH, no entanto a interação ocorre entre o hidrogênio do radical OH e o enxofre do DMS, este complexo então segue para um ponto de sela que leva a formação de CH₃SOCH₂ e H₂O. Uma comparação entre a geometria do intermediário complexo pré-barreira da reação de abstração de hidrogênio do DMSO pelo radical OH do trabalho de Baptista e colaboradores 2008 e o intermediário complexo pré-barreira encontrado neste trabalho na **Figura 29** (BAPTISTA; DA SILVA; ARBILLA, 2008b).

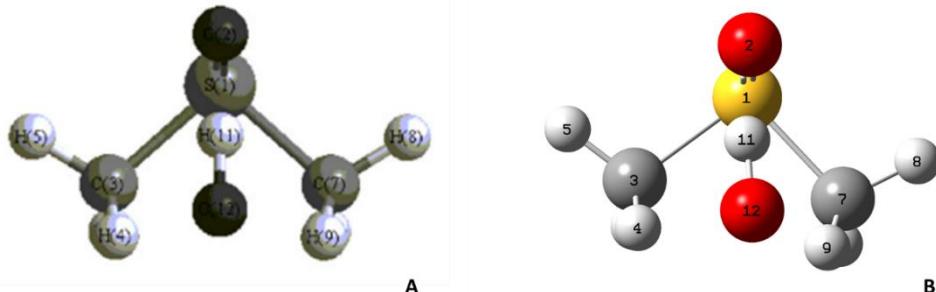


Figura 29: Intermediário complexo pré-barreira trabalho de Baptista *et al* 2008 em nível PMP2/6-311G(d,p) (figura A, intermediário a esquerda) e o intermediário complexo pré-barreira encontrado neste trabalho (figura B, intermediário a direita).

A barreira desta reação encontrado por Baptista foi igual a 11,42 kcal.mol⁻¹ em nível PMP2/6-311G(d,p), enquanto que neste trabalho foi encontrado 10,21 kcal.mol⁻¹, estando os dois resultados em boa concordância.

O DMSO também pode dissociar, levando a CH₃SO + CH₃. A reação de dissociação do DMSO em CH₃SO e CH₃ foi estudada experimentalmente por Gross e colaboradores, sendo o Δ_rH desta reação igual a 57,36 kcal.mol⁻¹. No presente trabalho foi encontrado um ΔH igual a 51,17 kcal.mol⁻¹ estando assim em bom acordo com o resultado experimental presente na literatura (GROSS et al., 1993).

Outros caminhos de reação foram pensados para o DMSO por oxidação por O₃ ou NO₃. Estes oxidantes citados passaram pelos cálculos teóricos em nível M06-2x/ACCT sendo os resultados comparados com a literatura disponível. Ângulo e distâncias do O₃ e NO₃ foram coletadas e comparadas e podem ser encontradas nos anexos.

A reação entre o DMSO e O₃ trouxe uma possibilidade TS onde está tem uma barreira de 42,77 kcal.mol⁻¹ com correção de ponto zero. Este resultado explicaria porque no trabalho experimental de Falbe-Hansen e colaboradores não é detectada a formação de DMSO₂ oriundo da reação entre DMSO e ozônio visto que é necessário uma quantidade de energia muito elevada para que a mesma ocorra (FALBE-HANSEN et al., 2000).

Já a reação entre o DMSO e NO₃ trouxe duas possibilidades de pontos de sela com geometrias e energias diferentes entre si porem os dois chegam a formação de DMSO₂ e NO₂. O TS possui barreira de energia com correção de ponto zero de 1,32 kcal mol⁻¹, respectivamente. Falbe-Hansen e colaboradores relatam que na reação entre DMSO e NO₃ há uma alta conversão em DMSO₂ e NO₂, isto poderia ser explicado por as possíveis barreiras serem pequenas (FALBE-HANSEN et al., 2000).

Foram também realizados cálculos envolvendo a reação de adição entre o DMSO e O₂ levando a formação de DMSO.O₂. O O₂ pode ser detectado em estado singlete, que seria seu estado excitado. É possível encontrar dois estados excitados distintos sendo eles o ¹Δ_g e ¹Σ_g⁺ que possuem, respectivamente, energia igual a 22,54 e 37,51 kcal mol⁻¹ em relação a forma ³Σ_g⁻ que é sua forma fundamental. O estado ¹Σ_g⁺ é bastante instável, sob condições atmosféricas, tendo uma vida útil de 11,80s, sendo convertido ao estado fundamental do O₂. O O₂ comumente chamado de singlete (¹O₂) é o estado ¹Δ_g e, para esta espécie, foi encontrada concentração média de 1,70x10⁸ moléculas cm⁻³, podendo chegar a 5,00x10¹¹ moléculas cm⁻³ (GARCIA, 2005; SARKAR; BANDYOPADHYAY, 2020).

Foi encontrado o ponto de sela em estado singlete, mostrando barreira de apenas 4,11 kcal mol⁻¹ para esta reação (portanto, no caminho de reação de DMSO com ¹O₂). Diversas tentativas foram realizadas para encontrar o TS que levasse à reação de DMSO com O₂ em estado fundamental, porém não foi encontrando.

Uma vez que seja formado o produto DMSO.O₂ este poderia reagir com NO levando a formação de DMSO₂ e NO₂. O cálculo teórico do óxido nítrico (NO) trouxe como resultado o valor da distância N-O de 1,137 Å, sendo o valor experimental igual a 1,154 Å (NIST, 2023).

O CH₃SOCH₂, produto formado pela abstração de hidrogênio do DMSO pelo radical OH, pode reagir com O₂ num canal de adição, gerando CH₃SOCH₂O₂. Na **Figura 30** está descrito o diagrama de energia envolvendo todas as possíveis rotas de oxidação do DMSO.

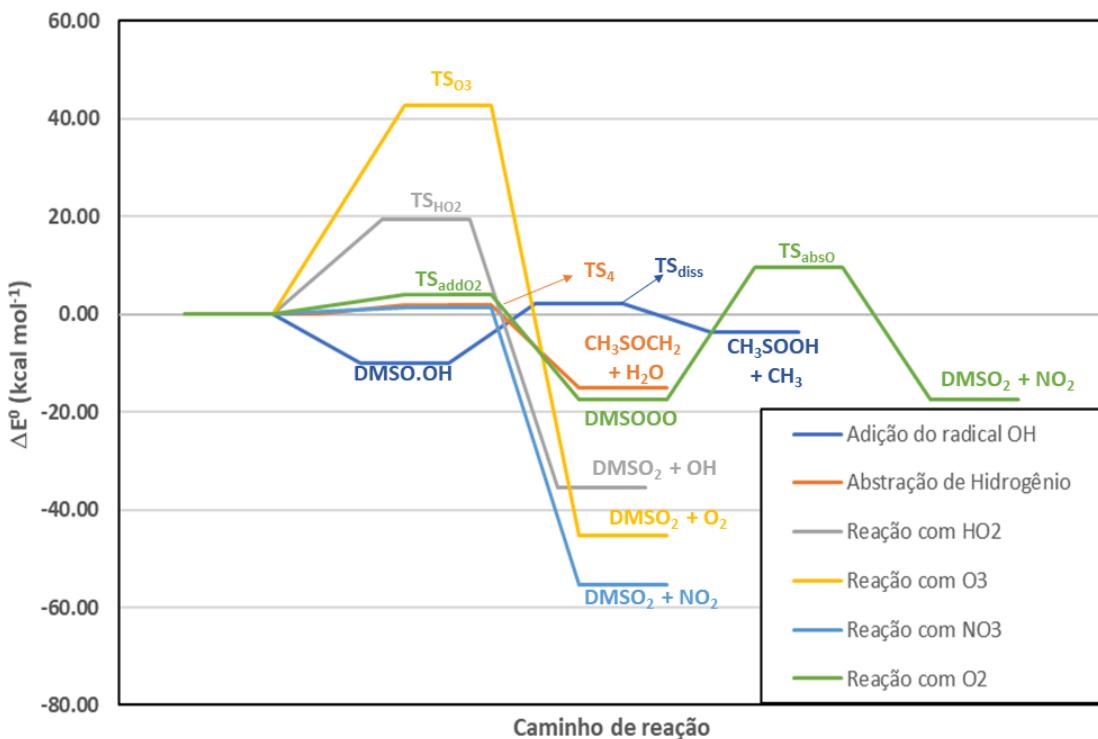


Figura 30: Diagrama com as energias relativas dos diversos caminhos possíveis de reação envolvendo o DMSO.

6.3 Reação dos radicais organossulfurados

O DMSO_2 então pode passar por duas reações, sendo elas: a dissociação de uma metila ou reagir com radical OH. Na reação do DMSO_2 com o radical OH duas rotas distintas podem ocorrer: adição de radical OH ao enxofre e a dissociação de metila formando o MSA ou adição de radical OH a metila com dissociação em CH_3SO_2 e CH_3OH .

Seguindo pela rota de adição de radical OH ao enxofre com dissociação da metila temos dois possíveis TS. O TS15 sofre uma distorção de Jahn-Teller (este efeito ocorre quando molécula não-linear tem orbitais degenerados populados desigualmente e está sofrendo uma deformação espontânea de geometria para remover a degenerescência e isto causa uma redução na energia do sistema) tendo menor energia que o TS14.

Ainda é possível que haja a adição de radical OH a metila, ao invés, do enxofre, com isso havendo a formação de CH_3SO_2 e CH_3OH . Para a comparação entre os três caminhos descritos da reação do DMSO_2 e radical OH temos o diagrama de energia na **Figura 31**.

A reação formando CH_3SO_2 e CH_3OH e a formação de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ e CH_3 que passa pelo TS14 possuem barreiras muito próximas sendo elas 37,31 e 40,29 kcal mol⁻¹, respectivamente. Mesmo a reação de formação de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ e CH_3 que passa pelo TS15 apesar de ser um pouco mais de 10 kcal mol⁻¹ de diferença das demais, essa barreira é igual a 27,24 kcal mol⁻¹, ainda possui uma barreira elevada para uma reação atmosférica.

O CH_3SO_2 pode ser oxidado pelo radical OH passando por uma reação de adição formando o ácido metanossulfônico (MSA). Não foi localizado TS para esta reação, sendo esta elucidada através da curva de potencial. Esta reação possui um ΔE^0 igual a -83,40 kcal mol⁻¹, em relação aos seus reagentes, havendo uma grande estabilização do sistema pós reação.

O produto de abstração de hidrogênio oriundo da oxidação primária do DMS (CH_3SCH_2), o CH_3SCH_2 , pode dissociar levando a formação de CH_3 e SCH_2 . Sendo esta uma reação sem barreira e possui um ΔE^0 igual a 31,33 kcal mol⁻¹. Mousavipour e colaboradores realizaram um estudo teórico em nível MP4SDTQ/6-311G(D,P) e relataram um ΔE^0 igual a 32,38 kcal mol⁻¹

(MOUSAVIPOUR; EMAD; FAKHRAEE, 2002).

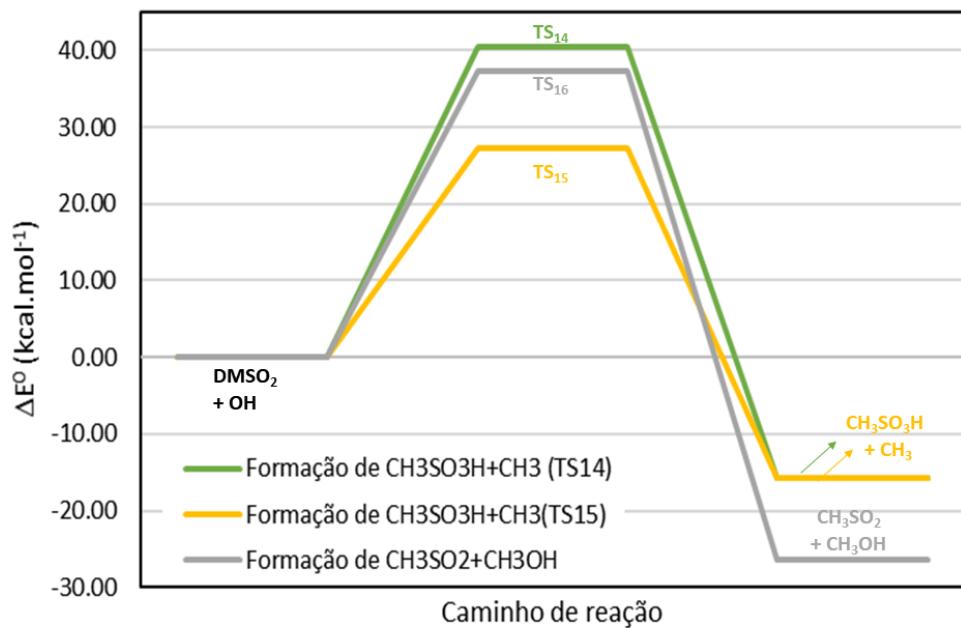


Figura 31: Diagrama de energia dos caminhos de reação envolvendo as reações entre DMSO_2 e radical OH.

O CH_3SCH_2 pode seguir pela rota de adição do oxigênio presente na atmosfera, formando o produto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ ou $\text{CH}_3\text{S}(\text{OO})\text{CH}_2$. Estas barreiras são de 1,55 e 11,62 kcal mol⁻¹, respectivamente.

O CH_3SCH_2 também pode reagir com o radical OH, sendo capaz de formar produto de adição, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OH}$ ou $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$, ou formando CH_3S e CH_2OH . Os caminhos que levam a formação de adição são reações sem barreiras. Na **Figura 32** é possível visualizar o diagrama de energia das rotas possíveis de reação do CH_3SCH_2 .

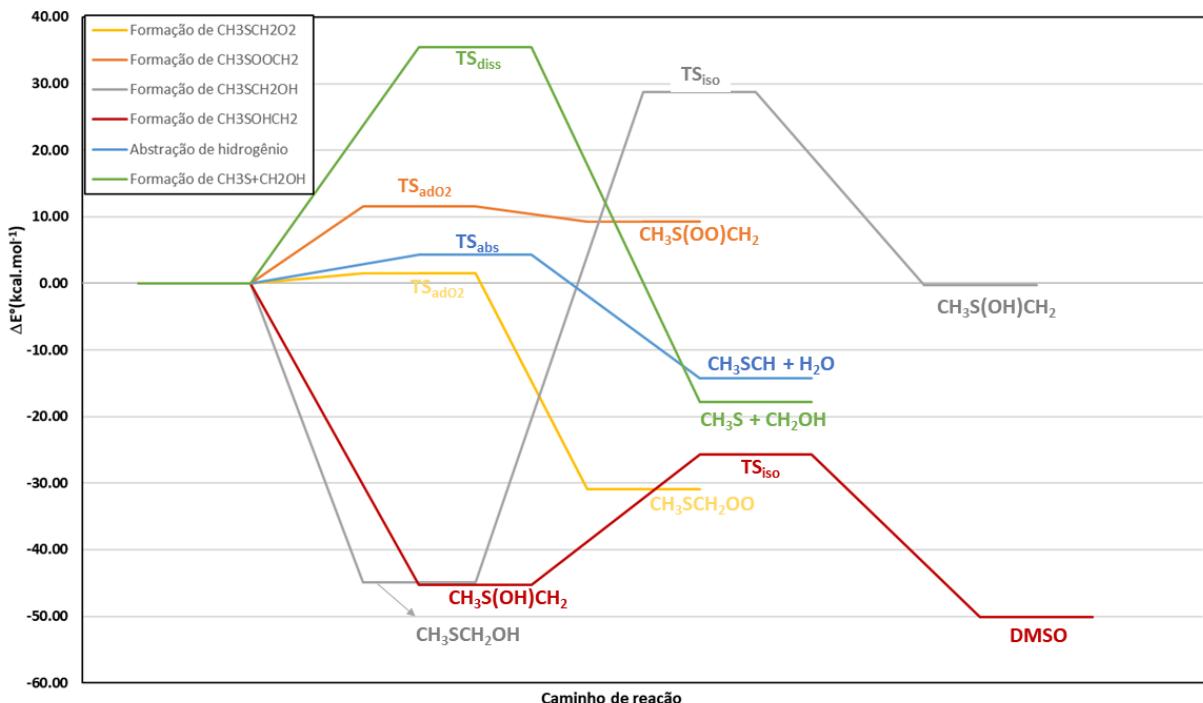


Figura 32: Diagrama de energia envolvendo os caminhos de reação do CH_3SCH_2 .

O $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OH}$ pode isomerizar levando a formação de $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$ sendo uma reação com barreira igual a 73,63 kcal mol⁻¹. Outra rota possível é a isomerização do $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$ levando a formação do DMSO com barreira igual a 19,60 kcal mol⁻¹.

O produto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ pode então reagir com HO_2 levando a formação de $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH}$ e O_2 . Esta reação possui TS, levando a uma barreira de 43,66 kcal mol⁻¹ com correção de ponto zero. Por ser necessário muito energia para a formação do produto $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2\text{H}$, a abertura desse canal se mostra pouco provável.

Outra reação que pode ocorrer com o $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ é a isomerização, mais precisamente o oxigênio final se voltar para o enxofre, e em seguida ocorrer uma dissociação levando a formação de CH_3SO e CH_2O . Esta reação possui um TS que forma uma barreira igual a 39,34 kcal mol⁻¹ com correção de ponto zero. Uma vez encontrado em TS, foi realizado cálculo IRC que levaram do reagente aos produtos. Esta reação foi descrita por Hao e colaboradores através de cálculos teóricos em nível MP2/6-311++G** e sendo encontrada uma barreira igual a 40,12 kcal mol⁻¹, sendo esta barreira muito próxima a encontrada neste trabalho (HAO et al., 2017). Na **Figura 33** temos o diagrama de energia com correção de ponto zero das reações que envolvem o $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$.

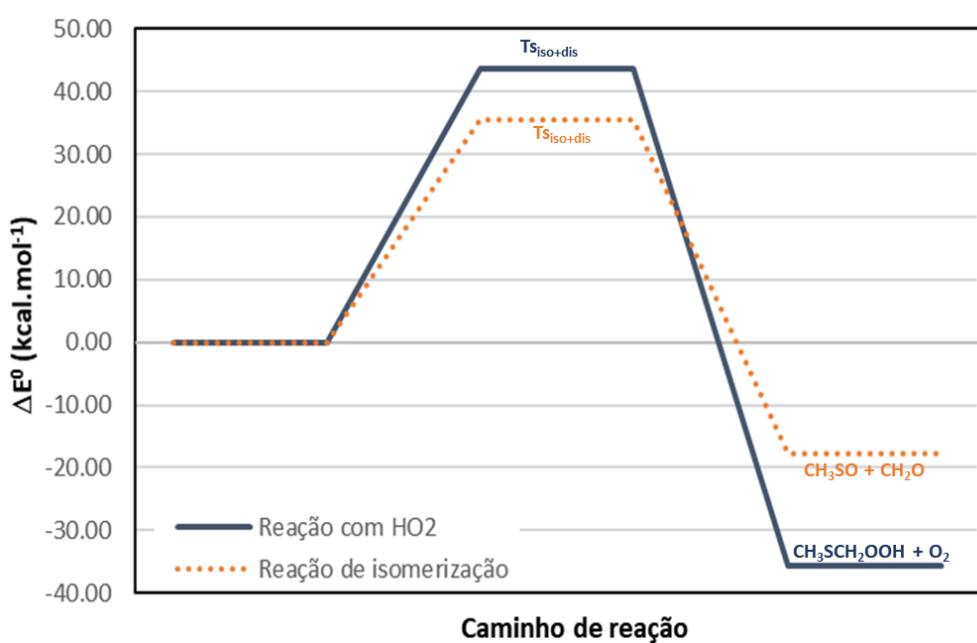


Figura 33: Diagrama de energia com correção de ponto zero envolvendo o $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$.

Apesar de a reação de isomerização ser 4,32 kcal mol⁻¹ a menos que a reação entre $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}_2$ e HO_2 . No entanto a reação de isomerização tem uma barreira menor em sua reação reversa do que a reação com o HO_2 . No entanto as duas reações precisam de energia muito alta para ocorrer.

O CH_3SO pode continuar sendo oxidado na atmosfera, sendo o radical OH um possível reagente levando a formação de um produto de adição. Este caminho foi calculado e em seus cálculos de otimizações de geometria, foi possível identificar a presença de dois rotâmeros ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}_a$ e $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}_b$) do produto esperado, sendo diferenciados pela orientação do hidrogênio ligado ao oxigênio em relação ao plano da molécula. Ambas as reações não tiveram ponto de sela, tendo seus caminhos de reação bem elucidados através de cálculos de curvas de potencial. Foi identificado que o $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{H}_b$ é o mais estável, tendo esta reação um ΔE° igual a -64,06 kcal mol⁻¹, enquanto a reação que origina o $\text{H}_3\text{CSO}_2\text{H}_a$ tem seu ΔE igual -64,29 kcal mol⁻¹. É possível ver o diagrama de energia destes caminhos na **Figura 34**.

O $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ pode passar por uma reação sem barreira de dissociação levando a

formação de CH_3SO_2 e OH. Esta reação possui uma energia relativa igual a 19,67 kcal mol⁻¹.

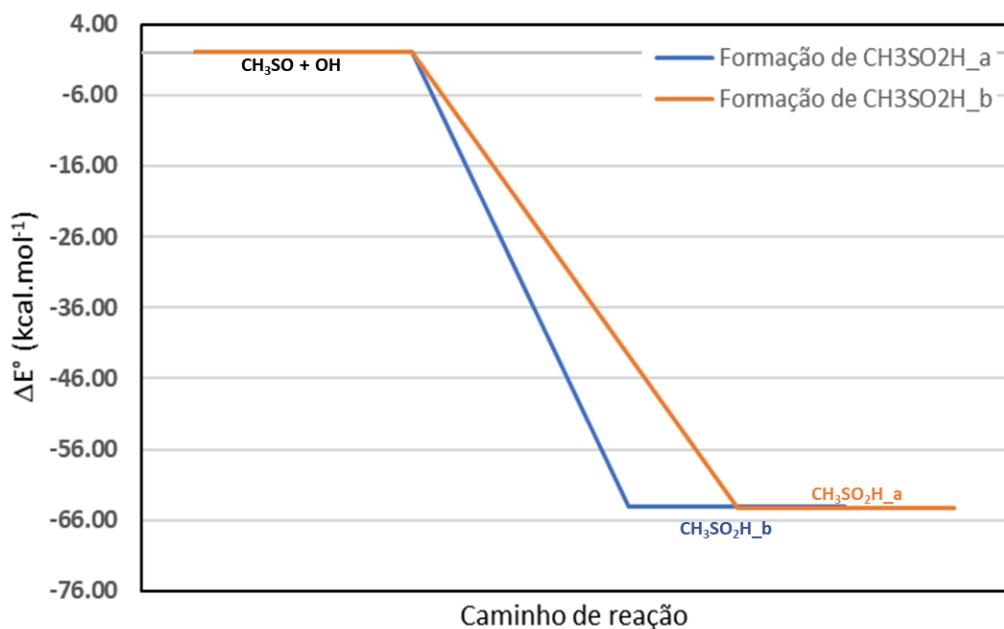


Figura 34: Diagrama de energia dos caminhos envolvendo a reação de adição de radical OH a CH_3SO_2 .

Uma vez formado o dióxido de enxofre, este pode reagir com o CH_2O_2 presente na atmosfera levando a formação de óxido sulfúrico e CH_2O . Esta reação possui uma barreira com valor igual a 1,36 kcal mol⁻¹.

A reação de dissociação do CH_3SO_3 levando a formação de CH_3 e SO_3 foi encontrada e passa por uma barreira igual a 12,59 kcal.mol⁻¹. O diagrama de energia desta reação encontra-se descrita na **Figura 35**. Esta reação foi descrita por Cao e colaboradores através de cálculos teóricos em nível G3XMP2//B3LYP/6-311+G(3df,2p) e sendo encontrada uma barreira igual a 15,43 kcal.mol⁻¹, sendo esta barreira muito próxima a encontrada neste trabalho (CAO et al., 2013).

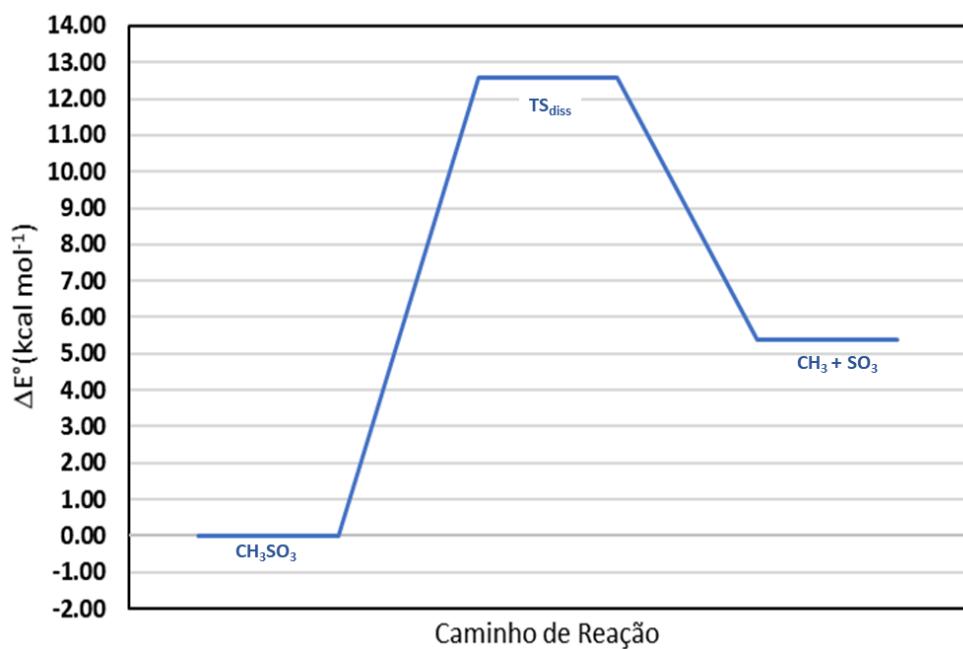


Figura 35: Diagrama de energia da reação de dissociação do CH_3SO_3 .

O CH_3SO_2 pode seguir pelas rotas de dissociação, abstração de hidrogênio pelo radical OH ou adição de O_2 . O diagrama de energia que descreve essas rotas estão descrito na **Figura 36**.

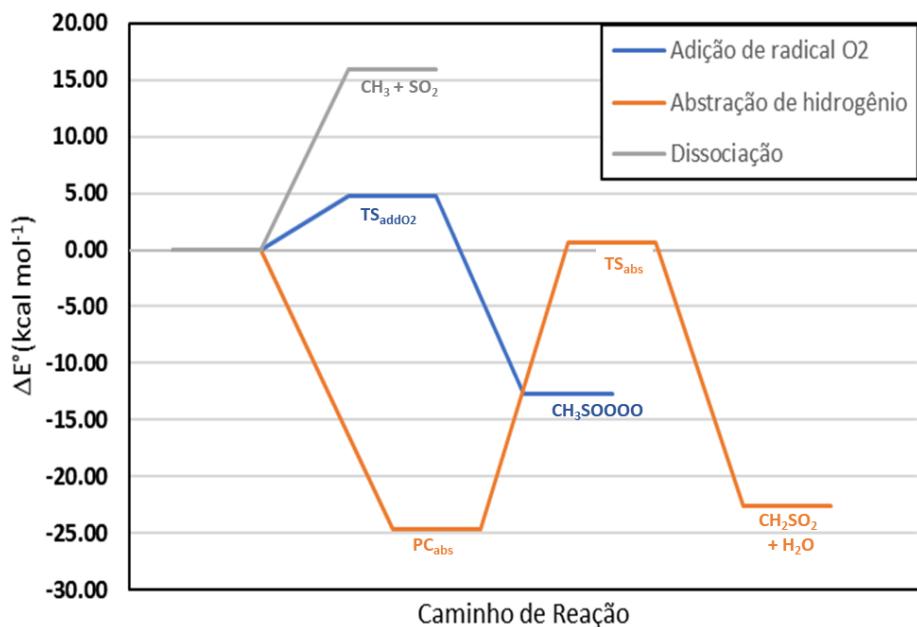


Figura 36: Diagrama de energia das possíveis rotas envolvendo o CH_3SO_2 .

O dióxido de enxofre pode seguir por quatro possíveis caminhos que pode ser com radical OH, CH_2O_2 , H_2O_2 ou H_2O . Na **Figura 37** é descrito o diagrama de energia das rotas possíveis envolvendo as reações com SO_2 .

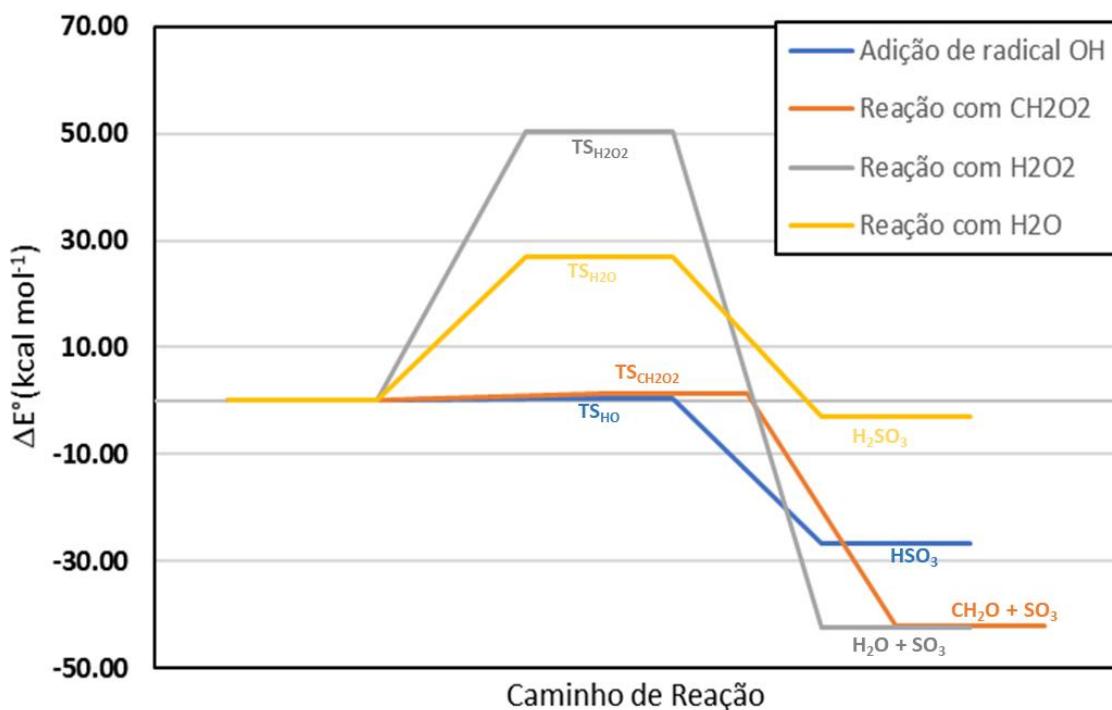


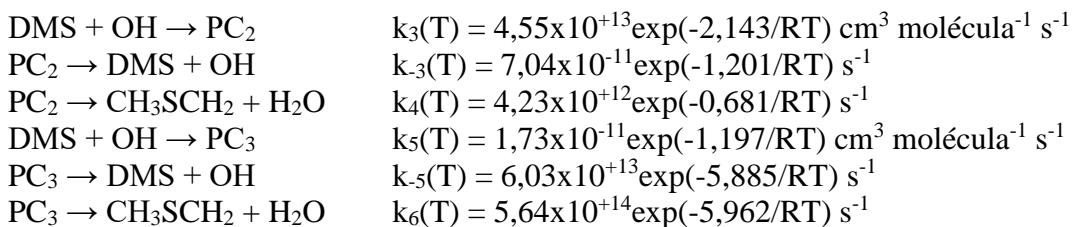
Figura 37: Diagrama de energia das rotas de reação do SO_2 .

O HOSO_2 pode reagir com o radical OH levando a formação de H_2SO_4 . Esta etapa ocorre sem barreira e tem ΔE° igual a $-86,11 \text{ kcal mol}^{-1}$. Outra possível rota envolvendo o HOSO_2 é a reação de adição do O_2 levando a formação de HOSOOOO , sendo etapa ocorre sem barreira e tem ΔE° igual a $-13,07 \text{ kcal mol}^{-1}$.

6.4 Previsão de coeficientes de velocidade

Os coeficientes de velocidade foram calculados na faixa de temperatura $220 \text{ K} - 320 \text{ K}$, adotando o modelo de estado de transição variacional. Essa faixa de temperatura foi escolhida para comparação com os dados disponíveis na literatura e para levar em conta os valores típicos de temperatura na troposfera. Detalhes sobre a cinética das reações mais importantes são dados abaixo.

Este novo mecanismo para o caminho de abstração, considerando os complexos pré-barreira, é descrito pelos seguintes passos:



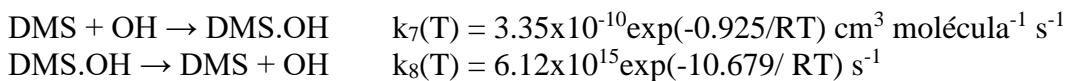
O coeficiente global da velocidade de abstração de hidrogênio foi avaliado assumindo a hipótese de estado estacionário para os complexos pré-barreira na **Equação 29**:

$$k_{ab} = \left(\frac{k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} + \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6} \right) \quad \text{Equação 29}$$

onde k_{ab} é igual a $3,73 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em 298 K . na literatura é possível encontrar diversos trabalhos experimentais em que há a descrição da constante de velocidade da reação de abstração do DMS pelo radical OH e para efeito de comparação alguns desses valores foram coletados e dispostos na **Tabela 3**.

Os resultados encontrados neste trabalho apresentam boa concordância os trabalhos experimentais encontrados na literatura.

O caminho de adição de radical OH é descrita por:



A 240 K , os coeficientes de velocidade são: $k_7 = 4,82 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_6 = 1,15 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, que estão de acordo com os coeficientes de velocidade em alta pressão relatados por Williams e colaboradores ($k_{7\infty} = 5,81 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{8\infty} = 1,02 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, este último obtido da relação $k_8 = k_7/K_c$, onde K_c é a constante de equilíbrio, a 240 K , expressa como $K_c = (5,67 \pm 2,02) \times 10^{-17}$) (WILLIAMS et al., 2007).

Tabela 3: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação de abstração de hidrogênio entre DMS e OH.

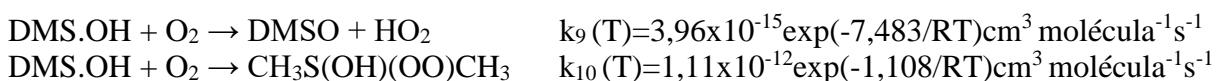
	T (K)	k (cm ³ molé ⁻¹ s ⁻¹)	Referência	Tipo de técnica aplicada
Teórico	298	3,73x10 ⁻¹²	Este trabalho	M06-2X/ aug-cc-pVTZ
Teórico	298	2,66x10 ⁻¹²	(GONZÁLEZ-GARCÍA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2007)	MPW1K/MG3S
Experimental	298	(4,26±0,56)x10 ⁻¹²	(WINE et al., 1981)	Fluorescência de ressonância
Experimental	293	(3,22±1,16)x10 ⁻¹²	(MARTIN; JOURDAIN; LEBRAS, 1985)	Ressonância de spin do elétron
Experimental	297	4,46x10 ⁻¹²	(WALLINGTON et al., 1986)	Fotólise Flash
Experimental	298	4,46x10 ⁻¹²	(HYNES; WINE; SEMMES, 1986)	Fluorescência de fotólise por flash
Experimental	298	(5,54±0,15)x10 ⁻¹²	(HSU; CHEN; LEE, 1987)	Fluorescência de ressonância de fluxo de descarga
Experimental	300	4,40x10 ⁻¹²	(WILLIAMS et al., 2009)	Valor estimado por ajuste a um mecanismo complexo

Uma vez calculados os coeficientes de velocidade k_5 e k_6 , foram encontrar os valores dos coeficientes de velocidade para o caminho de adição (k_{ad}).

Comparando os caminhos de abstração de hidrogênio e o canal de adição, conclui-se que o canal de adição deve ser alcançado pelo controle cinético da reação. Porém, a adição é reversível e o canal de abstração do hidrogênio será aberto, caracterizando um controle termodinâmico. Portanto, na ausência de uma reação consecutiva da qual o aduto pudesse ser consumido, a abstração de hidrogênio prevaleceria.

A reação consecutiva envolvendo o intermediário DMS.OH é a abstração de hidrogênio pelo oxigênio formando o DMSO. Esta etapa é muito importante já que a mesma consome este intermediário e, com isso, não há o retorno a DMS e radical OH.

O intermediário DMS.OH pode passar pela reação de abstração de hidrogênio pelo O₂ formando DMSO ou a adição de O₂ formando CH₃S(OH)(OO)CH₃. Ambas foram calculadas e suas equações estão descritas a seguir.



O coeficiente global desta reação é dado pela **Equação 30**.

$$k_{global,DMSO+O_2} = k_9 + k_{10} \quad \text{Equação 30}$$

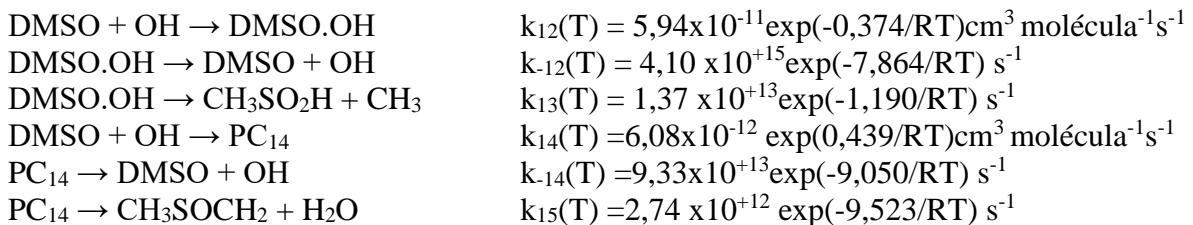
Encontrando a constante de velocidade global para esta reação 1,71x10⁻¹³ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, a 298 K. Este valor pode ser comparado com trabalhos presentes na literatura, tanto experimentais como teóricos, na **Tabela 4**.

Tabela 4: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação entre DMS.OH e O₂.

	T (K)	k (cm ³ moléc ⁻¹ s ⁻¹)	Referência	Tipo de técnica aplicada
Teórico	298	1,71x10 ⁻¹³	Este trabalho	M06-2X/ aug-cc-pVTZ
Teórico	298	4,38x10 ⁻¹³	(RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ- LAFONT; LLUCH, 2011b)	CCSD(T)/MG3S// MPW1K/MG3S
Experimental	300	7,00x10 ⁻¹³	(WILLIAMS et al., 2009)	Derivado do ajuste em um mecanismo complexo
Experimental	234	(9,71±3,32)x10 ⁻¹³	(BARONE; TURNIPSEED; RAVISHANKARA, 1995)	Fluorescência induzida por laser pulsado



As possíveis reações envolvendo o DMSO estão descritas a seguir.



As reações envolvendo o radical OH e DMSO são descritas por canais de adição/eliminação (com coeficientes de velocidade k_{10} , k_{-10} e k_{13}) e abstração de hidrogênio (com coeficientes de velocidade k_{14} , k_{-14} e k_{15}), ambos apresentando intermediários (DMSO.OH e PC₁₄). Usando a aproximação de estado estacionário, os coeficientes de velocidade global foram obtidos utilizando as **Equações 31 - 33**.

$$k_{\text{DMSO+OH,ad/el}} = \frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_{12}k_{13}}{k_{-12}+k_{13}} \right) [\text{DMSO}][\text{OH}] \quad \text{Equação 31}$$

$$k_{\text{DMSO+OH,abs2}} = \frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{k_{14}k_{15}}{k_{-14}+k_{15}} \right) [\text{DMSO}][\text{OH}] \quad \text{Equação 32}$$

$$k_{\text{DMSO+OH}} = k_{\text{DMSO+OH,ad/el}} + k_{\text{DMSO+OH,abs2}} \quad \text{Equação 33}$$

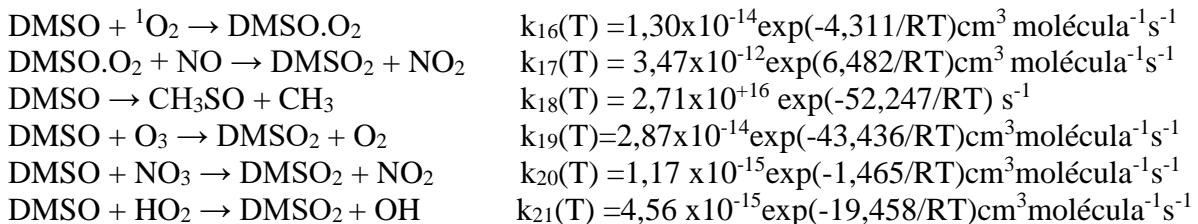
Substituindo os valores de coeficientes das **Equações 31 e 32**, temos $k_{\text{DMSO+OH,ad/el}}$ e $k_{\text{DMSO+OH,abs2}}$. O coeficiente de velocidade global $k_{\text{DMSO+OH}}$ são ajustados pela **Equação 34**.

$$k_{\text{DMSO+OH}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 34}$$

O coeficiente de velocidade global, obtido em 298 K, é apresentado na **Tabela 5** assim como os valores encontrados na literatura. Os resultados encontrados neste trabalho apresentam boa concordância os trabalhos experimentais encontrados na literatura.

Tabela 5: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação entre DMSO e radical OH.

	T (K)	k (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	Referência	Tipo de técnica aplicada
Teórico	298	3,15x10 ⁻¹¹	Este trabalho	M06-2X/ aug-cc-pVTZ
Teórico	298	7,20x10 ⁻¹³	(BAPTISTA; DA SILVA; ARBILLA, 2008b)	PMP2/ 6-311G(d,p)
Teórico	298	1,70x10 ⁻¹²	(BAPTISTA; DA SILVA; ARBILLA, 2008b)	PMP2/ 6-311++G(df,p)
Experimental	300	(5,8 ± 2,32)x10 ⁻¹¹	(BARNES; BASTIAN; BECKER, 1987)	Derivado a partir de um ajuste de um mecanismo complexo
Experimental	298	(8,7 ± 1,56)x10 ⁻¹¹	(URBANSKI; STICKEL; WINE, 1998)	Fotólise Flash
Experimental	295	(5,9 ± 1,5)x10 ⁻¹¹	(FALBE-HANSEN et al., 2000)	Fotólise
Experimental	298	(9,0 ± 2,0)x10 ⁻¹¹	(KUKUI et al., 2003)	Espectrometria de massa

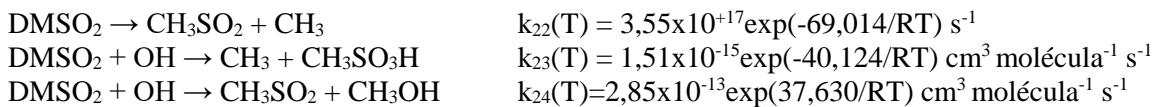


Os coeficientes de velocidade k_{17} e k_{18} foram calculados para as reações entre DMSO e ${}^1\text{O}_2$ e para a reação entre $\text{DMSO}.\text{O}_2$ e NO, respectivamente. Em 298 K esses coeficientes de velocidade são iguais a $k_{17} = 8,51 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{18} = 6,11 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Não foram encontrados dados experimentais ou teóricos destas reações na literatura para que houvesse a comparação.

A reação de dissociação do DMSO leva a formação de CH_3SO e CH_3 e possui coeficiente de velocidade igual a $1,30 \times 10^{-22}$ a 298 K. Apesar de haver descrição do mecanismo na literatura não há nenhum trabalho que descreve sua parte cinética.

Foram realizados os cálculos dos coeficientes de velocidade da reação de adição de O_2 ao CH_3SOCH_2 , sendo estes representados pelo k_{14} . Não foram encontrados valores de coeficientes experimentais ou teóricos na literatura desta reação.

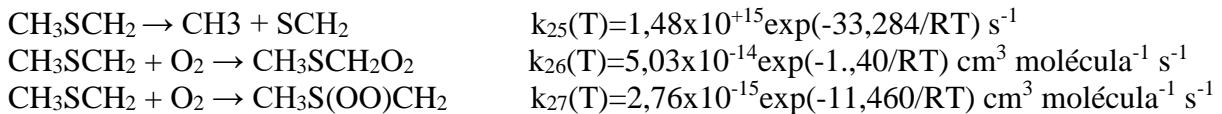
Reações envolvendo DMSO_2 são descritas por:



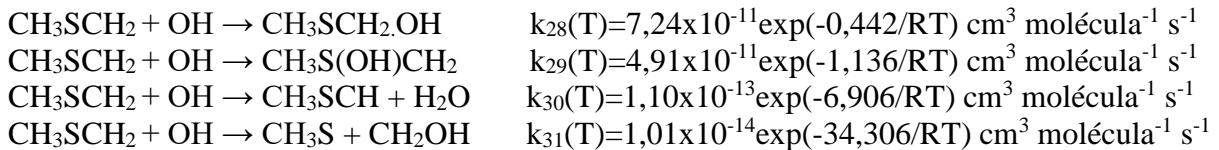
A reação entre o DMSO_2 e o radical OH é descrita pelas etapas: $\text{DMSO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{CH}_3$ (k_{22}), $\text{DMSO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + \text{CH}_3$ (k_{23}) e finalmente pela reação $\text{DMSO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ (k_{24}). Os coeficientes de velocidades k_{17} , k_{18} e k_{19} foram encontrados na faixa de temperatura entre 220 K a 320K sendo os valores encontrados a 298 K iguais a $2,31 \times 10^{-43} \text{ s}^{-1}$, $6,13 \times 10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $7,16 \times 10^{-41} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os coeficientes de velocidades global $k_{(\text{DMSO}_2+\text{OH})}$ foram calculados na mesma faixa de temperatura, sendo obtido o valor $6,13 \times 10^{-32} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Como

mencionado anteriormente, o TS que apresenta a deformação de Jahn-Teller apresenta uma barreira menor (está apresenta o coeficiente k_{16}) e é maior que os coeficientes das demais reações, sendo esta a reação preferencial. Falbe-Hansen e colaboradores projetaram experimentos envolvendo DMSO₂ e o radical OH e descreveram que o coeficiente de velocidade, a 295 K, é menor que $4,98 \times 10^{-37} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. No entanto, os autores dizem que essa reação estaria no limite das medições experimentais por ser muito lenta, o que causaria um grande erro ao medir seu valor (FALBE-HANSEN et al., 2000).

O produto de abstração do DMS pode seguir as seguintes reações:

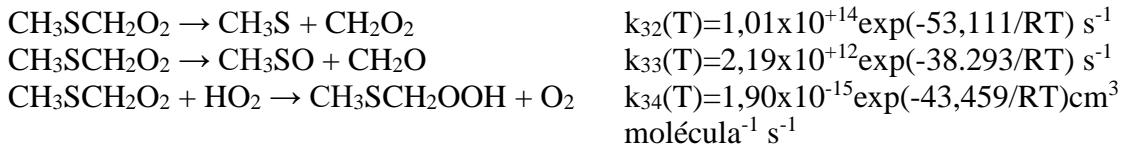


A reação de dissociação do CH₃SCH₂ teve seus coeficientes de velocidade foram calculados na faixa de temperatura entre 220 K e 320 K sendo $k_{25}=5,73 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Os coeficientes de velocidade, k_{20} , obtidos para a adição de O₂ ao CH₃SCH₂ foram calculados na mesma faixa de temperatura que a reação anterior, sendo o valor encontrado a 298 K de $k_{26}=2,13 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Coeficientes de velocidade experimentais para esta reação foram de $5,70 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a 298 K e 1 bar) e $2,30 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a 298 K e 1,30 mbar He) (ATKINSON et al., 2004).



Ainda há a possibilidade de o CH₃SCH₂ reagir com o radical OH e seguir por quatro rotas distintas sendo duas de adição, uma de abstração de hidrogênio e de adição e dissociação na mesma etapa. A adição pode se dar no grupo CH₂ formando CH₃SCH₂.OH, com coeficiente de velocidade k_{23} , ou ao átomo de enxofre formando o CH₃S(OH)CH₂, com coeficiente de velocidade k_{24} . Em 298 K, esses coeficientes de velocidade assumem os valores $5,88 \times 10^{-12}$ e $7,21 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Não há relatos da cinética dessas reações na presente literatura.

O demais compostos sulfurados são dados pelas seguintes reações:



CH₃SCH₂O₂ pode seguir pela rota que leva a dissociação formando CH₃S + CH₂O₂ (k_{21}) ou isomerização que leva a formação de CH₃S(O)CH₂O, que, por sua vez, se dissocia CH₃SO e CH₂O (k_{22}). A reação que leva a formação de CH₃S + CH₂O₂ possui, a 298 K, coeficiente de velocidade igual a $k_{21} = 1,12 \times 10^{-25} \text{ s}^{-1}$.

Coeficientes de velocidade foram calculados para a rota CH₃SO + CH₂O, na mesma faixa de temperatura das demais reações (220-320 K), o coeficiente de velocidade a 298 K assumem o valor $9,93 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$. Esta reação foi descrita na literatura por Jin e colaboradores em um trabalho teórico, em nível de cálculo B3LYP/6-311G(d,p), encontrando um valor de coeficiente de velocidade, em 298 K, igual a $2,92 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ (JIN; ASATRYAN; BOZZELLI, 2012).

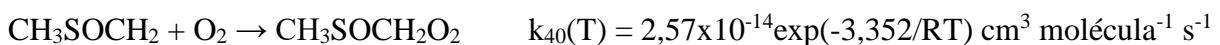


O $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OOH}$ pode passar por duas reações unimoleculares distintas sendo que leva a formação de $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{O}$ e OH a outra possível rota leva a formação de CH_3SCHO e H_2O sendo seus coeficientes de velocidade, respectivamente, $1,53 \times 10^{-15}$ e $3,41 \times 10^{-29} \text{ s}^{-1}$ a 298K. Ambas reações não possuem descrição cinética na literatura atual.

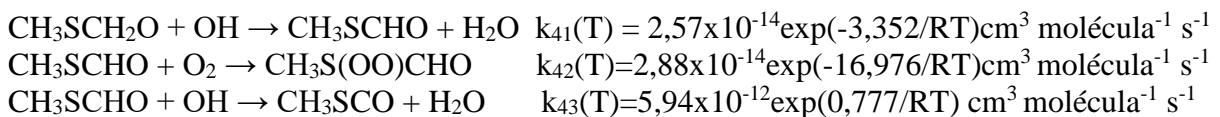


O $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OH}$ pode seguir por duas rotas distintas sendo elas a dissociação que levaria a formação de CH_3S e CH_2OH com k_{37} igual a $2,99 \times 10^{-40} \text{ s}^{-1}$ ou uma isomerização que levaria a formação de $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$ com k_{38} igual a $2,12 \times 10^{-42} \text{ s}^{-1}$ ambos a 298K. Essas reações requerem um alto valor de energia de ativação e possuem coeficientes de velocidades muito baixos sendo pouco provável que elas venham a ocorrer.

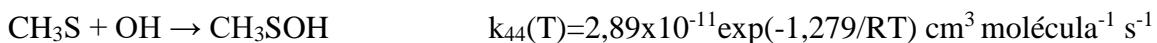
O $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2$ pode sofrer uma isomerização levando a formação de DMSO, sendo descrito por k_{39} que em 298 K é igual a $1,31 \times 10^{-02} \text{ s}^{-1}$. A formação de DMSO através da rota de abstração de hidrogênio do DMS não era descrita até o trabalho de Ramírez-Anguita e colaboradores em que fizeram não só a descrição do mecanismo como a descrição cinética, em nível MPW1K/MG3S, e encontraram um coeficiente de velocidade para esta reação igual a $2,26 \times 10^{-02} \text{ s}^{-1}$, valor este próximo do encontrado em k_{39} (RAMÍREZ-ANGUITA; GONZÁLEZ-LAFONT; LLUCH, 2011a).



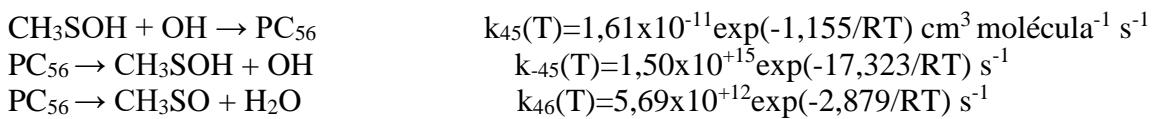
O produto da abstração de hidrogênio do DMSO pode seguir para uma adição de O_2 levando a formação de $\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{O}_2$ com um coeficiente de velocidade igual a $8,96 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298K. Não há outro trabalho cinético teórico ou experimental desta reação.



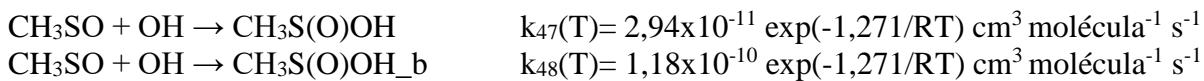
A reação de adição do radical OH ao CH_3S resulta em um coeficiente de velocidade igual a $3,33 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 298 K. Não há resultados na literatura para esta reação.



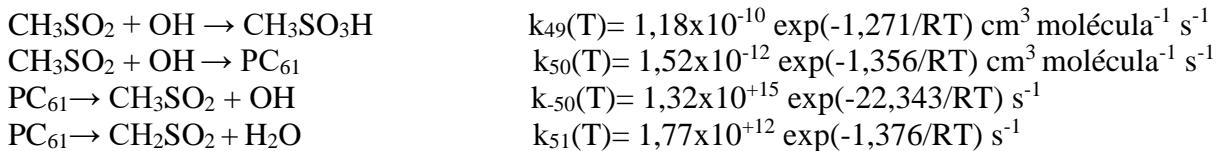
O CH_3SOH pode passar pela roda de abstração de hidrogênio quando reage com o radical OH porem essa reação leva a formação de um complexo que pode voltar aos reagentes como pode seguir para a formação dos produtos em um comportamento similar ao visto na abstração de hidrogênio do DMS e DMSO.



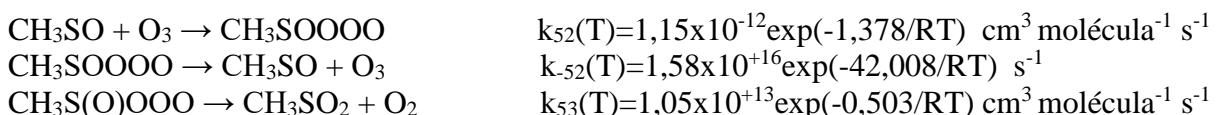
Aplicando a hipótese do estado estacionário semelhante ao realizados nas reações citadas temos um k_{global} igual a $2,21 \times 10^{-04} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em 298 K.



A reação de adição do radical OH ao CH₃SO resulta no coeficiente de velocidade global igual a 1,72x10⁻¹¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Não há resultados na literatura teóricos ou experimentais dessa reação.



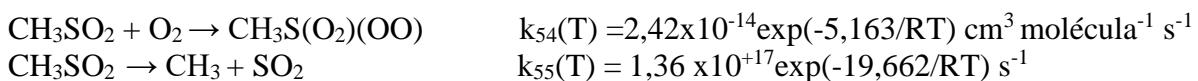
Semelhante ao DMS, o CH₃SO₂ pode reagir com o radical OH percorrendo uma via de adição de OH que levaria a formação de CH₃SO₃H, k₃₈, ou por abstração de hidrogênio. Assim como no caso citado há a formação de um complexo pré-barreira (PC₆₁) e será aplicado o estado estacionário para a obtenção do coeficiente de velocidade global desta reação. O k_{global} da reação de abstração de hidrogênio, em 298 K, é igual a 5,17x10⁺⁰¹ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹.



As reações envolvendo o radical O₃ e CH₃SO são descritas por canais de adição do ozônio e subsequente eliminação de O₂ (com coeficientes de velocidade k₄₁, k₋₄₁ e k₄₂). Usando a hipótese do estado estacionário (**Equação 35**), os coeficientes de velocidade global foram obtidos.

$$k_{\text{CH}_3\text{SO} + \text{O}_3, \text{ad/el}} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \left(\frac{k_{52}k_{53}}{k_{-52} + k_{53}} \right) [\text{CH}_3\text{SO}][\text{O}_3] \quad \text{Equação 35}$$

O estudo experimental desta reação foi realizado por Borissenko e colaboradores e nele foi relatado coeficiente de velocidade igual a $3,2 (\pm 0,9) \times 10^{-13}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ a 300K, próximo ao valor encontrado neste trabalho que na mesma temperatura tem-se o k_{CH₃SO + O₃,ad/el} igual a 1,14x10⁻¹³ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ (BORISSENKO et al., 2003).



A cinética da decomposição do CH₃SO₂ foi estudada experimentalmente por Ray e colaboradores que encontraram, a 298 K, a constante de velocidade igual a $5,10 \pm 1,50 \times 10^{+2} \text{ s}^{-1}$, sendo este valor em boa concordância com o valor encontrado nesta trabalho que foi de $5,17 \times 10^{+2} \text{ s}^{-1}$ (RAY et al., 1996).

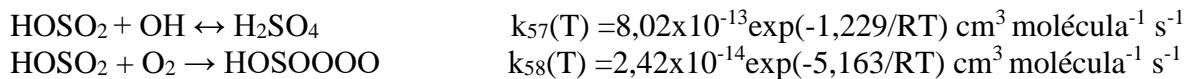
Cálculos dos coeficientes de velocidade da reação entre o CH₃SO₂ + OH foram realizadas, na faixa de temperatura entre 220 K e 320 K, e o valor encontrado a 298 K é de $4,81 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Não foram encontrados trabalhos teóricos ou experimentais que possibilitessem comparar a literatura com os valores descritos neste trabalho.



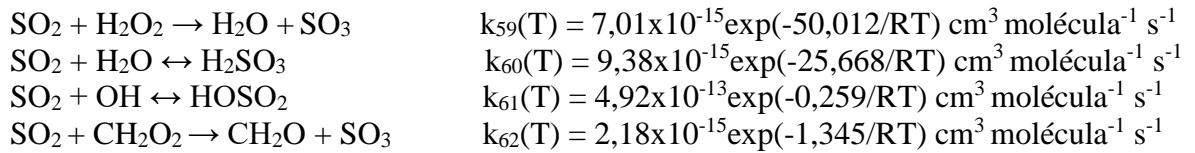
A reação de dissociação do foi CH₃SO₃ não possui tratamento experimental relatado na literatura. Esta reação foi descrita através de método teórico por Cao e colaboradores chegando

em uma equação $k(T) = 3,39 \times 10^{12} \exp(-15,609/RT) \text{ s}^{-1}$ (CAO et al., 2013), sendo esta muito próxima a k_{45} descrita no presente trabalho, com uma diferença na barreira de menos que 3 kcal mol⁻¹. No entanto os autores relatam o coeficiente de velocidade igual a 14,40 s⁻¹ em 300 K, enquanto que na mesma temperatura k_{45} possui valor de $3,41 \times 10^{03} \text{ s}^{-1}$. Esta diferença é justificada pelas diferenças nas barreiras, obtidas em níveis M06-2X/aug-cc-pVTZ (este trabalho) e G3XMP2 (CAO et al., 2013). Neste caso não há como diferenciar qual o melhor tratamento teórico, pois a diferença entre as barreiras se encontra nas faixas de erro dos cálculos teóricos.

O HOSO₂ pode reagir com radical OH levando a formação de ácido sulfúrico e foi encontrado coeficiente de velocidade igual a $1,01 \times 10^{-13}$ a 298 K.



A reação de adição do O₂ ao HOSO₂ formando HOSOOOO possui dois trabalhos teóricos na literatura fazendo sua descrição cinética. Pela descrição realizada por Mai e colaboradores esta reação possui constante de velocidade igual a $5,66 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300K (MAI et al., 2018). No trabalho teórico realizado por Gonzalez-Garcia e Olzmann foi encontrado uma constante de velocidade igual a $4,10 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K (GONZÁLEZ-GARCÍA; OLZMANN, 2010). Estes valores são próximos aos encontrados no presente trabalho, especialmente $2,31 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a 298 K.



A reação entre o SO₂ e o radical OH já foi descrita tanto experimentalmente como através de trabalhos teóricos, a título de comparação diversos valores foram coletados e estão descritos na **Tabela 6**.

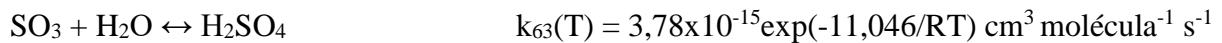
Tabela 6: Valores encontrados na literatura e neste trabalho de coeficientes de velocidade da reação entre SO₂ e OH.

	T (K)	k (cm ³ moléc ⁻¹ s ⁻¹)	Referência	Tipo de técnica aplicada
Teórico	298	$1,31 \times 10^{-12}$	Este trabalho	M06-2X/ aug-cc-pVTZ
Teórico	298	$7,55 \times 10^{-13}$	(BLITZ et al., 2017)	Derivado a partir de ajuste de um mecanismo complexo
Experimental	297	$1,20 \times 10^{-12}$	(ATKINSON et al., 2004)	Espectroscopia de fluorescência
Experimental	300	$1,26 \times 10^{-12}$	(WINE et al., 1984)	Espectroscopia de fluorescência

A reação entre o dióxido de enxofre e o intermediário de Criegee já foi estudada anteriormente com descrições experimentais e teóricas. Experimento em campo indicou que esta reação possui um coeficiente de velocidade menor que $5,00 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, no entanto Vereecken e colaboradores, que realizaram estudo teórico em nível CCSD(T)/MX06-2X/aug-cc-pVTZ, relataram esta reação com coeficiente de velocidade igual a $4,00 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, em 298 K, estando muito acima do valor experimental previamente relatado. O coeficiente de velocidade encontrado no presente trabalho, k_{51} , apresenta um valor igual a

$2,25 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, em 298 K, apresentando concordância com o relato experimental desta reação (JOHNSON; MARSTON, 2008; VEREECKEN; HARDER; NOVELLI, 2012; WANG et al., 2018).

A reação que leva ao H_2SO_4 é finalmente apresentada a seguir, com coeficiente de velocidade k_{63} , que assume o valor de $3,00 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



O valor experimental relatado por Reiner e Arnold é $2,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (REINER; ARNOLD, 1993). A reação, apesar de se processar em fase gasosa, deve contar com a participação de outras moléculas de água promovendo a estabilização do estado de transição e consequente diminuição da barreira. Por hipótese a desconsideração de outras moléculas de águas explicitas justifica a diferença entre os coeficientes de velocidade previstos e observados.

7 CONCLUSÕES

Coeficientes de velocidade para as reações de 1-penteno + OH foram previstos em boa concordância com experimentos resultados, que sugerem um bom desempenho dos métodos teóricos adotados. Diferentes estudos de caso têm testados, adotando diferentes esquemas cinéticos, de complexidade crescente.

O mecanismo proposto para o caso 1 é o esquema cinético mais simples em que se assume que o reagente ser representado pelo confôrmero de energia mínima. Este caso é, no entanto, já complexo num ponto de vista da cinética química, uma vez que os intermediários complexos pré-barreira do tipo π estão incluídos desempenhando um papel importante como intermediário em um reversível, esquema de reações consecutivas e competitivas, caracterizando a cinética multicaminhos. Os resultados obtidos neste caso são satisfatórios uma vez que as características mais importantes do mecanismo de reação já estão incluídas na descrição teórica. Esquemas cinéticos aprimorados foram propostos considerando todos os confôrmeros do reagente em equilíbrio térmico e todas as etapas da reação desenvolvidas por cada confôrmero (caso 2) e considerando outros intermediários (intermediários complexos pré-barreira do tipo σ , caso 3). Embora os resultados do caso 2 apresentem desvios menores dos dados experimentais (em relação aos resultados do caso 1), a dependência da temperatura é bastante reproduzida. Uma concordância satisfatória entre o previsto e os dados experimentais, bem como a dependência da temperatura, são obtidos a partir do multiconformacional/multicaminho do mecanismo proposto no caso 3.

Pode-se concluir que a contribuição dos vários confôrmeros para a cinética geral é muito importante, pois os intermediários longos do tipo π desempenham um papel importante na dinâmica da reação. Intermediários σ -PC representam uma contribuição menor, mas muito importante para obter valores precisos de energia de ativação e fator pré-exponencial. A adoção da cinética multicaminho é finalmente fortemente recomendada para a descrição teórica de adições de OH a compostos insaturados.

Os resultados obtidos no mecanismo envolvendo os compostos sulfurados se comparam satisfatoriamente com diversos trabalhos encontrados na literatura nas diversas etapas descritas até o momento. Além disso este trabalho foi capaz de realizar a descrição de mecanismos de diversas reações que não haviam sido relatadas, assim como a descrição cinética de diversas reações que só tinham o mecanismo descrito. Houve também uma melhora na descrição de alguns coeficientes que já haviam sido calculados anteriormente em trabalhos teóricos.

Com isso foi demonstrado que o pacote KINPRO possui a capacidade de trabalhar com uma vasta gama de reações. Os resultados sugerem que as implementações computacionais foram bem-sucedidas, gerando resultados de qualidade superior aos que já haviam sido calculados.

8 BIBLIOGRAFIA

- ABBATT, J. P. D.; FENTER, F. F.; ANDERSON, J. G. High-pressure discharge flow kinetics study of OH + CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃ → products from 297 to 368 K. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 4, p. 1780–1785, 1992.
- ALBU, M. et al. Rate coefficients for the gas-phase reaction of OH radicals with dimethyl sulfide: Temperature and O₂ partial pressure dependence. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 6, p. 728–736, 2006.
- ALBU, M. **Kinetic and Product Studies of the Hydroxyl Radical Initiated Oxidation of Dimethyl Sulfide in the Temperature Range 250 - 300 K.** [s.l.] Bergische Universität Wuppertal, 2008.
- ANDERSON, J. W. Assimilation of inorganic sulfate into cysteine. In: P.K. STUMPF; CONN, E. E. (Eds.). **The Biochemistry of Plants, Vol 5.** New York: Academic Press, 1980. p. 203–223.
- ANDRADE JÚNIOR, D. R. DE et al. Os radicais livres de oxigênio e as doenças pulmonares. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 31, n. 1, p. 60–68, 2005.
- ANDRAE, M. O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. **Marine Chemistry**, v. 30, p. 1–29, 1990.
- ARRIGO, K. R. Carbon cycle: Marine manipulations. **Nature**, v. 450, p. 491–492, 2007.
- ASHER, E. C. et al. High concentrations and turnover rates of DMS, DMSP and DMSO in Antarctic sea ice. **Geophysical Research Letters**, v. 38, n. 23, p. 1–5, 2011.
- ATKINSON, R. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO₃ Radical with Organic Compounds. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 20, n. 3, p. 459–507, 1991.
- ATKINSON, R. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 4, n. 6, p. 1461–1738, 2004.
- ATKINSON, R.; PERRY, R. A.; PITTS JR, J. N. Rate Constants For The Reaction Of OH Radicals With Ethylene Over The Temperature Range 299–425 K. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, p. 1197–1201, 1977.
- ATKINSON, R.; PITTS, J. N. Rate Constants For The Reaction Of OH Radicals With Propylene And The Butene Over The Temperature Range 297–425 K. **The Journal Chemical Physics**, v. 63, p. 3591–3595, 1975.
- AYALA, P. Y.; SCHLEGEL, H. B. J. Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, p. 2314, 1998.
- AYERS, G. P.; CAINEY, J. M. The CLAW hypothesis: A review of the major developments. **Environmental Chemistry**, v. 4, p. 366–374, 2007.
- AYERS, G. P.; GILLETT, R. W. DMS and its oxidation products in the remote marine atmosphere: Implications for climate and atmospheric chemistry. **Journal of Sea Research**, v. 43, n. 3–4, p. 275–286, 2000.
- BAO, J. L.; TRUHLAR, D. G. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7548–7596, 2017.
- BAPTISTA, L.; DA SILVA, E. C.; ARBILLA, G. Oxidation mechanism of dimethyl sulfoxide (DMSO) by OH radical in liquid phase. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 45, p. 6867–6879, 2008a.
- BAPTISTA, L.; DA SILVA, E. C.; ARBILLA, G. Theoretical investigation of the gas phase oxidation mechanism of dimethyl sulfoxide by OH radical. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 851, p. 1–14, 2008b.
- BARBOSA, T. D. S. et al. Theoretical calculations of the kinetics of the OH reaction with 2-methyl-2-propen-1-ol and its alkene analogue†. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 20830–20840, 2014.

- BARBOSA, T. D. S. et al. Rate coefficients for the reaction of OH radicals with cis-3-hexene: an experimental and theoretical study†. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 8714–8722, 2015.
- BARKER, J. Multiple-Well, multiple-path unimolecular reaction systems. I. MultiWell computer program suite. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 33, n. 4, p. 232–245, 2001.
- BARKER, J. R. Energy transfer in master equation simulations: A new approach. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 41, n. 12, p. 748–76, 2009.
- BARKER, J. R. et al. **MultiWell-2023 Software Suite** Michigan, USA, 2023. Disponível em: <<http://clasp-research.engin.umich.edu/multiwell/>>
- BARNES, I.; BASTIAN, V.; BECKER, K. H. **Products and kinetics of the OH initiated oxidation of SO₂, CH₃SH, DMS, DMDS and DMSO**. *Phys. Chem. Behav. Atmos. Pollut. Proc. Eur. Symp. Anais...* 1987
- BARNES, I.; BECKER, K. H.; PATROESCU, I. The tropospheric oxidation of dimethyl sulfide: A new source of carbonyl sulfide. **Geophysical Research Letters**, v. 21, n. 22, p. 2389–2392, 1994.
- BARNES, I.; HJORTH, J.; MIHALAPOULOS, N. Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 940–975, 2006.
- BARONE, S. B.; TURNIPSEED, A. A.; RAVISHANKARA, A. R. Role of adducts in the atmospheric oxidation of dimethyl sulfide. **Faraday Discussions**, v. 100, p. 39–54, 1995.
- BATES, T. S. et al. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 14, n. 1–4, p. 315–337, 1992.
- BERRESHEIM, H.; TANNER, D. J.; EISELE, F. L. Real-Time Measurement of Dimethyl Sulfoxide in Ambient Air. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 1, p. 84–86, 1993.
- BERUTTI NETO, R. **INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE REAÇÕES UNIMOLECULARES DA FORMAMIDA EM FASE GASOSA**. [s.l: s.n.].
- BIRKHOLZ, A. B.; SCHLEGEL, H. B. Using bonding to guide transition state optimization. **Journal of Computational Chemistry**, v. 36, n. 15, p. 1157–1166, 2015.
- BLAKE, N. J.; BLAKE, D. R. TROPOSPHERIC CHEMISTRY AND COMPOSITION / VOCs: Overview. **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**, n. 1998, p. 2438–2446, 2003.
- BLITZ, M. A. et al. An Experimental and Master Equation Study of the Kinetics of OH/OD + SO₂: The Limiting High-Pressure Rate Coefficients. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 17, p. 3184–3191, 2017.
- BORISSENKO, D. et al. Experimental study of SO₂ formation in the reactions of CH₃SO radical with NO₂ and O₃ in relation with the atmospheric oxidation mechanism of dimethyl sulfide. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 8, p. 1155–1161, 2003.
- CAMPOLONGO, F. et al. The role of multiphase chemistry in the oxidation of dimethylsulphide (DMS). A latitude dependent analysis. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 32, n. 3, p. 327–356, 1999.
- CAO, J. et al. Mechanism and thermodynamic properties of CH₃SO₃ decomposition. **Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica**, v. 29, n. 6, p. 1161–1167, 2013.
- CARSLAW, N. et al. Modeling OH, HO₂, and RO₂ radicals in the marine boundary layer 1. Model construction and comparison with field troposphere primarily through the photolysis of ozone + CO excited state oxygen atom with water vapor : + CH. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, n. 2, p. 30241–30255, 1999.
- CHALLENGER, F.; SIMPSON, M. I. 320. Studies on biological methylation. Part XII. A precursor of the dimethyl sulphide evolved by *Polysiphonia fastigiata*. Dimethyl-2-carboxyethylsulphonium hydroxide and its salts. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 43, n. 78, p. 1591–1597, 1948.
- CHAMEIDES, W. L.; DAVIS, D. D. The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain. **Journal of Geophysical Research**, v. 87, n. C7, p.

- 4863–4877, 1982.
- CHARLSON, R. J. et al. Ocean phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. *Nature*, v. 326, n. 6760, p. 655–661, 1987.
- Chemcraft. , 2021. Disponível em: <<https://www.chemcraftprog.com/>>. Acesso em: 29 out. 2021
- CHEN, Q. et al. DMS oxidation and sulfur aerosol formation in the marine troposphere: A focus on reactive halogen and multiphase chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 18, n. 18, p. 13617–13637, 2018.
- COX, R. A.; HYNES, R.; ROSSI, M. J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry (Part 1): gas phase reactions of Ox_x, HOx_x, NOx and SOx species. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, v. 3, p. 6179–6699, 2003.
- CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. West Sussex, England: New York: J. Wiley, 2002.
- CVETANOVIC, R. J. ELECTROPHILIC CHARACTER OF OXYGEN ATOMS. *Can. J. Chem.*, v. 38, p. 1678–1687, 1960.
- DACEY, J. W. H.; WAKEHAM, S. G. Oceanic dimethylsulfide: Production during zooplankton grazing on phytoplankton. *Science*, v. 233, n. 4770, p. 1314–1316, 1986.
- EDTBAUER, A. et al. A new marine biogenic emission: Methane sulfonamide (MSAM), dimethyl sulfide (DMS), and dimethyl sulfone (DMSO₂) measured in air over the Arabian Sea. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 20, n. 10, p. 6081–6094, 2020.
- EL-NAHAS, A. M. et al. Hydrogen abstraction from dimethyl ether (DME) and dimethyl sulfide (DMS) by OH radical: A computational study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 722, n. 1–3, p. 9–19, 2005.
- ENAMI, S. et al. Reactions of Cl atoms with dimethyl Sulfide: A theoretical calculation and an experimental study with cavity ring-down spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, n. 39, p. 7785–7789, 2004.
- ENAMI, S. et al. “Sizing” Heterogeneous Chemistry in the Conversion of Gaseous Dimethyl Sulfide to Atmospheric Particles. [s.l: s.n.]. v. 50
- EVANS, M.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.*, v. 31, p. 875–894, 1935.
- EVERSE, J.; EVERSE, K. E.; GRISHAM, M. B. **Peroxidases in Chemistry and Biology**. New York: CRC Press, 1991.
- EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 3, p. 107–115, 1935.
- FALBE-HANSEN, H. et al. Atmospheric gas-phase reactions of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with OH and NO₃ radicals, Cl atoms and ozone. *Atmospheric Environment*, v. 34, n. 10, p. 1543–1551, 2000.
- FERNÁNDEZ-RAMOS, A. et al. Symmetry numbers and chemical reaction rates. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 118, p. 813–826, 2007.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. J. Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science*, v. 276, p. 1045–105, 1997.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. J. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. [s.l.] Elsevier, 2000.
- FONSECA, D. S.; BACIC, I. R. Enxofre. *Economia Mineral do Brasil*, v. 2, p. 126–141, 2009.
- FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision C.01** Wallingford, 2009. Disponível em: <<http://gaussian.com/g09citation/>>. Acesso em: 27 mar. 2023
- FUKUI, K. A formulation of the reaction coordinate. *Journal of Physical Chemistry*, v. 74, n. 23, p. 4161, 1970.
- GARCIA, F. Formação de oxigênio singlete 02(1Δg) por fagócitos. [s.l: s.n.].

- GARCIA, M. B. INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA REAÇÃO DE ABSTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO DO FOMALDEÍDO PELO ÁTOMO DE CLORO EM FASE GASOSA. [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2016.
- GaussView 6. , 2023. Disponível em: <<https://gaussian.com/gaussview6/>>. Acesso em: 27 mar. 2023
- GERASOPOULOS, E. et al. Ozone Variability In The Marine Boundary Layer Of The eastern Mediterranean Based on 7-year Observations. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, n. D15309, p. 12, 2005.
- GEYER, A. et al. Direct observations of daytime NO₃: Implications for urban boundary layer chemistry. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 108, n. 12, p. 1–11, 2003.
- GHAHREMANINEZHAD, R. et al. Dimethyl sulfide and its role in aerosol formation and growth in the Arctic summer - A modelling study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, n. 23, p. 14455–14476, 2019.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, N.; GONZÁLEZ-LAFONT, À.; LLUCH, J. M. Electronic structure study of the initiation routes of the dimethyl sulfide oxidation by OH. **Journal of Computational Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 569–583, 2005.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, N.; GONZÁLEZ-LAFONT, À.; LLUCH, J. M. Kinetic study on the reaction of OH radical with dimethyl sulfide in the absence of oxygen. **ChemPhysChem**, v. 8, n. 2, p. 255–263, 2007.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, N.; OLZMANN, M. Kinetics of the chemically activated HSO₅ radical under atmospheric conditions - A master-Equation study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 38, p. 12290–12298, 2010.
- GREEN, T. K.; HATTON, A. D. The CLAW hypothesis: A new perspective on the role of biogenic sulphur in the regulation of global climate. **Oceanography and Marine Biology: An Annual Review**, v. 52, n. September, p. 315, 2014.
- GREENWALD, E. et al. A Two Transition State Model for Radical-Molecule Reactions: A Case Study of the Addition of OH to C₂H₄. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 6031, 2005.
- GROSJEAN, D.; WILLIAMS II, E. L. Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics. **Atmos. Environ. Part A**, v. 26, p. 1395–1405, 1992.
- GROSS, H. et al. Time-resolved detection of reaction products in the infrared laser chemistry of sulfoxides: C₂H₄SO, (CH₃)₂SO, (CD₃)₂SO. **Chemical Physics Letters**, v. 213, n. 1–2, p. 122–130, 1993.
- HAO, Y. et al. Anharmonic effect of the rate constant of the reactions of CH₃SCH₂OO system in high-temperature combustion. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 95, n. 10, p. 1064–1072, 2017.
- HERNDL, G. J.; MÜLLER-NIKLAS, G.; FRICK, J. Major role of ultraviolet-B in controlling bacterioplankton growth in the surface layer of the ocean. **Nature**, v. 361, n. 6414, p. 717–719, 1993.
- HERZBERG, G. **Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules**. New York: Van Nostrand, 1966.
- HOFFMANN, E. H. et al. An advanced modeling study on the impacts and atmospheric implications of multiphase dimethyl sulfide chemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 113, n. 42, p. 11776–11781, 2016.
- HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor-corrector integrator. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 21, p. 9918–9924, 2004.
- HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Using Hessian Updating To Increase the Efficiency of a Hessian Based Predictor-Corrector Reaction Path Following Method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, n. 1, p. 61–69, 2005.

- HSU, Y.-C.; CHEN, D.-S.; LEE, Y.-P. Rate Constant for the Reaction of OH Radicals with Dimethyl Sulfide. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 19, p. 1073–1082, 1987.
- HYNES, A. J.; WINE, P. H.; SEMMES, D. H. Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 17, p. 4148–4156, 1986.
- JACKSON, R. L. et al. Dimethylsulfide (DMS), marine biogenic aerosols and the ecophysiology of coral reefs. **Biogeosciences**, v. 17, n. 8, p. 2181–2204, 2020.
- JARDINE, K. et al. Dimethyl sulfide in the Amazon rain forest. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 29, n. 3, p. 288–306, 2015.
- JIN, F.; ASATRYAN, R.; BOZZELLI, J. W. Thermodynamic and kinetic analysis on the reaction of dimethyl sulfide radical with oxygen. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 8, p. 1945–1958, 15 abr. 2012.
- JOHNSON, D.; MARSTON, G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 4, p. 699–716, 2008.
- JOHNSTON, H. S.; CANTRELL, C. A.; CALVERT, J. G. Unimolecular decomposition of NO₃ to form NO and O₂... **Journal of Geophysical Research**, v. 91, n. D4, p. 5159–5172, 1986.
- KAWAGUCHI, K. et al. Infrared spectroscopy of the NO₃ radical. **Chemical Physics**, v. 231, p. 193–198, 1998.
- KELLER, M. D. Dimethyl sulfide production and marine phytoplankton: the importance of species composition and cell size. **Biological Oceanography**, v. 6, n. 5–6, p. 375–382, 1988.
- KELLER, M. D.; BELLOWS, W. K.; GUILLARD, R. R. L. Dimethyl Sulfide Production in Marine Phytoplankton. In: ACS SYMPOSIUM SERIES (Ed.). . **Biogenic Sulfur in the Environment**. Washington, DC: American Chemical Society, 1989. p. 167–182.
- KHAN, M. A. H. et al. Night-time NO₃ and OH radical concentrations in the United Kingdom inferred from hydrocarbon measurements. **Atmospheric Science Letters**, v. 9, n. 3, p. 140–146, 2008a.
- KHAN, M. A. H. et al. Night-time NO₃ and OH radical concentrations in the United Kingdom inferred from hydrocarbon measurements. **atmospheric science letters**, v. 9, p. 140–146, 2008b.
- KIENE, P.; BATES, T. S. Impact of dimethylsulfide photochemistry on methyl sulfur cycling in the equatorial Pacific Ocean. **Journal of Geophysical Research**, v. 101, n. C2, p. 3715–3722, 1996.
- KIENE, R. P.; CAPONE, D. G. Microbial Transformations of Methylated Sulfur Compounds in Anoxic Salt Marsh Sediments Materials and Methods Sediments were collected from among stands of *Spartina alterniflora* in the salt marsh at Flax Additions of Methylated Sulfur Compounds. **Microbial ecology**, v. 15, p. 275–291, 1988.
- KIRST, G. O. et al. Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in icealgae and its possible biological role. **Marine Chemistry**, v. 35, n. 1–4, p. 381–388, 1 nov. 1991.
- KLOSTER, S. **DMS cycle in the ocean-atmosphere system and its response to anthropogenic perturbations**Reports on Earth System Science. [s.l: s.n.].
- KLOSTER, S. et al. DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system - A global model study. **Biogeosciences**, v. 3, n. 1, p. 29–51, 2006.
- KLOSTER, S. et al. Response of dimethylsulfide (DMS) in the ocean and atmosphere to global warming. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 112, n. 3, 2007.
- KOCSIS, M. G. et al. Dimethylsulfoniopropionate biosynthesis in *Spartina alterniflora*: Evidence that S-methylmethionine and dimethylsulfoniopropylamine are intermediates. **Plant Physiology**, v. 117, n. 1, p. 273–281, 1998.
- KUCHITSU, K. (ED.). **Structure of Free Polyatomic Molecules - Basic Data**. Berlim: Springer, 1998.
- KUKUI, A. et al. Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Dimethyl Sulfoxide and Methane Sulfinic Acid Using Turbulent Flow Reactor and Chemical Ionization Mass Spectrometry.

- Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 30, p. 5732–5742, 31 jul. 2003.
- KUMAR, M.; TRABELSI, T.; FRANCISCO, J. S. Can Urea Be a Seed for Aerosol Particle Formation in Air? **Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 12, p. 3261–3269, 2018.
- KURTÉN, T. et al. Nitrate radical addition–elimination reactions of atmospherically relevant sulfur-containing molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 39, p. 12833–12839, 29 set. 2010.
- LANA, A. et al. An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 25, n. 1, p. 1–17, 2011.
- LAND, P. E. et al. Exploiting satellite earth observation to quantify current global oceanic DMS flux and its future climate sensitivity. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, p. 7725–7740, 2014.
- LEE, P. A.; DE MORA, S. J.; LEVASSEUR, M. A review of dimethylsulfoxide in aquatic environments. **Atmosphere - Ocean**, v. 37, n. 4, p. 439–456, 1999.
- LEVASSEUR, M.; GOSSELIN, M.; MICHAUD, S. A new source of DMS for the Arctic atmosphere: ice diatoms. **Marine Biology**, v. 121, p. 381–387, 1994.
- LI, J. et al. Influence of Water on the Gas-Phase Reaction of Dimethyl Sulfide with BrO in the Marine Boundary Layer. **ACS Omega**, v. 6, p. 2410–2419, 2021.
- LIANG, S.-M. et al. Distribution and physical–biological controls of dimethylsulfide in the western tropical Indian Ocean during winter monsoon. **Frontiers in Marine Science**, v. 10, n. March, p. 1–13, 2023.
- LIZOTTE, M. et al. Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and dimethyl sulfide (DMS) cycling across contrasting biological hotspots of the New Zealand subtropical front. **Ocean Science Discussions**, v. 13, n. 6, p. 961–982, 2017.
- LIZOTTE, M. et al. Phytoplankton and dimethylsulfide dynamics at two contrasting Arctic ice edges. **Biogeosciences**, v. 17, n. 6, p. 1557–1581, 2020.
- LOUREIRO, L. N. P. **Panorâmica Sobre Emissões Atmosféricas Estudo De Caso: Avaliação Do Inventário Emissões Atmosféricas Da Região Metropolitana Do Rio De Janeiro Para Fontes Móveis**. T. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- LOVELOCK, J. **Gaia the Practical Science of Planetary Medicine**. USA: Gaia Books, 1991.
- LOVELOCK, J. E.; RAPLEY, C. G. Ocean pipes could help the Earth to cure itself. **Nature**, v. 449, 2007.
- MAHOWALD, N. et al. Aerosol Impacts on Climate and Biogeochemistry. **The Annual Review of Environment and Resources**, v. 36, p. 45–74, 2011.
- MAI, T. V. T. et al. Ab initio kinetics of the $\text{HOSO}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2$ reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 9, p. 6677–6687, 2018.
- MARDYUKOV, A.; SCHREINER, P. R. Atmospherically Relevant Radicals Derived from the Oxidation of Dimethyl Sulfide. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 2, p. 475–483, 2018.
- MARTIN, D.; JOURDAIN, J. L.; LEBRAS, G. Kinetic study for the reactions of OH radicals with dimethylsulfide, diethylsulfide, tetrahydrothiophene, and thiophene. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 17, n. 12, p. 1247–1261, 1985.
- MARTINS, C. R.; DE ANDRADE, J. B. **QUÍMICA ATMOSFÉRICA DO ENXOFRE (IV): EMISSÕES, REAÇÕES EM FASE AQUOSA E IMPACTO AMBIENTAL**. **Quimica Nova**, v. 25, n. 2, p. 259–272, 2002.
- MATTOS, I. L. DE et al. **PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO: IMPORTÂNCIA E DETERMINAÇÃO**. **Quimica Nova**, v. 3, p. 373–380, 2003.
- MCGILLEN, M. R. et al. Is hydrogen abstraction an important pathway in the reaction of alkenes with the OH radical? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 4349–4356, 2007.

- MCPARLAND, E. L.; LEVINE, N. M. The role of differential DMSP production and community composition in predicting variability of global surface DMSP concentrations. **Limnology and Oceanography**, v. 64, n. 2, p. 757–773, 2019.
- MILLER, W. H. Unified statistical model for "complex" and "direct" reaction mechanisms. **The Journal Chemical Physics**, v. 65, p. 2216–2223, 1976.
- MOUSAVIDPOUR, S. H.; EMAD, L.; FAKHRAEE, S. Theoretical study on the unimolecular dissociation of CH₃SCH₃ and CH₃SCH₂. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 11, p. 2489–2496, 2002.
- NAKANO, Y. et al. Temperature and pressure dependence of the rate constants of the reaction of NO₃ radical with CH₃SCH₃. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 23, p. 7401–7405, 2006.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. 5^a edição ed. New York: [s.n.].
- NIST. **NIST CHEMISTRY WEBBOOK**. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry>>. Acesso em: 27 mar. 2023.
- NOWAK, J. B. et al. Airbone observations of DMSO, DMS, and OH at marine tropical latitudes. **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 11, p. 2201–2204, 2001.
- NUNES-NETO, N. F.; DO CARMO, R. S.; EL-HANI, C. N. Uma conexão entre algas e nuvens: Fundamentos teóricos da hipótese claw e suas implicações para as mudanças climáticas. **Oecologia Brasiliensis**, v. 13, n. 4, p. 596–608, 2009.
- OLIVEIRA, R. C. D. M.; BAUERFELDT, G. F. Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions: CH₃OH = CH₃ + OH. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 19, p. 3132–3140, 2012.
- P.J.NEALE; R.F.DAVIS; J.J.CULLEN. Interactive effects of ozone depletion and vertical mixing on photosynthesis of Antarctic phytoplankton. **Nature**, v. 392, n. 1996, p. 585–589, 1998.
- PAQUET, L. et al. Acccumulation of the compatible solute 3- dimethylsulfoniopropionate in sugarcane and its relatives, but not other gramineous crops. **Australian Journal of Plant Physiology**, v. 21, n. 1, p. 37–48, 1994.
- PARK, K. T. et al. Atmospheric DMS in the Arctic Ocean and Its Relation to Phytoplankton Biomass. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 32, n. 3, p. 351–359, 2018.
- PEIRONE, S. et al. Comparative Kinetics of the 3-Buten-1-ol and 1-Butene Reactions with OH Radicals: A Density Functional Theory/RRKM Investigation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, p. 3171–3180, 2015.
- QU, B.; GABRIC, A. J.; JACKSON, R. Simulated perturbation in the sea-to-air flux of dimethylsulfide and the impact on polar climate. **Journal of Oceanology and Limnology**, v. 39, n. 1, p. 110–121, 2021.
- RAINAS, J. B. et al. DMSP biosynthesis by an animal and its role in coral thermal stress response. **Nature**, v. 502, n. 7473, p. 677–680, 2013.
- RAMÍREZ-ANGUITA, J. M.; GONZÁLEZ-LAFONT, À.; LLUCH, J. M. Formation Pathways of DMSO from DMS-OH in the Presence of O₂ and NO_x: A Theoretical Study. **Journal of computational chemistry**, v. 30, n. 2, p. 173–181, 2008a.
- RAMÍREZ-ANGUITA, J. M.; GONZÁLEZ-LAFONT, À.; LLUCH, J. M. Formation Pathways of DMSO₂ in the Addition Channel of the OH-Initiated DMS Oxidation: A Theoretical Study. **Journal of computational chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1477–1489, 2008b.
- RAMÍREZ-ANGUITA, J. M.; GONZÁLEZ-LAFONT, À.; LLUCH, J. M. A theoretical study of the DMS-OH scavenging reaction by OH. Its relevance in DMSO formation. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 965, n. 2–3, p. 249–258, 2011a.
- RAMÍREZ-ANGUITA, J. M.; GONZÁLEZ-LAFONT, À.; LLUCH, JOS. M. Variational Transition-State Theory Study of the Rate Constant of the DMS-OH Scavenging Reaction by

- O2. **Journal of computational chemistry**, v. 32, p. 2104–2118, 2011b.
- RAY, A. et al. Kinetics of the Thermal Decomposition of the CH₃SO₂ Radical and Its Reaction with NO₂ at 1 Torr and 298 K. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 21, p. 8895–8900, 1996.
- REINER, T.; ARNOLD, F. Laboratory flow reactor measurements of the reaction SO₃ + H₂O + M → H₂SO₄ + M: Implications for gaseous H₂SO₄ and aerosol formation in the plumes of jet aircraft. **Geophysical Research Letters**, v. 20, n. 23, p. 2659–2662, 1993.
- RESENDE, S. M. et al. Theoretical study of the role of adducts in the atmospheric oxidation of dimethyl sulfoxide by OH, O₂ and O₃ and the kinetics of the reaction DMSO + OH. **Chemical Physics**, v. 309, p. 283–289, 2005.
- ROSATI, B. et al. New Particle Formation and Growth from Dimethyl Sulfide Oxidation by Hydroxyl Radicals. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 5, p. 801–811, 2021.
- SALTA, Z. et al. Unraveling the role of additional OH-radicals in the H-Abstraction from Dimethyl sulfide using quantum chemical computations. **Chemical Physics Letters**, v. 739, p. 136963, 2019.
- SALTA, Z. et al. H-Abstraction from Dimethyl Sulfide in the Presence of an Excess of Hydroxyl Radicals. A Quantum Chemical Evaluation of Thermochemical and Kinetic Parameters Unveils an Alternative Pathway to Dimethyl Sulfoxide. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 403–419, 2020.
- SARKAR, S.; BANDYOPADHYAY, B. Singlet (1Δ_g) O₂ as an efficient tropospheric oxidizing agent: The gas phase reaction with the simplest Criegee intermediate. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 35, p. 19870–19876, 2020.
- SCHUMB, W. C.; SATTERFIELD, C. N.; WENTWORTH, R. L. **Hydrogen Peroxide**. New York: Reinhold, 1955.
- SCIARE, J.; KANAKIDOU, M.; MIHALOPOULOS, N. Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethylsulfoxide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 105, n. D13, p. 17257–17265, 2000.
- 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.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. New Jersey: “A Wiley-Interscience publication” - John Wiley & Sons, Inc., 2006. v. 2
- SEKUŠAK, S. et al. A general reaction path dual-level direct dynamics calculation of the reaction of hydroxyl radical with dimethyl sulfide. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 38, p. 8779–8786, 2000.
- SHEPHERD, J.; IGLESIAS-RODRIGUEZ, D.; YOOL, A. Geo-engineering might cause, not cure, problems SIR. **Nature**, v. 449, p. 781, 2007.
- SIMÓ, R.; PEDRÓS-ALLÓ, C. Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethyl sulphide. **Nature**, v. 402, n. 6760, p. 396–399, 1999.
- SINGH, H. B. et al. Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 101, n. D1, p. 1907–1917, 1996.
- SINGLETON, D. L.; CVETANOVIĆ, R. J. Temperature Dependence of the Reaction of Oxygen Atoms with Olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 22, p. 6812–6819, 1976.
- SKODJE, R. T.; TRUHLAR, D. G. Parabolic tunneling calculations. **J. Phys. Chem.**, v. 85, p. 624–628, 1981.
- SPIRO, P. A. et al. Global Inventory of Sulfur Emissions With 1°x1° Resolution. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. 5, p. 6023–6036, 1992.
- STEIFELD, J. I.; FRANCISCO, J. S.; HASE, W. L. **Chemical Kinetics and Dynamics**.

- Upper Saddle River: [s.n.].
- STIPP, S. R.; CASARIN, V. A Importância Do Enxofre Na Agricultura Brasileira. **Informações agronômicas**, v. 129, n. 1, p. 14–20, 2010.
- TAYLOR, B. F. Bacterial Transformations of Organic Sulfur Compounds in Marine Environments. **Biogeochemistry of Global Change**, p. 745–781, 1993.
- TEJERO, T. N.; BAUERFELDT, G. F. Multipath kinetics of the reaction of OH radical with 1-pentene. **Arkivoc**, n. 2, 2020.
- TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational Transition State Theory. **Annual Review Physical Chemistry**, v. 35, p. 159–189, 1984.
- TRUHLAR, D. G.; ISAACSON, A. D.; GARRETT, B. C. Generalized Transition State Theory. In: BAER, M. (Ed.). **Theory of Chemical Reaction Dynamics**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1985. p. 65–137.
- TYNDALL, G. S.; RAVISHANKARA, A. R. Atmospheric oxidation of reduced sulfur species. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 23, n. 6, p. 483–527, 1991.
- Ubuntu**. Disponível em: <<https://www.ubuntu.com/>>. Acesso em: 11 jul. 2023.
- UHER, G. et al. Photochemical oxidation of dimethylsulphide to dimethylsulphoxide in estuarine and coastal waters. **Chemosphere**, v. 186, p. 805–816, 2017.
- URBANSKI, S. P.; STICKEL, R. E.; WINE, P. H. Mechanistic and kinetic study of the gas-phase reaction of hydroxyl radical with dimethyl sulfoxide. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 51, p. 10522–10529, 1998.
- VAIRAVAMURTHY, A.; ANDREAE, M. O.; IVERSON, R. L. Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by Hymenomonas carterae in relation to sulfur source and salinity variations. **Limnology and Oceanography**, v. 30, n. 1, p. 59–70, 1985.
- VALLINA, S. M.; SIMÓ, R. Strong relationship between DMS and the solar radiation dose over the global surface ocean. **Science**, v. 315, n. 5811, p. 506–508, 2007.
- VANDRESEN, S. **A Reação Atmosférica entre Dimetil-sulfóxido e Radicais Cloro Relatório**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- VEREECKEN, L.; HARDER, H.; NOVELLI, A. The reaction of Criegee intermediates with NO, RO₂, and SO₂, and their fate in the atmosphere. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 42, p. 14682–14695, 2012.
- VIEGAS, L. Multiconformer transition state theory rate constants for the reaction between OH and-dimethoxyfluoropolyethers. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 51, n. 5, p. 1, 2019.
- VIEGAS, L. P. Exploring the Reactivity of Hydrofluoropolyethers toward OH through a Cost-Effective Protocol for Calculating Multiconformer Transition State Theory Rate Constants. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, p. 9721, 2018.
- VIEIRA, G. S. S. et al. **Assessment of Uni and Bimolecular Reaction Kinetics of Dimethoxymethane with the KINPRO Package**. 10th European Combustion Meeting 2021, Virtual Edition. **Anais...2021** Disponível em: <www.ecm2021napoli.eu/>
- VITTI, G. C.; OTTO, R.; SAVIETO, J. Manejo do enxofre na agricultura. **Informações Agronômicas-Internacional Plant Nutrition Institute**, v. 52, p. 1–14, 2015.
- VRBASKI, T.; CVETANOVIC, R. J. Relative Rates of Reaction of Ozone With Olefins. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 38, n. 1053–1062, 1967.
- WALLINGTON, T. J. et al. The reaction of OH radicals with dimethyl sulfide. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 18, n. 8, p. 837–846, 1986.
- WANG, H.; ZHANG, Y.; MU, Y. Temperature dependence of the absolute rate constant for the reaction of ozone with diethyl sulfide. **Journal Of Environmental sciences**, v. 19, p. 641–643, 2007.
- WANG, L.; ZHANG, J. Ab initio study of reaction of dimethyl sulfoxide (DMSO) with OH radical. **Chemical Physics Letters**, v. 356, n. 5–6, p. 490–496, 26 abr. 2002.
- WANG, Y. Y. et al. Detection of transient infrared absorption of SO₃ and 1,3,2-

- dioxathietane-2,2-dioxide [cyc -(CH₂)O(SO₂)O] in the reaction CH₂OO+SO₂. **Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 6, 2018.
- WELLINGTON, T. J. et al. Absolute rate constants for the gas-phase reactions of the NO₃ radical with CH₃SH, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃, H₂S, SO₂, and CH₃OCH₃ over the temperature range 280-350 K. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 21, p. 5393–5396, 1986.
- WILLIAMS, M. B. et al. Experimental and Theoretical Studies of the Reaction of the OH Radical with Alkyl Sulfides: 1. Direct Observations of the Formation of the OH–DMS Adduct–Pressure Dependence of the Forward Rate of Addition and Development of a Predictive Expression at Low. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 1, p. 89–104, 2007.
- WILLIAMS, M. B. et al. Experimental and theoretical studies of the reaction of the OH radical with alkyl sulfides: 3. Kinetics and mechanism of the OH initiated oxidation of dimethyl, dipropyl, and dibutyl sulfides: reactivity trends in the alkyl sulfides and development of a p. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 24, p. 6697–6709, 2009.
- WILSON, A. K.; VAN MOURIK, T.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 388, n. 1–3, p. 339–349, 1996.
- WINE, P. H. et al. Kinetics of OH reactions with the atmospheric sulfur compounds H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃ and CH₃SSCH₃. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 18, p. 2660–2665, 1981.
- WINE, P. H. et al. Kinetics of the reaction OH + SO₂ + M → HOSO₂ + M. Temperature and pressure dependence in the falloff region. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 10, p. 2095–2104, 1984.
- WOLLESEN DE JONGE, R. et al. Secondary aerosol formation from dimethyl sulfide – improved mechanistic understanding based on smog chamber experiments and modelling. **Atmospheric Chemistry and Physics**, n. February, p. 1–33, 2021.
- WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 1993.
- XU, X. et al. Multi-structural variational transition state theory: kinetics of the 1,5-hydrogen shift isomerization of the 1-butoxyl radical including all structures and torsional anharmonicity†. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 4204, 2012.
- YANG, Q. Q. et al. Production of dimethylsulfoniopropionate, dimethylsulfide and acrylic acid from marine microalgae. **Journal of Sea Research**, v. 190, n. October, p. 102299, 2022.
- YU, T.; ZHENG, J.; TRUHLAR, D. G. Multipath Variational Transition State Theory: Rate Constant of the 1,4-Hydrogen Shift Isomerization of the 2-Cyclohexylethyl Radical. **J Phys Chem A**, v. 116, p. 297, 2012.
- YVON, S. A. et al. Atmospheric sulfur cycling in the tropical Pacific marine boundary layer (12°S, 135°W): A comparison of field data and model results 1. Dimethylsulfide. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 101, n. D3, p. 6899–6909, 1996.
- ZÁDOR, J.; JASPER, A. W.; MILLER, J. A. The reaction between propene and hydroxyl. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 11040–11053, 2009.
- 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 function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.
- ZHENG, G. et al. New particle formation in the remote marine boundary layer. **Nature communications**, v. 12, n. 527, p. 1–11, 2021.
- ZHENG, J. et al. **Polyrate-version 2017-CMinneapolis**, 2017.

ZHONG, J. et al. Mechanistic Insight into the Reaction of Organic Acids with SO₃ at the Air–Water Interface. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 25, p. 8351–8355, 2019.

ZHU, L.; BOZZELLI, J. W. Kinetics of the multichannel reaction of methanethiyl radical (CH 3S) with 3O 2. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 21, p. 6923–6937, 2006.

Anexos

Anexo A- Dedução da equação 22

O reagente é descrito por um conjunto de isômeros em equilíbrio (sendo a velocidade de interconversão é muito superior a velocidade de reação) e cada isômero apresenta um caminho de reação distinto como exemplificado na **Figura 38**.

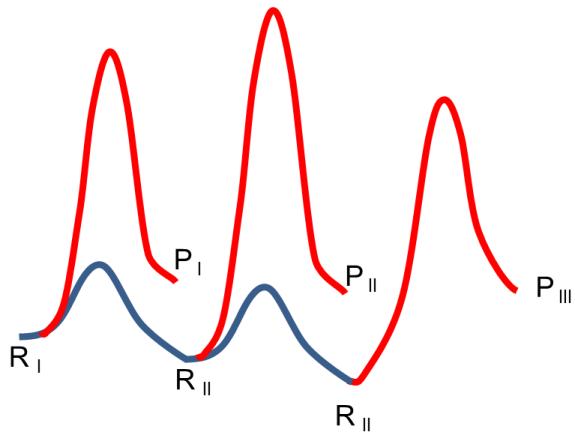


Figura 38: Exemplo de conjunto de isômeros que levam cada um a produto distinto.

Considerando um reagente R que leve a formação de dois isômeros nomeados como R₁ e R₂ tem sua concentração igual a soma das concentrações de suas isômeros como demonstrado na **Equação 36**.

$$[R] = [R_1] + [R_2] \quad \text{Equação 36}$$

Em que a concentração individual de cada isômero é a fração da concentração do reagente R como nas **Equações 37 e 38**.

$$[R_1] = x_1[R] \quad \text{Equação 37}$$

$$[R_2] = x_2[R] \quad \text{Equação 38}$$

Levando em consideração que cada um desses confôrmeros possa levar a formação de seu produto passando por seu respectivo estado de transição, TS₁ e TS₂, temos que:



$$\frac{d[R]}{dt} = -k_{\text{global}}[R] \quad \text{Equação 39}$$

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -k_1[R_1] \quad \text{Equação 40}$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = -k_2[R_2] \quad \text{Equação 41}$$

Substituindo a **Equação 37** na **Equação 40** encontra-se a **Equação 42**.

$$\frac{d[R_1]}{dt} = -k_1 x_1 [R]$$

Equação 42

Substituindo a **Equação 38** na **Equação 41** encontra-se a **Equação 43**.

$$\frac{d[R_2]}{dt} = -k_2 x_2 [R]$$

Equação 43

Substituindo a **Equação 42** e **Equação 43** na **Equação 39** chegamos a **Equação 44** que leva a **Equação 45**.

$$\frac{d[R]}{dt} = -(x_1 k_1 + x_2 k_2) [R]$$

Equação 44

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[R_1]}{dt} + \frac{d[R_2]}{dt} = -k_1 x_1 [R] - k_2 x_2 [R]$$

Equação 45

Chegando ao coeficiente global dado pela **Equação 46**.

$$k_{global}(T) = x_1(T)k_1(T) + x_2(T)k_2(T)$$

Equação 46

$$k_{global}(T) = x_1 \left(\frac{KT}{h} \frac{Q^{\neq,1}}{Q_1} e^{-E^{0,1}/RT} \right) + x_2 \left(\frac{KT}{h} \frac{Q^{\neq,2}}{Q_2} e^{-E^{0,2}/RT} \right)$$

Equação 47

$$k_{global}(T) = \frac{KT}{h} \left[x_1 \left(\frac{Q^{\neq,1}}{Q_1} \right) + x_2 \left(\frac{Q^{\neq,2}}{Q_2} \frac{e^{-E^{0,2}/RT}}{e^{-E^{0,1}/RT}} \right) \right] e^{-E^{0,1}/RT}$$

Equação 48

Onde $E^{0,i}$ dado pela **Equação 49**.

$$E^{0,i} = \varepsilon^{\neq,i} - \varepsilon_i$$

Equação 49

E tomando ΔE^0 dado pela **Equação 50**.

$$\Delta E^0 = E^{0,2} - E^{0,1}$$

Equação 50

Temos que:

$$k_{global}(T) = \frac{KT}{h} \left[x_1 \left(\frac{Q^{\neq,1}}{Q_1} \right) + x_2 \left(\frac{Q^{\neq,2}}{Q_2} e^{-\Delta E^0/RT} \right) \right] e^{-E^{0,1}/RT}$$

Equação 51

E que a fração de cada isômero é dado pela **Equação 52**.

$$x_i = \frac{Q_i e^{-\varepsilon_i/RT}}{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}}$$

Equação 52

$$k_{global}(T) = \frac{KT}{h} \left[\left(\frac{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT}}{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}} \right) \left(\frac{Q^{\neq,1}}{Q_1} \right) + \left(\frac{Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}}{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}} \right) \left(\frac{Q^{\neq,2}}{Q_2} e^{-\Delta E^0/RT} \right) \right] e^{-\frac{-E^{0,1}}{RT}}$$

Equação 53

$$k_{\text{global}}(T) = \frac{KT}{h} \left[\left(\frac{e^{-\varepsilon_1/RT}}{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}} \right) Q^{\neq,1} + \left(\frac{e^{-\varepsilon_2/RT}}{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}} \right) Q^{\neq,2} e^{-\Delta E^0/RT} \right] e^{-\frac{-E^{0,1}}{RT}}$$

Equação 54

$$k_{\text{global}}(T) = \frac{KT}{h} \left[\left(\frac{e^{-\varepsilon_1/RT}}{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}} \right) Q^{\neq,1} + \left(\frac{e^{-\varepsilon_2/RT}}{Q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + Q_2 e^{-\varepsilon_2/RT}} \right) Q^{\neq,2} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} \right] \frac{e^{\varepsilon_1/RT}}{e^{\varepsilon_1/RT}} e^{-\frac{-E^{0,1}}{RT}}$$

Equação 55

$$k_{\text{global}}(T) = \frac{KT}{h} \left[\left(\frac{1}{Q_1 + Q_2 e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{RT}}} \right) Q^{\neq,1} + \left(\frac{e^{-\varepsilon_2/RT} e^{\varepsilon_1/RT}}{Q_1 + Q_2 e^{-\Delta \varepsilon/RT}} \right) Q^{\neq,2} e^{-\Delta E^0/RT} \right] e^{-\frac{-E^{0,1}}{RT}}$$

Equação 56

$$k_{\text{global}}(T) = \frac{KT}{h} \frac{1}{(Q_1 + Q_2 e^{-\Delta \varepsilon/RT})} \left[Q^{\neq,1} + Q^{\neq,2} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} e^{\frac{-\varepsilon_2}{RT}} e^{\frac{\varepsilon_1}{RT}} \right] e^{-\frac{-E^{0,1}}{RT}}$$

Equação 57

Em que:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} e^{\frac{-\varepsilon_2}{RT}} e^{\frac{\varepsilon_1}{RT}} &= e^{-\frac{(E^{02} - E^{01})}{RT}} e^{\frac{-\varepsilon_2}{RT}} e^{\frac{\varepsilon_1}{RT}} = e^{-\frac{E^{02}}{RT}} e^{\frac{E^{01}}{RT}} e^{\frac{-\varepsilon_2}{RT}} e^{\frac{\varepsilon_1}{RT}} = e^{-\frac{(\varepsilon^{\neq,2} - \varepsilon_2)}{RT}} e^{\frac{(\varepsilon^{\neq,1} - \varepsilon_1)}{RT}} e^{\frac{-\varepsilon_2}{RT}} e^{\frac{\varepsilon_1}{RT}} \\ &= e^{-\varepsilon^{\neq,2} \frac{2}{RT}} e^{\frac{\varepsilon_2}{RT}} e^{\varepsilon^{\neq,1} \frac{1}{RT}} e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} e^{\frac{-\varepsilon_2}{RT}} e^{\frac{\varepsilon_1}{RT}} = e^{-\varepsilon^{\neq,2}/RT} e^{\varepsilon^{\neq,1}/RT} = e^{-\Delta \varepsilon^{\neq}/RT} \end{aligned}$$

Chegando a **Equação 58**.

$$k_{\text{global}}(T) = \frac{KT}{h} \frac{(Q^{\neq,1} + Q^{\neq,2} e^{-\Delta \varepsilon^{\neq}/RT})}{(Q_1 + Q_2 e^{-\Delta \varepsilon/RT})} e^{-E^{0,1}/RT}$$

Equação 58

Generalizando a **Equação 58** temos a **Equação 59**.

$$k_{\text{global}}(T) = \frac{KT}{h} \frac{\sum_i [Q^{\neq,i} \exp(-\Delta \varepsilon^{\neq,i}/RT)]}{\sum_i [Q_{R,i} \exp(-\Delta \varepsilon_i/RT)]} e^{-E^0/RT}$$

Equação 59

Anexo B- Termodinâmica no ensemble isotérmico-isobárico

O ensemble isotérmico-isobárico prevê um sistema bem definido em termos de temperatura e pressão (assim como o número de partículas). A probabilidade de observar um microestado i será como demonstrada na **Equação 60**.

$$Z^{-1}e^{-\beta[E_i+PV_i]} \quad \text{Equação 60}$$

onde Z é a função de partição, E_i é a energia interna do sistema no microestado i e V_i é o volume do sistema no microestado i. A probabilidade de observar um macroestado é demonstrada na **Equação 61**.

$$Z^{-1}e^{-\beta[E+PV-TS]} = Z^{-1}e^{-\beta G} \quad \text{Equação 61}$$

onde G é a energia livre de Gibbs.

$$Z(N, P, T) = \int \beta P Z(N, V, T) e^{-\beta PV} dV = e^{-\beta G(N, P, T)} \quad \text{Equação 62}$$

$$Z(N, P, T) = \int \beta P \sum_i e^{-\beta E_i} e^{-\beta PV} dV = e^{-\beta G(N, P, T)} \quad \text{Equação 63}$$

A função de partição no ensemble isotérmico-isobárico é uma soma das funções de partição canônica, com pesos definidos pela **Equação 64**.

$$\beta P e^{-\beta PV} \quad \text{Equação 64}$$

Com isso a população de um macroestado é dado pela **Equação 24**.

$$pop_n(T) = \frac{g_n \exp\left(\frac{-G_n}{RT}\right)}{\sum_n g_n \exp\left(\frac{-G_n}{RT}\right)} \quad \text{Equação 65}$$

Anexo C- Distâncias, ângulos e diedros

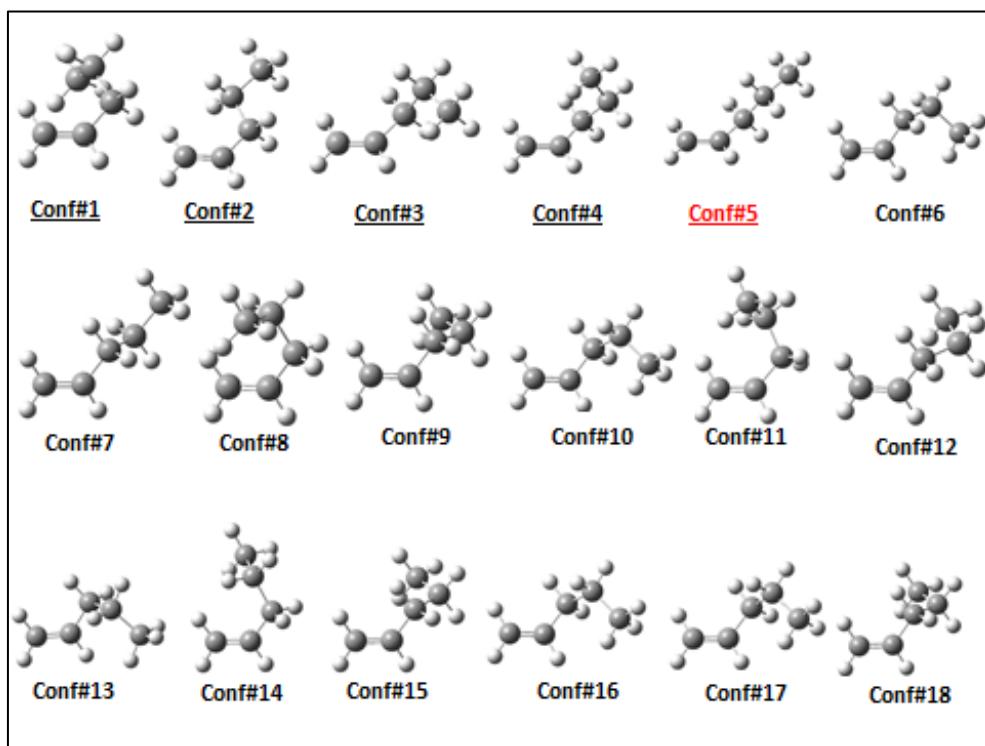


Figura 39: Possibilidade de confôrmeros encontrados para o 1-penteno.

Tabela 7: Valores de distância, ângulos e diedros envolvendo os confôrmeros do 1-penteno

Diedro (graus)
 $C_1C_2C_3C_4C_2C_3C_4C_5HC_1C_2C_3g^a$

conf#	C_1C_2	C_3C_4	C_2C_3	C_4C_5	HC_1C_2	C_3g^a
conf#1	-9,40	-73,25	1,45	4 (8,11,14)		
conf#2	0,02	-179,98	-0,05	2 (17)		
conf#3	117,10	63,48	0,37	4 (6,10,16)		
conf#4	120,00	178,20	0,50	4 (7,12,13)		
conf#5	122,07	-66,05	-0,17	4 (9,15,18)		
conf#6	-117,03	-63,48	-0,37	-		
conf#7	-120,10	-178,14	-0,54	-		
conf#8	9,31	60,66	-0,05	-		
conf#9	-122,07	60,66	-0,54	-		
conf#10	117,01	63,39	-179,83	-		
conf#11	119,42	73,22	178,43	-		
conf#12	-122,00	65,96	-179,62	-		
conf#13	117,01	63,39	-179,83	-		
conf#14	-9,45	-73,21	-178,44	-		
conf#15	-122,09	66,06	-179,61	-		
conf#16	117,13	63,52	-179,84	-		
conf#17	117,12	63,55	-179,82	-		
conf#18	-122,02	69,10	-179,61	-		

^a: degenerescência. Entre parênteses são indicados os códigos relativos aos demais confôrmeros no grupo, quando $g > 1$.

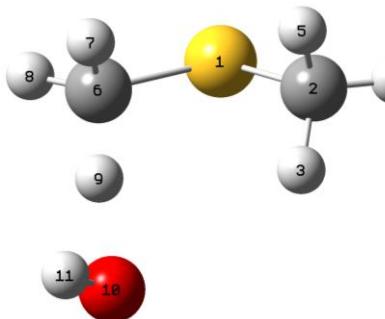


Figura 40: Exemplo da numeração utilizada para obtenção de valores de distância, ângulos e diedros

Tabela 8: Valores de distância, ângulos e diedros envolvendo os produtos de oxidação do DMS pelo OH

	Distância (Å)	Ângulo (graus)	Diedro (Å)
	C6-H9H9-O S-O	C6-H9-OS-O-H11S-C6-H9-OC6-H9-O-H11C6-S-O-H11	
PC2	1,09032,55554,0185107,2407	105,727098,5097	96,5031 -1,2230
PC3	1,09012,51013,2240121,0963	26,3910 31,2201	-9,9602 116,0470
TS2	1,13571,56203,6532165,9904	118,691093,6563	59,9066 -34,2410
TS3	1,14561,50723,4206162,7266	61,5350 14,8882	22,0772 -137,7570
DMS.OH	1,08813,77002,220221,3690	100,570048,7420	-62,1230 -133,4070

Tabela 9: Valores de distância (em Å) e ângulo (em graus) encontrados neste trabalho e na literatura.

	Distância	Valores encontrados neste trabalho	Valores encontrados na literatura*
Distância	C2S1	1,807	1,802
Distância	C2H4	1,087	1,091
Ângulo	C2S1C3	98,54	98,90
Ângulo	H4C2H6	109,07	109,60

*valores encontrados em (NIST, 2023).

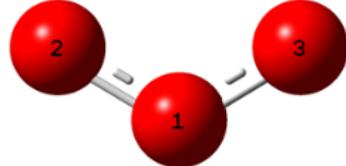


Figura 41: Estruturas enumeradas do O_3 .

Tabela 10: Tabela com distâncias (em Å) e ângulo (em graus) do O_3 .

Descrição	Átomos usados	Valores encontrados neste trabalho	Valores de referência*
distância	O1O2	1,232	1,278
distância	O2O3	2,115	2,177
distância	O1O3	1,232	1,278
ângulo	O2O1O3	118,28	116,80

*Fonte: (HERZBERG, 1966)

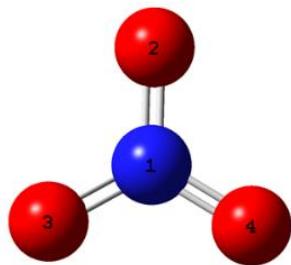


Figura 42: Estruturas enumeradas do NO_3^- .

Tabela 11: Valores de distâncias (em \AA) e ângulo (em graus) do NO_3^- .

Descrição	Átomos usados	Valores encontrados nesta trabalho	Valores de referência*
distância	N1O2	1,219	1,238
distância	N1O3	1,219	1,238
distância	N1O4	1,219	1,238
distância	O2O3	2,111	2,144
distância	O2O4	2,111	2,144
distância	O3O4	2,111	2,144
ângulo	O2N1O3	120,00	120,00

*Fonte: (KAWAGUCHI et al., 1998)

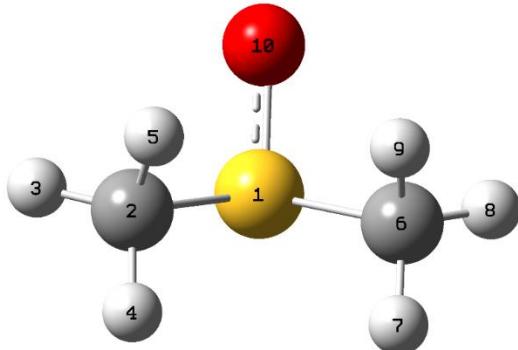


Figura 43: Estrutura enumerada do DMSO.

Tabela 12: Valores de distâncias (em Å) e ângulo (em graus) do DMSO

Descrição	Átomos usados	Valores encontrados neste trabalho	Valores de referência*
Distância	C2C6	2,695	2,685
Distância	C2H3	1,087	1,054
Distância	C2H4	1,089	1,093
Distância	C2H5	1,089	2,865
Distância	C2H7	3,332	1,097
Distância	C2H8	2,455	3,636
Distância	C2H9	3,489	2,790
Distância	C6H3	2,455	3,636
Distância	C6H4	3,332	2,865
Distância	C6H5	3,489	2,790
Distância	C6H7	1,089	1,093
Distância	C6H8	1,087	1,054
Distância	C6H9	1,089	1,097
Distância	H3H4	1,785	1,721
Distância	H3H5	1,784	1,800
Distância	H3H7	3,131	2,451
Distância	H3H8	1,799	1,801
Distância	H3H9	3,243	3,781
Distância	H4H5	1,800	2,611
Distância	H4H7	3,680	3,105
Distância	H4H9	4,271	4,511
Distância	H5H9	4,076	3,840
Distância	H7H5	4,271	3,105
Distância	H7H9	1,800	1,801
Distância	H8H4	3,131	3,840
Distância	H8H5	3,243	3,781
Distância	H8H7	1,785	1,721
Distância	H8H9	1,784	1,800
Distância	O10C2	2,645	2,640
Distância	O10C6	2,645	2,640
Distância	O10H3	3,323	2,806
Distância	O10H4	2,620	2,940
Distância	O10H5	3,356	3,563
Distância	O10H7	2,620	2,940
Distância	O10H8	3,323	2,806
Distância	O10H9	3,356	3,563
Distância	S1C2	1,807	1,799
Distância	S1C6	1,807	1,799
Distância	S1H3	2,361	2,353
Distância	S1H4	2,405	2,397
Distância	S1H5	2,382	2,381
Distância	S1H7	2,405	2,397
Distância	S1H8	2,361	2,353
Distância	S1H9	2,382	2,381
Distância	S1O10	1,499	1,485

*(KUCHITSU, 1998)

Anexo D – Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários.

Tabela 13: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários dos conf#1 e conf#2 da reação do 1-penteno com o radical OH.

espécie	Energia (Hartree)	Correção de ponto zero (Hartree)	G° (Hartree)	espécie	Energia (Hartree)	Correção de ponto zero (Hartree)	G° (Hartree)
Conf#1 + OH	-272,1591	0,1460	-272,0593	Conf#2 +OH	-272,1603	0,1462	-272,0603
π-P₁	-272,1678	0,1484	-272,0537	π-P₁	-272,1692	0,1485	-272,0550
π-P₂	-272,1683	0,1482	-272,0544	π-P₂	-272,1692	0,1485	-272,0550
σP₁₁₋	-	-	-	σP₁₁₋	-	-	-
σP₁₁₊	-272,1677	0,1482	-272,0542	σP₁₁₊	-272,1690	0,1479	-272,0558
σP₁₂₋	-272,1673	0,1482	-272,0546	σP₁₂₋	-	-	-
σP₁₂₊	-272,1678	0,1484	-272,0533	σP₁₂₊	-272,1691	0,1486	-272,0546
σP₂₁₋	-	-	-	σP₂₁₋	-	-	-
σP₂₁₊	-272,1673	0,1481	-272,0545	σP₂₁₊	-272,1690	0,1479	-272,0558
σP₂₂₋	-272,1674	0,1481	-272,0535	σP₂₂₋	-	-	-
σP₂₂₊	-272,1679	0,1481	-272,0541	σP₂₂₊	-272,1691	0,1486	-272,0546
TS₁₁₋	-	-	-	TS₁₁₋	-	-	-
TS₁₁₊	-272,1663	0,1488	-272,0505	TS₁₁₊	-272,1673	0,1483	-272,0524
TS₁₂₋	-272,1650	0,1489	-272,0487	TS₁₂₋	-	-	-
TS₁₂₊	-272,1654	0,1490	-272,0491	TS₁₂₊	-272,1671	0,1485	-272,0515
TS₂₁₋	-	-	-	TS₂₁₋	-	-	-
TS₂₁₊	-272,1659	0,1491	-272,0494	TS₂₁₊	-272,1673	0,1483	-272,0524
TS₂₂₋	-272,1657	0,1486	-272,0496	TS₂₂₋	-	-	-
TS₂₂₊	-272,1658	0,1487	-272,0494	TS₂₂₊	-272,1671	0,1485	-272,0515
P₁₁₋	-	-	-	P₁₁₋	-	-	-
P₁₁₊	-272,2152	0,1521	-272,0958	P₁₁₊	-272,2148	0,1522	-272,0956
P₁₂₋	-272,2132	0,1512	-272,0944	P₁₂₋	-	-	-
P₁₂₊	-272,2102	0,1516	-272,0910	P₁₂₊	-272,2151	0,1512	-272,0963
P₂₁₋	-	-	-	P₂₁₋	-	-	-
P₂₁₊	-272,2140	0,1521	-272,0949	P₂₁₊	-272,2148	0,1522	-272,0956
P₂₂₋	-272,2134	0,1511	-272,0946	P₂₂₋	-	-	-
P₂₂₊	-272,2137	0,1515	-272,0939	P₂₂₊	-272,2151	0,1512	-272,0963

Tabela 14: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários dos conf#3 e conf#4 da reação do 1-penteno com o radical OH.

espécie	Energia (Hartree)	Correção de ponto zero (Hartree)	G° (Hartree)	espécie	Energia (Hartree)	Correção de ponto zero (Hartree)	G° (Hartree)
Conf#3 + OH	-272,1594	0,1457	-272,0605	Conf#4 + OH	-272,1601	0,1457	-272,0612
π-P₁	-272,1682	0,1484	-272,0546	π-P₁	-272,1686	0,1479	-272,0554
π-P₂	-272,1672	0,1483	-272,0549	π-P₂	-272,1679	0,1475	-272,0569
σP₁₁₋	-272,1675	0,1482	-272,0544	σP₁₁₋	-272,1674	0,1475	-272,0560
σP₁₁₊	-272,1675	0,1482	-272,0546	σP₁₁₊	-272,1683	0,1479	-272,0556
σP₁₂₋	-272,1684	0,1486	-272,0540	σP₁₂₋	-272,1680	0,1482	-272,0549
σP₁₂₊	-272,1684	0,1488	-272,0536	σP₁₂₊	-272,1679	0,1480	-272,0548
σP₂₁₋	-272,1670	0,1481	-272,0548	σP₂₁₋	-272,1676	0,1474	-272,0564
σP₂₁₊	-272,1663	0,1478	-272,0558	σP₂₁₊	-272,1670	0,1471	-272,0552
σP₂₂₋	-272,1673	0,1481	-272,0546	σP₂₂₋	-272,1680	0,1479	-272,0553
σP₂₂₊	-272,1673	0,1477	-272,0562	σP₂₂₊	-272,1680	0,1478	-272,0567
TS₁₁₋	-272,1655	0,1487	-272,0505	TS₁₁₋	-272,1657	0,1483	-272,0512
TS₁₁₊	-272,1665	0,1488	-272,0513	TS₁₁₊	-272,1671	0,1482	-272,0527
TS₁₂₋	-272,1661	0,1486	-272,0505	TS₁₂₋	-272,1658	0,1478	-272,0520
TS₁₂₊	-272,1662	0,1490	-272,0497	TS₁₂₊	-272,1662	0,1483	-272,0513
TS₂₁₋	-272,1655	0,1487	-272,0508	TS₂₁₋	-272,1661	0,1480	-272,0538
TS₂₁₊	-272,1650	0,1483	-272,0510	TS₂₁₊	-272,1656	0,1484	-272,0512
TS₂₂₋	-272,1656	0,1486	-272,0503	TS₂₂₋	-272,1662	0,1481	-272,0517
TS₂₂₊	-272,1655	0,1489	-272,0498	TS₂₂₊	-272,1662	0,1486	-272,0510
P₁₁₋	-272,2143	0,1522	-272,0948	P₁₁₋	-272,2143	0,1514	-272,0969
P₁₁₊	-272,2144	0,1520	-272,0961	P₁₁₊	-272,2147	0,1523	-272,0955
P₁₂₋	-272,2152	0,1510	-272,0967	P₁₂₋	-272,2153	0,1508	-272,0972
P₁₂₊	-272,2155	0,1513	-272,0965	P₁₂₊	-272,2156	0,1512	-272,0968
P₂₁₋	-272,2152	0,1521	-272,0958	P₂₁₋	-272,2146	0,1519	-272,0971
P₂₁₊	-272,2146	0,1517	-272,0961	P₂₁₊	-272,2133	0,1520	-272,0949
P₂₂₋	-272,2152	0,1514	-272,0960	P₂₂₋	-272,2156	0,1513	-272,0968
P₂₂₊	-272,2148	0,1513	-272,0957	P₂₂₊	-272,2150	0,1506	-272,0973

Tabela 15: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários do conf#5 da reação do 1-penteno com o radical OH.

espécie	Energia (Hartree)	Correção de ponto zero (Hartree)	G° (Hartree)
Conf#5 + OH	-272,1604	0,1455	-272,0616
π-P₁	-272,1688	0,1483	-272,0546
π-P₂	-272,1682	0,1475	-272,0589
σP₁₁₋	-272,1679	0,1482	-272,0548
σP₁₁₊	-272,1683	0,1482	-272,0546
σP₁₂₋	-272,1679	0,1475	-272,0560
σP₁₂₊	-272,1664	0,1475	-272,0532
σP₂₁₋	-272,1679	0,1479	-272,0556
σP₂₁₊	-272,1675	0,1479	-272,0540
σP₂₂₋	-272,1682	0,1476	-272,0560
σP₂₂₊	-272,1683	0,1479	-272,0562
TS₁₁₋	-272,1666	0,1489	-272,0508
TS₁₁₊	-272,1664	0,1487	-272,0507
TS₁₂₋	-272,1631	0,1484	-272,0480
TS₁₂₊	-272,1631	0,1484	-272,0477
TS₂₁₋	-272,1664	0,1482	-272,0525
TS₂₁₊	-272,1659	0,1484	-272,0518
TS₂₂₋	-272,1665	0,1486	-272,0509
TS₂₂₊	-272,1663	0,1489	-272,0505
P₁₁₋	-272,2145	0,1524	-272,0955
P₁₁₊	-272,2158	0,1517	-272,0974
P₁₂₋	-272,2132	0,1511	-272,0946
P₁₂₊	-272,2132	0,1512	-272,0949
P₂₁₋	-272,2149	0,1518	-272,0968
P₂₁₊	-272,2146	0,1521	-272,0957
P₂₂₋	-272,2141	0,1513	-272,0953
P₂₂₊	-272,2134	0,1513	-272,0944

Tabela 16: Energia total (Hartree), correção de ponto zero (Hartree) e energia livre de Gibbs (298 K, Hartree) dos pontos de sela e pontos estacionários dos compostos sulfurados com o radical OH.

espécie	Energia (Hartree)	Correção de ponto zero (Hartree)	G° (Hartree)
DMS	-477,99718750	0,0762590	-477,94777780
OH	-75,73378900	0,0085300	-75,7421800
DMS.OH	-553,74990350	0,0884710	-553,6924710
PCad2	-553,73446070	0,0862330	-553,6815830
PCad3	-553,74075190	0,0870620	-553,6859640
TSad2	-553,73027900	0,0835470	-553,6789080
TSad3	-553,73103680	0,0833260	-553,6794030
CH ₃ SCH ₂	-477,33768250	0,0618040	-477,3036290
H ₂ O	-76,43009180	0,0215440	-76,4261830
O ₂	-150,32481500	0,0040050	-150,3407500
ts_DMS.OH+O ₂	-704,06519230	0,0945500	-704,0049840
DMSO	-553,19207810	0,0798090	-553,1404040
HO ₂	-150,90810750	0,0146030	-150,9156480
prec_TS_DMSO+OH_abs	-628,94381430	0,0912800	-628,8851090
TS_DMSO+OH_abs	-628,92264150	0,0863840	-628,8678850
CH ₃ SOCH ₂	-552,51966740	0,0652420	-552,4833320
DMSO.OH	-628,94187810	0,0927970	-628,8805020
TS_DMSO ₂ + OH -CH ₃	-628,93857640	0,0908520	-628,8792620
CH ₃ SO ₂ H	-589,12217250	0,0569610	-589,0929410
O ₂ SINGLETO	-150,26572850	0,0039950	-150,2806330
TS_DMSO+O ₂	-703,45308860	0,0856420	-703,3989270
CH ₃ S(O)(OO)CH ₃	-703,48855470	0,0869350	-703,4314550
NO	-129,89335460	0,0047160	-129,9086080
O ₃	-225,40547090	0,0080190	-225,4205000
NO ₃	-280,20991610	0,0092040	-280,2256810
TS_DMSO.O ₂ +NO	-833,36755890	0,0926360	-833,3128770
DMSO ₂	-628,42305520	0,0859460	-628,3661520
NO ₂	-205,07462180	0,0091600	-205,0887730
CH ₃ SO ₂	-588,48122180	0,0455390	-588,4639010
H ₂ CO	-114,49898340	0,0270990	-114,4935300
CH ₃ SO ₃ H	-664,35656120	0,0627180	-664,3226270
TS_CH ₃ SCH ₂ +O ₂	-627,66206600	0,0678480	-627,6274810
CH ₃ SCH ₂ OO	-627,71187060	0,0732350	-627,6701940
TS_CH ₃ SCH ₂ OO+HO ₂	-778,54987250	0,0873100	-778,4984310
CH ₃ SCH ₂ OOH	-628,35338060	0,0850500	-628,2994640
CH ₃ SO	-513,27805600	0,0401840	-513,2657200
CH ₃ SO ₂	-588,4812218	0,045539	-588,463901
H ₂ CO	-114,4989834	0,027100	-114,493530
CH ₃ SO ₃ H	-664,3565612	0,062718	-664,322627
SO ₂	-548,6195522	0,007309	-548,637058
HOSO ₂	-624,4025261	0,022621	

espécie	Energia (Hartree)	Correção de ponto zero (Hartree)	G° (Hartree)
CH3S	-438,0482549	0,037370	-438,035093
ts_dmsoH+o2	-704,0651923	0,094550	-704,004984
DMSO	-553,1920781	0,079809	-553,140404
DMS(OH)OO	-704,1012526	0,098169	-704,036081
SCH2	-437,4552318	0,024984	-437,453205
TS,SO2+OH	-624,3562167	0,018147	-624,36757
HOSO2	-624,4025261	0,022621	-624,407434
ch3sch2oh	-553,1518028	0,078514	-553,101677
ch3sohch3	-553,1537804	0,081025	-553,100984
ts_ch3sohch2	-553,0318746	0,077125	-552,983147
CH3S(O)(OO)CH3	-703,4885547	0,086935	-703,431455

Anexo E– Coordenadas cartesianas (em angstroms) e frequências vibracionais (em cm^{-1}) dos pontos estacionários e pontos de sela em fase gasosa

A seguir encontra-se descrito as coordenadas cartesianas (em angstroms) e suas frequências em método M06-2x/aug-cc-pVTZ em fase gasosa, dos compostos sulfurados

DMS

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm^{-1})		
S 0,000000	0,663718	0,000050	209,15	215,55	261,77
C -1,368983	-0,515020	-0,000014	721,03	773,93	916,73
H -1,338768	-1,139172	0,891193	954,16	986,77	1055,43
H -2,292123	0,059161	-0,000388	1342,58	1367,88	1473,29
H -1,338322	-1,139614	-0,890896	1482,31	1483,89	1491,32
C 1,368983	-0,515020	-0,000062	3061,28	3065,62	3140,23
H 1,338425	-1,139454	-0,891060	3148,33	3160,73	3162,00
H 2,292123	0,059161	-0,000229			
H 1,338665	-1,139332	0,891029			

OH

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm^{-1})		
O 0,000000	0,000000	0,107999		17,00	
H 0,000000	0,000000	-0,863995			

DMS.OH

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm^{-1})		
S 0,237667	-0,021404	-0,660358	83,32	154,76	184,01
C 0,507160	-1,438279	0,408189	217,36	267,99	281,00
H 0,111030	-2,310730	-0,104331	297,27	727,34	738,58
H 1,570878	-1,569073	0,596184	779,11	922,02	953,66
H -0,046517	-1,277381	1,329681	981,82	1059,35	1335,24
C 0,837338	1,282748	0,417184	1358,39	1457,23	1466,59
H 1,894839	1,137078	0,628171	1469,45	1480,24	3060,66
H 0,690769	2,226708	-0,100785	3066,49	3156,75	3161,50
H 0,241546	1,270584	1,326299	3166,43	3174,64	3833,08
O -1,752477	0,186312	0,301607			
H -2,312388	0,307968	-0,474589			

CH₃

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm^{-1})		
C 0,0000000	-0,0000880	-0,0006590	447,77	1410,61	1413,44
H -0,9329740	-0,5373170	0,0013190	3129,55	3306,09	3307,50
H 0,9322410	-0,5385880	0,0013190			
H 0,0007350	1,0764340	0,0013180			

PC2

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S -1,367711	-0,119291	-0,032630	53,85	85,12	105,03
C -0,378561	1,390346	0,036479	139,60	206,82	240,49
H 0,306873	1,435883	-0,807655	274,43	307,67	721,38
H -1,065882	2,231445	-0,009158	769,93	913,84	959,18
H 0,186679	1,435353	0,965259	993,02	1051,87	1335,46
C -0,014515	-1,313133	0,037583	1365,35	1464,22	1478,08
H 0,543511	-1,198269	0,966509	1487,64	1495,57	3034,68
H -0,447376	-2,309962	0,001400	3058,63	3106,10	3143,60
H 0,646362	-1,180528	-0,819443	3147,04	3157,15	3756,34
O 2,636804	0,215518	-0,032162			
H 2,977240	-0,692694	0,038084			

PC3

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S -0,694098	0,111627	-0,643709	64,07	91,66	154,29
C -0,913802	-1,250515	0,526273	175,64	241,35	271,48
H -1,705227	-1,014214	1,234506	364,05	470,40	719,63
H -1,196404	-2,130308	-0,046060	769,17	925,74	964,78
H 0,018074	-1,446320	1,053987	997,74	1059,49	1345,94
C -0,214835	1,396002	0,536227	1372,74	1467,50	1480,59
H 0,685330	1,102907	1,076705	1484,23	1493,50	3049,95
H -0,013133	2,302251	-0,028957	3059,18	3131,38	3142,77
H -1,023239	1,582990	1,240057	3160,06	3171,02	3587,61
O 2,432828	-0,340504	-0,001790			
H 1,649360	-0,332228	-0,591564			

TS2

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S -1,116153	-0,405501	-0,322945	-855,75	80,00	135,16
C -0,977912	1,294238	0,270212	147,84	204,87	274,37
H -0,015512	1,702691	-0,033486	380,00	554,00	722,04
H -1,780915	1,867433	-0,185488	776,96	916,11	963,02
H -1,076128	1,331267	1,353545	1018,03	1033,04	1286,97
C 0,348856	-1,060921	0,445260	1317,85	1355,39	1434,23
H 0,355570	-0,895467	1,521124	1472,73	1485,77	1851,35
H 0,431658	-2,120457	0,218105	3059,08	3082,48	3145,41
H 1,248119	-0,529434	-0,000424	3163,10	3165,39	3769,03
O 2,439984	0,430743	-0,312412			
H 2,950121	0,286142	0,500206			

TS3

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S 0,925490	-0,424456	-0,445558	-540,42	80,72	126,00
C 1,131426	1,183471	0,351118	170,29	222,88	266,55
H 1,467678	1,056275	1,378089	290,00	569,00	727,95
H 1,883262	1,733417	-0,208621	774,70	904,36	931,31
H 0,187764	1,725562	0,331854	973,72	1044,41	1312,86
C -0,393492	-1,048916	0,573510	1350,55	1379,05	1442,33
H -1,335608	-0,416458	0,415823	1467,66	1488,38	1596,06
H -0,622625	-2,070539	0,283510	3054,32	3085,90	3139,24
H -0,157860	-0,988457	1,634979	3163,89	3173,90	3759,77
O -2,338764	0,554752	-0,151790			
H -1,947952	0,506142	-1,040150			

CH₃SCH₂

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S -0,110159	-0,610006	-0,009787	133,18	199,35	300,80
C -1,330284	0,579102	0,026829	373,61	731,59	871,73
H -1,092664	1,615867	-0,149745	900,50	971,90	1030,28
H -2,352902	0,242104	0,043727	1351,84	1410,10	1476,64
C 1,365887	0,427301	0,010299	1486,48	3073,68	3161,32
H 1,388960	1,022302	0,919980	3173,01	3178,60	3304,22
H 2,228310	-0,233014	-0,016348			
H 1,377227	1,074420	-0,863788			

H₂O

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
O 0,000000	0,000000	0,116566	1618,27	3867,71	3970,70
H 0,000000	0,762367	-0,466264			
H 0,000000	-0,762367	-0,466264			

O₂

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
O 0,0000000	0,0000000	0,5949230	1757,98		
O 0,0000000	0,0000000	-0,5949230			

HO₂

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
O 0,055050	-0,600124	0,000000	1254,61	1461,64	3693,91
H -0,880805	-0,865543	0,000000			
O 0,055050	0,708317	0,000000			

TS4

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
C 2,364509	-0,039550	0,088866	-658,38	83,86	89,75
H 2,812498	-0,925454	-0,350801	156,80	168,21	196,50
H 2,897073	0,854196	-0,226818	224,05	240,49	274,22
H 2,343621	-0,135618	1,171203	318,13	357,07	458,58
C 0,078674	1,447985	0,428168	708,44	767,32	928,44
H -0,602556	2,020699	-0,193582	945,57	958,27	1037,32
H -0,472554	1,039767	1,280729	1054,72	1318,05	1340,50
H 0,913045	2,058978	0,762294	1393,61	1458,36	1464,60
S 0,673567	0,066749	-0,535361	1472,08	1475,78	3034,70
O -1,979271	-0,199933	-0,649437	3070,14	3135,78	3171,55
O -2,487393	0,024277	0,439513	3182,00	3184,59	3833,16
O 0,365129	-1,414262	0,551243			
H -0,515033	-1,711832	0,290002			

DMSO

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S 0,000000	0,227362	-0,448378	198,78	250,73	286,93
C -1,347364	-0,795981	0,186345	321,26	371,72	690,44
H -2,272613	-0,280824	-0,057614	715,93	896,12	935,91
H -1,322611	-1,774507	-0,289845	961,01	1028,82	1106,11
H -1,233605	-0,873701	1,266166	1313,68	1336,07	1442,49
C 1,347346	-0,796014	0,186342	1456,36	1461,96	1481,08
H 1,322522	-1,774569	-0,289784	3056,73	3057,52	3159,91
H 2,272611	-0,280919	-0,057680	3163,07	3169,75	3169,87
H 1,233617	-0,873657	1,266172			
O 0,000023	1,471545	0,387564			

Prec_TS_DMSO+OH_abs

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S 0,858607	0,044189	-0,408481	70,62	113,57	178,83
C 0,772497	-1,182009	0,911358	206,82	230,87	291,91
H 0,999695	-2,143787	0,459047	326,10	399,49	545,97
H 1,512785	-0,938969	1,671356	684,91	690,67	717,50
H -0,238320	-1,176211	1,316090	905,53	950,33	971,54
C 0,341619	1,464799	0,574900	1039,79	1071,70	1323,78
H 1,105493	1,676138	1,321030	1348,56	1445,77	1457,61
H 0,244920	2,301097	-0,112428	1461,95	1475,11	3050,83
H -0,617097	1,241442	1,042994	3055,02	3153,10	3160,01
O -0,298663	-0,262136	-1,332822	3168,93	3170,50	3399,89
O -2,400876	-0,121982	0,375206			
H -1,833583	-0,290531	-0,419001			

TS_DMSO+OH_abs

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S 0,496575	-0,176119	-0,475174	-1712,72	70,68	153,16
C 2,079203	0,266503	0,275652	224,90	263,62	328,27
H 2,777791	-0,528219	0,026293	344,48	394,03	512,28
H 2,422157	1,215574	-0,132026	659,24	703,13	717,27
H 1,934311	0,320771	1,352652	888,01	916,36	950,35
C -0,439090	1,231873	0,131967	992,12	1046,78	1081,68
H -0,345023	2,113256	-0,496554	1210,87	1325,38	1390,43
H -1,597554	0,828717	0,033577	1449,87	1469,15	1481,89
H -0,272191	1,403123	1,192635	3059,81	3093,03	3166,52
O -0,014516	-1,347681	0,320743	3171,05	3196,67	3657,22
O -2,567073	0,006421	0,043702			
H -2,052650	-0,795491	0,264933			

CH₃SOCH₂

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S 0,111854	-0,149010	-0,410429	188,83	220,80	282,95
C 1,008514	1,195364	0,223862	325,79	344,28	515,22
H 0,764027	2,187698	-0,126474	676,98	713,25	872,65
H 1,981921	0,967691	0,631287	944,83	970,29	1121,34
C -1,530350	0,326136	0,203113	1315,45	1371,61	1448,83
H -1,789325	1,306909	-0,190006	1466,92	3063,43	3154,77
H -2,222739	-0,427984	-0,161558	3170,39	3180,43	3289,08
H -1,490095	0,326165	1,289300			
O 0,512196	-1,388164	0,320307			

DMSO,OH

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
C 1,848631	-0,067430	-0,540589	120,49	159,99	208,40
H 2,122770	-1,053505	-0,901655	247,42	291,68	320,89
H 1,988141	0,689934	-1,308176	351,22	365,73	436,66
H 2,376379	0,173851	0,379839	500,12	721,31	858,44
C -0,165316	1,503008	0,475125	891,80	961,28	977,44
H -0,171856	2,173256	-0,381516	1019,54	1181,92	1254,14
H -1,113861	1,546097	0,999319	1337,97	1441,12	1450,51
H 0,669512	1,714822	1,137226	1453,62	1470,06	3061,46
O 0,013566	-1,128821	1,007970	3075,18	3174,12	3178,65
S 0,008593	-0,176263	-0,120158	3192,83	3196,52	3832,54
O -1,778668	-0,122593	-0,600578			
H -1,987654	-1,026404	-0,868868			

TS_DMSO,OH-CH₃

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
C 2,103761	-0,067863	-0,468142	-321,36	115,52	149,74
H 2,319245	-1,059240	-0,843683	177,79	215,70	273,56
H 2,254675	0,737920	-1,176802	332,08	380,39	454,27
H 2,441911	0,117779	0,544045	596,11	619,79	657,59
C -0,203378	1,496594	0,452679	742,38	948,34	968,91
H -0,280101	2,168469	-0,399111	1008,39	1105,79	1181,32
H -1,099525	1,541419	1,064827	1331,72	1420,80	1430,92
H 0,687517	1,702923	1,036628	1455,80	1458,41	3078,19
O -0,049201	-1,098864	1,007988	3081,24	3181,63	3200,58
S -0,088173	-0,190481	-0,151962	3232,30	3239,74	3840,60
O -1,743071	-0,119254	-0,602220			
H -1,977089	-0,989007	-0,947874			

CH₃SOOH

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
C 1,526683	0,124793	0,152686	208,1167	299,4412	333,2276
H 1,922479	1,026173	-0,307134	371,9941	459,4697	720,0133
H 1,470159	0,218160	1,235128	762,5614	959,8668	963,9840
H 2,105641	-0,749911	-0,131745	1171,4579	1213,3191	1330,7649
O -0,662940	-1,279694	0,374574	1453,1780	1460,0770	3074,0816
S -0,149463	-0,156207	-0,423866	3182,7886	3190,1015	3846,2809
O -0,672812	1,259843	0,262003			
H -1,580949	1,414940	-0,023127			

CH₃SO

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S 0,231064	-0,458302	-0,227908	40,44	338,51	718,63
C -1,386709	0,320116	-0,042898	890,34	950,60	1105,95
H -1,542410	0,554700	1,007882	1320,52	1444,47	1459,05
H -1,405942	1,230730	-0,637965	3054,71	3155,88	3159,73
H -2,143024	-0,380031	-0,393293			
O 1,215985	0,558669	0,274319			

CH₂O

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
6 -0,52549	0,000052	-0,000543	1219,78	1275,43	1540,28
1 -1,10757	0,937218	0,001097	1872,46	2959,72	3027,51
1 -1,10388	-0,939375	0,001095			
8 0,670544	0,000231	0,000133			

TS_ CH₃SCH₂+O₂

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
C -0,005552	-0,949328	0,567036	-242,50	41,27	89,32
H -0,340032	-0,394783	1,432051	109,44	158,30	275,12
H -0,292975	-1,984439	0,469164	298,84	508,16	730,45
C 1,426074	1,287029	0,158555	741,27	864,52	908,01
H 0,525112	1,757321	-0,227207	965,08	1034,47	1348,46
H 1,491429	1,418753	1,236099	1418,01	1471,39	1484,03
H 2,301290	1,723022	-0,314755	1512,44	3065,80	3153,48
S 1,410152	-0,472832	-0,249594	3158,25	3168,96	3276,73
O -2,593477	0,416816	0,187669			
O -1,752822	-0,039412	-0,557094			

CH₃SCH₂O₂

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S -0,945900	-0,689254	-0,247967	65,50	111,06	153,14
C 0,456481	-0,369882	0,815814	236,85	371,02	547,81
H 0,993935	-1,303304	0,960998	719,99	766,12	885,83
H 0,141010	0,059747	1,764526	947,24	971,86	1038,62
C -1,794906	0,899164	-0,067115	1223,06	1295,27	1332,15
H -2,069938	1,070028	0,971600	1359,65	1450,55	1472,41
H -1,168064	1,708476	-0,431855	1486,60	3063,49	3102,63
H -2,696498	0,845519	-0,671527	3151,06	3167,15	3176,66
O 1,377343	0,598643	0,272059			
O 2,118220	0,085345	-0,661866			

TS_ CH₃SCH₂O₂_dis

Coordenadas cartesianas (angstroms)			Frequências (cm ⁻¹)		
S 0,606831	-0,248460	-0,660204	-915,28	110,29	160,51
C -0,954798	0,916278	-0,352005	198,94	302,24	383,62
H -1,505616	0,949512	-1,292794	535,10	727,14	746,27
H -0,645705	1,895662	0,009853	852,46	944,61	989,97
C 1,638905	0,367017	0,678589	1120,69	1171,89	1216,67
H 1,868036	1,417475	0,506384	1340,34	1462,71	1470,93
H 1,076868	0,248483	1,602637	1498,35	3061,52	3064,77
H 2,551485	-0,220418	0,714357	3150,05	3151,77	3179,78
O -1,506211	0,110358	0,605550			
O -0,638665	-1,112249	0,277366			