

Fabíola Maria Nobre Nunes, Pedro Afonso de Paula Pereira e Jailson B. de Andrade

Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - Campus Universitário de Ondina - 40170-290 - Salvador - BA

Recebido em 11/12/99; aceito em 16/8/00

**GAS PHASE REACTIONS OF OZONE WITH OLEFINS: Biogenic emissions of volatile organic compounds play a fundamental role in the atmospheric chemistry, vegetation being one of their major sources. Amongst the VOCs emitted by plants, olefins and terpenoids are the most abundant. These compounds, due to the presence of two or more double bonds and other structural features, are very reactive in the atmosphere and act as precursors of the photochemical smog and aerosols. This article presents a review of the reactions of olefins and terpenoids with ozone, in the gas phase, with emphasis toward the mechanisms and kinetic aspects.**

**Keywords: ozone; olefins; terpenes; gas phase reactions.**

## INTRODUÇÃO

As emissões biogênicas de compostos orgânicos voláteis (COVs) têm um papel fundamental na química da atmosfera e ultrapassam, em ordem de grandeza, as de origem antropogênica, sendo a vegetação sua fonte mais importante. Outras fontes de origem natural incluem os microorganismos, as queimadas, excrementos de origem animal e vulcões.

Dentre os COVs emitidos por plantas, os mais abundantes são os terpenóides, os quais constituem uma extensa classe de

compostos encontrados em óleos essenciais. A maior parte das plantas que produzem terpenóides pertence às famílias da *Coniferea*, da *Mirtacea* e ao gênero *Citrus*, sendo que destacam-se (Figura 1) o  $\alpha$ -pineno, principal componente da terebentina, o limoneno, encontrado na atmosfera próxima de árvores de frutas cítricas e nos espinhos de pinho e o isopreno (2-metil-1,3-butadieno), um hemiterpeno proveniente de emissões do algodoeiro, eucalipto, carvalho e pinheiros brancos<sup>1</sup>. Outras emissões incluem  $\beta$ -pineno, mirceno, Z- $\beta$ -ocimeno, E- $\beta$ -ocimeno e  $\alpha$ -terpineno.

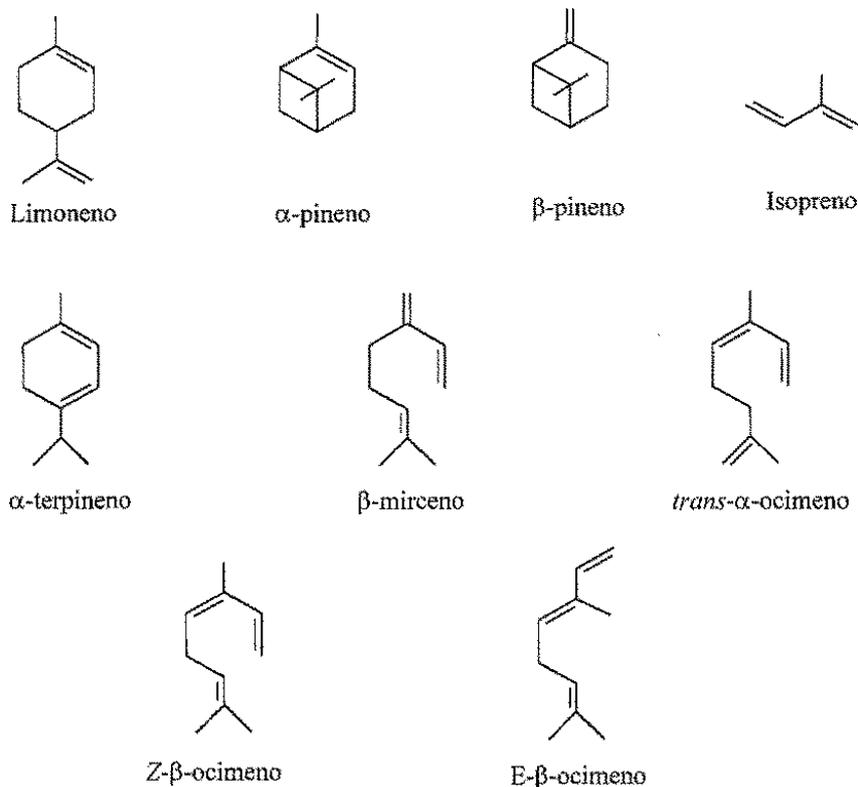


Figura 1. Terpenóides de maior importância nas emissões biogênicas.

\* Este trabalho é dedicado ao Prof. Dr. Antonio Celso Spinola Costa em comemoração ao seu 70º aniversário.

Estes terpenóides, dentre outros, contêm duas ou mais ligações olefinicas por molécula, e devido a este e outros aspectos estruturais, encontram-se entre os compostos mais reativos da atmosfera.

A formação de poluentes orgânicos secundários, especialmente o “smog” fotoquímico, a partir de reações dos COVs com oxidantes atmosféricos, tem grande influência sobre a qualidade do ar. A geração de material particulado, resultando em aerossol, tem numerosos efeitos, sendo o mais óbvio o da redução da visibilidade. Além disso, o aerossol fornece superfícies ativas sobre as quais podem ocorrer reações heterogêneas, sendo ainda núcleos para condensação de vapor d’água, exercendo deste modo uma significativa influência sobre o clima e a poluição atmosférica.

A influência mais importante do aerossol sobre a qualidade do ar resulta de suas propriedades ópticas, pois a depender do diâmetro de suas partículas, o efeito de espalhamento da luz pode ser significativo. Assim, por exemplo, partículas com diâmetro entre 0,1µm e 1µm causarão o fenômeno de interferência, já que suas dimensões equivalem a dos comprimentos de onda da luz na região do visível.

Por outro lado, o material particulado atmosférico pode penetrar no trato respiratório causando danos à saúde. Partículas grandes ( $dp > 2,5 \mu\text{m}$ ) estão propensas a ficar retidas na cavidade nasal e na faringe. As partículas menores, no entanto, são capazes de alcançar os pulmões. O sistema respiratório é assim um canal para que o material particulado entre diretamente na corrente sanguínea ou no sistema linfático, através dos pulmões. Além disto este material, ou seus componentes solúveis extraíveis, pode ser transportado para os órgãos mais afastados dos pulmões e exercer uma ação prejudicial sobre eles. Partículas carregadas a partir do trato respiratório são, em larga extensão, absorvidas pelo trato gastrointestinal<sup>1</sup>.

## REAÇÕES ATMOSFÉRICAS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVS)

Durante o dia, as reações dos COVs biogênicos com os radicais OH e o ozônio compõem o processo mais importante de sua remoção da atmosfera. O radical hidroxila é produzido na reação do ozônio com esses hidrocarbonetos e, por sua vez, reage rapidamente com olefinas e com seus produtos carbonílicos.

À noite, a degradação dos COVs deve-se principalmente ao radical nitrato. Este radical possui uma alta absorção na região da luz visível e é facilmente fotolisado durante o dia ( $\lambda = 623 \text{ nm}$  e  $\lambda < 615 \text{ nm}$ ):



À noite, o mesmo recombina-se, estabelecendo o equilíbrio a seguir:



Vale ressaltar a presença igualmente do ozônio, o qual irá competir com os radicais  $\text{NO}_3$  nas reações com os hidrocarbonetos insaturados. Embora a concentração de  $\text{NO}_3$  seja sempre mais baixa que a de ozônio, aquele reage mais rapidamente de tal maneira que, em alguns casos, a velocidade de remoção por  $\text{NO}_3$  é maior do que por  $\text{O}_3$ <sup>2</sup>. A reação dos COVs com  $\text{O}_3$  é porém de suma importância para a química da atmosfera, já que a mesma leva à formação dos oxidantes fotoquímicos e do aerossol.

### Reações de COVs com o ozônio

Os mecanismos e as cinéticas das reações de alcenos simples, cicloalcenos e dienos conjugados com os radicais OH e  $\text{NO}_3$  e também ozônio, têm sido muito estudados, sendo que para as reações de alcenos com OH já existe um bom entendimento. Falta

no entanto uma maior compreensão das reações com radicais  $\text{NO}_3$  e em particular com ozônio.

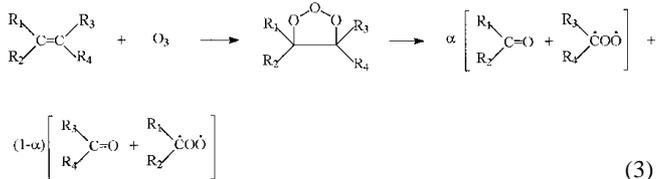
Também de interesse é o estudo da cinética e do mecanismo das reações, sob condições atmosféricas, de ozônio e olefinas em fase gasosa, as quais levam à formação de radicais livres, compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos e outros produtos. A caracterização desses compostos e a determinação dos seus rendimentos de formação é de grande importância para o seu entendimento. Além disso, com a determinação da constante de velocidade da reação pode-se estimar o tempo de permanência desses compostos na atmosfera, bem como a contribuição dos mesmos para a formação de aerossol.

Muitos estudos foram realizados para que a identificação dos produtos carbonílicos, bem como a medida de seus rendimentos, pudessem ser feitas sem a interferência dos radicais OH. Estes radicais reagem com os compostos insaturados cerca de 5 vezes mais rápido do que o ozônio, e também com os produtos carbonílicos formados na reação ozônio-composto insaturado, incluindo aí os carbonílicos primários. Dessa forma, as reações deste tipo devem ser realizadas sob condições que minimizem a interferência do radical OH.

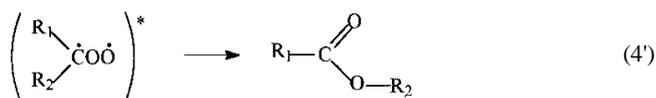
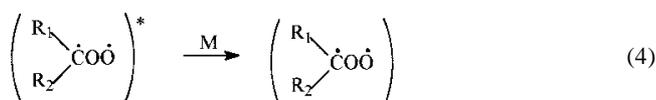
O acompanhamento no decréscimo da concentração de metil ciclo-hexano<sup>3,4</sup> - o qual reage somente com radicais OH - na mistura reacional  $\text{O}_3$  / alceno (isopreno e 1-octeno) / ar revelou, por modelamento molecular, que os radicais OH são produzidos diretamente a partir da reação do  $\text{O}_3$  com estes alcenos. Uma abordagem similar<sup>5</sup>, utilizando excesso de ciclo-hexano, para retirar qualquer radical OH formado durante a reação do ozônio com eteno, isopreno e uma série de monoterpénóides, resultou na obtenção de ciclo-hexanona e ciclo-hexanol como produtos para aquela reação, permitindo assim propor um mecanismo para a ozonólise, em fase gasosa, dos COVs sem a interferência dos radicais OH.

Este mecanismo, contudo, não está completamente esclarecido e a maioria de seus aspectos é baseada principalmente nos trabalhos realizados em fase líquida<sup>6</sup>. O intermediário 1,2,3-trioxolano foi observado em fase gasosa<sup>7</sup> para o etileno e, recentemente, Griesbaum e Míclaus<sup>8</sup> conseguiram isolar e descrever as estruturas dos ozonídeos de algumas olefinas e do  $\beta$ -pineno e sabineno, demonstrando assim, pela primeira vez, a formação desses compostos intermediários na ozonólise de terpenóides. Por outro lado, os birradicais (o análogo em fase gasosa aos “zwitterions” de Criegee em solução) e os hidroperóxidos vinílicos (também estudados em solução) não têm sido observados diretamente em fase gasosa.

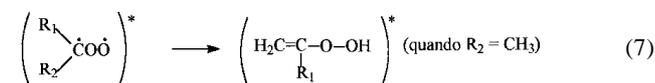
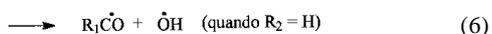
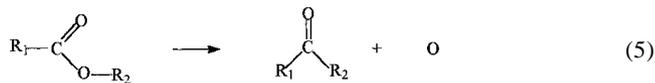
Dessa forma, o mecanismo proposto para a ozonólise de compostos insaturados em fase gasosa, sob condições que minimizam a influência dos radicais OH<sup>9</sup>, consiste de uma reação concertada através de uma adição eletrofílica da molécula do ozônio à dupla ligação, seguida da decomposição do intermediário 1,2,3-trioxolano em dois birradicais e dois compostos carbonílicos, chamados daqui por diante de compostos carbonílicos primários:



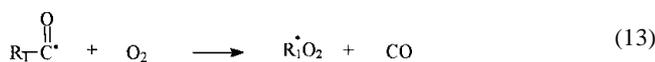
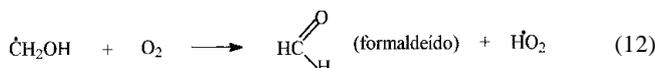
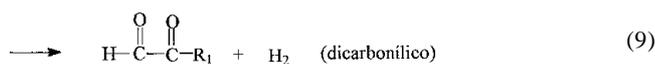
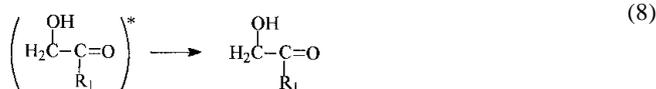
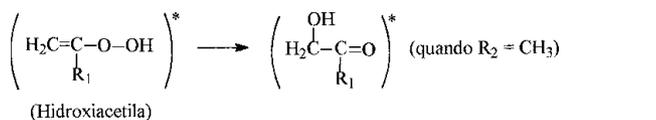
As reações subsequentes dos birradicais de Criegee, sob condições atmosféricas, bem como a extensão e natureza dos produtos de decomposição, constituem-se em objeto de estudos até o presente momento. Os birradicais, altamente energéticos, podem se decompor ou ser estabilizados por colisão, sendo a razão estabilização/decomposição dependente da pressão total do sistema reacional. As alternativas propostas a seguir são baseadas em resultados experimentais<sup>9</sup>:



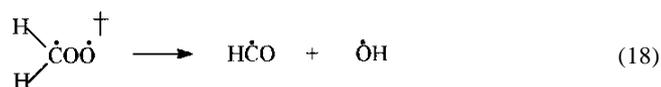
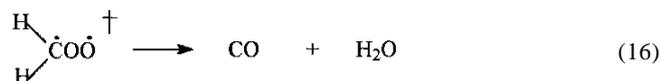
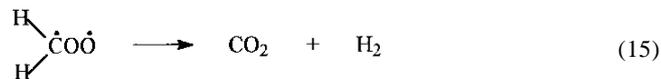
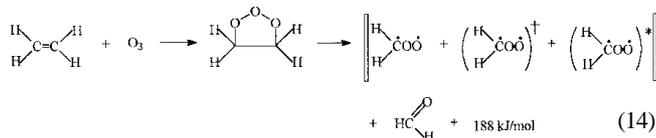
(obs.: éster, ou ácido carboxílico quando  $R_2=H$ )



O hidroperóxido obtido na reação (7) forma um composto hidroxiacetila intermediário (reação 8), o qual decompõe-se segundo as etapas seguintes:

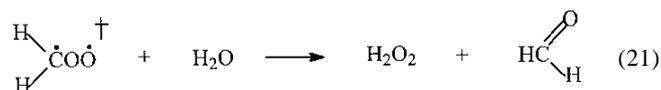
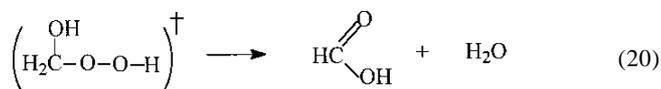
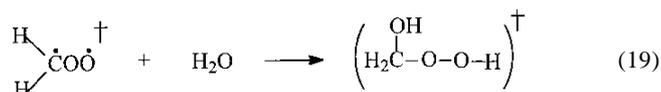


Devido à natureza altamente exotérmica da reação do ozônio com alcenos, os intermediários (radicais de Criegee) formados encontram-se vibracionalmente ( $R_1R_2COO^\dagger$  e  $R_3R_4COO^\dagger$ ) e eletronicamente ( $R_1R_2COO^*$  e  $R_3R_4COO^*$ ) nos estados excitados. Somente os intermediários estabilizados por colisão participam das reações bimoleculares que ocorrem posteriormente, enquanto as demais espécies excitadas se decompõem através de um caminho similar ao mostrado abaixo para as reações do etileno<sup>10</sup>:



Para o etileno, a razão entre os intermediários estabilizados e excitados é cerca de 2 : 3, como calculada por Hatakeyama e colaboradores<sup>11</sup>. Essa razão, entretanto, depende do grau de substituição da dupla ligação e é usualmente mais baixa para ligações mais substituídas, devido ao aumento do caráter exotérmico da reação.

A decomposição dos intermediários excitados de Criegee leva à formação de radicais, dentre os quais os radicais OH, que são formados em maior quantidade a partir das reações das duplas ligações (C=C) internas, em preferência às terminais e conjugadas<sup>5</sup>. Conseqüentemente, as reações de ozônio/alceno agem como fontes de radicais para a troposfera, o que é particularmente importante na ausência de luz. Com relação aos intermediários estabilizados, estes podem reagir com moléculas de água, nas condições troposféricas, produzindo ácidos orgânicos. A reação procede via formação da espécie instável hidroxialquila - hidroperóxido (HOCH<sub>2</sub>OOH, reação 19). Além disto, aldeídos e peróxido de hidrogênio podem ser formados em reações laterais<sup>10,12</sup>:

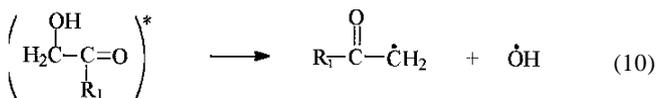
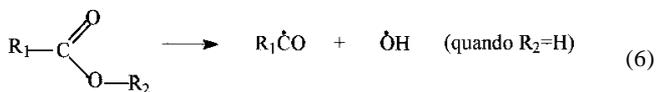


Ácidos orgânicos formados de acordo com as reações acima podem contribuir com acima de 65% para a acidez da chuva em áreas afastadas<sup>13</sup>. Finalmente, a decomposição do ozonídeo primário (intermediário 1,2,3-trioxalano) pode também levar à formação de mais de 5% de epóxidos<sup>14</sup>.

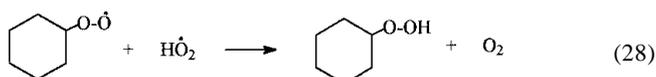
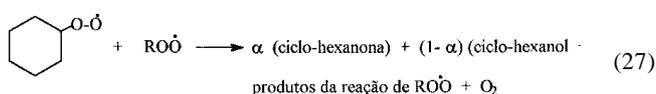
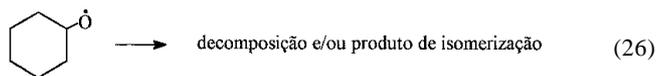
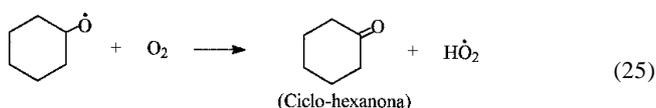
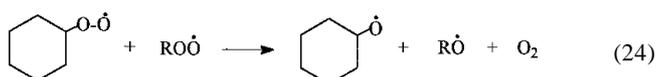
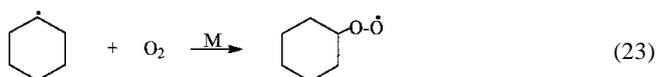
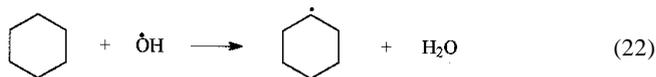
Em experimentos realizados com uma série de alcenos<sup>15</sup>, sob condições atmosféricas, no intuito de investigar a produção de radicais OH nas reações de ozonólise dos compostos insaturados, concluiu-se que ela independe da concentração dos compostos insaturados, bem como da concentração do vapor d'água. Além disso existe também a possibilidade, a ser melhor avaliada, de formação de radicais OH a partir de radicais HO<sub>2</sub>, os quais são formados igualmente na reação direta dos alcenos com O<sub>3</sub>, ou na reação dos radicais OH com a ciclo-hexanona.

A seqüência de reações abaixo é baseada no conhecimento da reação do ciclo-hexano com radicais OH, produzidos na reação do O<sub>3</sub> com alcenos, na ausência de NO<sub>x</sub> :

• Formação do radical OH:



• Reação dos radicais OH com ciclo-hexano:



onde  $ROO^\cdot$  são radicais peroxiorgânicos, incluindo o radical peroxiciclohexila.

Com o objetivo de identificar os principais produtos carbonílicos e medir seus rendimentos em condições de mínima influência dos radicais OH, Grosjean e colaboradores<sup>16</sup> estudaram a reação em fase gasosa do ozônio com oito alcenos.

Com os quatro alcenos simétricos - etileno ( $H_2C=CH_2$ ), (*cis+trans*) 2-buteno ( $CH_3CH=CHCH_3$ ), *trans*-3-hexeno ( $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$ ) e 2,3-dimetil-2-buteno ( $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ ) - que levam à formação de apenas um carbonílico primário, foi analisada a formação dos birradicais e suas reações como função do grau de substituição dos mesmos, isto é,  $H_2C^\cdot OO^\cdot$  vs  $CH_3C^\cdot HOO^\cdot$  vs  $(CH_3)_2C^\cdot OO^\cdot$  e da natureza deste substituinte, isto é,  $R=H$ ,  $R=CH_3$  e  $R=C_2H_5$  (reação 3).

Os outros quatro alcenos com estruturas intermediárias - propeno ( $CH_2=CHCH_3$ ), 1-buteno ( $CH_2=CHCH_2CH_3$ ), 2-metilpropeno ( $CH_2=C(CH_3)CH_3$ ) e 2-metil-2-buteno ( $CH_3C(CH_3)=CHCH_3$ ) - que levam à formação de dois diferentes tipos de carbonílicos primários, permitiram examinar possíveis formações preferenciais de birradicais mais substituídos, os quais são estabilizados por efeito indutivo.

As informações obtidas sobre os rendimentos dos carbonílicos primários foram importantes para que se pudesse compará-los com o mecanismo sugerido para a reação de ozonólise de olefinas em fase gasosa (reações 3-13)<sup>9</sup>. A avaliação de rendimento dos birradicais formados, por outro lado, ajuda a elucidar as reações birradicalares.

Outras três importantes informações puderam ser extraídas<sup>16</sup>: i) o rendimento dos carbonílicos primários, obtidos nas reações dos quatro alcenos simétricos, foi próximo de 1,0, o que implica que a formação destes compostos através do caminho birradical  $\emptyset$  eliminação de um átomo de oxigênio (reação 5) tem uma importância desprezível; ii) as reações dos radicais  $RCO^\cdot$ , formados na reação 6, têm uma contribuição negligenciável para formação de dicarbonílico nas condições deste estudo, apesar da expectativa de que eles reajam com oxigênio formando radicais  $RCO_3^\cdot$ <sup>17, 18</sup>, que ao sofrerem reações podem levar a produtos que incluem dicarbonílicos; iii) pode-se estimar o rendimento de formação dos radicais  $HO_2^\cdot$ , a partir da reação 12, através da medida das concentrações dos carbonílicos obtidos juntamente com estes radicais.

Usando os coeficientes  $\alpha$  determinados em um novo estudo e em trabalhos anteriores com 1-alcenos, os mesmos autores<sup>19</sup> avaliaram a competição entre o efeito estérico e o efeito eletrônico nas reações dos 1-alcenos do tipo  $RCH=CH_2$ : 3-metil-1-buteno ( $R = i$ -propila), 4-metil-1-penteno ( $R = i$ -butila), 3-metil-1-penteno ( $R = s$ -butila), 3,3-dimetil-1-buteno ( $R = t$ -butila) e estireno ( $R = C_6H_5$ -). Sobre a influência dos substituintes alquila na decomposição do intermediário 1,2,3-trioxalano observou-se que:

i) para 1-alcenos que carregam pequenos substituintes, o efeito estérico não tem importância e o intermediário decompõe-se no sentido de formar o birradical mais substituído.  
ii) para os substituintes *n*-alquila maiores ou iguais a  $C_3$ , o efeito estérico torna-se importante e compensa o efeito indutivo, levando à formação de quantidades equivalentes dos dois birradicais. Para os substituintes volumosos - por exemplo, *i*-butila, *s*-butila, *t*-butila e  $C_6H_5$ - (fenil) - a importância do efeito estérico aumenta muito e a decomposição do intermediário leva à formação dos birradicais que carregam os menores substituintes.

iii) para os outros carbonílicos diferentes dos primários, foi observado que a formação do hidroperóxido vinílico, o qual envolve a abstração de um átomo de hidrogênio (reação 7), está comprometida com o tipo de carbono (primário, secundário ou terciário) ao qual este átomo está ligado. Assim, a formação de hidroperóxido é preferencial a partir da abstração do hidrogênio de um carbono terciário (ligação mais fraca), em relação a um secundário ou primário. Esta conclusão foi possível através da identificação e quantificação dos carbonílicos diferentes dos primários.

Em estudo<sup>20</sup> das reações dos alcenos simétricos - etileno, *cis*-3-hexeno ( $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$ ), *cis*-4-octeno ( $CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_3$ ), *cis*-5-deceno ( $CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), *trans*-5-deceno ( $CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$ ), *trans*-2,5-dimetil-3-hexeno ( $CH_3CH(CH_3)CH=CHCH(CH_3)CH_3$ ) e (*cis + trans*)-3,4-dimetil-3-hexeno ( $CH_3CH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH_2CH_3$ ) - não se observou uma relação entre o rendimento de formação dos carbonílicos primários e o número e a natureza do substituinte. Em contraste, os rendimentos dos outros carbonílicos formados a partir das reações via birradical  $\emptyset$  hidroperóxido vinílico  $\emptyset$  hidroxiacetila (reações 7 e 8) variaram em função destes dois aspectos.

A interpretação dos resultados conduz às seguintes conclusões sobre os rendimentos de outros carbonílicos diferentes dos primários:

i) eles dependem do grau de substituição dos birradicais, ou seja, maior rendimento para os birradicais mais substituídos.  
ii) para os birradicais monosubstituídos  $RCHO^\cdot$ , eles são mais baixos para as estruturas dos alcenos *cis*-1,2-substituídos que para os isômeros *trans*. Isto pode ser devido às diferenças energéticas existentes entre os intermediários birradical, hidroperóxido vinílico e/ou hidroxiacetila (reações 4-10) que se formam dos *cis*-dissubstituídos e aqueles que se formam dos isômeros *trans*. Em fase líquida, as

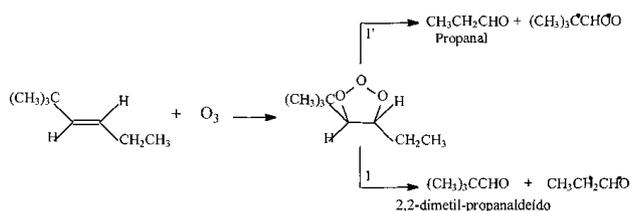
diferenças entre esses isômeros têm sido estudadas extensivamente, com ênfase nas considerações estereoquímicas e na influência do tamanho do substituinte no rendimento dos produtos carbonílicos da reação ozônio-alceno<sup>21,22</sup>. Em particular, os rendimentos obtidos estão consistentes com as considerações estereoquímicas em respeito à direção de clivagem do intermediário 1,2,3-trioxolano, formando preferencialmente os *syn*-birradicais para os *trans* alcenos e *anti*-birradicais para os isômeros *cis*. Algumas considerações estereoquímicas que governam a distribuição dos produtos em solventes são, também, aplicáveis às reações em fase gasosa. Entretanto, os dados obtidos neste trabalho são ainda insuficientes para conclusões a este respeito.

- iii) para todos os alcenos estudados, com exceção do *cis*-3-hexeno e *cis*-4-octeno, os rendimentos dos carbonílicos monofuncionais (reação 12 seguida de 13) são comparáveis em magnitude àqueles dos compostos hidroxiacetilas e/ou  $\alpha$ -dicarbonílicos (reações 9 e/ou 10). Para o *cis*-3-hexeno e *cis*-4-octeno, ao contrário, eles foram mais baixos.
- iv) os mesmos estão diretamente relacionados com a força da ligação C-H, fato que já havia sido observado em estudos anteriores.

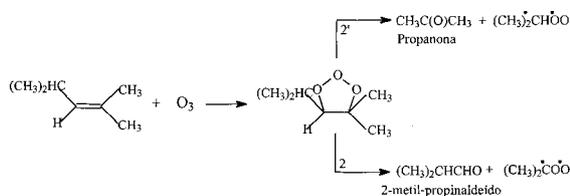
As mesmas conclusões puderam ser tiradas em trabalho realizado com os alcenos 1,1-dissubstituídos<sup>23</sup> 3,4-dietil-2-hexeno ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2-etil-1-buteno ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2-metil-1-buteno ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,3,3-trimetil-1-buteno ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ ), 2,4,4-trimetil-2-penteno ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ ) e 3-metil-2-isopropil-1-penteno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) e os alcenos *trans*-2,2-dimetil-3-hexeno ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ) e o 2,4-dimetil-2-penteno ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )<sup>24</sup>.

Pode-se observar, nas reações abaixo, a formação preferencial dos birradicais que carregam os substituintes menos volumosos (caminho 1), devido ao menor impedimento estérico, bem como dos birradicais mais substituídos (caminho 2), estabilizados por efeito indutivo dos grupos alquila:

- *trans*-2,2-dimetil-3-hexeno



- 2,4-dimetil-2-penteno



Na formação de outros carbonílicos além dos primários, tais como os carbonílicos monofuncionais e os  $\text{C}_n$  hidroxiacetilas e/ou  $\alpha$ -dicarbonílicos (onde  $n$  é o número de átomos de carbono do birradical  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}^*\text{OO}^*$ ), os rendimentos variam com o número e a natureza dos substituintes<sup>25</sup>.

Para reações de ozônio com o estireno e com alcenos que levam à formação de um birradical com um substituinte *t*-butila ( $(\text{CH}_3)_3\text{CC}^*\text{HOO}^*$ ), não há formação de outros carbonílicos diferentes dos primários. Para os alcenos substituídos com grupos *t*-butila, a formação de um peróxido insaturado a partir do birradical

não é possível desde que o átomo de carbono adjacente ao grupo funcional  $>\text{COO}$  não possui um átomo de hidrogênio. Similarmente, a abstração de um átomo de hidrogênio da ligação C-H, no anel aromático do birradical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  derivado do estireno, não é favorável. Essas observações fortalecem a hipótese resumida na reação (8), onde os compostos carbonílicos monofuncionais e o  $\text{C}_n$  hidroxiacetila e/ou  $\alpha$ -bicarbonílicos são formados a partir do birradical via hidroperóxido vinílico.

Além disso, os rendimentos dos carbonílicos formados a partir dos birradicais que possuem átomos de hidrogênio ligados a carbonos primários, secundários e terciários, são evidências do caminho birradical  $\emptyset$  hidroperóxido. A abstração de um átomo de hidrogênio depende da força da ligação C-H (primário  $>$  secundário  $>$  terciário) e os dados experimentais revelam que o caminho birradical  $\emptyset$  hidroperóxido vinílico é mais importante para os birradicais dissustituídos do que para os monossustituídos.

Pode ocorrer também uma variação no rendimento dos carbonílicos monofuncionais,  $\text{C}_n$  hidroxiacetila e  $\text{C}_n$   $\alpha$ -dicarbonílicos, gerados a partir do mesmo tipo de birradical ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ). Isto talvez indique que a quantidade de energia associada com um dado birradical, e conseqüentemente a sua distribuição entre os produtos das diversas reações subsequentes, varia com a natureza do outro birradical, formado a partir da reação ozônio - alceno.

Para três pares de isômeros *cis* e *trans* (3-hexeno, 4-octeno e 5-deceno), observa-se que a soma total dos carbonílicos monofuncionais,  $\text{C}_n$  hidroxiacetila e  $\text{C}_n$   $\alpha$ -dicarbonílicos é menor para o isômero *cis* do que para o isômero *trans*<sup>25</sup>. Esta observação sugere que, apesar dos dois isômeros gerarem o mesmo tipo de birradical ( $\text{RCHO}$ )<sup>\*</sup>, a quantidade de energia associada ao mesmo e suas subseqüentes reações, podem refletir diferentes estados de energia no intermediário 1,2,3-trioxolano que leva à sua formação (devido, por exemplo, a impedimento estérico).

No estudo das reações do ozônio com alcenos  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$  - tais como 1-penteno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1-hexeno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1-hepteno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,3-dimetil-1-buteno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ), ciclopenteno ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) e 1-metilciclohexeno ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_9$ ) - os resultados obtidos em atmosfera contendo umidade ( $55 \pm 10\%$ )<sup>26</sup> foram comparados com os obtidos em ar seco ( $3-7\%$ )<sup>15, 27</sup>, nos quais mediu-se o rendimento dos carbonílicos através de cromatografia em fase gasosa, com detecção por ionização em chama (CG-DIC) ou espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF). Esses alcenos foram selecionados dada a sua relevância na química atmosférica, por serem importantes precursores de aerossóis orgânicos secundários ou por possuírem estruturas simples de homólogos de uma importante categoria de emissões biogênicas, os terpenóides.

A comparação mostrou que existe uma razoável concordância, sendo as diferenças encontradas devidas a incertezas experimentais e ao uso de diferentes relações para calcular o rendimento das reações por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), ou IV-TF e CG-DIC.

Em relação ao formaldeído, os resultados das análises realizadas por CLAE, em cartuchos  $\text{C}_{18}$  impregnados com 2,4-DNPH, concordam com os obtidos pelos diversos métodos espectroscópicos, quando os experimentos são realizados em umidade de  $55 \pm 10\%$ <sup>28-30</sup>.

O desempenho dos cartuchos  $\text{C}_{18}$  impregnados com 2,4-DNPH, na coleta de carbonílicos em ar seco e úmido, é quase o mesmo para diversas cetonas<sup>31</sup>, porém mais baixo para a maioria dos aldeídos, especialmente o formaldeído. Em uma análise da razão entre a concentração determinada e a nominal (concentração calculada a partir de uma massa do composto carbonílico em um volume conhecido de ar), para diversos carbonílicos medidos em ar seco, verifica-se<sup>31</sup> que para a maioria das cetonas testadas este valor é de aproximadamente 1,0, sendo o desvio comparável em magnitude à precisão do método utilizado na

amostragem. Já para os aldeídos C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> testados, esta razão cai para valores entre 0,48 e 0,80 e as diferenças entre as concentrações determinada e nominal tornam-se maiores do que poderia ser atribuído à precisão das medidas. Desse modo, os resultados indicam, para os aldeídos, um desempenho mais baixo dos cartuchos em ar seco do que em ar úmido, principalmente para o formaldeído. Esta conclusão também é verificada em experimentos com diversos alcenos nestas duas faixas de umidade.

A reação da 2,4-DNPH com os carbonílicos envolve uma adição nucleofílica à ligação C=O, seguida por eliminação de água:



Os cartuchos são impregnados com solução de 2,4-DNPH acidificada, o que facilita a reação do composto carbonílico com o fraco nucleófilo 2,4-DNPH, já que o ácido protona a carbonila, tornando-a mais suscetível ao ataque.

Nos experimentos realizados com umidade entre 3 e 7%<sup>32</sup>, os resultados das análises em duas amostras coletadas em série indicaram que a perda de material não se dá por ultrapassagem do volume de "breakthrough" do cartucho, para nenhum dos carbonílicos estudados, inclusive o formaldeído. Isto sugere que o baixo desempenho em ar seco se deve à reação incompleta entre o composto carbonílico e o reagente 2,4-DNPH, isto é, o meio reacional pode estar ácido o bastante para que uma derivatização quantitativa seja impossível durante a amostragem em baixa umidade. A redução da quantidade de 2,4-DNPH, disponível para a reação com o carbonílico, poderia estar sendo causada pela reação daquele reagente com o ácido, formando o respectivo sal. Esta hipótese é embasada por resultados que relatam a baixa eficiência na coleta de formaldeído em ar seco (umidade de 1%), utilizando esferas de vidro porosas impregnadas com a solução ácida de 2,4-DNPH<sup>33</sup>. Além disso, as diferentes constantes de hidratação para os compostos carbonílicos podem ter importância para o comportamento de aldeídos e cetonas em ar seco. De fato, a maior diferença entre os resultados obtidos em ar seco e úmido foi observada para o formaldeído, o qual tem a maior constante de hidratação dentre os compostos estudados.

Diante disto, sugere-se<sup>31,34</sup> que as amostragens em ar seco sejam realizadas em borbulhadores ("impingers"), no lugar de ou em adição aos cartuchos C<sub>18</sub>.

## REAÇÕES DE TERPENÓIDES

O isopreno, os monoterpenóides e sesquiterpenóides fazem parte de uma importante fração das emissões biogênicas de hidrocarbonetos. Além de serem reconhecidos como importantes precursores de oxidantes fotoquímicos (ex.: radicais OH, radicais NO<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>), esses compostos levam à formação de aerossóis urbanos e rurais, ao sofrerem reações de oxidação e fotooxidação com estes mesmos oxidantes.

Os primeiros trabalhos de avaliação quanto ao papel dos hidrocarbonetos na química das reações em atmosfera encontraram muitas dificuldades com respeito à elucidação do mecanismo pelo qual estas ocorrem. Entretanto, desde então, resultados experimentais revelaram discrepâncias nas medidas de concentrações ambientais e de emissões.

### Formação de compostos carbonílicos

Em estudos do comportamento de alguns monoterpenóides (isopreno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, canfeno, 3-careno, mirceno, d-limoneno, triciclono, 1,8-cineole (Figura 2), em função das condições ambientais<sup>35, 36</sup>, foi reafirmada a importância das reações químicas na atmosfera para a concentração dos mais reativos, observando-se que as concentrações individuais dependem da

estação do ano, temperatura e hora do dia, e variam numa faixa de alguns ppt (v/v) no inverno, para valores de ppb (v/v) durante os meses mais quentes (considerando o monoterpenóide  $\alpha$ -pineno, mais abundante). Além disso, para alguns monoterpenóides provenientes de plantas, existe uma grande dependência entre as emissões dos mesmos e a intensidade da luz solar.

A influência das reações químicas na concentração dos terpenóides mais reativos pode ser avaliada através da razão  $\alpha$ -pineno/triciclono, que apresenta baixos valores durante período de elevada concentração de ozônio e altos valores a baixas concentrações de ozônio. Em contraste, as concentrações dos monoterpenóides menos reativos (por exemplo,  $\beta$ -pineno) são afetadas em menor extensão pelas reações com ozônio.

A observação simultânea de elevadas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a degradação dos hidrocarbonetos biogênicos reforça a hipótese de que as reações de ozonólise sejam fontes de produtos peroxídicos nas florestas. Além disso, a formação de compostos fitotóxicos perto de espinhos ou folhas de árvores, como consequência da reação entre ozônio e alcenos, poderia estar envolvendo um mecanismo pelo qual o ozônio prejudica as plantas.

Experimentos em laboratório, com câmaras de "smog" (Figura 3), para o estudo das reações de oxidação de hidrocarbonetos biogênicos por O<sub>3</sub>, OH e NO<sub>x</sub>, têm sido realizados por vários grupos, dentre eles Atkinson e colaboradores<sup>37-39</sup>, Nolting e colaboradores<sup>40</sup>, Seinfeld e colaboradores<sup>41-42</sup>, Grosjean e colaboradores<sup>43-44</sup>, de Andrade e colaboradores<sup>45</sup>, além de outros, citados nestes trabalhos. Estes estudos vêm identificando e determinando o rendimento dos produtos carbonílicos formados, bem como obtendo dados cinéticos para as reações de diversos terpenóides investigados, dentre os quais podem citar-se isopreno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, d-limoneno,  $\Delta^3$ -careno, sabineno e terpinoleno (Figura. 2).

Em particular, há interesse por reações realizadas sob condições atmosféricas e na ausência de irradiação solar. Nessa linha, foram estudadas as reações do ozônio com três hidrocarbonetos biogênicos -  $\beta$ -pineno, d-limoneno e *trans*-cariofileno (Figura 2) - as quais envolvem, por analogia com outras olefinas, o mesmo tipo de mecanismo de obtenção de carbonílicos primários e dos correspondentes birradicais. Os experimentos foram executados na presença de ciclo-hexano, suficiente para a retirada de radicais OH formados durante a reação, e os produtos foram analisados por CLAE<sup>46</sup>.

Na ozonólise do  $\beta$ -pineno formaram-se, como carbonílicos primários, formaldeído e nopinona, sendo que da última uma pequena quantidade pode ficar associada à fase aerossol. Observou-se também três carbonílicos desconhecidos a partir das reações dos birradicais (dois alifáticos e um com alta massa molar).

No caso da reação do d-limoneno, enquanto a dupla interna mais substituída é presumivelmente mais reativa que a dupla terminal, os produtos carbonílicos observados são aqueles consistentes com a adição de ozônio à dupla externa. Isso pode ser explicado pelo impedimento estérico existente na dupla interna, o que desfavorece o seu ataque. O rendimento em formaldeído indica que o ozônio reage com a ligação dupla externa cerca de 10% mais rápido do que com a interna, levando a dois birradicais, um monossubstituído e outro dissubstituído. Nenhum produto carbonílico primário é formado diretamente pela adição do ozônio à dupla interna.

Os birradicais formados na reação do d-limoneno devem levar à obtenção de compostos carbonílicos polifuncionais de alta massa molar (C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>), alguns deles com baixa pressão de vapor e por isso de fácil acumulação no aerossol. Medidas de carbono particulado total formado indicam que o produto na forma de aerossol equivale a 22% do limoneno reagido. Por exemplo, o composto carbonílico insaturado 4-acetil-1-metilciclohexeno, ao ser formado, também é capaz de reagir com ozônio, levando através de seus dois birradicais (nenhum produto carbonílico é formado diretamente), a dois produtos carbonílicos polifuncionais de baixa pressão de vapor.

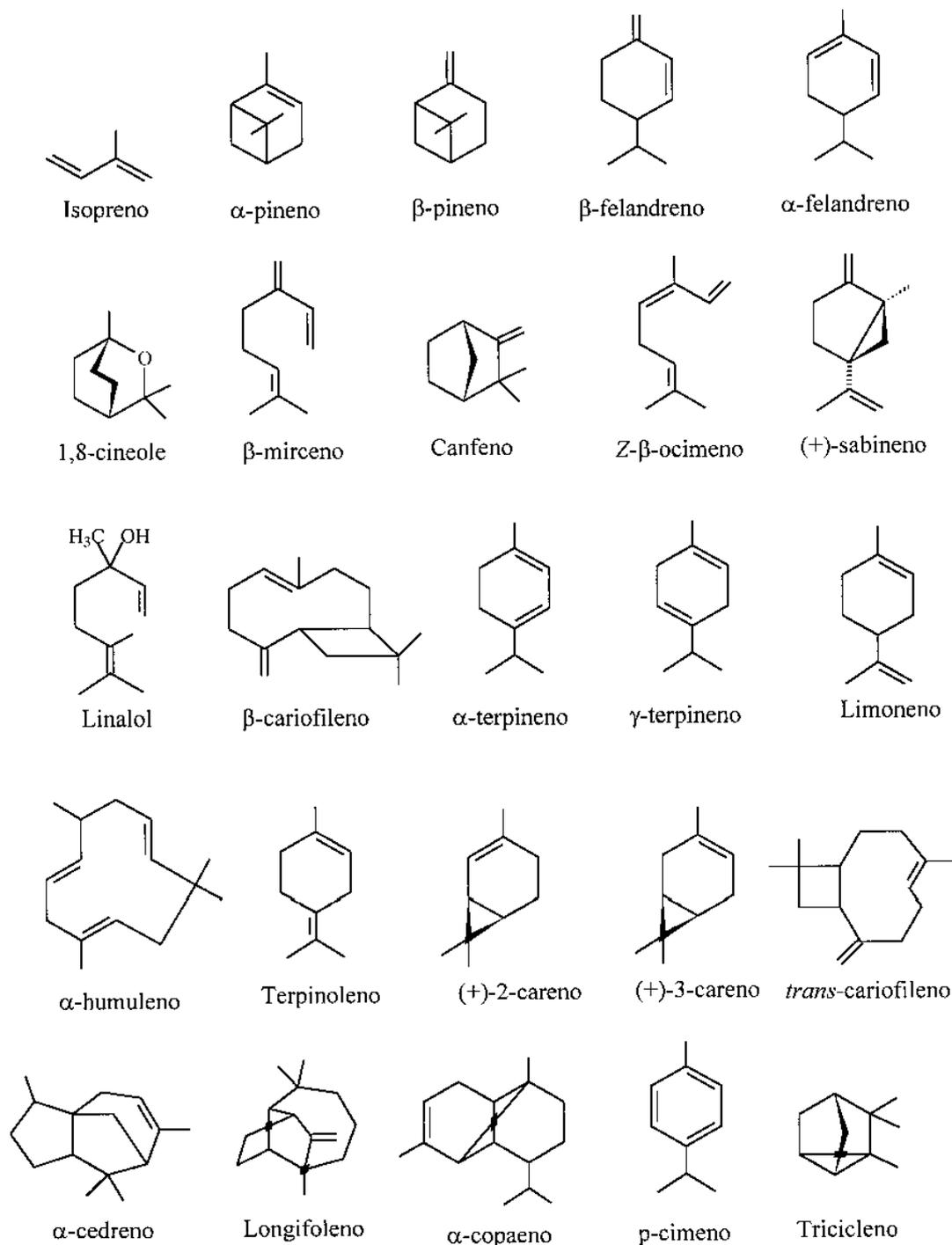


Figura 2. Terpenóides cujas reações de ozonólise foram estudadas até o momento.

Já na reação do *trans*-cariofileno, o único produto identificado positivamente foi o formaldeído, formado pela adição do ozônio à dupla terminal. Essa era esperada ser menos reativa em comparação à dupla interna mais substituída, existindo no entanto o impedimento estérico dificultando o ataque. Foi observada, por espectrometria de massas com ionização química, a presença de cetona insaturada C<sub>14</sub> (MM=206), a qual deve se formar juntamente com o formaldeído, sendo então consumida por reação com ozônio. O produto presente no aerossol equívale a 12% do sesquiterpeno reagido.

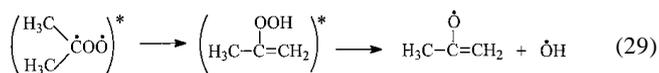
Mais recentemente<sup>47</sup> foram identificados os principais produtos da reação do β-cariofileno com ozônio, como sendo os

cetoaldeídos semivoláteis 3,3-dimetil-γ-metileno-2-(3-oxobutil)-ciclobutanobutanal e 3,3-dimetil-γ-oxo-2-(3-oxobutil)-ciclobutanobutanal e formaldeído. A cetona C<sub>14</sub> (MM=206) observada anteriormente não foi detectada nesse estudo, tendo sido necessário o uso de altas concentrações dos reagentes, para a identificação dos produtos da reação e para as considerações mecanísticas.

Nas reações do linalol com radicais OH, radicais NO<sub>3</sub> e O<sub>3</sub><sup>48</sup>, em relação à reação com o O<sub>3</sub> esperava-se que a mesma ocorresse principalmente (~97%) pela adição inicial à ligação C=C do grupo (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH, levando à formação de [CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>3</sub> + (CH<sub>2</sub>=CHC(CH<sub>3</sub>)(OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>HC\*OO\*)] e [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C\*OO\* + CH<sub>2</sub>=CHC(CH<sub>3</sub>)(OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO]. A observação de propanona

e do 4-hidroxi-4-metil-5-hexenal (os dois isômeros) está em concordância com essa sequência de reações, a qual leva simultaneamente à formação dos respectivos birradicais, os quais sofrem rearranjo e reagem com O<sub>2</sub> do ar. O birradical (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sup>•</sup>OO<sup>•</sup>, mais substituído e portanto mais estável, leva à formação de formaldeído.

Estima-se que a reação do ozônio com a ligação dupla da unidade estrutural -CH=CH<sub>2</sub>, a qual levaria à formação de CH<sub>2</sub>O, seja pequena e represente apenas ~3% da reação total do O<sub>3</sub>. Sendo assim, a formação de CH<sub>2</sub>O observada ocorre principalmente das reações secundárias do birradical [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sup>•</sup>OO<sup>•</sup>]. Este birradical leva à formação de radicais OH com altos rendimentos.



Outros trabalhos envolvendo terpenóides e utilizando a mesma metodologia foram realizados por Grosjean e colaboradores<sup>49</sup> e Calogirou e colaboradores<sup>50</sup>, sendo de Calogirou e colaboradores<sup>51</sup> uma revisão sobre a cinética e os produtos das reações de ozonólise dos terpenóides linalol, β-mirceno, Z-β-ocimeno, α-humuleno, p-cimeno, limoneno, α-felandreno, β-felandreno, γ-terpineno, α-terpineno, terpinoleno, canfeno, 2-careno, 3-careno, β-cariofileno, 1,8-cineole, α-pineno, β-pineno, sabineno, α-cedreno, longifoleno e α-copaeno (Figura. 2).

Até aqui, não existem muitos estudos de mecanismos que tenham sido realizados com a visão de abordagem a terpenóides. Desse modo, os trabalhos tratam em geral esses compostos como alcenos (ex.: β-pineno e canfeno), cicloalcenos (ex.: α-pineno e 3-careno) ou como combinação dessas classes (ex.: limoneno e ocimeno) seguindo, portanto, a mesma lógica utilizada para o entendimento das reações de ozonólise dos alcenos. Existem porém dois aspectos característicos, que distinguem os terpenóides dos hidrocarbonetos usualmente estudados:

1. A presença de esqueletos substituídos, como o esqueleto pmentano de terpenóides monocíclicos e o esqueleto 2,6-dimetiloctadieno de monoterpenóides acíclicos.
2. A presença de anéis altamente tensionados, como no 3-careno e sabineno (três membros); α-pineno, β-pineno, β-cariofileno e α-copaeno (quatro membros) e canfeno, α-cedreno e longifoleno (cinco membros).

Esses aspectos peculiares abrem caminhos alternativos de reação, tais como rearranjos intramoleculares, os quais podem levar à formação de produtos inesperados. Desse modo, apesar das reações básicas dos terpenóides e seus produtos de oxidação serem as mesmas que para os alcenos, não se deve esquecer que a química daqueles compostos é mais complexa.

### Formação de aerossol secundário

Recentemente foi proposto<sup>52</sup> que reações entre COVs insaturados e oxidantes (ex.: terpenóides e O<sub>3</sub>), podem levar a produtos que causam irritação nos olhos e nas vias respiratórias muito maior do que a gerada a partir de reações envolvendo COVs quimicamente menos reativos (ex.: hidrocarbonetos saturados), tendo sido postulado que as espécies intermediárias formadas (ex.: hidroperóxidos ou radicais) podem ser fortes irritantes em ambientes fechados, já que a velocidade das reações de terpenóides com O<sub>3</sub> compete com a velocidade de renovação do ar.

Se a oxidação de compostos orgânicos voláteis contribui significativamente para a formação de espécies, em altas concentrações, causadoras de irritação, misturas de oxidantes e COVs insaturados, sob condições apropriadas, devem provocar

irritação nos olhos e nas vias respiratórias. Grande parte dos produtos dessas reações é formada por compostos oxigenados insaturados (ex.: aldeídos, ácidos carboxílicos e peróxidos), com baixo limite de tolerância pelas vias respiratórias, causando a irritação das mesmas.

Resultados de estudos que avaliaram os sintomas de irritação em ambientes fechados, estão consistentes com a hipótese de que a combinação de O<sub>3</sub> com compostos orgânicos voláteis contribui para o bloqueio nasal e irritação dos olhos. Entretanto, nenhuma evidência foi até o momento apresentada como base para essa hipótese.

Sendo assim, experimentos mais recentes foram realizados<sup>53</sup> com o objetivo de obter evidências para a existência de substâncias altamente irritantes na mistura O<sub>3</sub> / α-pineno, usando ratos como cobaias. Sendo este entretanto um estudo preliminar, o efeito observado sobre a função respiratória dos animais pode ter sido menos intenso do que o máximo atingível, o que pode ser explicado basicamente pela formação de compostos instáveis e intermediários cuja produção depende de parâmetros experimentais que incluem as concentrações iniciais dos reagentes, seus tempos de residência, a umidade relativa e o efeito da intensidade da luz (especialmente perto da região do ultravioleta).

A formação de aerossol secundário, a partir da reação do O<sub>3</sub> com α-pineno, foi estudada por Kamens e Jang<sup>54</sup> com o objetivo de identificar e caracterizar os compostos presentes em fases gasosa e particulada. Os compostos foram separados por cromatografia em fase gasosa e analisados por espectrometria de massas por impacto de elétrons, espectrometria de massas por ionização química e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF). Devido à presença de produtos reacionais com grupos funcionais polares, tais como ácidos carboxílicos e compostos carbonílicos, houve a necessidade de derivatização dos mesmos, de forma a melhorar a resolução cromatográfica dos picos. Os principais produtos identificados foram o ácido *nor*-pinônico, ácido pinônico, ácido 2,2-dimetilciclobutano-1,3-dicarboxílico, ácido pínico e pinonaldeído.

Em geral, a pressão de vapor de compostos orgânicos diminui drástica e progressivamente com a adição de um ou mais grupos funcionais oxigenados na estrutura da molécula. Assim, os ácidos dicarboxílicos tem pressão de vapor mais baixa do que seus correspondentes di-aldeídos ou mono-ácidos. Devido a essa condição, eles tendem a contribuir significativamente para o processo de formação de material particulado. Recentemente, esses compostos foram identificados no aerossol, como produto da reação do α-pineno com o ozônio.

A composição do aerossol secundário varia fortemente com a temperatura. Durante experimentos realizados no verão ela é dominada por diácidos, enquanto no inverno, mais frio, os dicarboxílicos e os ácidos-carboxílicos contribuem também de forma significativa<sup>54</sup>.

### Reações de compostos oxigenados insaturados

Compostos oxigenados insaturados são importantes para a química ambiental, recebendo grande atenção por serem contaminantes tóxicos do ar e os principais produtos da oxidação de hidrocarbonetos aromáticos na atmosfera. Assim, por exemplo, ésteres insaturados têm influência na qualidade do ar de ambientes fechados e podem surgir a partir de emissões de indústrias de artigos de limpeza e pintura.

Uma importante parcela das emissões biogênicas inclui os compostos oxigenados insaturados, tais como ésteres, álcoois, aldeídos e cetonas. Certos aldeídos e cetonas insaturados podem ser formados, ainda, como produtos secundários a partir de reações de oxidação de COVs com O<sub>3</sub>, radicais OH e radicais NO<sub>3</sub>. Estima-se que, em muitos casos, esses carbonílicos secundários sejam menos reativos que seus precursores, o que

faz com que a determinação das suas concentrações e de suas velocidades de decaimento no ar possa fornecer um indicativo da extensão das transformações atmosféricas dos COVs. Quanto maior a formação do carbonílico na reação precursora e menor a sua reatividade frente aos agentes oxidantes, mais útil ele será neste tipo de estudo.

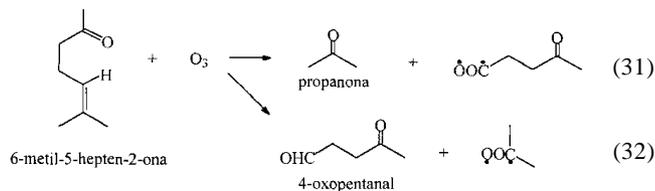
Os resultados de medidas<sup>55</sup> das constantes de velocidade para as reações em fase gasosa de radicais OH com a nopinona (6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]heptan-2-ona) e canfenilona (3,3-dimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-ona) e para as reações do 4-acetil-1-metilciclohexeno com radicais OH, radicais NO<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>, indicam que a nopinona e a canfenilona devem ter um tempo maior de permanência na atmosfera do que seus monoterpênoides precursores, β-pineno e canfeno respectivamente. Entretanto, o 4-acetil-1-metilciclohexeno é altamente reativo frente aos radicais OH, NO<sub>3</sub> e o O<sub>3</sub>, devendo assim ter um tempo de permanência na atmosfera semelhante ao limoneno, seu monoterpênóide precursor.

Em outro trabalho<sup>56</sup> envolvendo o trans-hexenal (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CHCHO), trans-2-acetato de hexenila (CH<sub>3</sub>C(O)OCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), etil-vinil-cetona (1-penten-3-ona, CH<sub>2</sub>=CHC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) e 6-metil-5-hepten-2-ona (CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), os produtos carbonílicos foram identificados e as constantes de velocidade das reações com ozônio determinadas. Os experimentos foram realizados em presença de ciclo-hexanona, suficiente para retirada dos radicais OH, e sob condições que se aproximavam das condições atmosféricas reais. A seleção dos compostos baseou-se em sua abundância nas emissões biogênicas e/ou por serem estruturas homólogas similares.

Dentre os produtos oxigenados insaturados, resultantes da ozonólise de hidrocarbonetos presentes na superfície de plantas, destaca-se a 6-metil-5-hepten-2-ona (6-MEH), que tem despertado interesse devido à sua presença em várias amostras e à pouca informação na literatura sobre a sua origem.

Uma série de mono- e sesquiterpenóides voláteis, comuns em vegetação, possuem a estrutura necessária para a produção da 6-MEH a partir da ozonólise, podendo-se representá-las pela fórmula genérica (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=C(R<sub>1</sub>)-R<sub>2</sub>. Existem ainda terpenóides de alta massa molar, que também possuem esta estrutura. Desta forma, se tais compostos estiverem presentes na superfície das folhas da vegetação, eles poderão sofrer ozonólise heterogênea e contribuir para a formação da 6-MEH.

Nesse sentido, foram realizados experimentos<sup>57</sup> com o intuito de investigar a hipótese de que a 6-MEH pudesse estar presente no ar, como um composto biogênico secundário formado por oxidação atmosférica de uma grande variedade de precursores orgânicos naturais. Estes experimentos mostraram que a 6-MEH sofre rápida ozonólise heterogênea, levando à formação de 4-oxo-pentanal e propanona como produtos, segundo o esquema abaixo:



Ciccioli e colaboradores<sup>58</sup> relataram a presença desta cetona em áreas urbanas, suburbanas e de floresta, em níveis de concentração que variavam entre 0,02 e 5 ppbv, sendo os valores mais altos encontrados próximos de vegetação e apresentando variações diurnas com um pico na metade do dia. Além disto, a 6-MEH foi identificada em frutas, flores e extratos de planta, mas somente poucas evidências a respeito das emissões primárias dessa cetona tem sido relatadas.

Em amostras de ar coletadas em diferentes locais do Havaí<sup>59</sup>, detectou-se a presença da 6-MEH, juntamente com outra cetona insaturada, a geranyl acetona. Neste trabalho, apesar da indicação das possíveis fontes, os dados não permitem concluir se a 6-MEH é emitida diretamente da vegetação ou se é produto da degradação de precursores orgânicos naturais, tais como terpenóides e sesquiterpenóides.

Outros estudos, contudo, apontam na direção de que a 6-MEH pode ter também nas emissões primárias uma importante fonte. Amostras de ar<sup>60</sup> - obtidas através de filtros de carvão e isentas de ozônio - oriundas de regiões em contato com vegetação agrícola e natural, revelaram dados de emissões significativas (25ng/g.h) de 6-MEH, proveniente de bétula (*Betula alba*). Também, as emissões biogênicas de COVs em dois pontos de florestas no sudoeste dos Estados Unidos<sup>61</sup>, indicam que a 6-MEH (dentre outros COVs oxigenados) encontrada nas amostras coletadas nessas regiões, é emitida por árvores. Esse trabalho, porém, não quantificou a 6-MEH e nem identificou as espécies emissoras.

### CINÉTICA DAS REAÇÕES DE OZONÓLISE DE COMPOSTOS INSATURADOS EM FASE GASOSA

O estudo cinético das reações de ozônio com compostos insaturados, é útil como base de dados para modelamentos cinéticos em computador, os quais são usados para descrever a qualidade de ar urbano e rural. Em um nível mais fundamental, os dados fornecem algumas pistas para o mecanismo da reação e contribuem para um melhor entendimento da química da atmosfera, incluindo a formação de oxidantes em fase gasosa e a produção de aerossóis.

A cinética das reações de ozônio com alcenos de estrutura simples tem sido intensivamente estudada<sup>62</sup> e para estes compostos, os dados estão sempre sendo atualizados. Entretanto, não existem muitos estudos para os alcenos de alta massa molar, apesar da sua importância para a química atmosférica, como precursores de compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos, material particulado e nitrato de peroxiacetila, quando radicais nitratos estão presentes no meio.

Para avaliar a influência do efeito indutivo e do efeito estérico, na reatividade frente ao ozônio de alcenos que possuem grupos substituintes volumosos, foram feitos estudos<sup>63</sup> com o 3-metil-1-buteno (H<sub>2</sub>C=CHCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 2-metil-1,3-butadieno (H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>) e seis alcenos: 3,4-dietil-2-hexeno, (CH<sub>3</sub>CH=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), (*cis* + *trans*)-3,4-dimetil-3-hexeno, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)C=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,4,4-trimetil-2-penteno ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3-metil-2-isopropil-1-buteno (H<sub>2</sub>C=C(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 2,3,3-trimetil-1-buteno (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) e 2-metil-1-penteno (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Nos experimentos, era monitorado o decréscimo da concentração de ozônio com o tempo, após a adição do composto a ser estudado.

Como a reação de ozonólise de alcenos envolve adição eletrofílica do ozônio à dupla ligação >C=C<, a reatividade destes nesse tipo de reação deve refletir a densidade eletrônica da ligação >C=C<, devendo portanto variar com o número e o tamanho dos substituintes alquila. Negligenciando-se num primeiro momento o efeito estérico e considerando-se apenas a densidade eletrônica da ligação dupla >C=C<<sup>64-66</sup>, a reatividade do aleno frente ao ozônio deve aumentar com o número de substituintes alquila, ou seja, deve aumentar com o aumento da densidade eletrônica. De fato, isto é observado para alcenos que carregam substituintes H, CH<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, excluindo-se alcenos dissustituídos, para os quais o efeito estérico torna-se importante.

O efeito indutivo não influencia sozinho a reatividade dos alcenos que carregam substituintes de cadeia longa. Em estudos da reatividade de alcenos *n*-alquila substituídos<sup>67,68</sup>, foi mostrado que todos eles reagem com a mesma velocidade a

temperatura ambiente, o que reflete a competição entre o efeito indutivo e o impedimento estérico, os quais aumentam com o tamanho do substituinte, compensando-se um ao outro a temperatura ambiente.

Alcenos que carregam substituintes com cadeia ramificada exibem reatividade mais baixa que seus homólogos *n*-alquila substituídos, o que está consistente com a importância do efeito do impedimento estérico. Quando um substituinte *i*-propila é colocado no lugar de um grupo metila, não se observam grandes mudanças na reatividade (ex.:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot i\text{-PrCH}=\text{CH}_2$ ). A substituição de dois grupos metila por dois grupos *i*-propila, contudo, já diminui a reatividade do alceno (ex.:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > i\text{-PrC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 > (i\text{-Pr})_2\text{C}=\text{CH}_2$ ). Similarmente, a troca de um grupo metila por um *t*-butila resulta igualmente num decréscimo da reatividade do alceno (ex.:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 > t\text{-BuCH}=\text{CH}_2$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > t\text{-BuC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ). Embora os dados sejam limitados para um alceno de cada tipo, o mesmo decréscimo na reatividade devido ao efeito estérico tem sido observado para o grupo *s*-butila e em menor extensão para o grupo *i*-butila (ex.:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 > s\text{-BuCH}=\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 > i\text{-BuCH}=\text{CH}_2$ ). Da mesma forma, a substituição de um grupo metila por um grupo volumoso (ex.:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ), resulta em um decréscimo de cerca de 100 vezes na reatividade do alceno.

## CONCLUSÕES

As emissões biogênicas de compostos orgânicos voláteis (COVs) têm um papel fundamental na química da atmosfera, sendo a vegetação a maior fonte natural desses compostos e os terpenóides os hidrocarbonetos mais abundantes nessas emissões.

Na remoção de COVs insaturados da atmosfera, a reação de oxidação por ozonólise é um dos principais processos a desempenhar este papel. Nesse sentido, a identificação e a determinação dos rendimentos de formação dos compostos carbonílicos primários, a partir da reação das duplas ligações do composto insaturado, é de suma importância para a interpretação da sua reatividade e também da influência dos efeitos estéricos e indutivos na estabilidade dos birradicais formados, e assim, conseqüentemente, para um melhor entendimento do mecanismo pelo qual essas reações ocorrem.

No caso dos terpenóides, vários trabalhos envolvendo suas reações de ozonólise continuam sendo realizados, devido principalmente à sua diversidade na atmosfera e às incertezas quanto aos mecanismos propostos para as reações.

Experimentos em câmaras de "smog" vem sendo executados, por diversos grupos, com o objetivo de avaliar o comportamento químico desses compostos, através da simulação das condições atmosféricas. Cabe ressaltar que o estudo cinético segue o mesmo raciocínio aplicado aos alcenos, levando-se em conta, porém, que a química dos terpenóides é mais complexa.

## AGRADECIMENTOS

CNPq, CADCT-BA.

## REFERÊNCIAS

1. Manahan, Stanley E., *Environmental Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, Lewis Publishers, New York, 1991.
2. Fantechi, G.; Jensen, N. R.; Hjorth, J. e Peeters, J.; *J. Atmos. Environ.* **1998**, 32, 20, 3547.
3. Paulson, S. E.; Flagan, R. C.; Seinfeld, J. H.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, 24, 103.
4. Paulson, S. E.; Seinfeld, J. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1665.
5. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Shorees, B. J.; *J. Geophys. Res.* **1992**, 97, 6065.
6. Bailey, P. S.; *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. I, Olefinic Compounds Academic Press, New York, 1978.
7. Gillies, J. Z.; Gillies, C. W.; Suenram, R. D.; Lovas, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7991.
8. Griesbaum, K.; Miclaus, V. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 647.
9. Grosjean, D.; Grosjean, E.; Williams, E. L.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 186.
10. Hatakeyama, S.; Akimoto, H.; *Res. Chem. Intermediat.* **1994**, 20, 503.
11. Hatakeyama, S.; Kobayashi, H.; Akimoto, H.; *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4736.
12. Gäb, S.; Hellpointer, E.; Turner, W. V.; Korte, F.; *Nature* **1985**, 316, 535.
13. Galloway, J. N.; Likens, G. E.; Keen, W.C.; Miller, J. M.; *J. Geophys. Res.* **1982**, 87, 8771.0
14. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Tuazon, E. C.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, 26, 945.
15. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1357.
16. Grosjean, E.; de Andrade, J. B.; Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 975.
17. Carter, W. P. L.; *Atmos. Environ.* **1990**, 24A, 481.
18. Atkinson, R.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, Monograph 2, 216.
19. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 4107.
20. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 2036.
21. Bauld, N. L.; Thompson, J. A.; Hudson, C. E.; Bailey, P. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1822.
22. Bailey, P. S.; *Ozonation in Organic Chemistry*, vol. I, Non-olefinic Compounds, Academic Press, New York, 1982.
23. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *J. Atmos. Chem.* **1996**, 24, 141.
24. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2421.
25. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 20, 3393.
26. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 1321.
27. Atkinson, R.; Tuazon, E. C.; Aschmann, S. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1860.
28. Fung, K.; Wright, K.; *Aerosol Sci. Tech.* **1991**, 25, 710.
29. Lawson, D. R.; Biermann, H. W.; Tuazon, E. C.; Winer, A. M.; Mackay, G. I.; Schiff, H. I.; Kok, G.; Dasgupta, P. K.; Fung, K.; *Aerosol Sci. Tech.* **1990**, 12, 49.
30. Kleindienst, T. E.; Shepson, P. B.; Nero, C. M.; Arnsts, R. R.; Tejada, S. B.; Mackay, G. L.; Mayne, L. K.; Schiff, H. I.; Lind, J. A.; Kok, G. L.; Lazrus, A. L.; Dasgupta, P. K.; Dong, S.; *Atmos. Environ.* **1988**, 22, 1931.
31. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 859.
32. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1995**, 61, 343.
33. Grosjean, D.; Fung, K.; *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1221.
34. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 710.
35. Hoffmann, T.; Jacob P.; Linscheid, M.; Klockow, D.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, 52, 29.
36. Hoffmann, T.; Klockow, D. *EC-SCOPE/BIATEX meeting* 1993, Aveiro-Portugal.
37. Atkinson, R.; Lloyd, A. C.; Lurmann, F. W.; Nitta, B.; *Atmos. Environ.* **1983**, 17, 10, 1931.
38. Atkinson, R.; Arey, J.; Aschmann, S.; *J. Geophys. Res.* **1990**, 95, D11, 18,539.
39. Atkinson, R.; Hakola H.; Shorees, B.; Arey, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 278.
40. Nolting, F.; Behnke, W.; Zetzsch, C.; *J. Atmos. Chem.* **1988**, 6, 47.

41. Seinfeld, J. H.; Zhang, S.; Shaw, M.; Flagan, R. C.; *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, D18, 20,717.
42. Seinfeld, J. H.; Paulson, S. E.; Flagan, R. C.; *Intern. J. Chem. Kinet.* **1992**, *24*, 103.
43. Grosjean, D.; Williams, E. L.; Seinfeld, J. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 8, 1526.
44. Grosjean, D.; Williams, E. L.; Seinfeld, J. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 5, 830.
45. de Andrade, J. B.; Nunes, F. M. N.; Pereira, P. A.; de P. *em preparação*.
46. Grosjean, D.; Williams, E. L.; Seinfeld, J. H.; Grosjean, E.; Andino, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 13, 2754.
47. Calogirou, A.; Kotzias, D.; Kettrup, A.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 2, 283.
48. Atkinson, R.; Shu, Y.; Kwok, E. S. C.; Tuazon, E. C.; Arey, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 896.
49. Grosjean, D.; Grosjean, E.; Seinfeld, J. H.; Novakov, T.; *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **1994**, 207, Part 1, 159.
50. Calogirou, A.; Kotzias D.; Kettrup A.; *Atmos. Environ.* **1997**, *31*, 283.
51. Calogirou, A.; Larsen, B. R.; Kotzias, D.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1423.
52. Wolkoff, P.; Clausen, P. A.; Wilkins, C. K.; Jilsen, J. B.; Nielsen, G. D.; *Atmos. Environ.* **1997**, *7*, 92.
53. Wolkoff, P.; Clausen, P. A.; Wilkins, C. K.; Hougaard, K. S.; Nielsen, G. D.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 693.
54. Kamens, R. M.; Jang, M.; *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 459.
55. Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; *J. Atmos. Chem.* **1993**, *16*, 337.
56. Grosjean, E.; Grosjean, D.; Seinfeld, J. H.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 373.
57. Larsen, B.; Fruekilde, P.; Hjorth, J.; Jensen, N. R.; Kotzias, D.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 1893.
58. Ciccioli, P.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M.; Cecinato, A.; Brachetti, A.; *Atmos. Environ.* **1993**, *27A*, 1891.
59. Helming, D.; Pillock, W.; Greenberg, J.; Zimmerman, P.; *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, D9, 14,697.
60. König, G.; Brunda, M.; Puxbaum, H.; Hewitt, C.; Duckham C.; *Atmos. Environ.* **1995**, *29A*, 861.
61. Guenther, A.; Zimmerman, P.; Klinger, L.; Greenberg, J.; Ennis, C.; Davis, K.; Pollock, W.; Westberg, H.; Allwine, G.; Geron, C.; *J. Geophys. Res.* **1996**, *101*, D1, 1345.
62. Atkinson, R.; Carter, W. P. L.; *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 437.
63. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 911.
64. Masclat, P.; Grosjean, D.; Mouvier, G.; Dubois, J.; *J. Electron Spectrosc. and Rel. Phenom.* **1973**, *2*, 225.
65. Grosjean, D.; Williams II, E. L.; *Atmos. Environ.* **1992**, *26A*, 1395.
66. Grosjean, D.; *J. Air Waste Manage. Assoc.* **1990**, *40*, 1397.
67. Treacy, J.; Hag, M. E.; O'Farrell, D.; Sidebottom, H.; *Ber. Bunsen Phys. Chem.* **1992**, *96*, 422.
68. Grosjean, E.; Grosjean, D.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27*, 1045.