



## Interação do ácido oxálico com moléculas precursoras de nucleação na formação de aerossóis atmosféricos.

Eduardo da Silva Carvalho<sup>\*1</sup>(IC), Puspitapallab Chaudhuri<sup>1</sup>(PQ)

\*edsc182@gmail.com

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 69077-000 Manaus, AM, Brazil

*Palavras Chave:* aerossol atmosférico, nucleação, DFT.

### Introdução

Aerossóis são partículas em fase sólida e/ou líquida, suspensas em um meio gasoso. Essas partículas estão presentes por toda a atmosfera e influenciam a qualidade da vida terrestres de diversas formas. Aerossóis atmosféricos impactam o clima regional e global participando diretamente no balanço de radiação — espalhando e/ou absorvendo radiação solar — ou indiretamente — servindo como núcleos de condensação de nuvens (NCN), influenciando o albedo das nuvens, os padrões de precipitação e por consequência no ciclo hidrológico regional<sup>1, 2</sup>.

Pelas características qualitativas e importância quantitativa da sua presença na atmosfera, os aerossóis constituem ainda um dos principais poluentes monitorizados nas redes de medida da qualidade do ar e seu estudo tem se tornado bastante relevante nos últimos anos devido às crescentes preocupações com problemas relacionados às mudanças climáticas e ao aquecimento global<sup>3, 4</sup>.

Um processo importante pelo qual as partículas de aerossol se formam no meio atmosférico é conhecido como nucleação, onde algumas moléculas presentes na atmosfera, tais como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), água ( $H_2O$ ) e amônia ( $NH_3$ ), formam aglomerados em fase gasosa que, posteriormente, crescem até uma faixa de tamanho de 50-100 nm de diâmetro, tamanho interessante do ponto de vista climático, pois podem assim, atuar como NCN influenciando no albedo das nuvens e nos padrões de precipitação<sup>5, 6</sup>. Essas moléculas são chamadas de precursores atmosféricos de nucleação (PAN)<sup>7</sup> e o processo de crescimento dos aglomerados é usualmente conhecido como formação de novas partículas (NP). Compreender a forma como as formações de NP se iniciam e alteram as características atmosféricas é de suma importância ambiental. Uma vez que os primeiros passos desses processos — aglomeração de PANs — não são diretamente observáveis por quaisquer métodos experimentais, o emprego de cálculos teóricos (química computacional) se torna um meio necessário para descrever nucleações atmosféricas<sup>8</sup>.

Estudos recentes mostraram que a presença de ácidos orgânicos aumenta consideravelmente a formação

de NPs fortalecendo a estabilidade no sistema  $H_2SO_4/H_2O$  através da formação de aglomerados fortemente ligados por redes de ligações de hidrogênio<sup>9-12</sup>.

Neste trabalho, analisamos as propriedades estruturais, elétricas e espectroscópicas dos aglomerados moleculares formados entre ácido oxálico e precursores atmosféricos de nucleação, no contexto da formação de aerossóis atmosféricos, utilizando ferramentas computacionais da química quântica.

### Material e Métodos

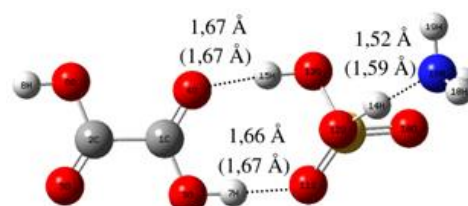
Primeiramente, identificamos e otimizamos as geometrias de algumas conformações estáveis dos aglomerados formados entre ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ),  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$  e  $H_2O$  utilizando métodos quânticos baseados na teoria do Funcional de Densidade (DFT) através dos modelos (i) M06-2X/6-311++g(2d,2p) e (ii) wB97XD/6-311++g(2d,2p). Calculamos e analisamos parâmetros energéticos e elétricos desses aglomerados tais como energia de ligações, variação da energia livre de Gibbs, momento dipolo, polarizabilidade. Todos os cálculos foram realizados no software GAUSSIAN 09<sup>13</sup>.

### Resultados e Discussão

Estudamos a formação de aglomerados binários formados por  $H_2C_2O_4 \cdots H_2SO_4$  e aglomerados ternários formados por  $H_2C_2O_4 \cdots H_2SO_4 \cdots H_2O$  e  $H_2C_2O_4 \cdots H_2SO_4 \cdots NH_3$ . Verificamos que esses aglomerados se estabilizam através da formação de ligação de hidrogênio.

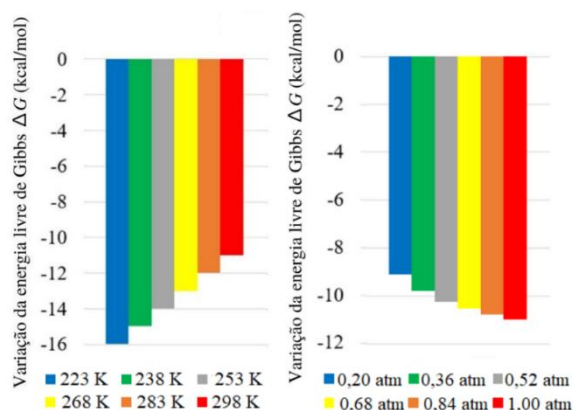
A Figura 1 ilustra um desses sistemas, onde as linhas pontilhadas indicam as ligações de hidrogênio junto com os respectivos comprimentos obtidos com o modelo (i) e (ii), os valores do último estando entre parênteses.

**Figura 1:** uma das conformações otimizadas do grupo de aglomerados  $H_2C_2O_4 \cdots H_2SO_4 \cdots NH_3$ .



Todos os aglomerados estudados exibiram energia de ligação ( $\Delta E$ ) e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) negativos, o que indica que essas conformações poderiam ocorrer de forma espontânea nas CNTP. Com o objetivo de analisar a estabilidade termodinâmica dos aglomerados em função da temperatura e da pressão, realizamos o cálculo  $\Delta G$  variando os parâmetros acima descritos. Consideramos seis valores de temperatura (T) e seis valores de pressão (P) da troposfera igualmente distribuídos entre os limites de menor altitude (298 K, 1 atm) e de maior altitude (223 K, 0,20 atm). A Figura 2 ilustra o resultado desta análise para a conformação exibida na Figura 1.

**Figura 2:**  $\Delta G$  (kcal/mol) em função da temperatura (com P = 1 atm) na esquerda e em função da pressão (com T = 298 K) na direita para a conformação exibida na Figura 1 utilizando o modelo (i).



Conforme observamos na Figura 2,  $H_2C_2O_4 \dots H_2SO_4 \dots NH_3$  fica termodinamicamente mais estável conforme a temperatura diminui com o aumento da altitude. Por outro lado, o mesmo aglomerado fica menos estável conforme a pressão diminui quando se aumenta a altitude. Contudo, chamamos a atenção que entre a menor e a maior altitude, a variação em  $\Delta G$  pela temperatura foi de -4,93 kcal/mol enquanto que a variação em  $\Delta G$  pela pressão foi de 1,91 kcal/mol, ou seja, se fizermos a sobreposição da contribuição da temperatura e da pressão, esperamos que a estabilidade aumente com a altitude já que a contribuição da temperatura é mais forte do que a da pressão. O mesmo comportamento se repete para os outros aglomerados.

Quando comparamos os gráficos de  $\Delta G$  em função da temperatura e da pressão do grupo  $H_2C_2O_4 \dots H_2SO_4 \dots H_2O$  e do grupo  $H_2C_2O_4 \dots H_2SO_4 \dots NH_3$ , notamos que o último grupo, com amônia, é claramente mais estável em todas as geometrias e modelos utilizados. Tudo isto corrobora com a tese de que a amônia, entre outras moléculas presentes na atmosfera, atua como um estabilizador para o crescimento do aglomerado envolvendo ácido oxálico.

## Conclusões

O ácido oxálico e os precursores atmosféricos de nucleação formam aglomerados estabilizados pela formação de ligações de hidrogênio. A análise da energia de ligação dos aglomerados revelou que eles são energeticamente estáveis e que poderiam se formar de forma espontânea na atmosfera em diversas conformações, além disso, houve concordância entre os cálculos realizados por ambos os modelos, o que reforça a consistência dos resultados obtidos. A investigação da

## Agradecimentos

Agradeço ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico) pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC) pela cooperação técnica.

<sup>1</sup>SEINFELD, John H.; PANDIS, Spyros N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3ª ed. Nova Iorque: Wiley, 1997.

<sup>2</sup>ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova* 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

<sup>3</sup>SAXON, Andrew, SANCHEZ, David. Air pollution and allergy: you are what you breathe. *Nature immunology* 6, n. 3, p. 223-226, mar. 2005.

<sup>4</sup>OBERDÖRSTER, G., UTELL, M. J. Ultrafine particles in the urban air: to the respiratory tract--and beyond?. *Environmental health perspectives* 110, n. 8, p. 440-441, ago. 2002.

<sup>5</sup>ZHANG, Renyi, et al. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. *Chemical Reviews* 112, n. 3, p.1957-2011, mar. 2012.

<sup>6</sup>BZDEK, B. R., DEPALMA, J. W., JOHNSTON, M. V. Mechanisms of atmospherically relevant cluster growth. *Accounts of chemical research* 50, n. 8, p. 1965-1975, ago. 2017.

<sup>7</sup>KIRKBY, Jasper, et al. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature* 476, n. 7361, p. 429-433, ago. 2011.

<sup>8</sup>ZHAO, Jun, et al. Hydrogen-bonding interaction in molecular complexes and clusters of aerosol nucleation precursors. *The Journal of Physical Chemistry A* 113, n. 4, p. 680-689, jan. 2009.

<sup>9</sup>XU, W., ZHANG, R. Theoretical investigation of interaction of dicarboxylic acids with common aerosol nucleation precursors. *The Journal of Physical Chemistry A* 116, n. 18, p. 4539-4550, 2012.

<sup>10</sup>PENG, Xiu-Qiu, et al. Interaction of gas phase oxalic acid with ammonia and its atmospheric implications. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, n.14, p. 9552-9563,

<sup>11</sup>WEBER, Kevin H., MORALES, Francisco J., TAO, Fu-Ming. Theoretical study on the structure and stabilities of molecular clusters of oxalic acid with water. *The Journal of Physical Chemistry A* 116, n. 47, p. 11601-11617, nov. 2012.

<sup>12</sup>WEBER, K. H., LIU, Q., TAO, F. M.. Theoretical study on stable small clusters of oxalic acid with ammonia and water. *The Journal of Physical Chemistry A* 118, n. 8, p. 1451-1468, 2014

<sup>13</sup>FRISCH, M. J. et a. Gaussian 09, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.