



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FLÁVIO SOARES MEDEIROS JÚNIOR

**O ÁCIDO PERFLUOROPROPIÔNICO E SUAS INTERAÇÕES COM MOLÉCULAS
ATMOSFÉRICAS: IMPLICAÇÕES PARA A FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS
PRÉ-NUCLEAÇÃO**

MANAUS - AMAZONAS

2024

FLÁVIO SOARES MEDEIROS JÚNIOR

**O ÁCIDO PERFLUOROPROPIÔNICO E SUAS INTERAÇÕES COM MOLÉCULAS
ATMOSFÉRICAS: IMPLICAÇÕES PARA A FORMAÇÃO DE AGLOMERADOS
PRÉ-NUCLEAÇÃO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Amazonas para a obtenção do título
de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri.

MANAUS - AMAZONAS

2024

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Medeiros Junior, Flávio Soares
M488á O ácido perfluoropropiônico e suas interações com moléculas atmosféricas: implicações para a formação de aglomerados pré-nucleação / Flávio Soares Medeiros Junior . 2024
128 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Puspitapallab Chaudhuri
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Ácido perfluoropropiônico. 2. Moléculas atmosféricas. 3. Ligação de hidrogênio,. 4. Aglomerados moleculares. 5. dft. I. Chaudhuri, Puspitapallab. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

FLÁVIO SOARES MEDEIROS JÚNIOR

O ácido perfluoropropiônico e suas interações com moléculas atmosféricas: implicações para a formação de aglomerados pré-nucleação

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri	Presidente	UFAM
Prof. Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho	Membro	UFAM
Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu	Membro	UFAM
Prof. Dr. Rodrigo Gester	Membro	UNIFESSPA
Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca	Membro	UFG

Documento assinado digitalmente
PUSPITAPALLAB CHAUDHURI
Data: 24/10/2024 13:51:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Documento assinado digitalmente
HENRIQUE DUARTE DA FONSECA FILHO
Data: 25/10/2024 09:44:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Henrique Duarte da Fonseca Filho

Documento assinado digitalmente
MIRCEA DANIEL GALICEANU
Data: 24/10/2024 22:46:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu

Documento assinado digitalmente
RODRIGO DO MONTE GESTER
Data: 24/10/2024 18:30:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Gester

Documento assinado digitalmente
TERTIUS LIMA DA FONSECA
Data: 24/10/2024 14:02:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca

Aprovado em 23 de outubro de 2024

Aos meus pais.
À minha esposa e filhos.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Celeste e meu irmão Kleber, fizeram mais que o necessário para eu conseguir manter meus estudos dentro da universidade.

À minha esposa Renata e meus filhos João Vitor, João Vinicius e João Vicente, que são meu porto seguro, que deram força e tranquilidade para continuar nas horas de estresse e cansaço. Obrigado pela paciência nestes quatro anos de estudos.

Aos professores do Departamento de Física por todo o ensinamento passado durante minha formação acadêmica. Aqui vale uma menção honrosa à professora Angsula Ghosh que, durante a pós graduação, sempre foi extremamente atenciosa, se a pós graduação em física da UFAM atingiu um elevado patamar, é muito por sua dedicação.

E por último, mas com a mesma importância, ao Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri, por aceitar ser meu orientador e ter paciência durante o período de orientação; por entender que, devido ao meu trabalho, às vezes tive pouco tempo para ir à UFAM; pelas discussões sobre os Fundamentos da Física Quântica aplicadas aos sistemas moleculares. Em fim, quero lhe agradecer por me ajudar a tornar meu sonho, de evoluir dentro da Física, possível.

Aos familiares e amigos.

Só a persistência lhe trará boas recompensas.
(autor desconhecido)

RESUMO

As crescentes emissões de poluentes industriais e de material particulado na atmosfera tornaram-se uma preocupação global. As moléculas de poluentes podem interagir com outras moléculas atmosféricas, formando aglomerados estáveis que participam da formação de aerossóis ou são transportados de uma região para outra. Uma compreensão detalhada, em nível molecular, da composição e estabilidade desses aglomerados moleculares, bem como de sua contribuição para o mecanismo de formação de aerossóis orgânicos secundários, é fundamental. Isso é especialmente relevante, dado o crescente número de evidências sobre os impactos prejudiciais dos poluentes e aerossóis no meio ambiente e na saúde humana. Uma classe específica de poluentes que tem recebido bastante atenção são os poluentes orgânicos persistentes (POPs), conhecidos por sua longa vida útil no ambiente, alta toxicidade e potencial de bioacumulação. Entre os POPs, os compostos perfluorados, especialmente os ácidos perfluoroalquilcarboxílicos (PFCA, $C_nF_{2n+1}COOH$), merecem um estudo aprofundado devido ao seu uso industrial extensivo, por um lado, e aos seus potenciais efeitos adversos no meio ambiente e na saúde humana, por outro. Neste trabalho, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) de alto nível para investigar as interações eletrostáticas do Ácido Perfluoropropiônico (C_2F_5COOH), um ácido carboxílico perfluoroalquílico (PFCA) com $n=2$, com moléculas atmosféricas-chave, como água (H_2O), formaldeído ($HCHO$), amônia (NH_3), ácido fórmico ($HCOOH$), metanol (CH_3OH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido metanossulfônico (MSA) e monoetanolamina (MEA). Foi realizada uma análise quântico-química detalhada e sistemática para explorar as propriedades estruturais, energéticas, elétricas e espectroscópicas de vários aglomerados moleculares mediados por PFPA, ligados por ligações de hidrogênio. Esses aglomerados, compostos por até seis monômeros, são analisados no contexto de seu papel potencial no processo de pré-nucleação atmosférica. Nossa análise revela que o PFPA forma aglomerados estáveis por ligação de hidrogênio com ácidos orgânicos, como H_2SO_4 e MSA, amplamente reconhecidos como precursores de nucleação atmosférica, bem como com bases atmosféricas como NH_3 e MEA. As intensidades de espalhamento de radiação (atividades Rayleigh) aumentam significativamente quando os aglomerados de PFPA são formados. A análise das energias eletrônicas de ligação dos aglomerados e das variações na energia livre associadas à formação desses aglomerados em diferentes temperaturas sugere que o PFPA pode participar dos processos iniciais de nucleação e contribuir efetivamente para a formação de novas partículas na atmosfera. Embora a presença de água, em nível de microhidratação, não influencie significativamente a estabilidade do aglomerado PFPA- NH_3 , a presença simultânea de SA e MEA é essencial para aumentar a capacidade de interação do PFPA em condições ambientais.

Palavras-chave: Ácido perfluoropropiônico, moléculas atmosféricas, ligação de hidrogênio, aglomerados moleculares, complexos de pré-nucleação, espalhamento Rayleigh, DFT.

ABSTRACT

The ever-increasing emissions of industrial pollutants and particulate matter into the atmosphere have become a global concern. These pollutant molecules can interact with other atmospheric molecules, forming stable clusters that either participate in aerosol formation or are transported across regions. A molecular-level understanding of the composition and stability of such molecular clusters, as well as their contribution to the formation of secondary organic aerosols, is crucial. This is particularly relevant in light of growing evidence regarding the harmful impacts of pollutants and aerosols on both the environment and human health. A specific class of pollutants that is receiving significant attention are persistent organic pollutants (POPs), known for their long environmental lifetimes, high toxicity, and bio-accumulative potential. Among the POPs, perfluorinated compounds—especially perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs, $C_nF_{2n+1}COOH$) warrant close study due to their widespread industrial use and their potential adverse effects on the environment and human health. In the present work, we employ high-level Density Functional Theory (DFT) to investigate the electrostatic interaction of perfluoropropionic acid (PFPA, C_2F_5COOH), a PFCA with $n=2$, with well-known atmospheric molecules namely water (H_2O), formaldehyde ($HCHO$), ammonia (NH_3), formic acid ($HCOOH$), methanol (CH_3OH), sulfuric acid (H_2SO_4), methanesulfonic acid (MSA) and monoethanolamine (MEA). A detailed and systematic quantum-chemical calculation has been performed to explore the structural, energetic, electrical, and spectroscopic properties of various hydrogen-bonded molecular clusters mediated by PFPA. These clusters, comprising up to six monomers, are analyzed in the context of their potential role in the atmospheric pre-nucleation process. Our analysis reveals that PFPA forms stable hydrogen-bonded clusters with organic acids such as H_2SO_4 and MSA, which are widely recognized atmospheric nucleation precursors, as well as with atmospheric bases like NH_3 and MEA. The scattering intensities of radiation (Rayleigh activities) significantly increase when PFPA clusters are formed. Analyzing the binding electronic energies and free energy changes associated with the formation of these clusters at different temperatures suggests that PFPA can participate in the initial nucleation processes and contribute effectively to new particle formation in the atmosphere. While the presence of water, at the microhydration level, does not notably affect the stability of PFPA- NH_3 clusters, the simultaneous presence of both SA and MEA enhances PFPA's interaction capacity under ambient conditions.

Keywords: Perfluoropropionic acid, atmospheric molecules, hydrogen bond, molecular clusters, prenucleation complexes, Rayleigh scattering, DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Os componentes do sistema climático, seus processos e interações. Isto inclui a atmosfera, a biosfera (vida), a criosfera (gelo), a hidrosfera (água), a terra e as influências humanas, e as interações entre esses componentes (mostradas com setas bidirecionais)[10].	21
Figura 2 – Substâncias Per- e polyfloroalquil (PFAS) - Visão geral da estrutura de substâncias PFAS perfluoradas não poliméricas[52,53].	26
Figura 3 – Estruturas de alguns PFCAs, com formula geral $C_nF_{(2n+1)}COOH$, onde ($n=2,3,4, \dots$), onde “n” é o número de átomos de carbono que forma a calda da molécula.	27
Figura 4 – Estrutura molecular do Ácido Perfluoropropiônico - PFPA.	29
Figura 5 – Ligações das pontes de hidrogênio na formação das ligações entre Adenina–Timina e Guanina–Citosina	48
Figura 6 – (A) tipos de espalhamentos sofridos pela luz ao interagir com uma molécula e (B) como os níveis de energia são afetados	53
Figura 7 – Geometria de equilíbrio e o espectro vibrational no infra-vermelho da molécula isolada de PFPA. Alguns modos vibracionais mais expressivos foram identificados (Est: estiramento; Bend: bending; ip: in-plane – movimento no plano da molécula; op:out-of-plane– movimento fora do plano)	57
Figura 8 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com FM e MET. As linhas cinzentas a tracejado e os números sobre elas representam as HBs intermoleculares e seus respectivos comprimentos médios de ligação (em Å).	60
Figura 9 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com AF com duas conformações. As linhas cinzentas a tracejado e os números sobre elas representam as HBs intermoleculares e seus respectivos comprimentos médios de ligação (em Å).	61
Figura 10 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com SA com duas conformações. As linhas cinzentas a tracejado e os números sobre elas representam as HBs intermoleculares e seus respectivos comprimentos médios de ligação (em Å).	62

Figura 11 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com MSA com quatro conformações.	63
Figura 12 – Estrutura otimizada do aglomerado binário de PFPA com AF mostrando os ângulos nas ligações O – H.	64
Figura 13 – Variação da energia livre de ligação ΔG (kcal/mol) com a temperatura para os aglomerados binários de PFPA com moléculas atmosféricas obtidas por quatro modelos: M06-2X, ω B97-XD e APF-D , com 6-311++G(3df,3pd). .	69
Figura 14 – Estruturas otimizadas dos clusters ternários de PFPA com SA considerados no presente trabalho. As linhas tracejadas cinza marcadas com letras maiúsculas (A, B, C, etc.) representam as ligações de hidrogênio intermoleculares. Os números representam os comprimentos das ligações de hidrogênio obtidos pelo Modelo 1 (Modelo 2).	72
Figura 15 – Estruturas otimizadas dos clusters ternários de PFPA com MEA considerados no presente trabalho. As linhas tracejadas cinza marcadas com letras maiúsculas (A, B, C, etc.) representam as ligações de hidrogênio intermoleculares. Os números representam os comprimentos das ligações de hidrogênio obtidos pelo Modelo 1 (Modelo 2). A seta dupla curva na cor verde representa o local de transferência de prótons.	73
Figura 16 – Estruturas otimizadas dos clusters ternários de PFPA com SA e MEA considerados no presente trabalho. As linhas tracejadas cinza marcadas com letras maiúsculas (A, B, C, etc.) representam as ligações de hidrogênio intermoleculares. Os números representam os comprimentos das ligações de hidrogênio obtidos pelo Modelo 1 (Modelo 2). A seta dupla curva na cor verde representa o local de transferência de prótons.	74
Figura 17 – Dependência da energia livre de ligação ΔG (kcal/mol) com a temperatura dos conformeros de cluster ternário de PFPA com SA e MEA obtidos pelo Modelo 1.	84
Figura 18 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do cluster de PFPA+(H ₂ O) _n , n=1 - 4.	89
Figura 19 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do cluster de (PFPA)(NH ₃)(H ₂ O) _n , n=1 - 4.	92

Figura 20 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do aglomerados de (PFPA)(MEA-G2)(H ₂ O) _n	96
Figura 21 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do aglomerados de (PFPA)(SA)(H ₂ O) _n	96
Figura 22 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do aglomerados de (PFPA)(MSA)(H ₂ O) _n	97
Figura 23 – Atividades de Rayleigh (em au) para as componentes perpendicular ($\mathfrak{R}_{p\perp}$) e paralela ($\mathfrak{R}_{p }$) da luz linearmente polarizada em PFPA isolado e nos aglomerados binários de PFPA com moléculas atmosféricas à temperatura ambiente. B1: aug-cc-pVTZ, B2: 6-311++G(2d,2p) e B3: 6-311++G(3df,3pd).	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros moleculares relevantes do PFPA isolado, a saber: comprimento de ligação interatômica, r (em Å), ângulos de ligação e diédricos (em °), extensão espacial eletrônica, E.S.E (em ua), momento de dipolo, μ (em D), polarizabilidade média, $\bar{\alpha}$, e anisotropia da polarizabilidade, $\Delta\alpha$ (em ua), e as constantes rotacionais, A, B e C (em MHz), obtidos por diferentes modelos quânticos-químicos.	58
Tabela 2 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA, FM e MET em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15 K	60
Tabela 3 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA e AF, com duas conformações, em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15 K	61
Tabela 4 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA e SA, com duas conformações, em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15 K	62
Tabela 5 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA e MSA, com quatro conformações, em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15K	63

Tabela 6	– Valores calculados de momento de dipolo (μ) em debye (D), polarizabilidade de dipolo médio ($\bar{\alpha}$), anisotropia do Polarizabilidade ($\Delta\alpha$), a despolarização (σ) e Atividade de Rayleigh para a luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em unidades atômicas (ua) de diferentes aglomerados binários PFPA estáveis (B1: aug-cc-pVTZ, B2: 6-311++G(3df,3pd))	67
Tabela 7	– Valores calculados das cargas parciais NBO (em frações de cargas eletrônicas) associadas aos diferentes conformadores dos aglomerados ternários (PFPA)(SA) ₂ obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e pelo Modelo 2: ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).	76
Tabela 8	– Valores calculados das cargas parciais NBO (em frações de cargas de elétrons) associadas a diferentes conformações do (PFPA)(MEA) ₂ de aglomerados ternários obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2: ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).	77
Tabela 9	– Valores calculados das cargas parciais NBO (em frações de cargas de elétrons) associadas a diferentes conformações (PFPA)(MA)(MEA) de aglomerados ternários obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2: ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).	80
Tabela 10	– Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG) e das constantes de equilíbrio (K_{eq}), a 298,15 K, para diferentes aglomerados ternários formados por PFPA com SA e MEA, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).	83
Tabela 11	– Valores calculados de momento de dipolo (μ) em Debye (D), polarizabilidade dipolar média ($\bar{\alpha}$), anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), grau de despolarização (σ_n) e atividade de Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em ua de diferentes aglomerados ternários estáveis de PFPA, obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2: ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).	86
Tabela 12	– Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), a 298,15 K, corrigido com ZPE, e entalpia de ligação (ΔH), em kcal/mol, para diferentes aglomerados formados por PFPA com (H ₂ O) _n , com n=1-4, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).	90

Tabela 13 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em Debye (D), polarizabilidade dipolar média ($\bar{\alpha}$), anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), grau de despolarização (σ_n) e atividade de Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em ua para diferentes aglomerados formados por PFPA com $(\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1-4$, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : $\omega\text{B97-XD/6-311++G(3df,3pd)}$	90
Tabela 14 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), a 298,15 K, corrigido com ZPE, e entalpia de ligação (ΔH), em kcal/mol, para diferentes aglomerados formados por PFPA, NH_3 e $(\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1-4$, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : $\omega\text{B97-XD/6-311++G(3df,3pd)}$	92
Tabela 15 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em Debye (D), polarizabilidade dipolar média ($\bar{\alpha}$), anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), grau de despolarização (σ_n) e atividade de Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em ua para diferentes aglomerados formados por PFPA, NH_3 e $(\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1-4$, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : $\omega\text{B97-XD/6-311++G(3df,3pd)}$	93
Tabela 16 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em debye (D), polarizabilidade de dipolo médio ($\bar{\alpha}$), anisotropia do Polarizabilidade ($\Delta\alpha$), e Atividade de Rayleigh para a luz natural ($\mathfrak{R}_n \times 10^3(\text{ua})$) em unidades atômicas (ua) de diferentes aglomerados binários PFPA estáveis (B1: aug-cc-pVTZ, B2: 6-311++G(2d,2p) e B3: 6-311++G(3df,3pd))	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácido Fórmico
AOS	Aerossóis Orgânicos Secundários
BSSE	<i>Basis Set Superposition Error</i> (Erros de superposição do conjunto de bases)
CI	<i>Configuration Interaction</i> (Interação de Configuração)
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CP	<i>Counterpoise</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
GEE	Gases de Efeito Estufa
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação do Gradiente Generalizado)
GTO	<i>Gaussian Type Orbital</i> (Orbital tipo gaussiana)
HB	<i>Hydrogen Bond</i> (Ligação de Hidrogênio)
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)
MO	<i>Molecular Orbital</i> (Orbitais Moleculares)
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação da Densidade Local)
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i> (Aproximação da Densidade Local de Spin)
MET	<i>Methanol</i> (Metanol)

MP2	<i>Second-order Moller-Plesset Perturbation Theory</i> (Teoria da Perturbação de Moller-Plesset de Segunda Ordem)
MSA	<i>Methanesulfonic Acid</i> (Ácido Metanossulfônico)
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PFAA	<i>Perfluoroalkyl Acid</i>
PFCA	<i>Perfluoroalkyl carboxylic acid</i>
PFOA	<i>Perfluoroalkyl octanoic acid</i>
PFPA	<i>Perfluoropropionic acid</i>
PFSA	<i>Perfluorooctanesulfonic acid</i>
PFOS	<i>Perfluoroalkyl sulfonic acids</i>
PM	Particulate matter
SA	<i>Sulfuric Acid</i> (Ácido Sulfúrico)
STO	<i>Slater Type Orbital</i> (Orbital Tipo Slater)
ua	Unidade Atômica
VWN	Vosko, Wilk e Nusair

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.0.1	O que é a poluição atmosférica?	19
1.0.2	Principais fontes de poluentes que causam poluição ambiental	19
1.1	Componentes do sistema climático	20
1.2	Aerossóis atmosféricos	22
1.3	Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)	24
1.4	Estrutura molecular das Substâncias Per- e polyfloroalquil (PFASs)	25
1.5	PFASs na Indústria e em meio ambiente	27
1.6	Objetivo Geral	29
1.7	Objetivos Específicos	30
2	METODOLOGIA	31
2.1	Equação de Schrödinger	31
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	32
2.3	Correlação Eletrônica	33
2.4	Teoria Funcional da Densidade (DFT)	34
2.4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	36
2.4.2	Equações de Kohn-Sham (KS)	38
2.5	Funções de Base	40
2.6	Conjuntos de Funções de Base	43
2.7	Funcionais	44
2.8	As Ligações de Hidrogênio	46
2.9	Energia eletrônica e energia livre de Gibbs	48
2.10	Erros de superposição de base – Basis Set Superposition Error (BSSE)	49
2.11	Propriedades Elétricas	50
2.12	Espalhamento Rayleigh	52
2.13	Métodos Computacionais	54
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1	PFPA isolada	57
3.2	Aglomerados binários de PFPA em condições ambientais	59

3.2.1	Espalhamento de Rayleigh dos aglomerados PFPA	66
3.2.2	Efeito da temperatura na estabilidade dos aglomerados	68
3.3	Aglomerados ternários de PFPA em condições ambientais	70
3.3.1	Análise da Estrutura dos Aglomerados	71
3.3.2	Aglomerados de (PFPA)(SA) ₂	75
3.3.3	Aglomerados de (PFPA)(MEA) ₂	76
3.3.4	Aglomerados de (PFPA)(SA)(MEA)	79
3.3.5	Análise da estabilidade termodinâmica e da constante de equilíbrio	81
3.3.6	Interação com a radiação solar	84
3.4	Interação de PFPA com amônia e água (microhidratação)	87
3.5	PERSPECTIVAS FUTURAS	95
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
	REFERÊNCIAS	100
5	ANEXOS	122

1 INTRODUÇÃO

O agravamento da poluição atmosférica tem se tornado uma das principais preocupações globais nas últimas décadas. A exposição prolongada a altos níveis de poluentes atmosféricos pode causar uma variedade de problemas à saúde, incluindo doenças respiratórias, cardiovasculares e câncer de pulmão, entre outras. Além disso, a poluição atmosférica também pode danificar os ecossistemas terrestres, afetando a biodiversidade, a qualidade do solo e a produtividade agrícola. Ela também contribui para as alterações climáticas, resultando no aquecimento global e em padrões climáticos extremos. Nos últimos anos, os impactos adversos sobre os ecossistemas e a saúde humana têm se tornado cada vez mais evidentes e devastadores. Uma consequência direta desses efeitos adversos é o impacto significativo nas economias locais e globais, gerando enormes custos públicos para mitigar danos ambientais, tratar doenças relacionadas à poluição e recuperar ecossistemas degradados. Estima-se que, em 2019, a poluição do ar em áreas urbanas e rurais tenha causado 4,2 milhões de mortes prematuras em todo o mundo; essa mortalidade está associada à exposição a material particulado fino, que provoca doenças cardiovasculares, respiratórias e diversos tipos de câncer [1]. De acordo com um relatório do Banco Mundial, o custo global dos danos à saúde associados à exposição à poluição do ar em 2021 é de US 8,1 trilhões, equivalente a 6,1% do PIB global [2].

1.0.1 O que é a poluição atmosférica?

A poluição atmosférica ou ambiental, ou simplesmente poluição do ar, é caracterizada pela presença ou pelo lançamento no ambiente atmosférico de substâncias tóxicas em concentrações suficientes para interferir direta ou indiretamente no meio ambiente, na saúde, na segurança e no bem-estar das pessoas [3, 4]. Os poluentes no ar assumem muitas formas. Eles podem ser gases, partículas sólidas ou gotículas líquidas.

1.0.2 Principais fontes de poluentes que causam poluição ambiental

A poluição ambiental é causada por uma ampla gama de poluentes que são liberados na atmosfera, na água e no solo, a partir de diversas fontes humanas e naturais. As principais fontes naturais de poluição incluem erupções vulcânicas, incêndios florestais, tempestades de poeira, emissões biogênicas, zonas úmidas, oceanos e desgaseificação geotérmica. Embora essas

fontes naturais de poluição são importantes de se considerar ao estudar a qualidade do ar e seus impactos no clima e na saúde humana, elas geralmente representam uma fração menor do total de poluentes, quando comparado com a emissão de poluentes devido às atividades humanas, chamadas de fontes antropogênicas. Diversas estatísticas oficiais e relatórios indicam que a maior parte da poluição atmosférica tem origem antropogênica, tanto em áreas urbanas quanto rurais [5–7]. As fontes de emissão de poluentes com origem antropogênica, que evoluíram ao longo do tempo, são várias, como transporte (Emissões de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis em veículos automotores, navios e aeronaves), atividades de setor da energia (Queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo, gás natural), Agricultura e Pecuária (Uso excessivo de fertilizantes, pesticidas e herbicidas contaminando os água e o solo), Saneamento urbano deficiente (Aterros sanitários mal geridos contaminando lençóis freáticos e liberando gases como metano, contribuindo para efeito estufa) e Atividades Industriais (Emissões de gases, partículas, compostos tóxicos e metais pesados). Embora a indústria geralmente causa problemas de poluição atmosférica localmente ou no redor da sua localização, os poluentes podem oriundo de processos de fabricação de produto ou resíduos de matérias-primas tóxicas utilizadas podem ser transportados até longas distâncias das fontes de emissão via ar ou água. Isso aumenta a dimensão de problema ainda maior. Os poluentes oriundos de atividades industriais incluem dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (PM), compostos orgânicos voláteis (COV) e gases de efeito estufa (GEE), entre outros. Entre esses poluentes, uma classe de poluentes, conhecida como poluentes orgânicos persistentes (POPs), está chamando muita atenção nos últimos anos. Os POPs são compostos orgânicos sintéticos com alta estabilidade química, o que lhes confere uma longa persistência no meio ambiente. Além disso, são substâncias tóxicas com grande potencial de bioacumulação nos organismos vivos e de biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, representando sérios riscos à saúde humana e aos ecossistemas [8, 9]. O ácido perfluoropropiônico (PFPA), foco principal do nosso estudo, é um membro dessa classe de POPs. Discutiremos em maior profundidade esta classe de moléculas, conforme levantamento bibliográfico, mais adiante na tese.

1.1 Componentes do sistema climático

Os elementos que compõem nosso planeta exercem um papel essencial na regulação do clima global. Relações entre a crosta terrestre, os oceanos, as regiões cobertas por gelo, a vida biológica e a camada de ar influenciam diretamente na dinâmica climática global, afetando desde

as variações de temperatura até a manifestação de eventos climáticos extremos. Entender as conexões entre esses elementos é crucial para prever e reduzir as alterações no clima, além de ser fundamental para criar estratégias de adaptação diante de possíveis cenários futuros [10].

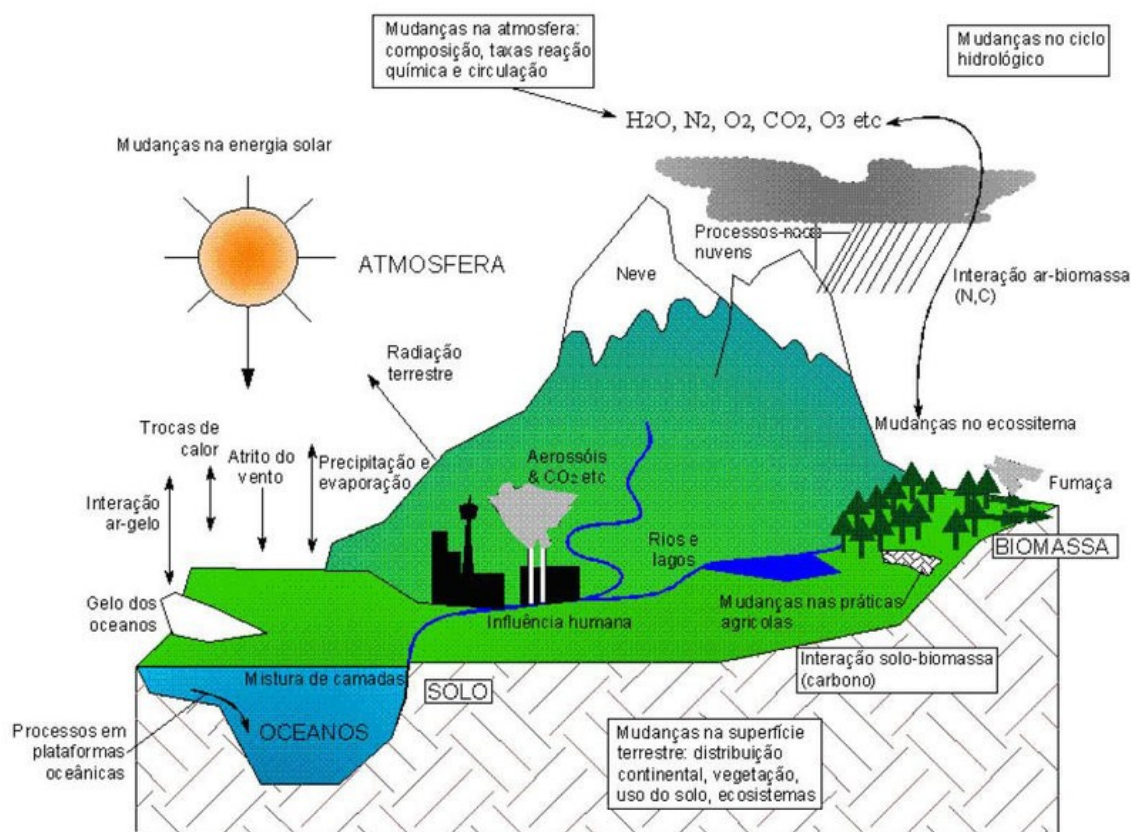


Figura 1 – Os componentes do sistema climático, seus processos e interações. Isto inclui a atmosfera, a biosfera (vida), a criosfera (gelo), a hidrosfera (água), a terra e as influências humanas, e as interações entre esses componentes (mostradas com setas bidirecionais)[10].

Do ponto de vista climático, as moléculas e a complexa rede de componentes moleculares presentes na atmosfera são fundamentais para o controle do clima terrestre incluindo balanço energético do planeta e os padrões de circulação atmosférica [11–14]. Em sua composição, a atmosfera é formada por uma mistura de gases, sendo os principais oxigênio e nitrogênio, contudo, outros gases também estão presentes e com grande atividade atmosférica. Dentre esses os mais relevantes estão os gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono, o óxido nitroso, o metano, os hidrocarbonetos perfluorados, o hexafluoreto de enxofre, o hidrofluorcarbono, além de partículas em aerossol, como material particulado (PM). A importância desses elementos na atmosfera é crucial pois eles tem influência direta na estabilidade da temperatura e pressão

atmosférica, na distribuição do calor ao redor da Terra, tendo influência no efeito estufa, e na retenção do calor na superfície terrestre.

As moléculas atmosféricas que participam do sistema climático são lançadas na atmosfera por uma combinação de processos naturais e humanos, incluindo emissões naturais, emissões humanas, erosão e transporte de partículas e formação de nuvens.

Embora muitos desses compostos sejam inorgânicos, moléculas orgânicas desempenham um papel crucial na composição e no comportamento da atmosfera, especialmente na formação de aerossóis secundários e no processo de nucleação de nuvens.

Os COVs são emitidas tanto por fontes naturais, como florestas e oceanos, quanto por atividades antropogênicas, como queima de combustíveis fósseis e processos industriais. Após serem liberadas na atmosfera, essas moléculas podem sofrer oxidação, formando produtos de menor volatilidade que participam na formação de aerossóis orgânicos secundários (AOS). Esses aerossóis são críticos no sistema climático, pois afetam diretamente a radiação solar, atuando como núcleos de condensação de nuvens (CCN), e, assim, influenciam a formação e as propriedades das nuvens, alterando o balanço energético da Terra.

Além dos COVs, compostos orgânicos mais complexos, como os ácidos carboxílicos orgânicos, também têm destaque no sistema climático. Substâncias como o ácido oxálico e o ácido metanossulfônico estão entre as moléculas que podem atuar na nucleação de partículas e na formação de aerossóis, podendo modificar as propriedades das nuvens e impactar a precipitação. Recentemente, substâncias perfluoradas, como os ácidos carboxílicos perfluoroalquílicos (PFCAs), têm despertado atenção, pois, além de serem poluentes persistentes, também podem se associar a outros compostos atmosféricos e influenciar as propriedades do aerossol.

1.2 Aerossóis atmosféricos

Partículas presentes na atmosfera, conhecidas como aerossóis, são compostas por líquidos ou sólidos e ficam suspensas no ar, com tamanhos de até 10 micrômetros, não se depositando rapidamente na superfície. Essas partículas são formadas por gases de escape, pólen, poeira e resíduos de sal marinho [15].

Essas partículas em suspensão no ar influenciam o clima diretamente, agindo como núcleos de condensação para a formação de nuvens. Quanto maior a quantidade de partículas em suspensão, maior e mais densas podem ser as nuvens formadas. Além disso, eventos climáticos como tempestades também impactam na distribuição do tamanho das partículas em suspensão

[15, 16].

Os aerossóis são alvo de estudos desde o século XIX, com análises sobre como são removidos e suas propriedades físico-químicas, além de progressos na identificação das origens, mudanças e interações dos aerossóis com a radiação. Essas partículas podem ser removidas da atmosfera por meio de precipitação (como chuvas) ou por processos secos. Nos últimos 150 anos, as emissões de aerossóis provocadas pelas atividades humanas têm aumentado, resultando em consequências para o meio ambiente. Esses aerossóis têm a capacidade de absorver ou dispersar a radiação solar, o que impacta diretamente o clima. Além disso, atuam como núcleos de condensação, alterando os ciclos hidrológicos e influenciando na ocorrência de chuvas [17, 18].

Existem duas categorias de aerossóis: os primários, que são liberados na atmosfera diretamente de fontes (como maresia, tempestades de poeira do deserto, fumaça de fábricas, plumas vulcânicas e incêndios florestais) e os secundários, que são formados a partir de reações químicas ou interações eletrostáticas intermoleculares que ocorrem na atmosfera, envolvendo moléculas gasosas precursoras [19–21].

Os aerossóis secundários são tipicamente formados em um processo de três etapas [22]: (i) A formação de aglomerados pré-nucleação, que têm o potencial de crescer até tamanhos maiores; (ii) A nucleação, que leva à formação de aglomerados estáveis contra a evaporação; e (iii) O crescimento subsequente desses aglomerados. Esse mecanismo é conhecido como formação de novas partículas (NPF, do inglês, New Particle Formation), e ainda não é completamente compreendido. Geralmente, as moléculas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), água e moléculas básicas atmosféricas, como amônia (NH_3) e aminas (metilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetanolamina, etc.), têm sido considerados como precursores de nucleação atmosférica para NPF em regiões terrestres. Sobre os oceanos, além do H_2SO_4 , produtos de oxidação de sulfeto de dimetila, como o ácido metanossulfônico (MSA), também são encontrados como relevantes para o processo de nucleação [20, 22].

Frequentemente, acredita-se que a nucleação atmosférica seja um processo de interação $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-X}$, onde X é um estabilizador dos aglomerados de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. A amônia e as aminas são consideradas os melhores estabilizadores [23]. Por outro lado, moléculas orgânicas são rotineiramente encontradas em amostras atmosféricas. O papel dos compostos orgânicos na nucleação atmosférica é uma das questões que precisam de uma melhor compreensão no contexto da NPF. A importância das espécies orgânicas foi destacada há quase duas décadas em um experimento [24] que encontrou um aumento considerável nas taxas de nucleação devido à

presença de ácidos orgânicos.

Na verdade, a maior abundância e concentração de ácidos orgânicos na atmosfera, em comparação com os componentes inorgânicos, resulta em uma maior contribuição desses ácidos para NPF [25–27]. Os compostos orgânicos são geralmente derivados da oxidação fotoquímica de substâncias emitidas em grande quantidade por fontes biogênicas e antropogênicas. Nos últimos anos, vários ácidos orgânicos, particularmente compostos monocarboxílicos e dicarboxílicos, têm sido investigados por meio de procedimentos teóricos de química quântica [22, 28]. Esses estudos visam compreender o papel e a eficiência desses compostos na estabilização de clusters de nucleação e sua contribuição para os processos atmosféricos que levam à formação de aerossóis secundários. A análise detalhada dessas interações moleculares, principalmente as ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas é fundamental para entender melhor a influência dos ácidos orgânicos na nucleação e crescimento de partículas atmosféricas.

Os poluentes industriais também desempenham um papel crucial na formação de aerossóis atmosféricos, tanto primários quanto secundários. Fontes industriais liberam uma variedade de precursores gasosos, como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que ao sofrerem reações químicas na atmosfera, podem formar partículas secundárias. O dióxido de enxofre é oxidado na atmosfera para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4), um componente chave na nucleação de partículas e no crescimento de aerossóis secundários [15]. Além disso, a presença de amônia (NH_3), muitas vezes emitida por atividades agrícolas e também de indústrias, pode reagir com ácidos como o ácido sulfúrico e ácido nítrico para formar sais de amônio, que são parte importante da massa de aerossóis secundários [15]. Existem diversos poluentes que são liberados ou pelo processos indústrias ou pelo produtos industriais durante o uso que têm a capacidade de interagir com outras moléculas atmosféricas, inclusive os precursores de nucleação, potencializando a formação de aglomerados moleculares estabilizadas por rede de ligações de hidrogênio intermoleculares que podem afetar o ambiente em diversas formas inclusive na formação de partículas orgânicas secundárias.

1.3 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)

Uma classe de poluentes, conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs), está chamando muita atenção nos últimos anos. Eles representam compostos orgânicos sintéticos, que possuem grande estabilidade estrutural e longa vida no ambiente. São frequentemente chamados de 'químicos eternos' (*Forever chemicals*) devido à sua resistência de longo prazo à degradação.

Os POPs são substâncias tóxicas com grande poder de bioacumulação nos organismos vivos e acúmulo ao longo da cadeia alimentar que tem um grande potencial de impactar negativamente a saúde humana e ambiente [8, 9, 29–40].

Dentre os poluentes orgânicos persistentes (POPs), as substâncias per- e polifluoroalquil (PFAS, do inglês *Per- and Polyfluoroalkyl Substances*) têm recebido atenção especial devido ao seu amplo uso industrial, associado a graves riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Os PFASs constituem um grupo diverso de compostos organofluorados sintéticos, todos caracterizados por uma ramificação formada por carbono perfluorada de tamanhos variados, na qual os átomos de hidrogênio de uma cadeia alifática de carbono são completamente ou parcialmente substituídos por átomos de flúor [41, 42]. Muitos PFASs amplamente utilizados podem degradar sob condições oxidativas, resultando em ácidos perfluoroalquil (PFAAs, do inglês *perfluoroalkyl acids*), que são extremamente persistentes no ambiente. Esses PFAAs incluem ácidos carboxílicos perfluoroalquil (PFCAs, do inglês *perfluoroalkyl carboxylic acids*), como o ácido perfluorooctanoico (PFOA, do inglês *perfluoroalkyl octanoic acids*), e ácidos sulfônicos perfluoroalquil (PFSAs, do inglês *Perfluorooctanesulfonic acids*), como o ácido perfluorooctanosulfônico (PFOS, do inglês *perfluoroalkyl sulfonic acids*), entre outros, sendo que todos esses são considerados poluentes orgânicos [8, 9, 43–46]. O flúor, sendo o elemento mais eletronegativo da natureza, com um valor de eletronegatividade de Pauling de 3,98, induz uma polarização considerável nas ligações C-F dos PFASs. Essa ligação é caracterizada por uma energia de 531,5 kJ/mol, o que confere aos PFASs sua notável estabilidade térmica e química [47–50].

1.4 Estrutura molecular das Substâncias Per- e polyfluoroalquil (PFASs)

As PFAS não poliméricas são compostos de composição e propriedades físico-químicas variáveis que, no entanto, compartilham duas características comuns. Estes são representados pela cauda hidrofóbica, composta por um número variável de átomos de carbono em diferentes graus de fluoração e a cabeça hidrofílica, que contém grupos polares. A combinação específica destes determinantes químicos, nomeadamente o comprimento da cadeia de carbono, o tipo de grupos funcionais e o número de átomos de flúor, gera um enorme número de diferentes moléculas de PFAS com ampla aplicabilidade. De acordo com o Instituto Nacional de Ciências da Saúde Ambiental dos EUA, existem cerca de 15.000 diferentes PFASs em uso [51]. Alguns dos grupos polares mais comuns, são mostrados na figura 2 [52, 53].

Dentre essas formações possíveis para as PFAS, daremos maior atenção aos poluentes

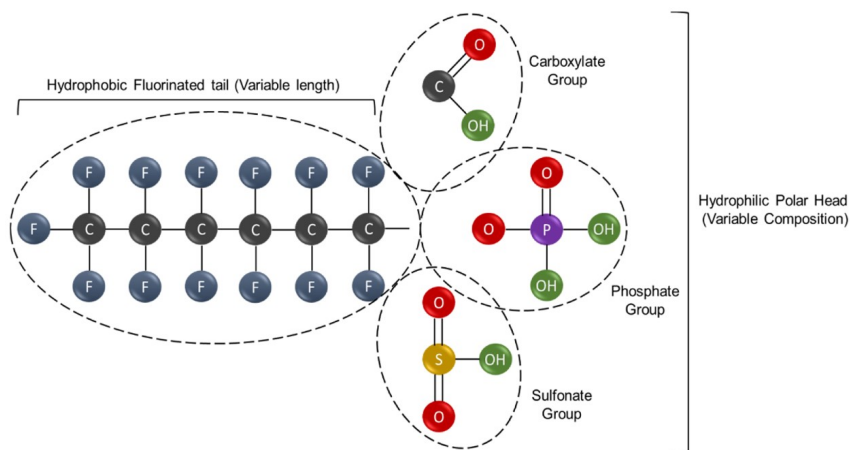


Figura 2 – Substâncias Per- e polyfluoroalquil (PFAS) - Visão geral da estrutura de substâncias PFAS perfluoradas não poliméricas[52,53].

orgânicos PFCA's. São compostos orgânicos caracterizados pela presença de uma carboxila (COOH), estão presentes nas frutas cítricas, no vinagre, em fármacos e conservantes. Esses ácidos participam de reações, como esterificação, utilizada na produção de aromatizantes, entre outras. As características dos compostos desse grupo funcional variam conforme o tamanho e estrutura da cadeia carbônica. A fórmula química dos PFCAs é (PFCAs, $C_nF_{(2n+1)}CO_2H$) ($n=2,3,4, \dots$), onde “n” é o número de átomos de carbono que forma a calda da molécula. Essa fórmula mostra que esses compostos podem ter configurações de cadeias longas ($n>6$) e cadeias curtas ($n=2-5$), dependendo do número de carbonos na configuração. A figura 3 mostra alguns PFCAs de cadeia curta e longa.

Os PFCAs são o resultado da transformação de álcoois fluortelômeros (FTOHs) [8, 44]. Eles representam uma nova categoria de compostos polifluorados que são amplamente utilizados na indústria [9], e a comunidade científica os tem estudado extensivamente, considerando seu potencial de causar danos à saúde humana [54–56]. Pesquisas indicam os PFCAs como causa potencial de câncer de fígado, e sua bioacumulação em tecidos vivos [45] é associados à ingestão de alimentos, contato direto com a pele (através de cosméticos e protetores solares) [9], ar [35, 57, 58] e consumo de água [59] contaminada por PFCAs. Além disso, estão sendo realizados estudos experimentais com o objetivo de quantificar a concentração de PFCAs em áreas urbanas e identificar sua origem [54, 60, 61].

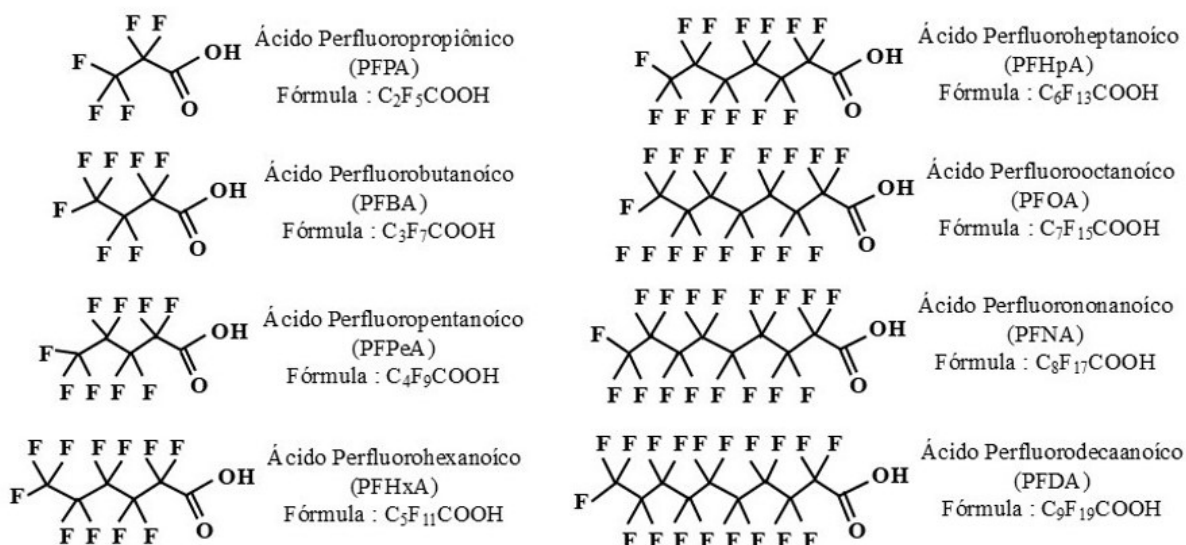


Figura 3 – Estruturas de alguns PFCAs, com formula geral $C_nF_{(2n+1)}COOH$, onde ($n=2,3,4, \dots$), onde “n” é o número de átomos de carbono que forma a calda da molécula.

1.5 PFASs na Indústria e em meio ambiente

Nas últimas décadas, as PFASs têm sido amplamente utilizadas na produção de uma vasta gama de bens de consumo, incluindo materiais para embalagens de alimentos, cosméticos, tintas, produtos de limpeza, espumas para combate a incêndio, utensílios de cozinha antiaderentes, telas de smartphones e tecidos resistentes a manchas [41, 46, 57, 62–74]. Além disso, os PFASs desempenham um papel crucial em processos industriais em larga escala, como a fabricação de chips de computadores, semicondutores, motores a jato, automóveis, baterias, dispositivos médicos e sistemas de refrigeração [60–65, 74]. As excepcionais propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas da cadeia de carbono perfluorada, aliadas à notável estabilidade química e térmica proporcionada pela robusta ligação C-F, tornam os PFASs altamente adequados para essas diversas aplicações. Esses compostos são valorizados pela sua durabilidade e resistência em ambientes desafiadores, o que justifica seu uso contínuo, embora sua presença persistente no meio ambiente levante preocupações significativas em termos de impacto ecológico e saúde humana.

Os PFAS são detectados de forma onipresente no meio ambiente, na biota e nos humanos, e em áreas remotas ao redor do mundo [68, 75, 76]. Na verdade, como os PFASs estão presentes em uma variedade de objetos do cotidiano, eles entram no meio ambiente durante a fabricação, o uso e o descarte desses produtos. O descarte inadequado desses itens é uma das principais

fontes de acúmulo de PFCAs no meio ambiente. Os PFAS foram encontrados em todo o mundo em águas superficiais, subterrâneas, água potável, águas pluviais, solos, sedimentos, calotas polares, ar externo e interno, plantas, tecidos animais e soro sanguíneo humano. As maiores concentrações ambientais de PFAS de cadeia longa e curta são encontradas em águas superficiais, subterrâneas, solos e sedimentos ao redor de instalações que produziram ou utilizaram PFAS [77, 78]. Particularmente, PFAS ionizáveis, como PFCAs e PFSAs, foram relatados em águas superficiais [79, 80], águas profundas [81] e plâncton [82] dos oceanos globais, bem como nas regiões costeiras [83]. Estudos experimentais também encontraram grande concentração de PFASs em aerossóis marinhos (SSA). Assim, parece que tanto as correntes SSA como as oceânicas são vetores relevantes para o transporte atmosférico de longo alcance de PFAS. Tanto à escala regional como global [84, 85].

Estudos mostraram que os PFASs podem ser adsorvidos em aerossóis atmosféricos e transportados por longas distâncias, levando à sua ampla distribuição no meio ambiente [86–92]. A presença de PFAAs em aerossóis atmosféricos levantou preocupações sobre seu impacto potencial no meio ambiente e na saúde humana, incluindo toxicidade hepática, efeitos no desenvolvimento e reprodução, e disfunção do sistema imunológico [40–44, 54–56, 93–97]. Quando aerossóis contendo PFAAs são inalados, podem se depositar nos pulmões e possivelmente causar irritação respiratória e outros efeitos na saúde. PFAAs também são encontrados no sangue humano e no leite materno, indicando que as pessoas estão expostas a esses químicos por diversas fontes [43, 55, 98–104].

Além disso, a deposição de PFCAs em ecossistemas naturais pode levar à contaminação do solo e da água, o que pode ter efeitos prejudiciais na vida selvagem [105–113]. Avaliar o delicado equilíbrio entre os riscos e benefícios associados aos PFASs e PFAAs é um desafio que exige uma colaboração extensa entre cientistas, avaliadores de risco e reguladores. Inúmeras iniciativas regulatórias relacionadas aos PFAS estão em andamento em todo o mundo, focando na avaliação de riscos, análise socioeconômica e na busca por alternativas aos PFAS [114–118]. No entanto, o processo de restringir o uso de PFAS em ambientes industriais e reduzir sua presença persistente em diversos ambientes deve ser um processo demorado.

Durante esse período, é fundamental realizar mais pesquisas para obter uma compreensão mais profunda das propriedades físico-químicas desses compostos, sua presença atmosférica resultante de emissões diretas e indiretas, seu processo de transporte ambiental e os efeitos adversos associados. Em relação ao transporte atmosférico de longa distância de PFAAs e sua

detecção em amostras de ar, precipitação e aerossóis em diferentes partes do mundo, incluindo ambientes remotos no interior e aerossóis de spray marinho [86, 89], é relevante investigar as interações intermoleculares entre PFAA e moléculas atmosféricas em condições ambientais.

Em nosso estudo usaremos o ácido perfluoropropiônico (PFPA, $n=2$, $C_2F_5CO_2H$), que é um ácido perfluoroalquil carboxílico (PFCA) de cadeia curta. Com apenas dois carbonos na calda carbônica, o PFPA é o menor membro da família dos PFPAs. Esses PFCAs de cadeia curta são POPs que possuem alta solubilidade, mobilidade e por isso se misturam rapidamente na atmosfera, fazendo com que possua grande poder de deposição nas superfícies com as quais o ser humano entra em contato. Pesquisas realizadas na calota de gelo do Ártico mostram que a deposição desse elemento vem aumentando, bem como esse aumento está ocorrendo em todo o hemisfério norte [84].

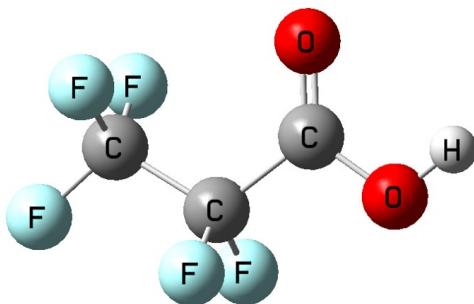


Figura 4 – Estrutura molecular do Ácido Perfluoropropiônico - PFPA.

O PFPA possui uma estrutura molecular que inclui três grupos funcionais relevantes para a formação de ligações de hidrogênio: o grupo carboxílico ($-COOH$), o grupo carbonila ($C=O$) e os átomos de flúor ($C-F$) na cadeia perfluorada, conforme ilustrado na figura 4. Neste caso, é esperado que a capacidade de formar ligações de hidrogênio seja fortemente associada aos grupos $-OH$ e $C=O$, que funcionam como doador e aceitador de ligações de hidrogênio, respectivamente. No entanto, a presença dos grupos $C-F$ na cadeia perfluorada não deve contribuir de forma significativa para a formação de ligações de hidrogênio devido à baixa polarizabilidade da ligação $C-F$ e seu efeito de repulsão [119, 120].

1.6 Objetivo Geral

O principal objetivo do presente estudo é explorar as propriedades estruturais, energéticas, elétricas e espectroscópicas de aglomerados moleculares formados por ligações de hidrogênio entre ácido perfluoropropiônico (PFPA) e a diferentes moléculas orgânicas presentes na atmosfera

terrestre utilizando técnicas de química quântica computacional baseado na teoria de funcional de densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). Esta pesquisa é conduzida no contexto da etapa pré-nucleação da formação de aerossóis atmosféricos, com atenção especial à natureza das ligações de hidrogênio em cada aglomerado.

1.7 Objetivos Específicos

- Análise das geometrias de equilíbrio, corresponde a um mínimo local na hipersuperfície de energia potencial, e cálculo da frequência vibracional da molécula isolada de PFPA, usando diferentes modelos DFT;
- Análise das geometrias de equilíbrio, cálculo de frequência vibracional e estudo da natureza das ligações de hidrogênio intermoleculares e da estabilidade energética presentes nos aglomerados binários formados entre PFPA e moléculas atmosféricas conhecidas, como H_2SO_4 , MSA, CH_3OH , HCHO e HCOOH , utilizando diferentes modelos DFT, a fim de buscar a estrutura de equilíbrio de aglomerados em fase gasosa;
- Análise das geometrias de equilíbrio, cálculo de frequência vibracional e estudo da natureza das ligações de hidrogênio intermoleculares e da estabilidade energética presentes nos aglomerados ternários formados entre PFPA e moléculas atmosféricas precursoras de nucleação, como H_2SO_4 , MEA, utilizando diferentes modelos DFT, a fim de buscar a estrutura de equilíbrio de aglomerados em fase gasosa;
- Análise de propriedades energéticas, termoquímicas (energia livre de Gibbs) dos aglomerados, em diferentes condições atmosféricas (temperaturas e pressões);
- Análise de propriedades elétricas como momentos de dipolo, polarizabilidades e outras relacionadas parâmetros elétricos e espectroscópicos no contexto da formação de aerossóis atmosféricos;
- Análise de efeito da interação ácido-base na estabilidade energética em diferentes aglomerados ternários de PFPA no processo de nucleação do aerossol.
- Análise das geometrias de equilíbrio, cálculo de frequência vibracional e estudo da natureza das ligações de hidrogênio intermoleculares e da estabilidade energética presentes nos aglomerados que o PFPA e aglomerados de PFPA formam com moléculas de água, considerando 1-20 moléculas de águas, a fim de analisar o efeito da hidratação.

2 METODOLOGIA

Neste estudo, exploraremos como o PFPA interage com diferentes moléculas atmosféricas na fase gasosa por meio de interações de ligação de hidrogênio. Para isso, serão analisadas algumas propriedades moleculares importantes, como a energia eletrônica de ligação, variação da energia livre de Gibbs, momento de dipolo, polarizabilidade média, anisotropia da polarizabilidade e os parâmetros de Rayleigh relacionados. Como estamos focando em moléculas e aglomerados moleculares, que são essencialmente sistemas microscópicos, é necessário descrevê-los usando a mecânica quântica. Isso envolve a formulação da equação de Schrödinger para muitos corpos e a busca de sua solução por meio de algumas aproximações e técnicas numéricas. Entre os diferentes métodos existentes, escolhemos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para realizar nossa investigação, pois o DFT tem sido amplamente utilizado por ser um bom compromisso entre a precisão dos resultados e o custo computacional. Através desse método, poderemos obter informações detalhadas sobre a natureza das interações intermoleculares e avaliar o impacto dessas interações nas propriedades globais dos aglomerados. Esses dados são essenciais para compreender os processos de formação de aerossóis e as implicações ambientais das interações químicas entre os PFCA e as moléculas presentes na atmosfera.

2.1 Equação de Schrödinger

O ponto de partida será então a solução da equação de Schrödinger independente do tempo, que relaciona toda descrição quântica de um sistema. Essa equação, independente do tempo, pode ser escrita na forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano para o sistema molecular, sendo seu autovalor de energia E e Ψ é a função de onda molecular.

O hamiltoniano molecular pode ser escrito na forma [121]:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B > A} \frac{1}{r_{AB}}, \quad (2)$$

ou ainda:

$$\hat{H} = -\hat{T}_e - \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n}, \quad (3)$$

onde, $\hat{T}_e$ é a energia cinética dos elétrons, $\hat{T}_n$ é o operador energia cinética dos núcleos, $\hat{V}_{e-e}$ é a interação entre elétrons através do operador energia potencial de repulsão elétron-elétron, $\hat{V}_{e-n}$ é a interação entre elétrons e núcleos através do operador energia potencial de atração elétron-núcleo e $\hat{V}_{n-n}$ é a interação entre os núcleos através do operador de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo, Z_A é a carga nuclear total, r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} distância entre os elétrons i e j e r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B .

A solução da equação de Schrödinger fornecerá todas as informações para estudar as propriedades microscópicas de um sistema. Porém, a equação de Schrödinger para sistemas atômicos e moleculares é extremamente complexa, pois a função de onda que descreve o comportamento desses sistemas envolve um grande número de variáveis, tornando inviável resolvê-la exatamente por métodos analíticos. Além disso, as interações entre partículas, como a correlação eletrônica e as forças de troca, aumentam ainda mais a complexidade do problema. Por isso, torna-se necessário utilizar métodos de aproximação e técnicas numéricas para obter resultados práticos.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das primeiras e mais importantes aproximações para resolver a equação de Schrödinger é a aproximação de Born-Oppenheimer [121–123]. Ela se baseia no fato de que os núcleos atômicos possuem uma massa muito maior do que os elétrons, resultando em uma velocidade de movimento consideravelmente menor para os núcleos em comparação com a dos elétrons. Isso permite assumir que, para qualquer deslocamento dos núcleos, os elétrons ajustam-se instantaneamente ao novo arranjo nuclear, devido à sua leveza e rapidez. Como resultado, os núcleos podem ser tratados como elementos estáticos, e o movimento dos elétrons é descrito como ocorrendo em um campo criado por esses núcleos imóveis. Simultaneamente. Essa abordagem permite a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares em átomos ou sistemas moleculares, facilitando a resolução dos problemas quânticos de forma mais eficiente. Essa separação entre os movimentos é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer, e é amplamente utilizada em química quântica para simplificar a análise de sistemas complexos.

Assim, os termos $\hat{T}_n$ e $\hat{V}_{n-n}$ são retirados do hamiltoniano total (equação 3), tendo como resultado o hamiltoniano eletrônico, escrito da forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4)$$

Usando a mesma idéia, a função de onda também pode ser escrita separando as partes eletrônica e nuclear, de modo que podemos escrevê-la na forma:

$$\Psi(r_i, r_A) = \psi_e(r_i; \{r_A\})\chi(r_A), \quad (5)$$

onde, $\psi_e(r_i; r_A)$ é a parte eletrônica da função de onda, com dependência explícita do coordenadas eletrônicas (r_i) e, parametricamente, das coordenadas nucleares (r_A); e o termo $\chi(r_A)$, corresponde à função de onda nuclear, dependente das coordenadas nucleares (r_A). Portanto, a equação 1 de Schrödinger, na forma eletrônica, observando a mesma separação, será:

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) = E_e \psi_e(r_i; \{r_A\}), \quad (6)$$

onde, H_e é o hamiltoniano eletrônico, E_e é a energia eletrônica do sistema, que também depende das coordenadas nucleares (r_A). Existe, portanto: $E \equiv E(\{r_A\})$.

Substituindo a eq 4 na eq 6 podemos encontrar a solução eletrônica da equação de Schrödinger e obter a energia do sistema. A aproximação BO é uma aproximação cujo seu uso é baseado na simplificação que advém de aproximações moleculares, fazendo com que o tempo para os cálculos da estrutura de moléculas e sólidos seja reduzido.

2.3 Correlação Eletrônica

A correlação eletrônica se refere à interação entre elétrons em um sistema quântico e está associada ao fato de que os elétrons não são independentes entre si. O método Hartree-Fock trata a função de onda antissimétrica usando um determinante de Slater [123]. Porém, tal descrição de um determinante não trata a correlação entre elétrons de spins opostos, de modo que se teria uma energia acima da energia exata, que é determinada com a equação Schrödinger não-relativística com a aproximação de BO. Assim, o limite Hartree-Fock, representante da menor energia que pode obter-se com este método, mostra que se obtém sempre uma energia menor que a exata. Fazendo a diferença entre a energia exata (não-relativística, determinada experimentalmente ou com uso de um conjunto de bases completo ou infinito) e a da HF [122] ter-se-á a energia de correlação, escrita como:

$$E_{(correlacao)} = E_{(exata)} - E_{(Hartree-Fock)} \quad (7)$$

O método de HF não considera explicitamente a correlação eletrônica, no sentido completo da palavra, mas apenas um tipo muito particular de correlação entre os elétrons, chamada de efeito de troca ou correlação de Fermi, cuja função é descrever a correlação entre elétrons com spins paralelos. Isto evita que dois elétrons com spins paralelos se encontrem na mesma região do espaço [122].

Embora a energia de correlação seja frequentemente pequena em comparação à energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irreais. A obtenção da energia de correlação de forma sistemática é, conseqüentemente, a descrição correta do processo físico e químico e o desafio central dos cálculos *ab initio* atômicos e moleculares para o estado estacionário [122].

2.4 Teoria Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria Funcional da Densidade (DFT) é uma teoria da mecânica quântica usada em física e química para investigar a estrutura eletrônica, principalmente o estado fundamental de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e as fases condensadas, onde as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas através de funcionais e permite cálculos eficientes de propriedades eletrônicas, como energias de ligação, estruturas moleculares, reatividade química e propriedades de materiais sólidos, com uma precisão razoável e com um custo computacional muito menor, comparado com métodos de muitos corpos, considerados "mais exatos".

Para o caso do DFT, é considerado o funcional de densidade eletrônica ($\rho(r)$), que é um observável da mecânica quântica, possibilitando uma formulação conceitual mais aceitável das interações em sistemas moleculares. O mesmo não é obtido se considerarmos a representação da função de onda multieletrônica total que aparece em outros métodos ao resolver a equação de Schrödinger [124]. Como exemplo temos a aplicação da teoria do gás de elétrons livres a um metal, usado para desenvolver a teoria de calor e condução elétrica; outro exemplo seria a teoria Jellium [125]. Uma outra aplicação para a densidade eletrônica é a Teoria de Thomas-Fermi-Dirac (TFD). Nela a energia de troca para um gás pode ser escrita na forma:

$$E_{TFD}[\rho] = \hat{T} + \hat{U}_{externo} + \hat{U}_{Coulomb} - \hat{U}_{troca}, \quad (8)$$

ou ainda

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r) \cdot v(r) dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \cdot \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 \cdot dr_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr. \quad (9)$$

Na DFT, observou-se que a distribuição de densidade eletrônica aparece, em muitos processos, com resultados satisfatórios quando comparados com resultados experimentais e, como resultado disso, está sendo difundido para a análise de sistemas moleculares na física do estado sólido. Além disso, computacionalmente, tem um custo menor em comparação aos métodos tradicionais, que se baseiam em funções de onda de muitos elétrons, cuja complexidade é alta, como a teoria de Hartree-Fock e seus descendentes. De início, a DFT não foi considerado um método preciso o suficiente para cálculos em química quântica. Essa precisão aumenta a partir do momento em que aproximações de correlação e troca começaram a ser introduzidas. O DFT foi formulado, para o estudo de estados não degenerados, no trabalho de Hohenberg e Kohn (HK) (1964) [126], e para gás de elétrons não homogêneo, que foi proposto por Kohn e Sham (1965) [127] para o desenvolvimento de equações autoconsistentes, onde estão incluindo efeitos de troca e correlação.

A DFT pode ser representada através de dois postulados básicos:

1) a função de onda do estado fundamental e todas as propriedades desse estado são funções da densidade eletrônica - $\rho(r)$;

2) a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico, sob um dado potencial externo $v(r)$, pode ser escrito como:

$$E_e[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r) d^3r + F[\rho(r)], \quad (10)$$

onde F é chamada de função universal de $\rho(r)$, que é independente do potencial externo $v(r)$ [122, 124]. Hohenberg e Kohn propuseram uma densidade eletrônica, neste caso considerada uniforme, e pode ser descrito como a soma das funções de onda do estado fundamental dos elétrons pertencentes para a densidade eletrônica. Assim, pode ser escrito na forma:

$$\rho(r) = \int \cdots \int \Psi(r_1, r_2, \cdots, r_n)^* \Psi(r_1, r_2, \cdots, r_n) dr_2 dr_3 \cdots dr_n. \quad (11)$$

A partir da introdução da aproximação de densidade eletrônica, muitos funcionais foram criados, todos com parâmetros computacionais que visam dar maior velocidade e precisão no cálculo das grandezas de interesse de sistemas moleculares.

Apesar da DFT ser exata, em teoria, a forma exata do funcional da densidade para a energia de correlação e troca é desconhecida. Então, na prática, são necessárias introduzir mais aproximações, como os funcionais de troca-correlação da aproximação da densidade local (LDA) ou aproximação do gradiente generalizado (GGA). A introdução desses funcionais tornam a DFT mais poderosa, contudo também impõe mais limitações e desafios.

2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg e Kohn deram a base para o desenvolvimento prático do DTF, que se tornou uma ferramenta amplamente usada em química computacional e física de materiais, são cruciais por mostrar que toda a informação relevante, para descrever um sistema de muitos elétrons, está contida na densidade eletrônica. Assim, um problema complexo de muitos corpos é transformado num problema mais tratável e que pode ser abordado de forma eficiente pela DFT.

Para iniciar, observamos a equação 4, obtida da aproximação de BO. Iniciamos pelo potencial externo, que pode ser reescrito na forma:

$$\hat{U}_{\text{externo}} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = - \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (12)$$

Dessa forma a equação (3) pode ser reescrita como:

$$\hat{E}_{\text{elet}} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{U}_{\text{externo}} \quad (13)$$

A densidade eletrônica é escrita na seguinte forma:

$$\rho(r) = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

onde $\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ é autofunção do hamiltoniano.

Assim, podemos escrever a energia do estado fundamental E_0 na forma:

$$E_0 = \int \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{H}_{\text{elet}} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (15)$$

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{\text{elet}} | \Psi_0 \rangle \quad (16)$$

Substituindo as equações 13, 33 e 34 na equação 36, e após realizar um pouco de cálculo, energia no estado fundamental pode ser escrita usando a densidade eletrônica, da seguinte forma:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17)$$

Dessa forma, temos a energia do estado fundamental em função da densidade eletrônica.

Os teoremas de HK, são descritos da seguinte forma:

1) O primeiro teorema de HK diz que a densidade eletrônica no estado fundamental de um sistema de muitos corpos determina unicamente o potencial externo que age sobre o sistema, exceto por uma constante aditiva. Como consequência, a densidade eletrônica também determina unicamente a função de onda e todas as propriedades observáveis do sistema.

Para qualquer sistema de muitos elétrons em um potencial externo $v(\mathbf{r})$, existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ e o potencial $v(\mathbf{r})$.

Isso implica que a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ contém todas as informações necessárias para descrever completamente o sistema, incluindo sua energia total e todas as propriedades físicas.

Este teorema é importante porque reduz a complexidade do problema de muitos corpos. Em vez de lidar com uma função de onda de várias variáveis, que cresce exponencialmente com o número de elétrons, a DFT lida com a densidade eletrônica, que é uma função de três variáveis espaciais, tornando o problema mais fácil de ser resolvido.

2) O segundo teorema de HK estabelece que a energia total do sistema pode ser expressa como um funcional da densidade eletrônica, $E[\rho]$, e que a densidade eletrônica correta do estado fundamental minimiza esse funcional.

Estamos considerando um funcional da densidade eletrônica, $E[\rho]$, que descreve a energia total do sistema. Esse funcional pode ser escrito como a soma de diferentes componentes: a energia cinética dos elétrons, a interação dos elétrons com o potencial externo (potencial nuclear, por exemplo) e a energia de repulsão entre os elétrons.

A densidade eletrônica do estado fundamental é aquela que minimiza esse funcional da energia. Assim, ao encontrar a densidade eletrônica que minimiza $E[\rho]$, obtemos a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica correta do sistema.

Esse teorema fornece a base variacional da DFT: o problema de encontrar a energia e a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema é transformado em um problema de minimização, o que pode ser resolvido numericamente de forma mais eficiente.

Podemos então escrever a energia como um funcional da densidade eletrônica, da seguinte forma:

$$E_0 = E_0(\rho) \quad (18)$$

Se tomarmos uma densidade eletrônica $\rho'(\mathbf{r})$ cuja respectiva função de onda seja ψ' , pelo princípio variacional, a energia do estado fundamental será:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E_{\rho'} \quad (19)$$

onde, qualquer densidade eletrônica que não seja a do estado fundamental resultará numa energia maior que E_0 . Isso faz com que seja possível usarmos o método variacional para encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental.

2.4.2 Equações de Kohn-Sham (KS)

As equações de Kohn-Sham representam uma maneira de tornar a DFT aplicável a cálculos de sistemas eletrônicos reais. Elas foram propostas por Walter Kohn e Lu Jeu Sham em 1965, como uma extensão dos teoremas de HK. Elas fornecem um conjunto de equações que podem ser resolvidas de forma eficiente para determinar a estrutura eletrônica de sistemas de muitos elétrons, como átomos, moléculas e sólidos.

Os teoremas de HK estabelecem que a densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente todas as propriedades de um sistema de muitos corpos, e que existe um funcional da densidade eletrônica que minimiza a energia total do sistema. Porém, a forma exata desse funcional, a parte da energia de correlação e troca, é desconhecida. As equações de KS fornecem uma forma de contornar essa dificuldade ao utilizar um sistema fictício de partículas não interagentes, que tem a mesma densidade eletrônica que o sistema real de elétrons interagentes. O que foi feito é substituir o problema muito complexo de muitos corpos por um sistema mais simples de elétrons fictícios que se movem em um potencial efetivo. Esses elétrons não interagem entre si, mas são tratados de forma independente, como se cada um sentisse um campo médio gerado pelos outros.

As equações de Kohn-Sham são um conjunto de equações de Schrödinger independentes, de um elétron, para os elétrons fictícios. Essa equação é da forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (20)$$

onde: $\Psi(\mathbf{r})$ são os orbitais de KS, que descrevem o comportamento dos elétrons fictícios no sistema; ϵ_i são as energias associadas a esses orbitais, $v_{eff}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo de KS.

O potencial efetivo de KS inclui três contribuições principais: o potencial externo ($v_{externo}(r)$), que corresponde a interação dos elétrons com os núcleos do sistema; o potencial de repulsão coulombiana ($v_H(r)$), também chamado de potencial de Hartree, está ligado a repulsão eletrostática entre os elétrons, ou seja, a interação média de um elétron com a distribuição de carga eletrônica dos outros; e o potencial de troca-correlação ($v_{xc}(r)$), que reúne todos os efeitos quânticos da interação entre os elétrons, incluindo a correlação eletrônica e a troca. A forma exata desse potencial é desconhecida e deve ser aproximada usando funcionais específicos, como a Aproximação da Densidade Local (LDA) ou o Gradiente Generalizado (GGA).

As equações de KS são resolvidas iterativamente em um processo chamado de campo autoconsistente (SCF, Self-Consistent Field):

- 1) Inicia com "chute inicial" para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$;
- 2) Com base nessa densidade, calcula-se o potencial efetivo ($v_{eff}(\mathbf{r})$), não esquecendo que nele há os termos do potencial externo, potencial de Hartree e potencial de troca-correlação;
- 3) Resolvem-se as equações de KS para obter os orbitais ($\Psi_i(\mathbf{r})$) e as energias (ϵ_i);
- 4) A densidade eletrônica é recalculada a partir dos orbitais ($\Psi_i(\mathbf{r})$);
- 5) Esse processo é repetido até que a densidade eletrônica convirja, ou seja, até que a densidade usada no início do ciclo seja igual à densidade obtida ao final do ciclo.

A partir do momento que os orbitais de KS e a densidade eletrônica autoconsistente são encontrados, a energia total do sistema pode ser calculada usando o funcional da densidade. Ela possui a forma:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (21)$$

onde: $T_S[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons fictícios; $\int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ é a interação dos elétrons com o potencial externo; $E_H[\rho]$ é a energia de repulsão eletrostática (energia de Hartree) e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca-correlação.

Apesar de sua ampla aplicação, a DFT e as equações de KS têm limitações, principalmente relacionadas às aproximações necessárias para o potencial de troca-correlação. As aproximações

mais comuns, como LDA e GGA, podem falhar em descrever corretamente sistemas fortemente correlacionados ou as interações de van der Waals. Métodos mais avançados, como DFT híbrida e DFT+U, foram desenvolvidos para superar algumas dessas limitações.

2.5 Funções de Base

A Teoria do Orbital Molecular constroi funções de onda que representam orbitais moleculares abrangendo toda a molécula utilizando o conceito do princípio da sobreposição de orbitais atômicos. Nesta visão os elétrons da molécula podem ser descritos por funções de onda que envolve toda a molécula. O princípio da sobreposição pode-se caracterizar por uma combinação linear de orbitais atômicos, que são centrados nos núcleos. Fazendo uma análise detalhada, as funções de base devem ter a forma semelhante às funções de onda dos orbitais atômicos verdadeiros e, uma vez que o átomo de hidrogênio pode ser resolvido exatamente, podem-se usar as suas próprias funções para resolver problemas envolvendo interações entre dois ou mais elétrons e com núcleos descentralizados. Para o caso do orbital 1s, a função é da forma $Ne^{-\xi r}$ que é relativamente simples. As funções com momento angulares superior, como as 2p e 3d, podem ser construídas a partir da função 1s, multiplicando por fatores envolvendo x, y e z [122–124]. Esse tipo de funções de base são chamadas orbitais do tipo Slater ou STO (Slater type orbitals) e são escritas na forma:

$$\Phi_{STO} = Nx^a y^b z^c e^{-\xi r}, \quad (22)$$

onde ξ é chamado expoente orbital zeta (que se pode associar a Z^*/n , sendo Z^* o “número atômico efetivo”), N é uma constante de normalização e os fatores em x, y e z estão associados aos orbitais $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, d_{xy} , etc. Um conjunto base pode ser identificado pelos expoentes ξ para cada tipo de orbital usado e os termos a, b e c são parâmetros ajustados para melhor descrever o que se deseja determinar. Se usarmos uma das funções de base, Φ_{STO} , para cada uma dos orbitais atômicos ocupados, então o conjunto base é chamado uma base mínima. Se usar o dobro desse conjunto, ter-se-á a base duplo zeta (Double Zeta), que consiste em dobrar as funções dos orbitais de valência [128, 129].

Quando se formaliza a solução da função de onda, deve-se observar se as integrais das funções de base, que são funções exponenciais, poderão ser solúveis ou não. Para reduzir a dificuldade nos referidos cálculos, pode-se fazer uso de conjunto de funções gaussianas para a parte radial da função de onda. Tais funções gaussianas possuem a forma:

$$f(r) = e^{-\alpha^2}. \quad (23)$$

Usando a forma 23, podemos reescrever 22, em termos das funções gaussianas, de modo que se terá:

$$\Phi_{STO} = Ne^{-\alpha^2}, \quad (24)$$

ou ainda:

$$\Phi_{STO} = Nx^a y^b z^c e^{-\alpha^2}, \quad (25)$$

que representa funções orbitais tipo gaussianas, em que α é um parâmetro fixo. Para um sistema multieletrônico usam-se várias funções gaussianas, de modo que se obterá uma nova função de onda para o sistema, representado pela soma das funções, dado por:

$$\Phi_P = \sum_r k_{rp} \Phi_{STO}, \quad (26)$$

onde k_{rp} é uma constante e as formas das funções de onda gaussianas, Φ_{STO} são ajustadas ao que se deseja determinar, ajustando-se as exponenciais. O índice r indica função radial [105, 110].

A utilização de um desses tipos ou outro depende muito da natureza do problema e da abordagem. Por exemplo, funções STO não permitem uma solução analítica e rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro que é comum em sistemas moleculares. Por outro lado, o produto de duas ou mais funções gaussianas é sempre uma função gaussiana. Dessa forma, o uso de função gaussiana facilita bastante a resolução das integrais multidimensionais nos cálculos de estrutura eletrônica das moléculas. Por isso, para sistemas atômicos ou para cálculos moleculares semi empíricos são utilizadas bases STO enquanto para cálculos *ab initio* de moléculas poliatômicas, quase sempre são utilizadas bases GTO [122–124, 129].

Observando a formação de um orbital molecular individual, pode-se sempre construí-lo através de uma combinação linear das funções de base, na forma:

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^N C_{\alpha i} \chi_{\alpha}, \quad (27)$$

onde corresponde a coeficiente da expansão do orbital molecular e podem ser ajustados para que a energia do sistema ser mínima e as funções dos orbitais moleculares são substituídas após serem normalizadas.

O que se deve observar na escolha das funções, é a simplicidade na solução de sistemas moleculares. Computacionalmente se deve buscar funções que podem ser simplificadas. Neste sentido as funções gaussianas são as mais usadas, como a equação 25, e são consideradas como a base para a solução da equação de Schrödinger [122–124]. Com esse intuito, pode-se escrever uma função gaussiana simplificada, χ_α , ou seja, uma função gaussiana contraída (FGC). Uma FGC é uma função gaussiana resultado da combinação linear de várias funções gaussianas. Ela é associada, a forma primitiva, g_β , de uma função para o orbital tipo gaussiana (GTO), na forma:

$$\chi_\alpha = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} g_\beta \quad (28)$$

onde as funções gaussianas, g_β , são representadas pela equação 25.

Substituindo a equação 28 em 27, obtém-se outra expressão para o orbital molecular, como segue:

$$\phi_i = \sum_{\beta} C_{\alpha i} D_{\alpha\beta} g_\beta \quad (29)$$

Na equação 29, $D_{\alpha\beta}$ são coeficientes previamente fixados e $C_{\alpha i}$ são determinados usando o método variacional a fim de obter a energia mínima. Porém, dependendo do sistema molecular pode haver um número grande de coeficientes para serem determinados usando o método variacional. Contudo, para reduzi-los e com isso reduzir o trabalho computacional, faz-se uso dessas funções gaussianas contraídas.

Com relação às funções gaussianas contraídas, observa-se nas ultimas décadas, um grande desenvolvimento em suas formulações. Dentre elas, podem-se citar as funções de bases mínima [122–124, 129, 130], bases split-valence de Pople [131–133], de Huzinaga-Dunning (D95) [134], DZ [4s2p] de Dunning [135], ANO (Atomic Natural Orbital) de Almlöf [136, 137], bases cc (correlation-consistent) de Dunning [138–140].

Quando se faz a análise do ambiente atômico observou-se que as funções de bases não levam em consideração a distorção da nuvem eletrônica, de modo que se podem descrever as propriedades moleculares acrescentando funções extras aos conjuntos de funções de bases primitivas. Tais funções são divididas em dois tipos:

- i) funções de polarização;
- ii) funções difusas

As funções de polarização para um dado átomo são funções gaussianas com momento angular acima de momento angular máximo daquele átomo livre. Por exemplo, para o átomo de hidrogênio uma função de base convencional incluiria somente funções do tipo s ($l=0$), para o átomo de carbono, $l=1$. A inclusão de funções de polarização para hidrogênio e carbono corresponderia à inclusão de funções do tipo p e d, respectivamente. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções das nuvens eletrônica em moléculas ou aglomerados moleculares.

Por outro lado, as funções difusas são as funções gaussianas acrescentados na base original que são de mesmo tipo das funções já existentes na região de valência do átomo, mas com os valores de expoente menores do que os de qualquer função já presente na base. Este tipo de função é necessário para o cálculo de propriedades de ânions, moléculas com par isolados de elétrons, formação de ligação de hidrogênio, estados excitados, entre outros.

2.6 Conjuntos de Funções de Base

Para a realização de cálculos computacionais, é essencial associar os funcionais a um conjunto de funções de base, permitindo a resolução aproximada da equação de Schrödinger. Para viabilizar esses cálculos de forma eficiente, busca-se utilizar funções matemáticas que simplifiquem as integrações envolvidas. Nesse contexto, as funções gaussianas, caracterizadas pela dependência exponencial $e^{-\alpha r^2}$, são amplamente empregadas como base, pois facilitam os cálculos e reduzem o custo computacional na solução da equação de Schrödinger.

No entanto, dependendo do sistema molecular, pode haver um grande número de gaussianas, funções a serem implementadas para os átomos do sistema. No entanto, para reduzi-los e, reduzindo assim o trabalho computacional, são usadas funções Gaussianas contraídas.

A seguir descreveremos os conjuntos de funções base utilizados em nosso trabalho:

1) A base **6-311++G(2d,2p)** pode ser dividida em duas partes: uma associada ao núcleo (termo 6), ou seja, para o núcleo e os elétrons fortemente ligados a ele, e o segundo (311) associado ao orbital de valência, indicando que é um conjunto de base triplo-zeta de valência dividida. O primeiro termo indica que temos 06 (seis) funções gaussianas primitivas para representar a região interna (núcleo) dos orbitais; o segundo termo, 311, representa a divisão para os elétrons da camada de valência. O número indica que a base para esses elétrons é "triple-split valence". Assim, temos 3 funções para a camada de valência mais interna, 1 função para a camada média e 1 função para a camada mais externa. O termo (++) indica que o conjunto de

base inclui funções de polarização e difusão para átomos pesados e hidrogênios, O primeiro + adiciona funções difusas para átomos pesados (como carbono, oxigênio, etc.), o segundo + adiciona funções difusas para os hidrogênios; o termo G significa que o conjunto de base usa funções Gaussianas para representar os orbitais atômicos; a parte (2d, 2p) refere-se às funções de polarização adicionadas. 2d: indica que duas camadas de funções de polarização do tipo d (funções angulares) foram adicionadas para os átomos pesados e, 2p: indica que duas camadas de funções de polarização do tipo p foram adicionadas para os hidrogênios [141].

2) A base **6-311++G(3df,3pd)** – a diferença da base anterior está associado ao termo (3df,3pd). Esse é o maior conjunto de bases padrão de Pople. Este tipo de conjunto de bases foram derivados para o hidrogênio e para os elementos da primeira linha, e alguns dos conjuntos de bases foram também derivados para os elementos da segunda linha e da linha superior. É semelhante a uma valência tripla dividida com funções sp difusas adicionais (três funções d e uma função f nos átomos pesados) e funções s difusas; e três funções p e uma função d no hidrogênio [141].

3) A base **aug-cc-pVTZ** é uma base de Dunning Consistent Correlation (correlação consistente-cc), já incluindo a função difusa. Eles são usados para átomos de primeira e segunda linha. Os conjuntos de base são cc-pVNZ onde N=D,T,Q,5,6,... (D=duplo, T=triplo, Q=quádruplo, etc.). O termo "cc-p" significa 'correlação consistente polarizada' e o 'V' indica que eles são conjuntos de base somente de valência. Eles incluem camadas sucessivamente maiores de polarização (correlator) funções (d , f , g , etc.). Quando o termo "aug-" é colocado, ele adiciona funções difusas ao conjuntos de base cc-pVNZ, caso em que uma função difusa de cada tipo de função em uso para um dado átomo é adicionado. Veja o seguinte caso: a base "aug-cc-pVTZ" coloca uma função difusa s, a d e a p em átomos de hidrogênio, e uma função difusa d, a p, a d e a f em B para Ne e Al para Ar. Essas bases estão sendo utilizadas com muita frequência em cálculos de estruturas eletrônicas [141].

2.7 Funcionais

No DFT, vários funcionais foram implementados com o objetivo de dar mais agilidade aos cálculos quânticos de sistemas moleculares. Os funcionais de DFT (Teoria do Funcional da Densidade) são aproximações fundamentais usadas para calcular as propriedades eletrônicas de sistemas moleculares e sólidos. Eles descrevem a energia total de um sistema em termos da densidade eletrônica, facilitando o estudo de sistemas químicos complexos com um custo

computacional menor do que métodos ab initio mais exatos, como a Teoria de Perturbação ou o Método de Hartree-Fock. Cada funcional incorpora diferentes aproximações para o termo de correlação e troca, como as funções de base LDA (Aproximação da Densidade Local), GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado) e híbridos, que também podem incluir correções para dispersão. A escolha do funcional adequado é crucial para obter resultados precisos em diferentes tipos de interações químicas, como ligações covalentes e forças de van der Waals. Entre todos os funcionais implementados com DFT, usamos em nosso trabalho M06-2X, ω B97-XD e APFA, enquanto para os funcionais híbridos, foi usado B2PLYP-D3, todos serão descritos a seguir:

- M06-2X $\rightarrow$ É um funcional desenvolvido pelo grupo do Prof. Donald Truhlar da Universidade de Minnesota [142]. Está associado à troca aproximada altamente parametrizada grupo em energia de correlação na teoria do funcional da densidade (DFT). Este funcional é baseado na aproximação meta-GGA, ou seja, inclui termos que dependem da densidade de energia cinética, e tudo baseado em formas funcionais complicadas parametrizadas em bancos de dados de referência de alta qualidade. Este funcional é um híbrido global com uma troca de 54% Hartree-Fock. É o melhor executante entre os funcionais do grupo de Minnesota para termoquímica do grupo principal, cinética química, e interações não covalentes [143, 144].

- ω B97-XD $\rightarrow$ funcional usa uma versão do modelo de dispersão D2 de Grimme. Este funcional está associado a uma melhoria da densidade híbrida corrigida para interação de longo alcance (LC) inicialmente proposto por J.-D. Chai e M. Head-Gordon [145]. Inclui correções empíricas para o espalhamento átomo-átomo, acrescentando correção com espalhamento. Sua precisão é satisfatória para termoquímica, cinética química e interações não covalentes [146].

- APF-D $\rightarrow$ Austin-Frisch-Petersson funcional com dispersão. É uma densidade híbrida funcional. Ele foi criado para evitar interações atrativas ou repulsivas indesejadas de longo alcance encontradas na maioria dos modelos de teoria funcional da densidade (DFT) [147]. Este funcional tem um termo de correção de dispersão empírica, que é desenvolvido a partir de um modelo de átomo esférico (SAM). Este modelo de dispersão empírica APF-D é composto por nove parâmetros ajustáveis que foram selecionados com base em um conjunto de amostras muito pequeno (15 dímeros de gás nobre e 4 pequenos dímeros de hidrocarbonetos), juntamente com duas propriedades atômicas computadas (potencial de ionização e efeito atômico polarizabilidade) para cada elemento. APF-D pode descrever com precisão uma grande parte do potencial superfícies de energia de complexos de átomos de gases nobres com várias moléculas diatômicas, cobrindo um ampla gama de elementos e pequenos dímeros de hidrocarbonetos. É

capaz de reproduzir o relativo energias conformacionais de moléculas orgânicas. Analisando a conformação geométrica do complexos de ligações de hidrogênio, este funcional é competitivo com outros funcionais desenvolvidos a partir do DFT e com dispersão empírica.

- B2PLYP-D3 → Este funcional é baseado na teoria de perturbação de ordem n (MP n) requer um cálculo Hartree-Fock (método Hartree-Fock restrito - RHF para singletos, irrestrito Método Hartree-Fock - UHF para multiplicidades mais altas) seguido de uma correção de energia da correlação Møller Plesset [148]. É um funcional que apresenta uma correção ao B2PLYP que inclui um híbrido duplo método que combina a troca exata de Hartree-Fock com uma teoria de perturbação de 2ª ordem (MP2) tipo de correlação para um cálculo DFT. Neste caso, as variações são corrigidas adicionando a dispersão empírica de Grimme, especificada acrescentando um D3 ao nome. Este método tem o mesmo custo computacional do MP2 e não do DFT [149].

2.8 As Ligações de Hidrogênio

As ligações de hidrogênio são importante em muitos processos químicos e bioquímicos. Na atmosfera terrestre, essas ligações controlam e influenciam nas taxas de formação de aglomerados moleculares, nas taxas de reação e degradação de sistemas atmosféricos. Na fase condensada, desempenha um papel importante como solvente em interações de soluto e participam da estabilidade em sistemas biológicos. Como exemplo temos as ligações de hidrogênio responsáveis pela formação dos pares de bases no DNA, formando a dupla hélice. Também desempenha um papel significativo na estrutura de proteínas.

As ligações de hidrogênio podem ser definidas como uma interação atrativa entre duas moléculas (pode ser consideradas duas moléculas distintas ou duas partes da mesma molécula) no qual pelo menos uma delas contém um átomo de hidrogênio ligado covalentemente com um átomo eletronegativo e este hidrogênio sirva de "elo" entre o átomo eletronegativo com quem está ligado e um outro átomo eletronegativo situado na outra molécula (ligação intermolecular) ou numa outra parte da mesma molécula (ligação intramolecular). As ligações de hidrogênio são, das interações fracas, a mais importante encontradas nas fases sólida, líquida e gasosas. Elas definem os pacotes de cristal de muitas moléculas orgânicas e organometálicas, a estrutura tridimensional de macromoléculas, bem como modular a reatividade de diferentes grupos dentro de uma molécula [122–124].

Fazendo um ordenamento entre as interações intermoleculares, a ligação de hidrogênio entre moléculas está entre as ligações químicas (como as ligações covalentes) e as interações

de van der Waals. Em geral, as ligações de hidrogênio são caracterizadas por: energias de interação de fraca para média [150, 151], interpenetração considerável de nuvens eletrônicas isoladas de duas partes envolvidas, transferência de elétrons entre as partes e uma preferência geométrica [151, 152]. De acordo com a literatura, existem três tipos de ligações de hidrogênio que dependem do valor da energia da ligação, sendo que, para as energias envolvidas entre -2,4 e -12 kcal/mol temos ligações de hidrogênio fracas, entre -12 e -24 kcal/mol ligações fortes e para energias mais negativas que -24 kcal/mol temos ligações de hidrogênio muito fortes.

Frequentemente, uma ligação de hidrogênio é do tipo $X - H \cdots Y$, onde X e Y são elementos eletronegativos e Y possui um ou mais pares isolados de elétrons. Ligações de hidrogênio tendo X, Y = F, O e N são mais e melhor estudados [153–156]. Por algum tempo existia a especulação se um anel aromático, com sua densidade eletrônica abaixo ou acima do plano do anel, poderia ter ligação de hidrogênio aceitador [153, 155]. Recentemente, as ligações de hidrogênio do tipo $O - H \cdots \pi$ são detectados para complexos de benzeno dentro da água ou metanol [153, 157] e similares complexos de fluorobenzenos [158, 159]. A concepção de ligação de hidrogênio foram depois estendidas às ligações tipo $C - H \cdots Y$. Exemplos onde Y é um átomo eletronegativo [153, 160] ou $C - H \cdots \pi$ [160, 161] tem sido estudadas.

Pode-se ter como exemplo da ligação de hidrogênio, um átomo de hidrogênio de uma molécula de água (H_2O) interage com átomos de oxigênio das moléculas vizinhas. Todas as características e propriedades físicas particulares da água resultam de sua estrutura molecular. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio gera uma separação de cargas. Assim, os átomos ligeiramente positivos de hidrogênio de uma molécula interagem com os átomos parcialmente negativos de oxigênio de outra molécula vizinha. Essas ligações criam uma cadeia que pode se rearranjar muitas vezes, permitindo que a água líquida flua em toda parte. Os átomos de hidrogênio e oxigênio podem interagir com muitos tipos de moléculas diferentes, razão pela qual a água é considerada o solvente mais poderoso conhecido. Essa ligação dá uma notável característica à água: a tensão superficial.

Ligações de hidrogênio estão presentes nas estruturas das proteínas, dos ácidos nucleicos e dos hidratos de carbono. Muitas das propriedades e funções dessas moléculas biológicas dependem da existência de ligações de hidrogênio. Assim, em muitas biomoléculas é frequente o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre uma parte de uma espécie com ligações OH e NH com um átomo de uma molécula adjacente. Por exemplo, a estrutura das fitas de DNA é determinada por ligações de hidrogênio do tipo da que se apresenta na figura abaixo [162, 163].

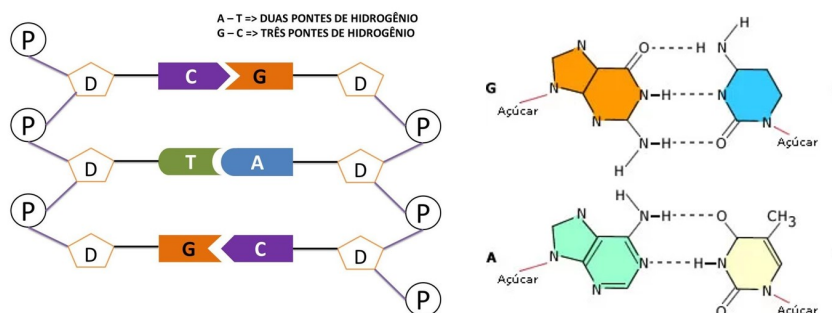


Figura 5 – Ligações das pontes de hidrogênio na formação das ligações entre Adenina–Timina e Guanina–Citosina

2.9 Energia eletrônica e energia livre de Gibbs

No estudo de aglomerados moleculares estabilizados por ligações de hidrogênio, dois parâmetros importantes são a energia eletrônica de ligação (ΔE) e a energia livre de Gibbs de ligação (ΔG). Juntos, ΔE e ΔG são fundamentais para entender a estabilidade e o comportamento dos aglomerados moleculares, ajudando a prever sua formação e persistência em diferentes condições.

- ΔE representa a diferença de energia entre o aglomerado molecular e seus fragmentos separados, considerando apenas o aspecto eletrônico, sem incluir efeitos térmicos ou entropia. Ele fornece uma estimativa da força da interação entre as moléculas no nível eletrônico, sendo crucial para avaliar a estabilidade e a força das ligações de hidrogênio.

- ΔG , por sua vez, inclui efeitos térmicos e entrópicos, fornecendo uma visão mais realista da espontaneidade do processo de formação do aglomerado em condições experimentais. Um valor negativo de ΔG indica que o aglomerado é termodinamicamente estável à temperatura ambiente. A energia livre de Gibbs (ΔG) de uma molécula ou aglomerado molecular é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (30)$$

Onde, ΔH é a variação de entalpia (calor liberado ou absorvido durante o processo), ΔS é a variação de entropia (mudança na desordem ou dispersão energética) e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

Neste trabalho, as energias de ligação ΔE e ΔG são calculadas subtraindo-se a soma das energias dos monômeros constituintes da respectiva energia do aglomerado

$$\Delta X = X_n - \sum_{i=1} X_i \quad (31)$$

onde $X = E$ (energia eletrônica) ou G (energia livre de Gibbs), $X_n(n)$ e X_i representam a energia do aglomerado com n monômeros e a energia do i -ésimo monômero isolado, respectivamente. Em todos os cálculos, são consideradas correções para a energia do ponto zero (ZPE) para ambos os parâmetros. Uma vez que cada aglomerado molecular pode possuir várias conformações energeticamente estáveis, o efeito de múltiplas conformações na energia livre de ligação do aglomerado, pode ser calculado usando o termo de energia livre multi-conformação (ΔG_{MC}) através da equação [164, 165]:

$$\Delta G_{MC} = RT \ln \left[\sum_{k=1}^n \exp \left(-\frac{\Delta G_k}{RT} \right) \right] \quad (32)$$

onde $R=8,314 \text{ J/(molK)}$ é a constante universal dos gases e T é a temperatura ambiente.

2.10 Erros de superposição de base – Basis Set Superposition Error (BSSE)

Quando se realizam cálculos quânticos usando conjunto de funções de base, observa-se que, devido à superposição das funções de bases, aparecem erros nesses cálculos para agregados que possuem ligações de hidrogênio e agregados moleculares. Tais erros ocorrem pois a base gerada para um agregado molecular é maior que a gerada para uma molécula isolada, mesmo quando os conjuntos de funções de base são as mesmas para as duas situações. Analisando essa situação, observa-se que a estabilidade da molécula isolada é menor quando a mesma está dentro de um aglomerado molecular. Essa diferença entre as energias para a estabilidade é conhecida como erro de superposição do conjunto de bases (Basis set superposition error, ou BSSE). Se quisermos que os efeitos do BSSE diminuam ou até mesmo desapareça é necessário aumentar o conjunto de funções de base para o sistema [129, 166].

Computacionalmente, a eliminação do BSSE, não é viável, pois se deveria usar um conjunto de funções de base completa e uma base muito grande. Contudo, em 1970, foi proposto um novo método para minimizar os efeitos do BSSE, conhecido como correção de Counterpoise (CP) de Boys e Bernardi [129, 167]. Tradicionalmente a energia de ligação de duas moléculas é definida como a diferença entre a energia de ligação do aglomerado e a soma das energias dos monômeros, ou seja:

$$\Delta E_{normal}^{ligao} = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^A(A) + E_B^B(B)] \quad (33)$$

De acordo com a receita de Boys e Bernardi a correção de superposição de base é feita da seguinte maneira:

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^{AB}(AB) + E_B^{AB}(AB)] \quad (34)$$

Na equação 33 e 34, $E_{AB}^{AB}(AB)$ representa a energia do aglomerado com a geometria otimizada; $E_A^A(AB)$ e $E_B^B(AB)$ correspondem às energias eletrônicas das moléculas isoladas e, $E_A^{AB}(AB)$ e $E_B^{AB}(AB)$ correspondem às energias eletrônicas das moléculas isoladas dentro da geometria do aglomerado, ou seja, é calculada a energia de cada molécula dentro do espaço configuracional do aglomerado e com a mesma base usada para representar o aglomerado. Esta correção deve ser feita, principalmente, quando se tem a formação de ligações de hidrogênio.

Para as equações foi usada a representação $E_X^Y(Z)$ que pode ser interpretada como a energia do sistema X na geometria de Y com o conjunto de base de Z.

Em 1993, Turi e Dannenberg [168] propuseram uma nova formulação para determinação da correção de BSSE, considerando a relação entre as energias da molécula com geometria fixa isolada dentro do aglomerado com a energia da molécula com geometria dentro do espaço configuracional do aglomerado. Este valor é obtido pela seguinte relação:

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB}^{CP}(AB) - \sum_A E_A(A) \quad (35)$$

$$E_{AB}^{CP} = E_{AB}^{LIG}(AB) - \Delta E_{BSSE(TD)}(CP) \quad (36)$$

$$E_{AB}^{CP}(AB) = E_{AB}^{LIG}(AB) - \sum_A [E_A^{AB}(A) - E_A^{AB}(AB)] \quad (37)$$

onde $E_A^{AB}(A)$ e $E_A^{AB}(AB)$ representam as energias de monômero (A) com geometria fixa dentro de aglomerado e a energia de monômero (A) com a geometria assumida dentro de aglomerado e com a base inteira de aglomerado, respectivamente.

2.11 Propriedades Elétricas

As propriedades elétricas das moléculas referem-se à resposta de uma molécula quando submetida a um campo elétrico externo, e estão diretamente relacionadas à distribuição de carga

dentro da molécula e às interações entre seus átomos. Essas propriedades são fundamentais para entender o comportamento de moléculas em diversas aplicações, como em materiais condutores, semicondutores, dielétricos, sensores e sistemas biológicos.

Em nosso trabalho será feito a análise do momento de dipolo, polarizabilidade média, anisotropia, extensão espacial eletrônica e despolarização [169–173].

1) O **momento de dipolo** (μ) é uma medida da separação de cargas elétricas positivas e negativas dentro de uma molécula. Se uma molécula tiver uma distribuição desigual de elétrons (cargas), ela terá um momento dipolar, representado por um vetor que vai da carga positiva para a carga negativa. Moléculas polares, como a água (H_2O), têm momentos de dipolo elevados devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e oxigênio. O momento dipolar influencia a solubilidade, reatividade química e as interações intermoleculares, como as forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio.

2) A **polarizabilidade média** ($\bar{\alpha}$) descreve a capacidade de uma molécula de ser deformada por um campo elétrico externo, o que resulta em uma separação temporária de cargas dentro da molécula. Moléculas grandes ou com nuvens eletrônicas mais difusas tendem a ser mais polarizáveis, enquanto moléculas pequenas ou com ligações covalentes fortes têm baixa polarizabilidade. A polarizabilidade é importante para entender fenômenos como dispersão de luz, interações dipolo induzido e propriedades ópticas não lineares.

3) A **anisotropia de polarizabilidade** ($\Delta\alpha$) é uma propriedade que descreve a dependência direcional da polarizabilidade de uma molécula quando exposta a um campo elétrico externo. Isso significa que a resposta de uma molécula ao campo elétrico pode variar conforme a direção em que o campo é aplicado em relação à geometria da molécula. Moléculas que não são isotrópicas (ou seja, que não possuem simetria esférica) exibem diferentes valores de polarizabilidade ao longo de diferentes eixos. Essa característica é especialmente importante em moléculas com estruturas assimétricas, como proteínas, cristais líquidos e polímeros.

A ($\Delta\alpha$) é representada por um tensor de segunda ordem α , que relaciona o campo elétrico aplicado $\vec{E}$ com o momento dipolar induzido p na molécula:

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (38)$$

Nessa equação, α_{ij} são os elementos da matriz de polarizabilidade, que descrevem a polarização induzida em uma direção i devido a um campo aplicado na direção j . A diferença nos valores de α_{ij} em diferentes direções é o que caracteriza a anisotropia de polarizabilidade.

4) A extensão espacial eletrônica (ESE) refere-se à distribuição dos elétrons em torno do núcleo de uma molécula ou átomo, determinando o espaço que uma nuvem eletrônica ocupa. Essa propriedade está relacionada com a maneira como os orbitais moleculares ou atômicos se estendem no espaço e está relacionado ao volume espacial da nuvem eletrônica. Nesse caso, os elétrons em átomos e moléculas não estão confinados a uma posição fixa, mas se distribuem em torno do núcleo de acordo com suas funções de onda, descritas pelos orbitais atômicos e moleculares. A extensão espacial refere-se ao quanto essas funções de onda, ou orbitais, se espalham no espaço.

Todas essas propriedades elétricas mencionadas podem ser determinadas observando a variação da densidade de carga molecular na presença de radiação, pois o campo elétrico externo de uma onda de luz incidente que perturbar o sistema, nesse caso, induz momentos elétricos oscilantes. A energia perturbada do sistema $U(E)$ sob o campo elétrico, E , pode ser expandida e será expressa como [42]:

$$U(E) = U(0) + \sum_{i=x}^z \mu_i \cdot E_i + \frac{1}{2} \sum_{i=x}^z \sum_{j=x}^z \alpha_{ij} \cdot E_i \cdot E_j + \dots \quad (39)$$

O momento de dipolo (μ_i) e a polarizabilidade de dipolo (α_{ij}) são os fatores elétricos mais fundamentais propriedades de resposta de uma molécula do sistema na presença de perturbações fracas e pode ser calculado como a diferenciação numérica de energia em relação ao campo elétrico aplicado (método do corpo finito).

A polarizabilidade dipolo média ($\bar{\alpha}$) e a polarizabilidade anisotrópica ($\Delta\alpha$) são invariantes de rotação do tensor de polarizabilidade (α_{ij}) e são dadas por

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \cdot (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (40)$$

e

$$(\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{2} \cdot [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3 \cdot [(\alpha_{xy})^2 + (\alpha_{xz})^2 + (\alpha_{yz})^2] \quad (41)$$

Unidades atômicas são usadas neste trabalho para polarizabilidade e outros parâmetros relacionados.

2.12 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento elástico ou inelástico da radiação solar pelas partículas atmosféricas é relevante no contexto da ciência dos aerossóis, uma vez que pode influenciar diretamente vários

fenômenos relacionados com a visibilidade e o forçamento radiativo na atmosfera. O espalhamento de Rayleigh [174–176] é a dispersão da luz ou qualquer outra radiação eletromagnética por partículas muito menores que o comprimento de onda dos fótons dispersados. No caso de interação de sistemas moleculares com radiação, quando o energia do fóton é menor que a energia de ligação dos elétrons atômicos, o espalhamento elástico ocorre em diferentes partes do sistema molecular, resultando em interferência de onda, ou seja, um processo de espalhamento coerente. Essa interação também pode ser visto como um processo no qual partículas carregadas (elétrons atômicos) absorvem a energia do onda eletromagnética incidente e reemiti-la como radiação eletromagnética. Nessa interação, o fóton dificilmente perde energia, mas muda ligeiramente sua direção por um pequeno ângulo θ . o átomo como um todo então recua, adquirindo um momento, ΔP , sem absorver qualquer energia.

A figura abaixo [177] mostra os tipos de espalhamento sofrido pela luz ao incidir sobre uma molécula

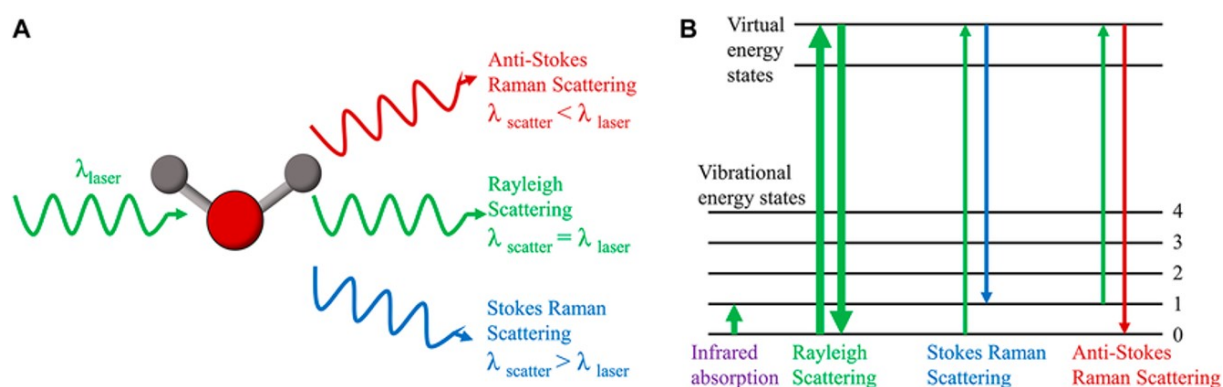


Figura 6 – (A) tipos de espalhamentos sofridos pela luz ao interagir com uma molécula e (B) como os níveis de energia são afetados

A intensidade do espalhamento de Rayleigh, também conhecida como atividade de Rayleigh ($\mathcal{R}$), depende da polarizabilidade dipolar e da anisotropia da polarizabilidade dos sistemas moleculares. A polarizabilidade representa a capacidade de uma molécula responder a um campo elétrico e está relacionada com a magnitude do momento de dipolo induzido em resposta ao campo elétrico. A anisotropia da polarizabilidade refere-se à dependência direcional da polarizabilidade. Essa anisotropia surge porque a distribuição eletrônica ao redor de uma molécula não é necessariamente simétrica; direções diferentes podem ter polarizabilidades diferentes. As atividades de Rayleigh determinam a intensidade com que a radiação incidente interage com as moléculas e a intensidade de dispersão subsequente.

Em nosso trabalho, consideramos o espalhamento elástico da luz em cada um dos aglomerados, em termos de Atividade de Rayleigh para luz natural e polarizada plana perpendicular e paralela ao plano de espalhamento.

As atividades de Rayleigh ($\Re$), e grau de despolarização (σ) para a luz natural podem ser calculados através das fórmulas:

$$\Re_n = 45.(\bar{\alpha})^2 + 13.(\Delta\alpha)^2 \quad (42)$$

e

$$\sigma_n = \frac{6.(\Delta\alpha)^2}{45.(\bar{\alpha})^2 + 6.(\Delta\alpha)^2} \quad (44)$$

A dispersão da luz pelas seções está relacionada com a anisotropia da polarização sistema eletrônico ($\Delta\alpha$) e da polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ de um sistema molecular. No caso do espalhamento Rayleigh elástico, a intensidade de luz espalhada ou Atividade de Rayleigh ($\Re$) em ângulos retos com a direção de incidência para luz plana polarizada e circularmente polarizada, podem ser expressas em termos da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) para cada sistema, conforme indicado abaixo:

$$\Re_{p\perp} = 45.(\bar{\alpha})^2 + 7.(\Delta\alpha)^2 \quad (45)$$

$$\Re_{p\parallel} = 6.(\Delta\alpha)^2 \quad (46)$$

onde $\Re_{p\perp}$ e $\Re_{p\parallel}$ correspondem ao espalhamento da luz com polarização perpendicular e paralela ao plano de dispersão, respectivamente.

2.13 Métodos Computacionais

O objetivo do presente trabalho é compreender o padrão de interação intermolecular e a estabilidade termodinâmica dos aglomerados formados por ligações de hidrogênio entre o PFPA e várias moléculas de ácidos e bases orgânicas atmosféricas. Todas as moléculas consideradas aqui podem, em princípio, doar e aceitar prótons simultaneamente. Assim, é compreensível que possam existir várias conformações estáveis dos aglomerados. Portanto, primeiro realizamos

uma busca abrangente por conformações, levando em consideração o potencial de doação e aceitação de prótons que pode ocorrer durante as interações dessas moléculas.

Inicialmente, vários aglomerados binários ou ternários foram preparados manualmente, colocando estrategicamente moléculas atmosféricas como H_2SO_4 , MSA, MEA etc. ao redor do grupo COOH do PFPA, já que este é o principal local de ligação de hidrogênio dessa molécula. Os programas de visualização molecular Gaussview [178] e ArgusLab [179] foram utilizados para essa finalidade. Todas essas geometrias iniciais foram otimizadas inicialmente utilizando o modelo semiempírico PM7, e algumas das estruturas de baixa energia otimizadas pelo PM7 foram, em seguida, reotimizadas utilizando o modelo M06-2X/6-31++G(d,p). Algumas dessas estruturas otimizadas foram selecionadas com base na energia e na distinção estrutural, e reotimizadas pelo modelo maior M06-2X/6-311++G(3df,3pd). Por fim, algumas das geometrias de aglomerados de menor energia foram escolhidas para análise. As otimizações geométricas e cálculos de frequências vibracionais foram realizados usando o programa Gaussian 16 [180], instalado no cluster de computadores Lucci do PPGFIS/UFAM. De fato, para facilitar as discussões dos resultados e considerando o fato de que, para complexos binários, o espaço conformacional é bastante restrito, escolhemos apenas a conformação de menor energia de cada aglomerado para publicação dos resultados [181].

No caso de aglomerados ternários, o espaço conformacional torna-se mais complexo e o número de conformadores é muito maior em comparação aos aglomerados binários, por isso optamos por considerar um mínimo de cinco conformações para cada aglomerado em nossa publicação [182]. O conjunto de base 6-311++G(3df, 3pd) foi escolhido, pois, juntamente com o funcional M06-2X, mostrou excelente desempenho na estimativa de formação de aglomerados por nucleação binária/ternária de ácido sulfúrico e água/amônia tanto em formas neutras quanto ionizadas.

Além do M06-2X, outros funcionais como o ω B97-XD e o APF-D também foram usados com o mesmo conjunto de base 6-311++G(3df,3pd) para a otimização e cálculo de frequências vibracionais dos aglomerados, utilizando as geometrias do M06-2X/6-31++G(d,p) como entradas. No caso dos aglomerados binários, em particular, outros modelos como M06-2X/aug-cc-pVTZ, ω B97-XD/aug-cc-pVTZ, APF-D/aug-cc-pVTZ e B2PLYP-D3/6-311++G(2d,2p) também foram testados. Não foi possível usar o conjunto de base aug-cc-pVTZ com os funcionais de dupla-híbrida B2PLYP-D3 para todos os aglomerados, pois isso seria muito custoso para nossa infraestrutura computacional. Todos os funcionais incluem, por meio de diferentes formalismos,

a correção de dispersão de longo alcance, essencial para tratar as interações intermoleculares não covalentes. No entanto, após uma análise cuidadosa dos dados, ficamos convencidos de que o uso dos funcionais M06-2X e ω B97-XD com o conjunto de base 6-311++G(3df,3pd) fornece um modelo suficientemente robusto. As cargas parciais foram calculadas nos mesmos modelos usando o método de orbitais naturais de ligação (NBO), conforme implementado no Gaussian 16.

A energia eletrônica de ligação e a energia livre de Gibbs de formação foram calculadas para cada aglomerado, considerando a abordagem supermolecular usual, conforme discutido na sessão 2.11. As energias de ligação foram corrigidas pela energia de ponto zero (ZPE) e pelo erro de superposição de conjunto de base (BSSE). Os componentes do tensor de polarizabilidade dipolar dos sistemas moleculares (monômeros e aglomerados) foram calculados via derivada de segunda ordem da energia em relação a um campo elétrico estático externo (método de campo finito). Subsequentemente, outros parâmetros elétricos relevantes, como a polarizabilidade isotrópica, anisotropia de polarizabilidade e atividades de Rayleigh, foram calculados seguindo as diretrizes discutidas na sessão 2.10.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados e análises sobre a interação de ácido perfluoropropiônico (PFPA) com moléculas atmosféricas, começando com uma breve caracterização molécula isolada de PFPA em fase gasosa.

3.1 PFPA isolada

A fim de caracterizar a molécula isolada de PFPA, otimizamos a sua geometria utilizando os cinco modelos: M06-2X/aug-cc-pVTZ, M06-2X/6-311++G(3df,3pd), ω B97-XD/aug-cc-pVTZ, ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd), APF-D/aug-cc-pVTZ, e B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. A estrutura otimizada da PFPA e o espectro infra-vermelho (IR) dela estão ilustradas na Figura 7.

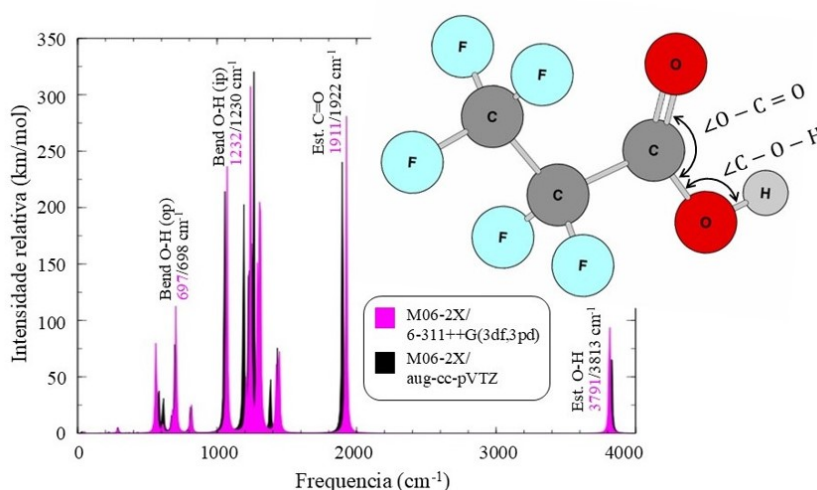


Figura 7 – Geometria de equilíbrio e o espectro vibracional no infra-vermelho da molécula isolada de PFPA. Alguns modos vibracionais mais expressivos foram identificados (Est: estiramento; Bend: bending; ip: in-plane – movimento no plano da molécula; op: out-of-plane – movimento fora do plano)

As frequências vibracionais calculadas por diferentes modelos, mencionados acima, apresentam valores bem parecidos. Por esta razão, escolhemos apenas dois modelos com bases de famílias diferentes - M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/6-311++G(3df,3pd) para ilustrar o espectro IR da PFPA. Algumas propriedades moleculares relevantes, conforme obtidas pelos quatro modelos, são apresentadas na Tabela 1. Nela, se pode ver, os parâmetros estruturais e o momento de dipolo obtidos pelos modelos DFT são bastante semelhantes entre si, e estão em excelente concordância com os dados estruturais obtidos anteriormente pelo nível de cálculo

MP2/6-311G++(3df,3pd) [183] que consideramos como referência para o para o presente caso. As constantes rotacionais calculadas por DFT, apresentam, no entanto, algumas diferenças. Em particular, a constante rotacional A é sobrestimada em 6-7%, enquanto a constante B é subestimada em cerca de 8%, quando comparada com MP2/6-311G++(3df,3pd) ou com a experiência [183].

Tabela 1 – Parâmetros moleculares relevantes do PFPA isolado, a saber: comprimento de ligação interatômica, r (em Å), ângulos de ligação e diédricos (em °), extensão espacial eletrônica, E.S.E (em ua), momento de dipolo, μ (em D), polarizabilidade média, $\bar{\alpha}$, e anisotropia da polarizabilidade, $\Delta\alpha$ (em ua), e as constantes rotacionais, A, B e C (em MHz), obtidos por diferentes modelos quânticos-químicos.

Parametros Moleculares	M01 ^a	M02 ^b	M03 ^a	M04 ^b	M05 ^a	M06 ^a	MP2 ^b
$r(\text{O} - \text{H})$	0,968	0,967	0,965	0,964	0,968	0,969	0,968
$r(\text{C} - \text{O})$	1,330	1,326	1,330	1,326	1,331	1,337	1,335
$r(\text{C} = \text{O})$	1,191	1,189	1,192	1,191	1,194	1,199	1,199
$\angle \text{C} - \text{O} - \text{H}$	108,5	108,5	107,96	108,05	108,02	107,7	106,9
$\angle \text{O} - \text{C} = \text{O}$	126,4	126,5	126,0	126,1	126,7	126,3	
$\angle \text{C} - \text{C} = \text{O}$	124,02	124,0	124,3	124,2	124,3	124,2	123,3
$\angle \text{C} - \text{C} - \text{O}$	109,6	109,6	109,7	109,8	109,05	109,5	110,0
$\angle \text{H} - \text{O} - \text{C} = \text{O}$	0,02	- 0,003	- 0,008	0,007	- 0,001	- 0,003	- 0,3
$\angle \text{O} = \text{C} - \text{C} - \text{C}$	- 0,04	- 0,01	- 0,07	- 0,03	0,04	- 0,02	107
E.S.E.	1139,5	1136,7	1147,4	1145,4	1145,8	1149,7	
μ	2,39	2,37	2,31	2,33	2,35	2,32	2,35
$\bar{\alpha}$	47,23	46,51	48,73	47,94	48,93	49,31	
$\Delta\alpha$	10,35	10,44	10,75	10,66	11,13	11,01	
Constantes Rotacionais							
A	2040,1	2046,3	2035,4	2041,1	2020,2	2020,5	1898,3
B	1198,4	1202,0	1184,7	1187,4	1191,5	1186,6	1188,3
C	1031,3	1033,1	1020,2	1022,4	1023,2	1021,1	1124,1

^aModelo (Funcional/Basis set) do trabalho atual : M01: M06-2X/aug-cc-pVTZ; M01: M06-2X/6-311++G(3df,3pd), M01: ω B97-XD/aug-cc-pVTZ; M04: ω B97-XD/6 311++G(3df,3pd), M05: APF-D/aug-cc-pVTZ, M06: B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

^bModelo: MP2/6-311G++(3df, 3pd) [182]

As constantes rotacionais de MP2/6-311G++(3df,3pd) concordam de forma excelente com as obtidas pela experiência. Ao contrário dos espectros rotacionais, as frequências vibracionais calculadas pelos modelos DFT mostram algumas dependências dos funcionais. Por exemplo, as frequências de estiramento (número de onda) da ligação O – H no PFPA que participam diretamente na formação da ligação de hidrogénio (HB) é calculada como 3775,2, 3816,1, 3790,6,

3731,9, e 3742,9 cm^{-1} no M06-2X/aug-cc-pVTZ, ω B97-XD/aug-cc-pVTZ, APFD/aug-cc-pVTZ B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ, e B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, respectivamente. Todos estes valores são superiores aos valores medidos experimentalmente (estiramento O – H) = 3575,3 cm^{-1} o que não é inesperado para DFT. No entanto, a utilização de fatores de escala adequados melhora o acordo em grande medida. Por exemplo, considerando os factores de escala factores de escala de 0,961 para B2PLYP/aug-cc-pVTZ e 0,9557 para M06-2X/aug-cc-pVTZ, conforme disponível na base de dados NIST CCCBDB do NIST [184], o (estiramento O – H) passa a ser 3596,9 e 3607,9 cm^{-1} em B2PLYP e M06-2X, respectivamente, que estão próximos do valor o valor medido experimentalmente de 3575,3 cm^{-1} [185].

3.2 Aglomerados binários de PFPA em condições ambientais

Apresentamos aqui as geometrias de diferentes aglomerados binários de PFPA com seis moléculas atmosféricas: Formaldeído (FM, HCHO), amônia (AM, NH_3), ácido formico (AF, HCOOH), metanol (MET, CH_3OH), ácido sulfúrico (SA, H_2SO_4) e ácido metanossulfônico (MSA, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$).

As interações intermoleculares de ligação de hidrogênio entre os monômeros formam aglomerados planares de dez estruturas planas em forma de anel com seis a dez membros. As HBs são representadas pela linha cinzenta a tracejado com o valor correspondente dos comprimentos médios de HB. A média dos comprimentos de HB e de outros parâmetros estruturais relacionados foram efetuados sobre os valores obtidos pelos quatro modelos utilizados para facilitar a discussão.

As configurações estruturais dos aglomerados optimizadas pelos seis modelos são as mesmas, com variações muito pequenas dos parâmetros HB entre si. Os valores individuais destes parâmetros (comprimento HB, ângulo HB, comprimento da ligação OH, variação da ligação OH e extensão espacial eletrônica) obtidos por cada modelo são apresentados no Anexo II.

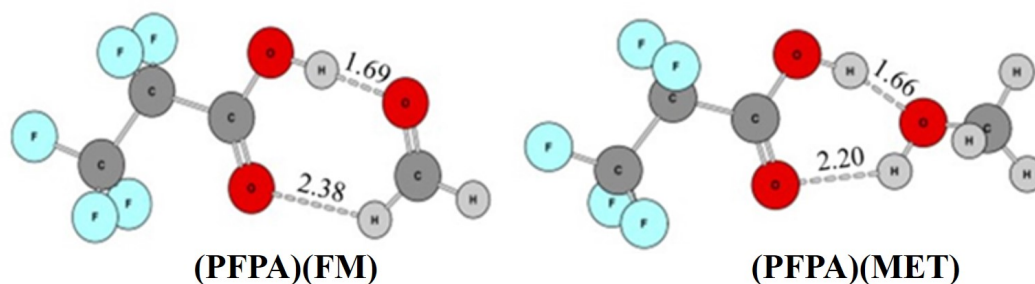


Figura 8 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com FM e MET. As linhas cinzentas a tracejado e os números sobre elas representam as HBs intermoleculares e seus respectivos comprimentos médios de ligação (em Å).

Tabela 2 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA, FM e MET em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15 K

SISTEMA	MODELO	$\Delta E_{(BSSE+ZPE)}$	$\Delta G_{(BSSE+ZPE)}$	K_{eq}
(PFPA)(MET)	M06-2X/B1	– 12,29	– 1,52	$1,3 \times 10^1$
	M06-2X/B2	– 12,09	– 1,38	$4,6 \times 10^1$
	ω B97-XD/B1	– 12,03	– 1,29	$8,8 \times 10^0$
	ω B97-XD/B2	– 11,53	– 0,45	$1,5 \times 10^1$
	APF-D/B1	– 12,15	– 1,17	$7,18 \times 10^0$
	APF-D/B2	– 13,48	– 2,45	$2,2 \times 10^2$
(PFPA)(FM)	M06-2X/B1	– 10,52	0,82	$2,5 \times 10^{-1}$
	M06-2X/B2	– 10,25	0,90	$1,92 \cdot 10^0$
	ω B97-XD/B1	– 10,57	0,09	87×10^{-1}
	ω B97-XD/B2	– 10,05	1,35	$9,71 \times 10^{-1}$
	APF-D/B1	– 10,44	0,88	23×10^{-1}
	APF-D/B2	– 11,41	– 0,07	$7,62 \cdot 10^0$

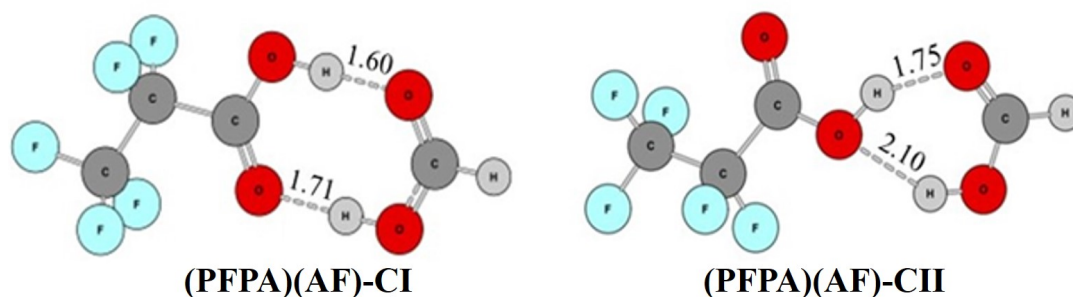


Figura 9 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com AF com duas conformações. As linhas cinzentas a tracejado e os números sobre elas representam as HBs intermoleculares e seus respectivos comprimentos médios de ligação (em Å).

Tabela 3 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA e AF, com duas conformações, em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15 K

SISTEMA	MODELO	$\Delta E_{(BSSE+ZPE)}$	$\Delta G_{(BSSE+ZPE)}$	K_{eq}
(PFPA)(AF)-CI	M06-2X/B1	– 18,95	– 6,98	$1,3 \times 10^5$
	M06-2X/B2	– 18,54	– 6,76	$8,9 \times 10^3$
	ω B97-XD/B1	– 18,66	– 6,56	$6,6 \times 10^4$
	ω B97-XD/B2	– 18,26	– 5,95	$6,7 \times 10^3$
	APF-D/B1	– 18,86	– 6,59	$6,9 \times 10^4$
	APF-D/B2	– 22,25	– 10,60	$1,1 \times 10^6$
(PFPA)(AF)-CII	M06-2X/B1	– 8,96	1,72	$5,5 \times 10^{-2}$
	M06-2X/B2	– 8,74	1,40	$2,3 \times 10^{-1}$
	ω B97-XD/B1	– 8,26	2,33	$2,0 \times 10^{-2}$
	ω B97-XD/B2	– 8,40	3,59	$5,6 \times 10^{-3}$
	APF-D/B1	– 10,07	0,71	$3,0 \times 10^{-1}$
	APF-D/B2	– 9,93	2,27	$3,3 \times 10^{-2}$

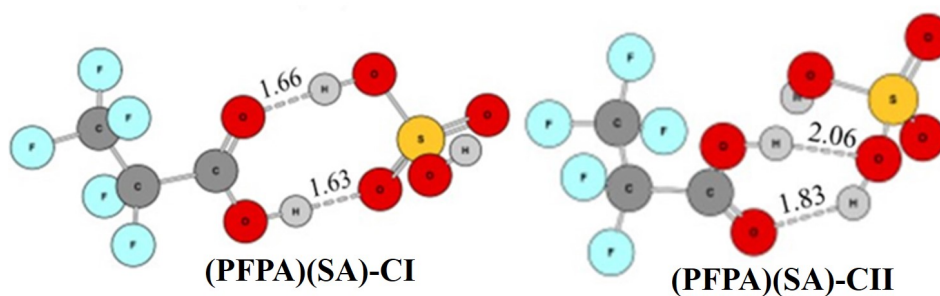


Figura 10 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com SA com duas conformações. As linhas cinzentas a tracejado e os números sobre elas representam as HBs intermoleculares e seus respectivos comprimentos médios de ligação (em Å).

Tabela 4 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA e SA, com duas conformações, em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15 K

SISTEMA	MODELO	$\Delta E_{(BSSE+ZPE)}$	$\Delta G_{(BSSE+ZPE)}$	K_{eq}
(PFPA)(SA)-CI	M06-2X/B1	– 19,55	– 7,44	2.9×10^5
	M06-2X/B2	– 19,54	– 8,37	$6,4 \times 10^4$
	ω B97-XD/B1	– 18,58	– 5,61	$1,3 \times 10^4$
	ω B97-XD/B2	– 18,61	– 5,67	$3,12 \times 10^4$
	APF-D/B1	– 23,02	– 10,50	$5,1 \times 10^7$
	APF-D/B2	– 23,37	– 11,66	$3,4 \times 10^6$
(PFPA)(SA)-CII	M06-2X/B1	– 9,26	3,80	$1,6 \times 10^{-3}$
	M06-2X/B2	– 9,55	1,40	$2,3 \times 10^{-1}$
	ω B97-XD/B1	– 9,37	2,11	8.2×10^{-3}
	ω B97-XD/B2	– 8,59	3,39	$3,78 \times 10^{-2}$
	APF-D/B1	– 9,42	3,03	5.9×10^{-3}
	APF-D/B2	– 11,86	0,32	$2,7 \times 10^{-1}$

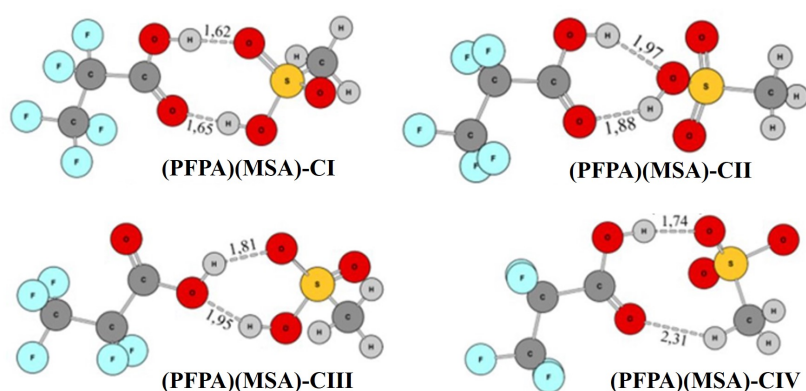


Figura 11 – Estruturas otimizadas dos aglomerados binários de PFPA com MSA com quatro conformações.

Tabela 5 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), em kcal/mol, e da constante de equilíbrio (K_{eq}) associadas a diferentes aglomerados binários formados por PFPA e MSA, com quatro conformações, em diferentes modelos teóricos (B1: aug-cc-pVTZ, B2:6-311++G(3df,3pd)). Os cálculos de ΔG foram efetuados a uma temperatura de 298,15K

SISTEMA	MODELO	$\Delta E_{(BSSE+ZPE)}$	$\Delta G_{(BSSE+ZPE)}$	K_{eq}
(PFPA)(MSA)-CI	M06-2X/B1	– 22,24	– 10,63	$6,3 \times 10^7$
	M06-2X/B2	– 35,10	– 24,02	$1,38 \times 10^5$
	ω B97-XD/B1	– 21,71	– 8,90	$3,4 \times 10^6$
	ω B97-XD/B2	– 19,47	– 6,46	$7,07 \times 10^3$
	APF-D/B1	– 22,01	– 10,08	$2,5 \times 10^7$
	APF-D/B2	– 23,92	– 12,49	$9,1 \times 10^6$
(PFPA)(MSA)-CII	M06-2X/B1	– 8,41	2,14	$2,7 \times 10^{-2}$
	M06-2X/B2	– 7,49	3,31	$9,4 \times 10^{-3}$
	ω B97-XD/B1	– 8,17	3,50	$2,7 \times 10^{-3}$
	ω B97-XD/B2	– 7,50	2,94	$1,8 \times 10^{-2}$
	APF-D/B1	– 9,58	1,62	$6,5 \times 10^{-2}$
	APF-D/B2	– 9,41	1,16	$7,7 \times 10^{-2}$
(PFPA)(MSA)-CIII	M06-2X/B1	– 9,43	1,23	$1,3 \times 10^0$
	M06-2X/B2	– 24,24	– 8,65	$1,19 \times 10^{-0}$
	ω B97-XD/B1	– 8,46	3,52	$2,6 \times 10^{-3}$
	ω B97-XD/B2	– 8,59	2,07	$7,7 \times 10^{-2}$
	APF-D/B1	– 10,71	0,18	$7,4 \times 10^{-1}$
	APF-D/B2	– 10,59	0,29	$9,4 \times 10^{-1}$
(PFPA)(MSA)-CIV	M06-2X/B1	– 12,38	– 1,76	$6,6 \times 10^0$
	M06-2X/B2	– 11,30	– 1,18	$9,4 \times 10^0$
	ω B97-XD/B1	– 11,51	– 1,15	$2,4 \times 10^0$
	ω B97-XD/B2	– 11,05	– 0,52	$2,04 \times 10^0$
	APF-D/B1	– 13,45	– 2,26	$12,0 \times 10^0$
	APF-D/B2	– 13,01	– 1,85	$5,3 \times 10^1$

Como se pode ver nas Figuras 8-11, com as cinco moléculas atmosféricas, o PFPA estabelece interações com ligações de hidrogênio, atuando simultaneamente como dador e aceitador de prótons através do seu grupo -COOH . Além disso, no caso de aglomerados binários de PFPA com AF, SA e MSA, encontramos também outro grupo de conformações estáveis em que o grupo -OH de uma molécula atua simultaneamente como dador e aceitador do prótons. No entanto, estes aglomerados são energeticamente menos favoráveis do que o primeiro, que designamos doravante por conformação 1 (CI).

Analisando as geometrias e parâmetros estruturais fazemos as seguintes observações a respeito dos aglomerados:

- Todos os aglomerados, exceto (PFPA)(FM), têm duas HBs do tipo $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$. Uma das interações em (PFPA)(FM) é do tipo $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ com um comprimento médio de ligação de 2,38 Å.
- Em geral, quando o PFPA atua como doador de prótons através do seu grupo $\text{O} - \text{H}$, os comprimentos das HBs são menores do que os formados com o PFPA como aceitador de prótons. Por outro lado, quando existe mais do que uma conformação de um aglomerado de um cluster, ambos os HBs da conformação 1 são consideravelmente menores do que os das outras conformações. Por exemplo, no caso do (PFPA)(AF), os comprimentos médios de HB são 1,60 Å e 1,71 Å na conformação 1, enquanto que são 1,75 Å e 2,10 Å na conformação 2.

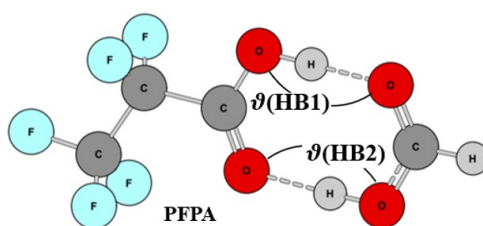


Figura 12 – Estrutura otimizada do aglomerado binário de PFPA com AF mostrando os ângulos nas ligações $\text{O} - \text{H}$.

- No que diz respeito aos ângulos HB, os ângulos $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$, em que $\text{O} - \text{H}$ é o grupo dador de prótons do PFPA (denotado como $\vartheta(\text{HB1})$), é consideravelmente maior do que aqueles (denotados como $\vartheta(\text{HB2})$) onde os grupos doadores de prótons pertencem ao monômero que interage com o PFPA. O maior valor médio de $\vartheta(\text{HB1}) = 179,2^\circ$ é encontrado em (PFPA)(AF)-CI, seguido de (PFPA)(FM), (PFPA)(SA)-CI, e (PFPA)(MSA)-CI com média $\vartheta(\text{HB1}) = 177,6, 176,6$ e 175° , respectivamente.

- O comprimento da ligação O – H do grupo carboxila do PFPA sofre um alongamento quando ocorre a formação de HB em todos os clusters, e varia entre 0,01 e 0,04 Å, em média.

- O volume molecular, representado pela extensão espacial eletrônica (ESE), é o mais elevado no caso do (PFPA)(MSA) (ca. 5000 ua, em média), seguido do (PFPA)(SA) (cerca de 4247 ua, em média). Entre as duas conformações do (PFPA)(SA), o ESE médio da conformação CI (4579 ua) é cerca de 17% superior à da conformação CII. No entanto, no caso do (PFPA)(MSA), as diferenças de ESE entre as conformações são menores. Ele aumenta cerca de 5% de (PFPA)(MSA)-CI, com ESE = 4782 ua, para (PFPA)(MSA)-CII e cerca de 5% novamente de (PFPA)(MSA)-CII para (PFPA)(MSA)-CIII.

- Na Tabela 2-5, apresentamos os valores calculados para a energia eletrônica de ligação (ΔE), a energia livre de formação de Gibbs (ΔG) e a constante de equilíbrio (K_{eq}), ambas a 298,15 K, para cada aglomerado molecular binário em todos os níveis de cálculos. Os valores relatados de ΔE e ΔG são corrigidos com ZPE e BSSE. Como podemos observar, todos os aglomerados apresentam ΔE negativo com valores absolutos expressivamente elevados em todos os modelos, mas apenas alguns dos aglomerados apresentam ΔG negativo, representando formação espontânea do aglomerado à temperatura ambiente. De fato, entre os nove aglomerados aqui considerados, apenas quatro: (PFPA)(MET), (PFPA)(SA)-CI, (PFPA)(FM)-CI e (PFPA)(MSA)-CI, mostram ΔG negativo à temperatura ambiente. Além disso, entre estes quatro aglomerados mais estáveis, o (PFPA)(MET) tem o valor mais baixo de ΔG e o (PFPA)(MSA)-CI tem o valor mais alto em todos os modelos.

- Os valores de ΔG do (PFPA)(SA)-CI e do (PFPA)(AF)-CI são próximos um do outro na maioria dos modelos. Ao contrário do caso dos parâmetros estruturais, os valores das energias de ligação, particularmente os de ΔG , mostram dependências consideráveis do modelo. Além disso, entre os três funcionais, M06-2X, ω B97-XD e APF-D, o primeiro aparece ser mais consistente uma vez que os resultados dependem menos sobre a base. Considerando as energias livres de ligação registradas para sistemas moleculares semelhantes, observamos que $\Delta G = -10,70$ kcal/mol, calculado na base M06-2X/6-311++G(3df,3pd), para o (SA)(MSA) [186] é muito próximo de $\Delta G = -10,63$ kcal/mol, obtido por M06-2X/aug-cc-pVTZ, para o (PFPA)(MSA)-CI. Por outro lado, $\Delta G = -7,44$ kcal/mol do (PFPA)(SA)-CI obtido pelo modelo M06-2X/aug-cc-pVTZ é quase igual a $\Delta G = -7,42$ kcal/mol, calculado com o modelo M06-2X/6-311++G(3df,3pd), para (SA)(SA) [186]. Assim, do ponto de vista energético, o PFPA atua de forma [186] semelhante ao SA.

• Tendo obtido os valores de ΔG , calculámos as constantes de equilíbrio (K_{eq}) para os glomerados utilizando a fórmula $K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}$ onde $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$ é a constante universal dos gases e $T = 298,15 \text{ K}$ é a temperatura ambiente. Estas ajudam-nos a ter uma ideia das implicações atmosféricas dos aglomerados formados com PFPA. A constante de equilíbrio de um sistema químico é uma medida da proporção de produtos e reagentes presentes num determinado estado de equilíbrio. No contexto da formação do aglomerado de partículas atmosféricas, a magnitude da constante de equilíbrio está diretamente relacionada com a extensão da variação da energia livre de Gibbs. Uma menor variação da energia livre corresponde a uma maior constante de equilíbrio, indicando uma maior concentração de aglomerados formados na atmosfera. Portanto, uma constante de equilíbrio alta significa que a formação de aglomerados é favorecida em relação à dissociação. Os valores de K_{eq} do (PFPA)(SA)-CI, (PFPA)(AF)-CI e (PFPA)(MSA)-CI são algumas ordens de grandeza mais elevados do que os outros binários, o que confirma uma probabilidade muito elevada de nucleação de nucleação de SA, AF e MSA com PFPA à temperatura ambiente através de interações não covalentes entre os grupos $-\text{COOH}$ das moléculas formando um anel atômico planar de 8 membros planares ligados por hidrogénio. Os valores de K_{eq} , no entanto, variam consideravelmente de um modelo para outro para cada aglomerado.

3.2.1 Espalhamento de Rayleigh dos aglomerados PFPA

Na Tabela 3, apresentamos os valores de juntamente com as propriedades eléctricas relevantes dos quatro aglomerados binários que se verificou serem estáveis nas condições atmosféricas normais ($T = 298,15 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ atm}$).

Analisando os dados na tabela 3, podemos observar:

• Os momentos de dipolo calculados pelos diferentes modelos são bastante semelhantes. O aglomerado (PFPA)(MET) apresenta o momento de dipolo mais elevado, com $\langle \mu \rangle \approx 3,95 \text{ D}$, seguido pelo aglomerado binário (PFPA)(MSA)-CI, com $\langle \mu \rangle \approx 3,48 \text{ D}$, onde $\langle \mu \rangle$ representa a média dos momentos de dipolo calculados a partir dos seis modelos.

• Os valores calculados para o polarizabilidade isotrópica média ($\bar{\alpha}$) e anisotropia ($\Delta\alpha$) também mostram dependências insignificantes do modelo. As diferenças entre os valores mínimos e máximos em cada aglomerado oscilam apenas em torno de 2 ua .

Tabela 6 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em debye (D), polarizabilidade de dipolo médio ($\bar{\alpha}$), anisotropia do Polarizabilidade ($\Delta\alpha$), a despolarização (σ_n) e Atividade de Rayleigh para a luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em unidades atômicas (ua) de diferentes aglomerados binários PFPA estáveis (B1: aug-cc-pVTZ, B2: 6-311++G(3df,3pd))

SISTEMA	MODELO	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	σ_n	$\mathfrak{R}_n$
(PFPA)(MET)	M06-2X/B1	4,22	68,67	21,16	0,0125	218021
	M06-2X/B2	4,05	67,73	20,66	0,0122	211951
	ω B97-XD/B1	4,01	70,41	20,43	0,0111	228516
	ω B97-XD/B2	3,86	66,98	18,75	0,0107	221507
	APF-D/B1	3,77	70,62	20,73	0,0113	230010
	APF-D/B2	3,80	69,35	19,75	0,0115	225395
(PFPA)(SA)-CI	M06-2X/B1	2,12	83,42	26,74	0,0058	322446
	M06-2X/B2	2,21	83,81	27,08	0,0144	310695
	ω B97-XD/B1	2,14	85,57	27,13	0,0079	339069
	ω B97-XD/B2	2,19	83,75	26,90	0,0135	325039
	APF-D/B1	2,12	86,26	28,89	0,0077	345686
	APF-D/B2	2,15	84,70	28,59	0,0149	333459
(PFPA)(AF)-CI	M06-2X/B1	2,41	71,27	26,58	0,0184	224969
	M06-2X/B2	2,66	68,52	26,53	0,0187	221824
	ω B97-XD/B1	2,46	71,67	28,04	0,0181	237758
	ω B97-XD/B2	2,45	70,30	26,51	0,0182	234226
	APF-D/B1	2,53	72,34	27,44	0,0199	241368
	APF-D/B2	2,46	70,93	28,02	0,0199	239812
(PFPA)(MSA)-CI	M06-2X/B1	3,76	92,06	27,24	0,0115	391023
	M06-2X/B2	3,49	90,47	27,18	0,0119	377934
	ω B97-XD/B1	3,56	94,16	27,29	0,0111	408656
	ω B97-XD/B2	3,30	92,29	26,26	0,0107	392235
	APF-D/B1	3,44	94,89	28,62	0,0120	415833
	APF-D/B2	3,32	93,35	28,28	0,0121	402507
(PFPA)(MSA)-CIV	M06-2X/B1	4,53	92,41	25,62	0,0101	392783
	M06-2X/B2	5,37	89,07	17,79	0,0065	362132
	ω B97-XD/B1	4,71	94,56	26,36	0,0102	411415
	ω B97-XD/B2	5,48	91,55	21,28	0,0071	383039
	APF-D/B1	4,74	95,40	28,32	0,0116	419941
	APF-D/B2	5,52	92,23	21,73	0,0073	388908

• As anisotropias do (PFPA)(SA)-CI, (PFPA)(AF)-CI e (PFPA)(MSA)-CI são semelhantes em torno de 27,5 ua, em média, em todos os casos. No entanto, as polarizabilidades médias variam entre os sistemas, com o (PFPA)(MSA)-CI com o valor máximo de $\langle \bar{\alpha} \rangle = 93,4$ ua (média dos seis modelos), seguido por (PFPA)(SA)-CI, (PFPA)(AF)-CI, e (PFPA)(MET) com $\langle \bar{\alpha} \rangle = 84,8$; 71,1 e 69,5 ua, respectivamente.

• Como se pode ver na fórmula da atividade de Rayleigh para a luz natural ($\mathfrak{R}_n$), ela é uma função da polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) e da anisotropia ($\Delta\alpha$), e a dependência na polarizabilidade

é maior. Portanto, os valores médias de $\mathfrak{R}_n$, $\langle \mathfrak{R}_n \rangle$ seguem a mesma ordem de $\langle \bar{\alpha} \rangle$, ou seja, $\langle \mathfrak{R}_n \rangle_{(PFPA)(MSA)-CI} > \langle \mathfrak{R}_n \rangle_{(PFPA)(SA)-CI} > \langle \mathfrak{R}_n \rangle_{(PFPA)(AF)-CI} > \langle \mathfrak{R}_n \rangle_{(PFPA)(MET)}$.

- No caso do PFPA isolado, os valores calculados de $\mathfrak{R}_n$ são: 101808, 108345 e 109355 ua, nos modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ, ω B97-XD/aug-cc-pVTZ e APF-D/aug-cc-pVTZ respectivamente. Em comparação com os outros monômeros, como o H₂SO₄ ou o MSA, $\mathfrak{R}_n$ (PFPA) é consideravelmente elevado. Por exemplo, enquanto $\mathfrak{R}_n$ (SA) = 55730 ua e $\mathfrak{R}_n$ (MSA) = 85709 ua. Isto deve-se ao fato de ambos $\bar{\alpha}$ (PFPA) e $\Delta\alpha$ (PFPA) são consideravelmente mais elevados do que os dos outros monômeros.

- Comparando os valores de $\mathfrak{R}_n$ (PFPA) com os dos aglomerados, observamos que o (PFPA)(MSA)-CI sofre variação máxima na formação do cluster, com $\frac{\mathfrak{R}_n[(PFPA)(MSA)]}{\mathfrak{R}_n(PFPA)} \approx 3,8$, em média. Na ordem crescente da atividade de Rayleigh à temperatura ambiente, estes aglomerados podem ser organizados da seguinte forma: (PFPA)(MET) < (PFPA)(AF)-CI < (PFPA)(SA)-CI < (PFPA)(MSA)-CI. Como o SA é um dos mais importantes ANPs, comparamos os valores $\mathfrak{R}_n[(PFPA)(SA)]$ do presente trabalho e $\mathfrak{R}_n[(SA)(SA)]$ da seção anterior ambos calculados ao nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, e observamos que $\mathfrak{R}_n[(PFPA)(SA)]$ é 29% superior ao de $\mathfrak{R}_n[(SA)(SA)]$.

3.2.2 Efeito da temperatura na estabilidade dos aglomerados

Uma vez que o efeito da temperatura sobre a estabilidade termodinâmica dos aglomerados moleculares é uma questão relevante no contexto da formação de aerossóis atmosféricos, efetuamos cálculos termoquímicos, para cada aglomerado binário, em quatro temperaturas diferentes 298, 271, 244 e 217 K, considerando o limite inferior (nível do solo) e o limite superior da troposfera. Os valores calculados da variação da energia livre de Gibb (ΔG) para todos os aglomerados são demonstrados na Figura 13.

Como se pode ver na figura 13, a variação da temperatura atmosférica tem um efeito variado sobre a estabilidade energética. Os quatro clusters binários: (PFPA)(MET), (PFPA)(SA)-CI, (PFPA)(AF)-CI, (PFPA)(MSA)-CI e (PFPA)(MSA)-CIV, que apresentam estabilidade energética à temperatura ambiente (298 K) tornam-se cada vez mais estabilidade à medida que a temperatura diminui com o aumento da altitude troposférica em todos os níveis de cálculo.

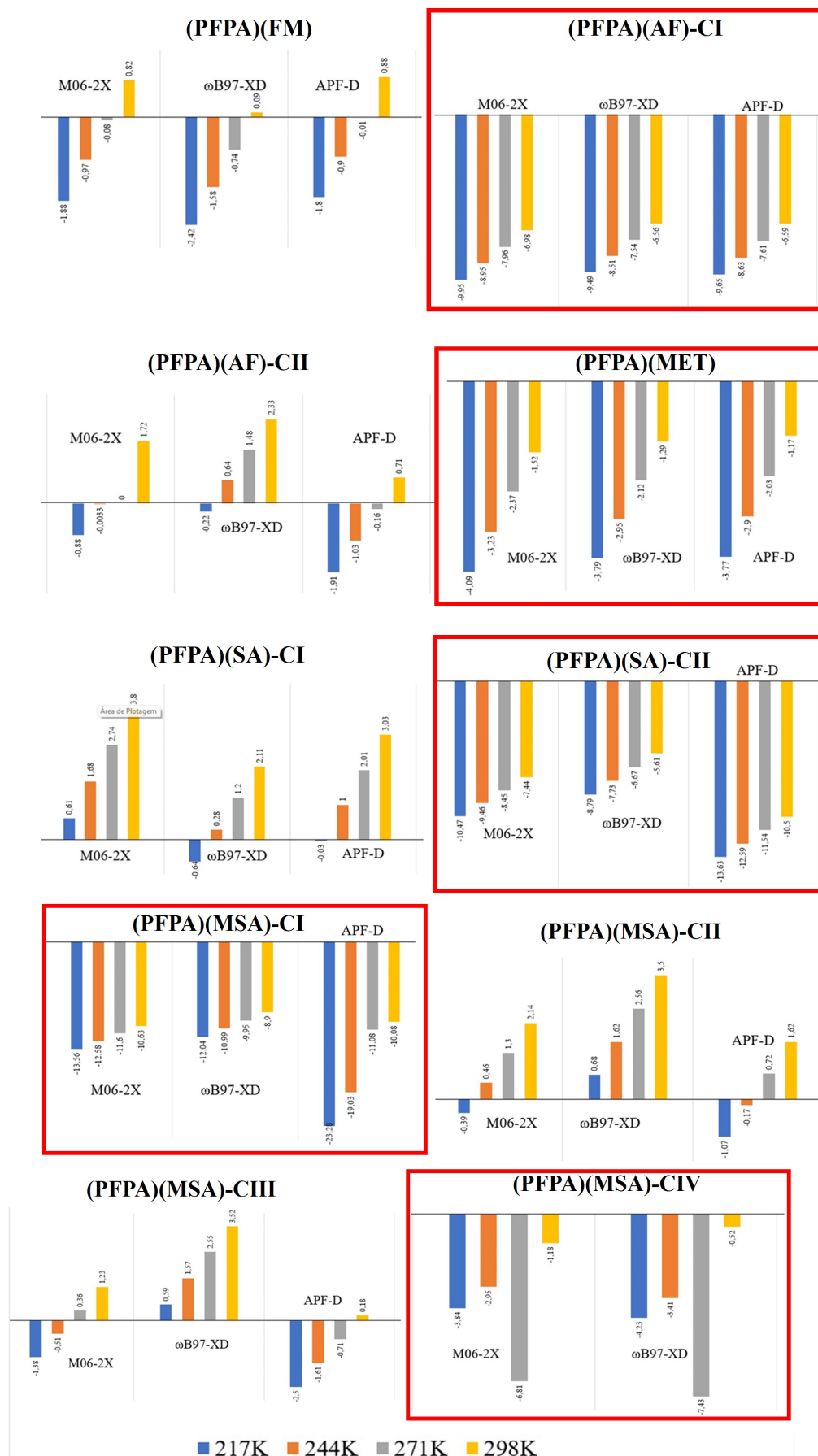


Figura 13 – Variação da energia livre de ligação ΔG (kcal/mol) com a temperatura para os aglomerados binários de PFPA com moléculas atmosféricas obtidas por quatro modelos: M06-2X, ω B97-XD e APF-D, com 6-311++G(3df,3pd).

Noutras conformações destes aglomerados (PFPA)(SA)-CII, (PFPA)(AF)-CII, (PFPA)(MSA)-CII e (PFPA)(MSA)-CIII que são energeticamente instáveis a 298 K, o valor positivo de ΔG diminui com a redução da temperatura, mas na maioria dos casos, não atinge um valor negativo. De acordo com os resultados dos modelos M06-2X/aug-cc-pVTZ e APF-D/aug-cc-pVTZ, o (PFPA)(MSA)-CII e o (PFPA)(MSA)-CIII podem ter uma ligeira probabilidade de formação a temperaturas muito baixas – abaixo de 217 K. No entanto, no caso do aglomerado binário de PFPA com FM, há uma indicação clara, em todos os modelos, de que a baixas temperaturas, a grande altitude, favorecem a formação de (PFPA)(FM).

3.3 Aglomerados ternários de PFPA em condições ambientais

Nesta seção investigamos o comportamento dos aglomerados ternários formados na atmosfera entre PFPA, H_2SO_4 e monoetanolamina (MEA, $NH_2CH_2CH_2OH$). Numa secção anterior, observámos que o PFPA forma potencialmente fortes aglomerados binários ligados a hidrogénio com moléculas orgânicas que ocorrem naturalmente, cuja força aumenta a temperaturas mais baixas acima do nível do solo. O H_2SO_4 é considerado o mais significativo entre os chamados precursores de nucleação atmosférica que servem como blocos de construção iniciais para a formação de aerossóis secundários [160, 161, 187–189]. Estes precursores são críticos no processo de nucleação atmosférica, onde aglomerados de moléculas se unem para criar pequenas partículas, que podem crescer e eventualmente influenciar a qualidade do ar, o clima e a formação de nuvens. O MEA, por outro lado, é uma amina primária e um composto orgânico comumente utilizado na indústria química, onde serve como um importante absorvente para a remoção de dióxido de carbono (CO_2) de gases industriais [162, 163]. Também é utilizado na produção de certos surfactantes, cosméticos e produtos farmacêuticos. Embora o MEA não seja extensivamente estudado como outros precursores de nucleação, como o H_2SO_4 , pesquisas recentes mostraram que as aminas, incluindo o MEA, podem aumentar as taxas de nucleação e participar no crescimento de aglomerados moleculares na atmosfera, levando em última análise à criação de partículas de aerossol [190, 191].

Uma vez que se descobriu que as interações ácido-base fornecem estabilidade ao processo de nucleação, elas também podem desempenhar um papel relevante na formação de aglomerados moleculares acionados por PFPA que são transportados para longas distâncias através do ar. Em nosso trabalho, consideramos diferentes possíveis composições de clusters ternários de PFPA, H_2SO_4 e MEA, nomeadamente (PFPA)(SA)₂, (PFPA)(MEA)₂ e (PFPA)(SA)(MEA) e analisamos

a estrutura e termoquímica propriedades de cada composição de cluster usando DFT, a fim de obter informações sobre a natureza das interações intermoleculares do PFPA com moléculas atmosféricas.

3.3.1 Análise da Estrutura dos Aglomerados

As geometrias otimizadas dos conformadores energeticamente estáveis dos aglomerados ternários (PFPA)(SA)₂, (PFPA)(MEA)₂ e (PFPA)(SA)(MEA), considerados no presente trabalho, são apresentadas nas figuras 14, 15 e 16, respectivamente. A estrutura de equilíbrio e as propriedades moleculares relevantes do PFPA isolado foram discutidas na sessão anterior [162]. Como podemos ver, as geometrias dos aglomerados são estabilizadas pela ação de diferentes combinações de interações não covalentes.

Estas interações incluem a ligação de hidrogênio intra-molecular (HB), a ligação de hidrogênio inter-molecular entre monômeros neutros (referida como HB neutra) e a ligação iônica mediada por transferência de prótons (PT) (referida como HB iônica). Os três monômeros participantes –PFPA(CH₃CH₂COOH), SA(H₂SO₄) e MEA (OHCH₂CH₂NH₂) – atuam simultaneamente como doadores e receptores de prótons, formando, na maioria dos casos, aglomerados moleculares cíclicos de forma fechada.

As configurações estruturais dos aglomerados otimizados pelos dois modelos utilizados são praticamente as mesmas, com ligeiras variações dos parâmetros HB entre si, conforme indicado nas figuras. Os aglomerados foram dispostos por ordem ascendente de energia eletrônica, sendo o conformador de mais baixa energia de cada espécie de aglomerado designado por CI. Os HBs neutros e iônicos presentes nos clusters estão representados por linhas cinzentas a tracejado e identificados com letras maiúsculas A, B, C, etc. Uma seta curva verde de dupla face é utilizada para indicar o local de transferência de prótons dentro de um determinado aglomerado, tal como identificado por análises de parâmetros estruturais e cargas atômicas parciais NBO. De acordo com a definição descrita na literatura [192], consideramos uma ocorrência de transferência de prótons no interior do aglomerado quando as cargas parciais dos monômeros participantes atingem uma magnitude de pelo menos 0,5e. Isto implica que, para que a transferência de prótons ocorra, deve haver uma diferença significativa na carga parcial entre os grupos dador e aceitador envolvidos na transferência.

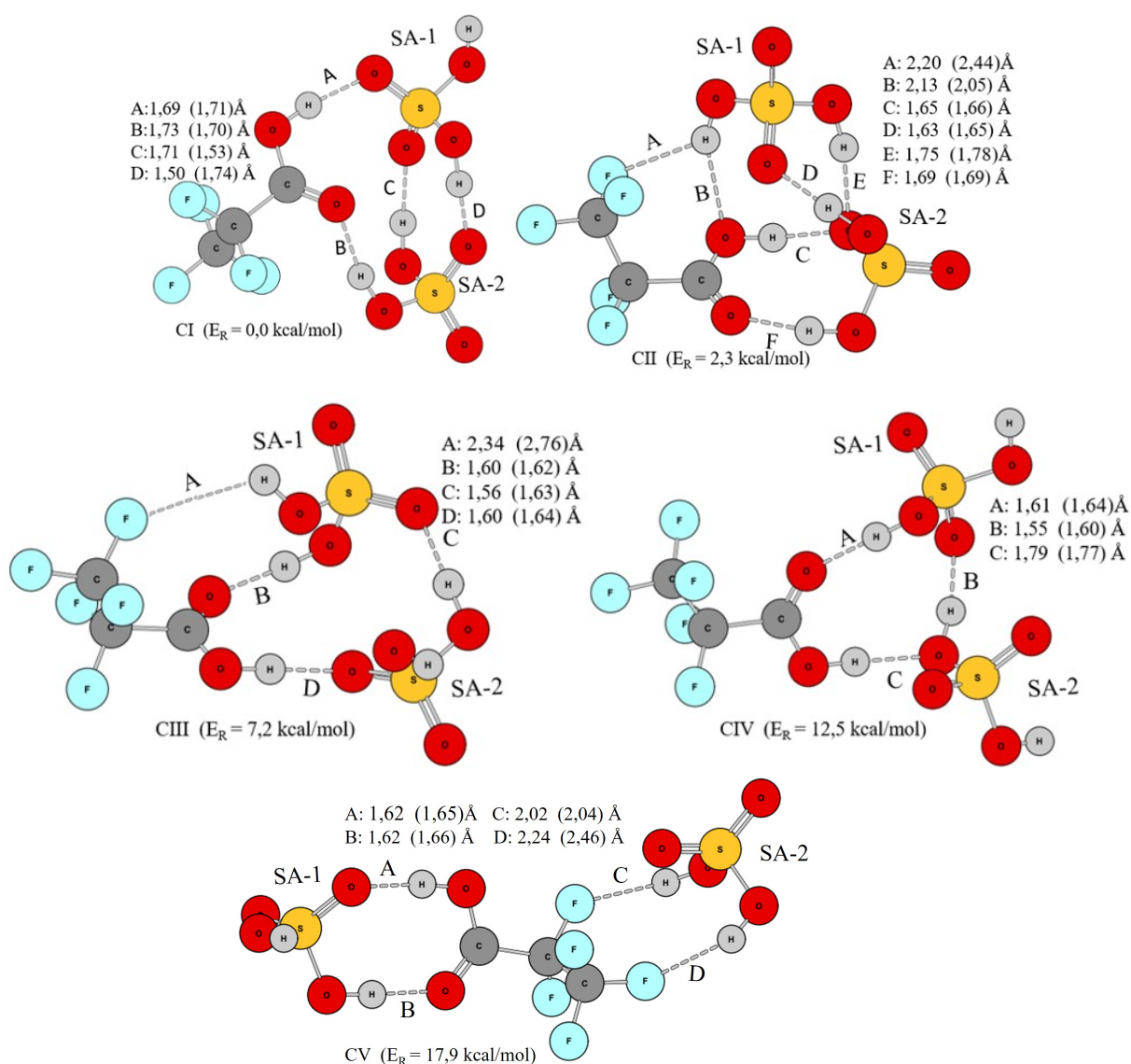


Figura 14 – Estruturas otimizadas dos clusters ternários de PFPA com SA considerados no presente trabalho. As linhas tracejadas cinza marcadas com letras maiúsculas (A, B, C, etc.) representam as ligações de hidrogênio intermoleculares. Os números representam os comprimentos das ligações de hidrogênio obtidos pelo Modelo 1 (Modelo 2).

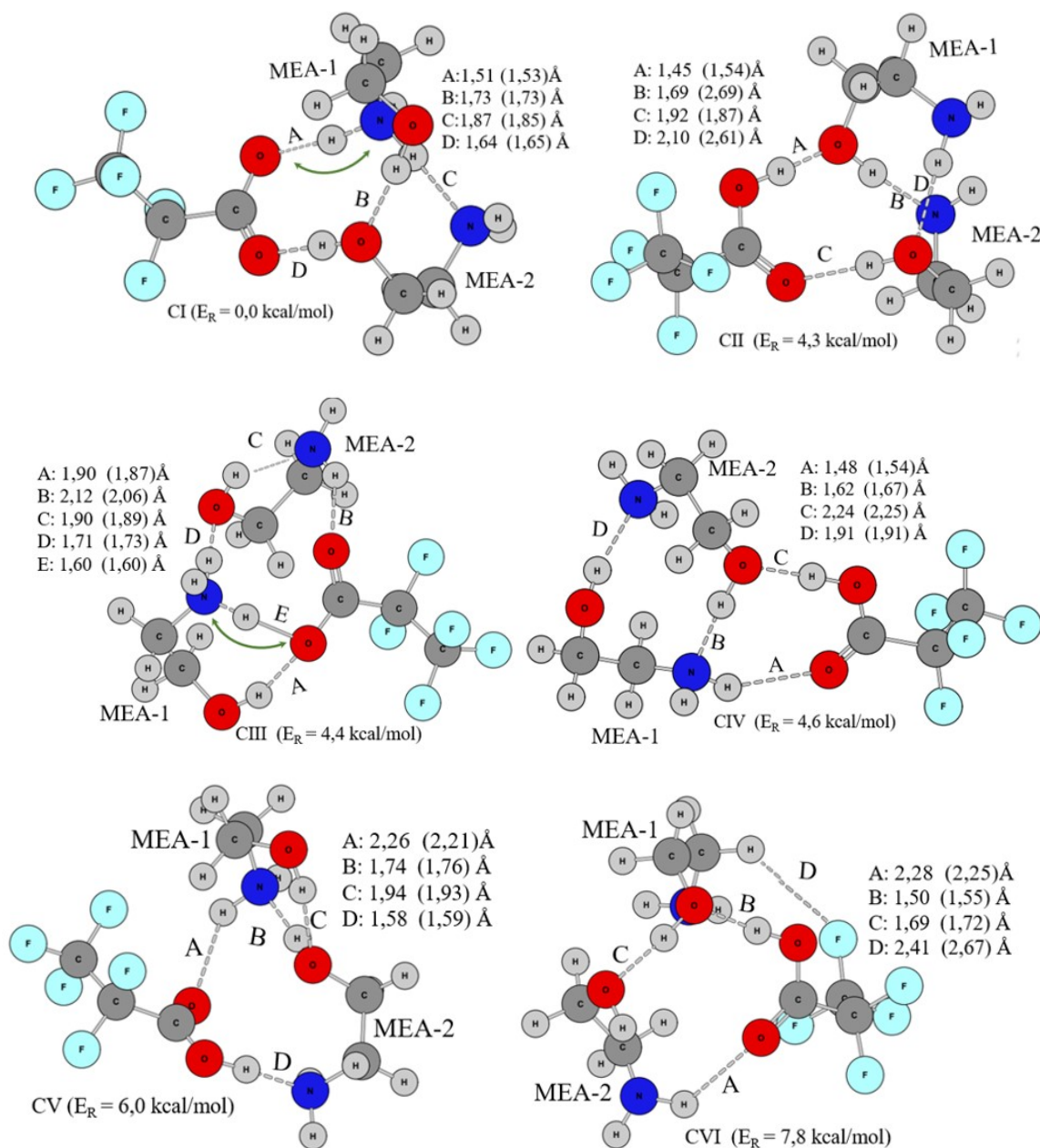


Figura 15 – Estruturas otimizadas dos clusters ternários de PFPA com MEA considerados no presente trabalho. As linhas tracejadas cinza marcadas com letras maiúsculas (A, B, C, etc.) representam as ligações de hidrogênio intermoleculares. Os números representam os comprimentos das ligações de hidrogênio obtidos pelo Modelo 1 (Modelo 2). A seta dupla curva na cor verde representa o local de transferência de prótons.

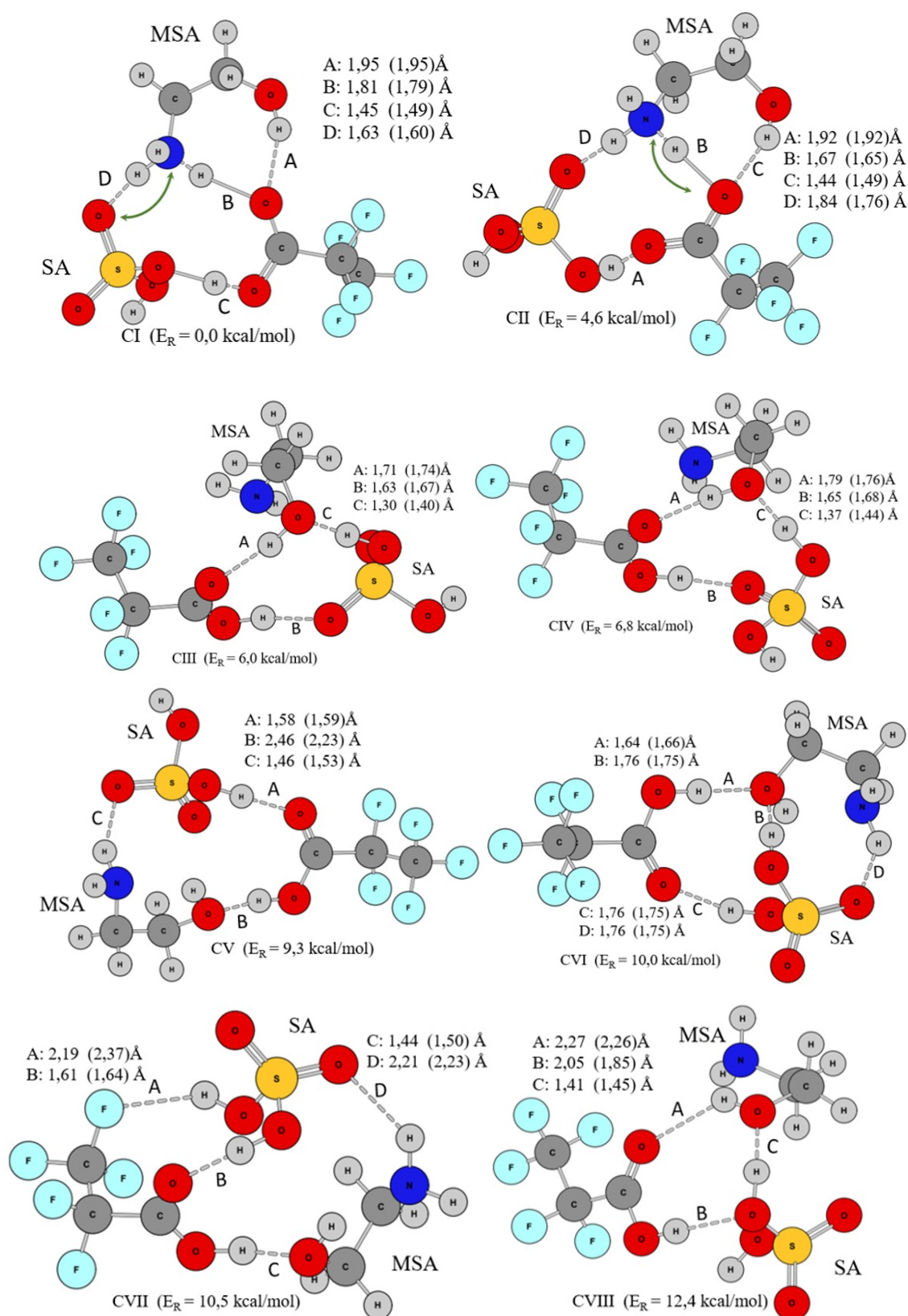


Figura 16 – Estruturas otimizadas dos clusters ternários de PFPA com SA e MEA considerados no presente trabalho. As linhas tracejadas cinza marcadas com letras maiúsculas (A, B, C, etc.) representam as ligações de hidrogênio intermoleculares. Os números representam os comprimentos das ligações de hidrogênio obtidos pelo Modelo 1 (Modelo 2). A seta dupla curva na cor verde representa o local de transferência de prótons.

3.3.2 Aglomerados de (PFPA)(SA)₂

Foram identificados cinco conformadores deste aglomerado, todos estabilizados pela formação de várias ligações de hidrogênio intermoleculares entre os monômeros neutros, como se mostra na Figura 14. O número de HBs formadas em cada conformer do cluster varia de 3 (em CIV) a 5 (CII) e os comprimentos das ligações de hidrogênio (r_{HB}) variam de 1,50 (1,53) Å a 2,34 (2,76) Å de acordo com o Modelo 1 (Modelo 2). O conformador mais estável energeticamente (CI) tem quatro fortes HBs do tipo O – H ... O, pois o PFPA doa próton a uma porção SA e aceita próton da outra porção SA, formando dois HBs através de seu grupo COOH e as duas porções SA formam dois outros HBs entre si. Também se observa um comportamento semelhante do PFPA na CIV.

No entanto, uma interação mais fraca entre as duas moléculas SA torna a CIV energeticamente menos estável com uma energia relativa de +12,5 kcal/mol em relação à CI. O comprimento médio da HB (r_{HB}), a distância média O – O através da HB ($\bar{R}_{OO}$) e o ângulo médio de ligação ($\bar{\theta}_{HB}$) em CI, conforme determinado pelo Modelo I, são 1,66 Å, 2,64 Å e 171°, respetivamente. Estes valores aderem de perto aos critérios para uma ligação de hidrogênio de força moderada, tal como definido na literatura [193]. Na CII, os parâmetros correspondentes são os seguintes: $r_{HB} = 1,77$, $\bar{R}_{OO} = 2,73$ Å e $\bar{\theta}_{O-H...O} = 165^\circ$.

Estes valores também se enquadram na categoria de HBs moderados. No entanto, quando comparados com a CI, tanto r_{HB} quanto $\bar{R}_{OO}$ na CII são mais longos, enquanto $\bar{\theta}_{O-H...O}$ é menor. Essas diferenças provavelmente explicam a CII ser 2,3 kcal/mol menos estável que a CI apesar de ter um número maior de HBs. Assim, há conformações onde os átomos de flúor (F) do PFPA participam de interações de ligação de hidrogênio. Entre as cinco conformações, apenas em CIII e CV observamos a participação direta do flúor formando HBs do tipo O – H ... F, onde as ligações C – F atuam como aceitador de prótons. No entanto, os comprimentos das ligações O – H ... F são bastante elevados em comparação com o comprimento médio da ligação O – H ... O (1,67 Å) e, conseqüentemente, a força da ligação O – H ... F deveria ser mais fraca. Assim, apesar de ser o átomo mais eletronegativo, as ligações de hidrogênio com o átomo de flúor não contribuem significativamente para a estabilidade dos aglomerados. Isto é consistente com a literatura que mostra que o flúor orgânico é um fraco aceitador de ligações de hidrogênio [194, 195]. A CV de (PFPA)(SA)₂, que é a conformação menos estável energeticamente entre os considerados, é o único que possui duas ligações de hidrogênio O – H ... F (HBs). Isto é facilitado pela colocação de duas moléculas SA em extremidades opostas do

PFPA, minimizando assim os obstáculos estéreis aos átomos de flúor. Esta é a única conformação que não tem uma estrutura cíclica.

Tabela 7 – Valores calculados das cargas parciais NBO (em frações de cargas eletrônicas) associadas aos diferentes conformadores dos aglomerados ternários (PFPA)(SA)₂ obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e pelo Modelo 2: ωB97-XD/6-311++G(3df,3pd).

SISTEMA	MODELO	PFPA	SA-1	SA-2
(PFPA)(SA) ₂ - CI	1	– 0,008 e	– 0,016 e	0,024 e
	2	– 0,001 e	0,008 e	0,005 e
(PFPA)(SA) ₂ -CII	1	0,005 e	– 0,013 e	0,008 e
	2	0,007 e	0,007 e	– 0,014 e
(PFPA)(SA) ₂ -CIII	1	0,012 e	– 0,012 e	0
	2	0,0155 e	– 0,0063 e	– 0,0092 e
(PFPA)(SA) ₂ -CIV	1	0,024 e	– 0,041 e	0,018 e
	2	0,018 e	0,008 e	– 0,026 e
(PFPA)(SA) ₂ -CV	1	0,016 e	– 0,007 e	– 0,009 e
	2	0,012 e	– 0,008 e	– 0,004 e

Após as análises estruturais e de carga, não foi observada transferência de prótons em nenhuma das conformações (PFPA)(SA)₂, o que é esperado, uma vez que a transferência de prótons ocorre principalmente na interação ácido-base. As cargas parciais NBO dos monômeros são também inferiores à magnitude de 0,5 e , como se pode ver na Tabela 7.

3.3.3 Aglomerados de (PFPA)(MEA)₂

A natureza das interações intermoleculares nos aglomerados ternários formados entre o PFPA e duas moléculas de MEA, (PFPA)(MEA)₂, são ligeiramente diferentes do cluster (PFPA)(SA)₂. De entre as seis conformações de (PFPA)(MEA)₂ consideradas neste capítulo, duas (CI e CIII) indicam a ocorrência de transferência de prótons entre o PFPA e uma das moléculas de MEA, formando aglomerados (PFPA[–])(MEA⁺)(MEA) e HB iônico do tipo N – H⁺ ... O[–], o que é bem suportado pelos cálculos de carga parcial NBO. Em ambos as conformações, a grande distância entre os átomos de oxigênio e hidrogênio do COOH do PFPA (rotulado pela letra A nas respectivas figuras) mostra claramente que ocorreu uma separação completa de carga da ligação OH durante a formação do cluster.

Assim, nestes dois casos, temos interações entre PFPA[–] ou CF₃CF₂COO[–] e MEA⁺ ou OHCH₂CH₂NH₃⁺. Os locais de transferência de prótons são indicados por uma seta curva verde de duas pontas. Como se pode ver na Tabela 2, as cargas parciais do PFPA e da MEA-1 são –

0,81e (−0,82e) e 0,78e (0,78e), respectivamente no Modelo 1 (Modelo 2) na conformação mais estável (CI) do (PFPA)(MEA)₂, que são significativamente superiores a 0,5e. No caso da CIII, as cargas parciais nas mesmas moléculas são ainda ligeiramente superiores.

Tabela 8 – Valores calculados das cargas parciais NBO (em frações de cargas de elétrons) associadas a diferentes conformações do (PFPA)(MEA)₂ de aglomerados ternários obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2: ωB97-XD/6-311++G(3df,3pd).

SISTEMA	MODELO	PFPA	MEA-1	MEA-2
(PFPA)(MEA) ₂ -CI	1	− 0,814e	0,778e	0,035e
	2	− 0,817e	0,777e	0,040e
(PFPA)(MEA) ₂ -CII	1	− 0,084e	0,006e	0,078e
	2	− 0,068e	0,051e	0,017e
(PFPA)(MEA) ₂ -CIII	1	− 0,8714e	0,8315e	0,0399e
	2	− 0,864e	0,823e	0,041e
(PFPA)(MEA) ₂ -CIV	1	− 0,091e	0,027e	0,064e
	2	− 0,076e	0,026e	0,050e
(PFPA)(MEA) ₂ -CV	1	− 0,111e	0,061e	0,050e
	2	− 0,109e	0,062e	0,047e
(PFPA)(MEA) ₂ -CVI	1	− 0,093e	0,053e	0,040e
	2	− 0,081e	0,041e	0,040e

Do ponto de vista estrutural, a CI – a conformação mais estável de (PFPA)(MEA)₂ – é estabilizado pela formação de quatro ligações não covalentes intermoleculares – uma ligação iônica mediada por transferência de prótons $N - H^+ \cdots O^-$ – como discutido anteriormente, duas HBs neutras do tipo $O - H^+ \cdots O^-$ em que os MEAs são os dadores de prótons e uma HB do tipo $N - H \cdots N$ formada entre duas moléculas MEA. Por outro lado, a CIII tem um número maior de interações não covalentes, incluindo uma transferência de prótons mediada por $N - H^+ \cdots O^-$ HB iônico entre PFPA e MEA-1 como na CI e um forte HB intra-molecular de, aproximadamente, 1,9 Å em MEA-2. No entanto, o oxigênio do PFPA que perde prótons para o NH₂ do MEA-1, aceita simultaneamente prótons do grupo OH do mesmo MEA-1, o que pode efetivamente diminuir a força da ligação iônica até certo ponto e pode explicar a razão pela qual a CIII ter uma energia eletrônica mais elevada em comparação com a CI. A CIII é o único entre todos os aglomerados de (PFPA)(MEA)₂ considerados em que se observa uma HB intra-molecular. Em todas as outras conformações de (PFPA)(MEA)₂, quatro HBs neutras também são detectadas. Entre estas ligações onde o OH do PFPA atua como doador de prótons, formando ligação de hidrogênio do tipo $O - H \cdots O/N$, verifica-se um considerável estiramento da ligação OH, variando entre 0,063 e 0,075 Å.

Considerando ainda as duas HBs iônicas, $N - H^+ \cdots O^-$, presentes em CI e CIII, observamos que a distância interatômica entre o nitrogênio e o oxigênio é a mesma em ambas as conformações, que é, aproximadamente, 2,6 Å, mas a distância entre H^+ e O^- é 1,5 Å na CI enquanto que é de 1,6 Å na CIII, em ambos os modelos. Por outro lado, comparando os parâmetros estruturais dos HBs neutros nas conformações CI e CIII, observamos que o comprimento médio da ligação dos HBs neutros ($\bar{r}_{HB}$) é maior, e o ângulo médio de ligação ($\bar{\theta}_{HB}$) é menor em CII. Por exemplo, enquanto em CI, $\bar{r}_{HB} = 1,75$ Å e $\bar{\theta}_{HB} \approx 170^\circ$, em CII, $\bar{r}_{HB} = 1,91$ Å e $\bar{\theta}_{HB} \approx 153^\circ$, representando uma interação de ligação de hidrogênio mais fraca. A CI tem duas HBs do tipo $O - H \cdots O$ e uma do tipo $N - H \cdots N$, a CIII tem duas ligações de hidrogênio do tipo $N - H \cdots O$ e uma do tipo $O - H \cdots O$. Assim, individualmente, a HB iônica em CIII pode ser mais forte do que em CI, mas a força combinada das HBs neutras na CI pode ser superior à da CIII. Esta poderá ser outra razão para a maior energia eletrônica da CIII em comparação com a CI.

As energias relativas das conformações CII, CIII e CIV em relação à CI são praticamente as mesmas, situando-se entre 4,4 e 4,6 kcal/mol, embora as suas características estruturais sejam significativamente diferentes. Em ambas as conformações CII e CIV, a porção PFPA, através do seu grupo OH, doa prótons ao OH da MEA-1 (identificado pela letra A na figura) que, por sua vez, atua como dador de prótons ao NH_2 da MEA-2 (identificado por B), formando assim uma sequência de um $O - H \cdots O$ e um $O - H \cdots N$ do tipo HB. A principal diferença entre essas conformações reside nas diferentes posições relativas da molécula MEA-1 em relação à MEA-2, que permite à MEA-2 formar uma HB do tipo $N - H \cdots O$ com o PFPA em CIV, e uma HB, $O - H \cdots O$, com PFPA na CII, sendo o PFPA o aceitador de prótons em ambos os casos. Estas interações estão identificadas pela letra C na figura.

Além disso, uma quarta HB é formado em ambas as conformações (rotulado por D) como na CII, a porção MEA-1 forma uma HB, $N - H \cdots O$, doando próton ao OH de MEA-2 por meio de seu grupo NH_2 , enquanto na CIV utiliza o mesmo grupo NH_2 para aceitar o próton do OH de MEA-2 e forma uma HB, $O - H \cdots N$. O comprimento da ligação $O - H \cdots N$ é ligeiramente menor do que a ligação $N - H \cdots O$. A CVI é a única geometria de $(PFPA)(MEA)_2$ que possui HB do tipo $N - H \cdots F$, que novamente cai na categoria de HB fraco com $\bar{r}_{HB}(H \cdots B) = 2,41$ (2,67) Å e $R_{NF} = 3,13$ (3,40) Å no Modelo 1 (Modelo 2) e não deve contribuir efetivamente para a estabilidade energética.

3.3.4 Aglomerados de (PFPA)(SA)(MEA)

São consideradas oito conformações diferentes de aglomerados ternários 1:1:1 formados por PFPA, SA e MEA. As duas conformações de mais baixa energia (CI e CII), demonstram a transferência de prótons entre as moléculas de ácido e de base. Na CI, um dos grupos O – H de SA perde prótons para o NH₂ da MEA, formando um aglomerado (PFPA)(SA⁻)(MEA⁺), enquanto em CII, a transferência de prótons ocorre entre o grupo COOH do PFPA e o NH₂ da MEA, formando um aglomerado (PFPA⁻)(SA)(MEA⁺). Os comprimentos e ângulos de ligação do HB iônico, em N – H⁺ ... O⁻, são 1,63 (1,60) Å e 163° (174°) na CI e 1,60 (1,65) Å e 160° (174°) na CII no Modelo 1 (Modelo2). A análise NBO mostra que as frações de carga eletrônica em SA e MEA na CI são - 0,800e e + 0,870e, respectivamente, enquanto as mesmas para PFPA e MEA na CII são - 0,795e e + 0,880e, como no Modelo 1, o que corrobora a observação de que está presente um forte efeito de transferência de prótons nessas conformações. Os cálculos com o Modelo 2 mostram resultados semelhantes, como se pode ver na Tabela 9.

Para além das HBs iônicas, tanto a CI e CII apresentam três HBs neutros, dos quais um é do tipo O – H ... N e outros dois são do tipo O – H ... O. De fato, todas as conformações exibem dois ou mais HBs neutros do tipo O – H ... O e em todos os casos, com exceção da CVI, um deles é notavelmente um HB muito forte com uma ligação O – H superestendida ($R_{OH} > 1,0$ Å), enquanto as outras ligações são moderadas ou fracas em força. O valor médio do estiramento da ligação O – H (ΔR_{OH}) desses HBs, O – H ... O, fortes (rotulados sempre pela letra C na figura 16) é, aproximadamente, 0,077 Å, com CIII tendo a maior variação ($\Delta R_{OH} = 0,14$ Å). A distância média O – O (R_{OO}) através do HB e o ângulo médio de ligação ($\angle$ O – H ... O) são 2,45 Å e 174°, respectivamente, que mostram uma ligação de hidrogênio forte, tal como definido na literatura [193]. O mesmo pode ser visto em CI, onde temos $R_{OO} = 2,49$ Å e $\angle$ O – H ... O = 174°.

Tabela 9 – Valores calculados das cargas parciais NBO (em frações de cargas de elétrons) associadas a diferentes conformações (PFPA)(MA)(MEA) de aglomerados ternários obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2: ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).

SISTEMA	MODELO	PFPA	S.A.	M.E.A
(PFPA)(SA)(MEA)-CI	1	$-0,065e$	$-0,800e$	$0,870e$
	2	$-0,044e$	$-0,819e$	$0,863e$
(PFPA)(SA)(MEA)-CII	1	$-0,795e$	$-0,085e$	$0,880e$
	2	$-0,802e$	$-0,058e$	$0,860e$
(PFPA)(SA)(MEA)-CIII	1	$-0,006e$	$-0,123e$	$0,129e$
	2	$-0,005e$	$-0,093e$	$0,099e$
(PFPA)(SA)(MEA)-CIV	1	$-0,0192e$	$-0,0933e$	$0,1125e$
	2	$-0,009e$	$-0,078e$	$0,087e$
(PFPA)(SA)(MEA)-CV	1	$-0,038e$	$-0,060e$	$0,098e$
	2	$-0,020e$	$-0,060e$	$0,080e$
(PFPA)(SA)(MEA)-CVI	1	$-0,024e$	$-0,057e$	$0,081e$
	2	$-0,018e$	$-0,068e$	$0,086e$
(PFPA)(SA)(MEA)-CVII	1	$-0,045e$	$-0,055e$	$0,100e$
	2	$-0,038e$	$-0,048e$	$0,086e$
(PFPA)(SA)(MEA)-CVIII	1	$-0,010e$	$-0,113e$	$0,123e$
	2	$-0,020e$	$-0,090e$	$0,110e$

A CVI é a única conformação onde todos os seus três HBs neutros, do tipo $\angle O - H \cdots O$, são de força a moderada, como na literatura [193], com média $R_{OO}=2,68 \text{ \AA}$ e média $\angle O - H \cdots O = 165^\circ$. Na CVIII, o aglomeraado (PFPA)(SA)(MEA) com maior energia com uma grande diferença de energia de 12,4 kcal/mol do mínimo global, também contém três HBs neutros do tipo $O - H \cdots O$ na estrutura de equilíbrio. Entre esses HBs, o rotulado como C representa uma forte interação, com $R_{OO} = 2,49 \text{ \AA}$ e $\angle O - H \cdots O = 178^\circ$. Por outro lado, as outras duas ligações (rotuladas como A e B) são exemplos típicos de ligações de hidrogênio fracas, com $R_{OO}=2,49 (2,42) \text{ \AA}$ e $\angle O - H \cdots O = 178^\circ (178^\circ)$ para a ligação A (ligação B). Essas interações mais fracas podem contribuir para a estabilidade energética relativamente menor desse cluster. Para além disso, a CVII é o único cluster que apresenta uma HB fraca na interação $C - F \cdots H - O$, formada entre PFPA e SA, com $R_{OF} = 2,99 \text{ \AA}$ e $\angle O - H \cdots F = 140^\circ$ e sem estiramento OH.

Adicionalmente, as Configurações CV, CVI e CVII possuem um HB neutro do tipo $N - H \cdots O = S$, formado entre MEA e SA com N - H de MEA sendo o doador de prótons, mas todas essas ligações são fracas, com $R_{ON} = 3,00 \text{ \AA}$ (nos três clusters) e $\angle N - H \cdots O = 121^\circ$ (CV), 127° (CVI) e 134° (CVII).

Todos os valores numéricos mencionados nesta sessão foram obtidos utilizando o Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd). O modelo 2: ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd) fornece resultados muito semelhantes. As cargas NBO parciais nas fracções PFPA, SA e MEA da CIII a CVIII são todas bastante inferiores a 0,5e, o que apoia a conclusão de que não ocorreu qualquer transferência de prótons nestes aglomerados.

3.3.5 Análise da estabilidade termodinâmica e da constante de equilíbrio

Na Tabela 10, apresentamos a energia eletrônica de ligação calculada (ΔE) e a energia livre de formação de Gibbs de ligação (ΔG), ambas corrigidas para a energia de ponto zero (ZPE). Adicionalmente, incluímos os valores da constante de equilíbrio (K_{eq}) correspondentes a cada cluster, todos calculados a 298,15K usando ambos os níveis de cálculo. Os valores de K_{eq} foram calculados através da fórmula:

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (47)$$

onde $R=8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ é a constante universal dos gases e $T=298,15\text{K}$ é a temperatura ambiente.

Como podemos observar, todos os clusters apresentam valores negativos e expressivamente altos de ΔG em ambos os modelos, e a maioria deles também demonstra ΔG negativo, o que representaria uma maior estabilidade do cluster em comparação com os monômeros correspondentes à temperatura ambiente. De fato, entre os cinco (PFPA)(SA)₂ e seis (PFPA)(MEA)₂ conformações aqui considerados, apenas a conformação de maior energia em cada caso mostra instabilidade termodinâmica. Todas as oito conformações (PFPA)(MEA)(SA) apresentam ΔG negativo à temperatura ambiente em ambos os modelos. Os valores calculados de ΔE mostram certas dependências de modelo, sendo o ΔE (Modelo 2) ligeiramente inferior ao ΔE (Modelo 1) na maioria dos casos, onde as diferenças entre os dois modelos variam entre 0,5 - 7,5%. A diferença máxima é observada na CII de (PFPA)(MEA)₂, onde ΔE (Modelo 2) é superior a ΔE (Modelo 1) em cerca de 11%, o que constitui uma exceção, uma vez que em todos os outros grupos as variações se limitam a 7,7%. Os valores calculados de ΔG também mostram dependências de modelo semelhantes, embora o Modelo 2 mostre valores mais baixos num maior número de casos. Entre as três composições de clusters, o (PFPA)(MEA)(SA) tem a maior estabilidade termodinâmica com o valor mais baixo de ΔG que é $-14,3$ ($-18,2$) kcal/mol obtido no Modelo 1 (Modelo 2).

As diferenças entre os valores de ΔG dos mínimos locais e os do mínimo global de cada composição de agregados são bastante apreciáveis. Consequentemente, a CI de cada composição

de aglomerado é a que mais contribui quando se calcula o efeito de múltiplos conformadores na energia livre de ligação do aglomerado ou, por outras palavras, $\Delta G_{MC} = \Delta G$ (CI) nas três composições de aglomerado – (PFPA)(SA)₂, (PFPA)(MEA)₂ e (PFPA)(MEA)(SA).

A constante de equilíbrio de um sistema químico é uma medida da proporção de produtos e reagentes presentes num determinado estado de equilíbrio. No contexto da formação do aglomerado de partículas atmosféricas, a magnitude da constante de equilíbrio está diretamente relacionada com a extensão da variação da energia livre de Gibbs. Uma menor variação da energia livre corresponde a uma maior constante de equilíbrio, indicando uma maior concentração de aglomerados formados na atmosfera. Portanto, uma constante de equilíbrio alta significa que a formação de aglomerados é favorecida em relação à dissociação. Em cada composição de aglomerados aqui considerada – (PFPA)(SA)₂, (PFPA)(MEA)₂ e (PFPA)(MEA)(SA) – as variações de energia livre dos mínimos locais são significativamente maiores que a do mínimo global (CI).

Como resultado, a CI apresenta consistentemente um valor de constante de equilíbrio muito mais elevado, indicando que esta configuração específica é energeticamente mais favorecida do que outras. Além disso, ao comparar o mínimo global de cada composição, observa-se a seguinte ordem: $Keq[(PFPA)(MEA)(SA)] \approx 10^{10} > Keq[(PFPA)(SA)_2] \approx 10^9 > Keq[(PFPA)(MEA)_2] \approx 10^6$, conforme determinado pelo Modelo 1.

Isto implica que, em condições ambientais, a população relativa da CI do aglomerado (PFPA)(MEA)(SA) será aproximadamente 10.000 vezes maior do que a da CI de (PFPA)(MEA)₂, e aproximadamente, 10 vezes maior que a da CI de (PFPA)(SA)₂, confirmando que a interação com uma combinação ácido-base é importante para a participação efetiva do PFPA na formação de aglomerados.

Tabela 10 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG) e das constantes de equilíbrio (K_{eq}), a 298,15 K, para diferentes aglomerados ternários formados por PFPA com SA e MEA, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).

SISTEMA	MODELO	ΔE	ΔG	K_{eq}
(PFPA)(MEA) ₂ -CI	1	– 31,14	– 8,99	$4,0 \times 10^6$
	2	– 33,44	– 10,67	$6,8 \times 10^7$
(PFPA)(MEA) ₂ -CII	1	– 26,85	– 3,99	$8,5 \times 10^2$
	2	– 23,92	– 1,64	$1,6 \times 10^1$
(PFPA)(MEA) ₂ -CIII	1	– 25,86	– 2,26	$4,5 \times 10^0$
	2	– 27,72	– 4,31	$1,5 \times 10^3$
(PFPA)(MEA) ₂ -CIV	1	– 26,81	– 4,84	$3,6 \times 10^3$
	2	– 27,21	– 5,00	$4,6 \times 10^3$
(PFPA)(MEA) ₂ -CV	1	– 25,45	– 2,84	$1,2 \times 10^2$
	2	– 25,51	– 2,23	$4,3 \times 10^1$
(PFPA)(MEA) ₂ -CVI	1	– 23,73	– 0,08	$1,1 \times 10^0$
	2	– 22,96	0,89	$2,2 \times 10^{-1}$
(PFPA)(SA) ₂ -CI	1	– 35,76	– 12,16	$8,4 \times 10^8$
	2	– 35,35	– 9,98	$2,1 \times 10^7$
(PFPA)(SA) ₂ -CII	1	– 32,71	– 8,23	$1,1 \times 10^6$
	2	– 33,05	– 7,19	$1,9 \times 10^5$
(PFPA)(SA) ₂ -CIII	1	– 28,70	– 5,67	$1,4 \times 10^4$
	2	– 29,23	– 5,19	$6,4 \times 10^3$
(PFPA)(SA) ₂ -CIV	1	– 23,21	– 0,18	$1,4 \times 10^0$
	2	– 24,02	– 0,42	$2,0 \times 10^0$
(PFPA)(SA) ₂ -CV	1	– 17,85	4,12	$9,5 \times 10^{-4}$
	2	– 18,89	3,40	$3,2 \times 10^{-3}$
(PFPA)(MEA)(SA)-CI	1	– 37,82	– 14,28	$3,1 \times 10^{10}$
	2	– 40,73	– 18,22	$2,4 \times 10^{13}$
(PFPA)(MEA)(SA)-CII	1	– 33,52	– 10,38	$4,1 \times 10^7$
	2	– 35,63	– 12,53	$1,5 \times 10^9$
(PFPA)(MEA)(SA)-CIII	1	– 33,74	– 9,64	$1,2 \times 10^7$
	2	– 32,15	– 7,50	$3,2 \times 10^5$
(PFPA)(MEA)(SA)-CIV	1	– 32,47	– 8,78	$2,8 \times 10^6$
	2	– 32,05	– 8,00	$7,4 \times 10^5$
(PFPA)(MEA)(SA)-CV	1	– 29,29	– 5,76	$1,7 \times 10^4$
	2	– 29,58	– 5,43	$9,7 \times 10^3$
(PFPA)(MEA)(SA)-CVI	1	– 28,12	– 5,33	$8,1 \times 10^3$
	2	– 29,05	– 5,73	$1,6 \times 10^4$
(PFPA)(MEA)(SA)-CVII	1	– 28,58	– 4,92	$4,1 \times 10^3$
	2	– 28,73	– 5,26	$7,2 \times 10^3$
(PFPA)(MEA)(SA)-CVIII	1	– 26,39	– 2,06	$3,2 \times 10^1$
	2	– 25,36	– 1,75	$1,9 \times 10^1$

Considerando a grande variação de temperatura na troposfera, efetuamos cálculos ter-

moquímicos para cada cluster ternário a três temperaturas diferentes: 298K, 244K e 217K.

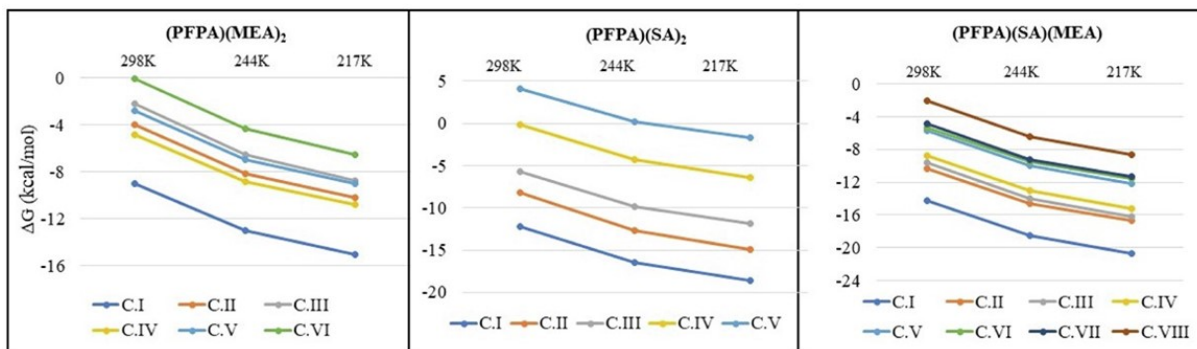


Figura 17 – Dependência da energia livre de ligação ΔG (kcal/mol) com a temperatura dos conformêros de cluster ternário de PFPA com SA e MEA obtidos pelo Modelo 1.

As variações de ΔG com a temperatura para os aglomerados obtidos pelo Modelo 1 são demonstradas na figura 17, que mostra que a estabilidade termodinâmica aumenta para todos os aglomerados à medida que a temperatura diminui. Observou-se que as Conformações III e VI de $(PFPA)(MEA)_2$ e as Conformações IV e V de $(PFPA)(SA)_2$, que são termodinamicamente instáveis a 298K com valores ΔG positivos, tornam-se todos estáveis, baixando o seu valor ΔG negativo com a diminuição da temperatura.

3.3.6 Interação com a radiação solar

A Tabela 5, mostra os valores dos momentos de dipolo calculados pelos dois modelos são bastante semelhantes na maioria dos casos, com a CI de $(PFPA)(MEA)_2$ tendo o momento de dipolo mais elevado ($\mu \approx 9$ D) entre todas as composições do cluster. Os momentos de dipolo, no entanto, variam consideravelmente entre as conformações de cada composição de cluster. Por exemplo, entre as conformações de $(PFPA)(MEA)(SA)$, a CVI tem o momento de dipolo mais elevado em ambos os modelos ($\mu \approx 7$ D), enquanto a CIV possui o menor momento de dipolo, com $\mu \approx 3$ D. No caso do $(PFPA)(MEA)_2$, enquanto a CI tem o momento de dipolo mais elevado com $\mu \approx 7$ D, a CVI tem o momento de dipolo mais baixo com $\mu \approx 4$ D. As polarizabilidades isotrópicas ($\bar{\alpha}$), por outro lado, não apresentam tais variações e, dentro de cada composição do cluster, os valores individuais de $\bar{\alpha}$ das conformações situam-se muito próximos do respectivo valor médio ($\langle \bar{\alpha} \rangle$), como evidenciado pelos respectivos Desvios Padrão Relativos (RSD). Os RSD($\bar{\alpha}$) para $(PFPA)(SA)_2$, $(PFPA)(MEA)_2$ e $(PFPA)(MEA)(SA)$, obtidos pelo Modelo 1, são apenas 0,53%, 0,95% e 0,65%, respectivamente. Considerando os valores de

$\langle \bar{\alpha} \rangle$ obtidos pelo Modelo 1, podemos ordenar as composições dos clusters por ordem crescente de polarizabilidade da seguinte forma: (PFPA)(SA)₂ [$\langle \bar{\alpha} \rangle = 116,1$ ua] < (PFPA)(MEA)(SA) [$\langle \bar{\alpha} \rangle = 121,7$ ua] < (PFPA)(MEA)₂ [$\langle \bar{\alpha} \rangle = 129,3$ ua].

Efetuada a mesma análise com anisotropia da polarizabilidade ($\Delta\alpha$), observamos uma ordem diferente de anisotropia crescente: (PFPA)(MEA)₂ [$\langle \Delta\alpha \rangle = 26,2$ ua] < (PFPA)(MEA)(SA) [$\langle \Delta\alpha \rangle = 28,3$ ua] < (PFPA)(SA)₂ [$\langle \Delta\alpha \rangle = 30,9$ ua], onde $\langle \Delta\alpha \rangle$ é a média dos valores de das conformações do cluster. Assim, dentre as três composições de cluster aqui consideradas, apesar de (PFPA)(MEA)₂ exibir a maior polarizabilidade e, conseqüentemente, o maior volume molecular, é a menos anisotrópica dentre elas. A composição (PFPA)(MEA)(SA) situa-se entre (PFPA)(MEA)₂ e (PFPA)(SA)₂ em termos de polarizabilidade e anisotropia. O RSD($\Delta\alpha$) para (PFPA)(SA)₂, (PFPA)(MEA)₂ e (PFPA)(MEA)(SA) obtido a partir do Modelo 1 é de 12,8%, 13,1% e 12,6%, respectivamente, indicando que os valores de anisotropia das conformações dentro de cada composição de aglomerado apresentam uma variação considerável em torno da média em comparação com a polarizabilidade isotrópica. O modelo 2 apresenta tendências semelhantes nos resultados. Ao considerar os valores individuais de $\Delta\alpha$ das conformações dentro de cada composição dos aglomerados, observamos que entre as conformações (PFPA)(MEA)₂, CIV apresenta a maior anisotropia. Da mesma forma, entre as conformações (PFPA)(SA)₂ e (PFPA)(MEA)(SA), CV em ambas as composições de aglomerado demonstram o nível mais elevado de anisotropia.

Tanto a atividade de Rayleigh como o grau de despolarização dependem da polarizabilidade isotrópica média ($\bar{\alpha}$) e da anisotropia ($\Delta\alpha$) do sistema. No entanto, sendo $\bar{\alpha}$ o principal contribuinte na atividade de Rayleigh, as grandes variações de $\Delta\alpha$ ao redor do valor médio em cada composição de cluster não afetam os valores de ($\langle \mathfrak{R}_n \rangle$). Por outro lado, as variações de σ_n seguem o mesmo padrão da $\Delta\alpha$ - grande anisotropia, maior é o grau de despolarização.

Assim, as atividades de Rayleigh dos conformadores individuais em todas as composições do cluster permanecem próximas do respectivo valor médio das atividades de Rayleigh ($\langle \mathfrak{R}_n \rangle$) como para o Modelo 1, RSD ($\mathfrak{R}_n$) para (PFPA)(SA)₂, (PFPA)(MEA)₂ e (PFPA)(MEA)(SA) são 2,1%, 2,6% e 1,5%, respectivamente. Em ordem crescente de $\langle \mathfrak{R}_n \rangle$ na condição ambiente, as composições dos aglomerados podem ser dispostas da seguinte forma: (PFPA)(SA)₂ < (PFPA)(MEA)(SA) < (PFPA)(MEA)₂.

Tabela 11 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em Debye (D), polarizabilidade dipolar média ($\bar{\alpha}$), anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), grau de despolarização (σ_n) e atividade de Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em ua de diferentes aglomerados ternários estáveis de PFPA, obtidos pelo Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2: ω B97-XD/6-311++G(3df,3pd).

SISTEMA	MODELO	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	σ_n	$\mathfrak{R}_n$
(PFPA)(MEA) ₂ -CI	1	8,63	129,6	26,45	0,0055	764741
	2	9,09	131,9	25,27	0,0049	790910
(PFPA)(MEA) ₂ -CII	1	5,12	130,1	25,99	0,0053	769861
	2	5,16	131,9	28,30	0,0061	792780
(PFPA)(MEA) ₂ -CIII	1	6,29	127,2	22,97	0,0043	735437
	2	6,71	130,0	22,97	0,0041	767521
(PFPA)(MEA) ₂ -CIV	1	4,67	129,9	31,79	0,0079	772978
	2	4,27	132,5	31,28	0,0074	803176
(PFPA)(MEA) ₂ -CV	1	5,53	128,9	26,32	0,0055	756092
	2	5,88	131,4	26,58	0,0054	786454
(PFPA)(MEA) ₂ -CVI	1	4,39	127,6	22,03	0,0040	739011
	2	4,38	130,3	21,40	0,0036	769371
(PFPA)(SA) ₂ -CI	1	5,67	115,9	32,08	0,0101	617671
	2	5,97	119,1	32,85	0,0100	651821
(PFPA)(SA) ₂ -CII	1	3,88	115,3	30,89	0,0095	610103
	2	3,94	118,0	30,72	0,0089	639029
(PFPA)(SA) ₂ -CIII	1	3,39	116,1	28,04	0,0077	616996
	2	3,46	118,9	28,15	0,0074	646504
(PFPA)(SA) ₂ -CIV	1	2,98	116,0	27,79	0,0076	615417
	2	2,86	118,8	27,48	0,0071	645295
(PFPA)(SA) ₂ -CV	1	5,13	117,0	37,68	0,0136	634762
	2	5,34	119,6	36,87	0,0125	660805
(PFPA)(MEA)(SA)-CI	1	7,11	121,9	27,94	0,0069	678459
	2	5,54	125,9	32,70	0,0089	726734
(PFPA)(MEA)(SA)-CII	1	6,48	122,2	28,59	0,0072	682868
	2	6,99	125,6	30,49	0,0078	722398
(PFPA)(MEA)(SA)-CIII	1	3,49	121,1	25,51	0,0059	668731
	2	3,56	123,9	24,39	0,0051	698209
(PFPA)(MEA)(SA)-CIV	1	2,96	121,5	24,07	0,0052	672177
	2	2,66	124,5	24,41	0,0051	705414
(PFPA)(MEA)(SA)-CV	1	3,72	121,9	34,05	0,0103	683152
	2	4,27	125,1	32,06	0,0087	717196
(PFPA)(MEA)(SA)-CVI	1	7,33	122,1	30,84	0,0084	684201
	2	7,53	124,7	31,00	0,0082	712037
(PFPA)(MEA)(SA)-CVII	1	4,69	121,1	30,04	0,0081	671840
	2	4,65	124,0	29,77	0,0076	702942
(PFPA)(MEA)(SA)-CVIII	1	4,14	119,8	23,70	0,0052	653257
	2	4,21	123,2	25,60	0,0057	691747

Assim, o (PFPA)(MEA)₂ apresenta a intensidade de dispersão de Rayleigh mais ele-

vada, que é cerca de 23% (22%) superior à do (PFPA)(SA)₂ e 13% (11%) superior à do (PFPA)(MEA)(SA), de acordo com o Modelo 1 (Modelo 2). No caso do PFPA isolado, os valores $\mathfrak{R}_n$ são calculados como 98766 e 104908 ua nos modelo 1 e 2, respetivamente.

Comparando os valores de $\mathfrak{R}_n$ (PFPA) com os dos clusters, observa-se que (PFPA)(MEA)₂ sofre variação máxima quando da formação dos clusters, com $\frac{\langle \mathfrak{R}_n \rangle[(PFPA)(MEA)_2]}{\mathfrak{R}_n(PFPA)} \approx 8$, seguido de (PFPA)(MEA)(SA) com $\frac{\langle \mathfrak{R}_n \rangle[(PFPA)(MEA)(SA)]}{\mathfrak{R}_n(PFPA)} \approx 7$, e (PFPA)(SA)₂ com $\frac{\langle \mathfrak{R}_n \rangle[(PFPA)(SA)_2]}{\mathfrak{R}_n(PFPA)} \approx 6$. Esses valores mostram que a relação entre a atividade de Rayleigh no aglomerado (PFPA)(SA)₂ e o PFPA isolado é inferior às relações dos outros ácidos orgânicos, incluindo o próprio ácido sulfúrico que forma aglomerado com o dímero de ácido sulfúrico, (SA)₂. Por exemplo, num estudo anterior [196] com M06-2X/aug-cc-pVTZ, verificou-se que, quando se forma o trímero H₂SO₄ ou (SA)₃, $\langle \mathfrak{R}_n \rangle$ aumenta, em aproximadamente, 9 vezes em comparação com $\mathfrak{R}_n$ (SA) e em (MSA)(SA)₂, $\mathfrak{R}_n$ aumenta, em aproximadamente, 7 vezes em comparação com $\mathfrak{R}_n$ (MSA), em que MSA significa ácido metanossulfónico. No que diz respeito ao grau de despolarização para a luz natural (σ_n), este é mais elevado em (MSA)(SA)₂ seguido de (PFPA)(MEA)(SA) e (PFPA)(MEA)₂ seguindo a mesma tendência de anisotropia. O grau médio de despolarização, $\langle \sigma_n \rangle$, das três composições de clusters são 0,0095 (0,0089) ua, 0,0071 (0,0077) ua e 0,0054 (0,0052) ua para (MSA)(SA)₂, (PFPA)(MEA)(SA) e (PFPA)(MEA)₂, respetivamente, no Modelo1 (Modelo 2).

3.4 Interação de PFPA com amônia e água (microhidratação)

A amônia (NH) é a base dominante na atmosfera, com uma concentração típica entre 0,1 e 10 ppb na baixa atmosfera continental, sendo proveniente principalmente de resíduos animais e emissões de atividades industriais e agrícolas [15]. De acordo com a literatura [197, 198] a NH₃ é classificada como a segunda substância química mais produzida globalmente, com cerca de 80% de sua produção destinada à indústria de fertilizantes, tornando-a diretamente responsável por alimentar aproximadamente 50% da população mundial. Além disso, a amônia tem sido reconhecida como um potencial vetor de energia renovável e um excelente material para armazenamento de hidrogênio. As soluções aquosas de amônia possuem uma elevada capacidade de absorção de CO₂, o que as torna úteis em estratégias de descarbonização [199]. Como molécula polar, a amônia é capaz de formar ligações de hidrogênio com diversas espécies presentes na atmosfera, resultando em sistemas moleculares complexos que podem influenciar significativamente a química atmosférica e o meio ambiente, formando de aerossóis via nucleação

e compostos nitrogenados tóxicos.

A importância da NH_3 na nucleação atmosférica tem sido amplamente estudada [15, 35, 180, 200–207]. Pesquisas indicam que a amônia reage com ácidos atmosféricos, como ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), formando sais de amônio, como nitrato de amônio (NH_4NO_3) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), os quais podem contribuir para a poluição atmosférica e a formação de partículas finas ($\text{PM}_{2.5}$) [15, 35, 200, 201, 207]. Estudos sugerem que clusters termodinamicamente estáveis de ácido oxálico- NH_3 podem participar da química da formação de novas partículas (NPF), sendo que sua posterior hidratação se mostra energeticamente mais favorável em comparação com os monohidratos de ácido oxálico [202, 203]. Nesta parte do nosso trabalho, pretendemos investigar o efeito da presença de NH_3 na estabilidade energética dos aglomerados microhidratados de PFPA.

Os clusters utilizados foram $(\text{PFPA})(\text{H}_2\text{O})_n$ e $(\text{PFPA})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1 - 4$) na temperatura de 273,15K e a pressão de 1atm. Calculamos as propriedades ópticas, seus os parâmetros termodinâmicos e intensidades de espalhamento de Rayleigh para nossos clusters citados usando DFT.

As figuras 18 e 19 mostram as moléculas de água e amônia se ligando com o PFPA. Primeiramente verificamos os aglomerados formados entre PFPA e água, e em seguida, introduzimos a amônia, colocando a molécula na região de maior possibilidade de formação de ligações $\text{O} - \text{H}$ com o PFPA. Em todos os sistemas buscamos observar o número de ligações diretas com o PFPA.

No caso dos clusters formados com água, os sistemas são cíclicos e há formação de duas ligações diretas, sendo a ligação $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$, do PFPA com uma molécula de água, é a mais forte, com 1,50 Å, de comprimento médio. Por outro lado, as ligações $\text{C} = \text{O} \cdots \text{H}$, possuem valores maiores, com média de 1,90 Å. Observamos que a medida que introduzimos moléculas de água, as ligações $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ e $\text{C} = \text{O} \cdots \text{H}$ tendem a ficar cada vez menores, indicando que a força entre as moléculas fica cada vez maior e a estabilidade aumenta.

Para os clusters formados com 2-4 moléculas de água, as ligações $\text{O} \cdots \text{H}$, aumentam com o número de moléculas de água no cluster, onde no cluster com $n=4$ há a formação de uma ligação ciclica de moléculas de água com grande energia de ligação, como é visto na tabela 12.

Na tabela 12 observamos que tanto as energias de ligação (ΔE) com a entalpia de formação (ΔH) aumentam continuamente com a introdução de moléculas de água, contudo, os aumentos tem uma variação cada vez menor. Na passagem de $n=1$ para $n=2$, no modelo 1, há aumento de

49%, de $n=2$ para $n=3$, aumento de 26% e de $n=3$ para $n=4$, aumento de 24%. No modelo 2, só há aumento na variação do (ΔE) quando passamos de $n=3$ para $n=4$, de apenas 1%. Para o (ΔH) há redução na variação na ordem de 49 (50%), 26 (25%) e 25 (26%). Dessa forma, observamos que há uma tendência a constância na variação de (ΔE) e (ΔH).

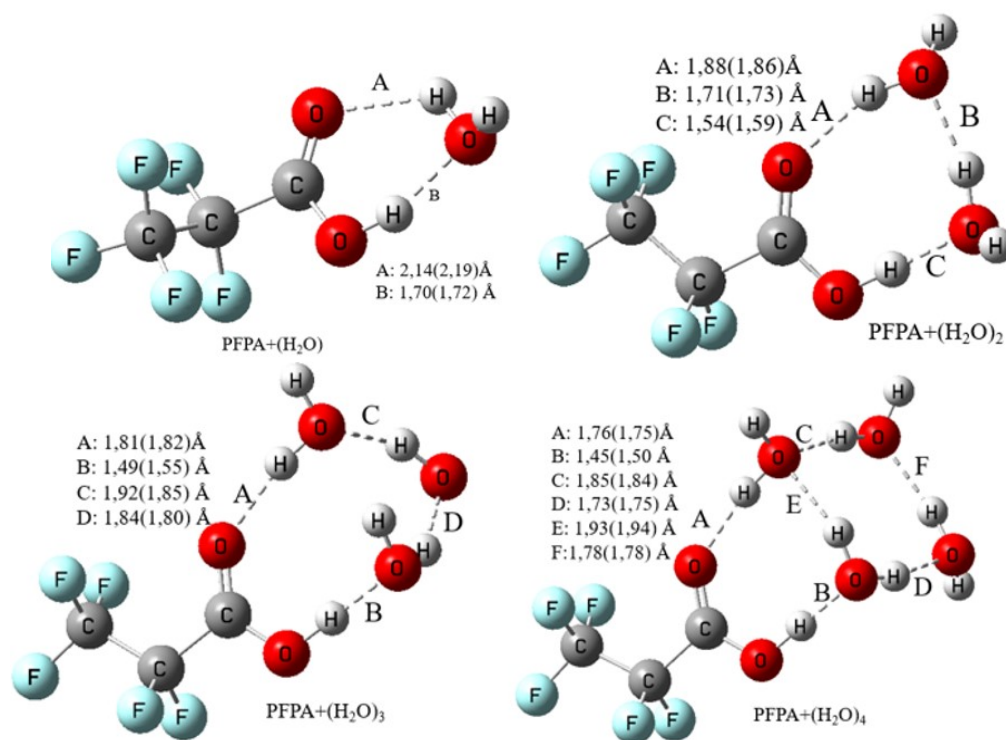


Figura 18 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do cluster de PFPA+(H₂O)_n, n=1 - 4.

No caso da energia livre de Gibbs, há um aumento (ΔG) quando o sistema passa de $n=1$ para $n=2$, $-2,32$ ($-1,63$) kcal/mol para $-3,38$ ($-2,46$) kcal/mol, um aumento médio de 50%; porém, ao introduzir mais moléculas de água, a estabilidade diminui. De $n=2$ para $n=3$, há uma redução de 50% no modelo 1 e 435% no modelo 2; com a introdução de mais uma molécula de água ($n=4$), há um pequeno aumento de 5% no modelo 1 e um expressivo aumento de 54% no modelo 2. Isso nos mostra que esse sistema é bastante estável com até duas moléculas de água e, a partir de mais moléculas, surge uma força no sentido de puxar as moléculas de água para fora do sistema reduzindo sua estabilidade e necessitando maior quantidade de energia (ΔH) na formação dos sistemas.

Tabela 12 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), a 298,15 K, corrigido com ZPE, e entalpia de ligação (ΔH), em kcal/mol, para diferentes aglomerados formados por PFPA com $(H_2O)_n$, com $n=1-4$, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : $\omega B97-XD/6-311++G(3df,3pd)$.

SISTEMA	MODELO	ΔE	ΔG	ΔH
(PFPA)(H ₂ O)	1	– 10,45	– 2,32	10,97
	2	– 9,95	– 1,63	10,46
PFPA)(H ₂ O) ₂	1	– 20,40	– 3,38	21,72
	2	– 19,63	– 2,46	21,01
PFPA)(H ₂ O) ₃	1	– 27,65	– 2,26	29,54
	2	– 26,09	– 0,46	28,09
PFPA)(H ₂ O) ₄	1	– 36,32	– 2,37	38,97
	2	– 35,10	– 1,01	37,89

Tabela 13 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em Debye (D), polarizabilidade dipolar média ($\bar{\alpha}$), anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), grau de despolarização (σ_n) e atividade de Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em ua para diferentes aglomerados formados por PFPA com $(H_2O)_n$, com $n=1-4$, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : $\omega B97-XD/6-311++G(3df,3pd)$.

SISTEMA	MODELO	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	σ_n	$\mathfrak{R}_n$
(PFPA)(H ₂ O)	1	3,37	55,96	15,70	0,0104	144109
	2	3,29	57,61	15,72	0,0098	152587
(PFPA)(H ₂ O) ₂	1	3,42	65,81	19,25	0,0113	199705
	2	3,11	67,67	19,24	0,0106	210897
(PFPA)(H ₂ O) ₃	1	3,38	74,91	16,77	0,0066	256196
	2	2,94	77,09	17,06	0,0065	271206
(PFPA)(H ₂ O) ₄	1	4,50	84,78	19,21	0,0068	328250
	2	4,12	86,93	18,65	0,0061	344596

A tabela 13 mostra os valores das propriedades elétricas, bem como da atividade Rayleigh, interação do sistema com a luz. Todos esses valores estão relacionados com a distribuição de cargas dentro sistemas que são modificadas mediante as ligações formadas e a organização molecular, ou seja, os sistemas podem ficar mais esféricos ou mais elípticos, interferindo nos valores do momento de dipolo (μ). Na tabela 13, no modelo 1, há um aumento no momento de dipolo, 1,5%, quando passa de $n=1$ para $n=2$ (3,37 para 3,42 D), seguido de uma redução, de 5,8%, de $n=2$ para $n=3$ e, aumento de 28,6%, para $n=4$, indicando que a introdução de moléculas de água não gera aumento contínuo no valor de (μ). No modelo 2, há redução contínua de $n=1$ até $n=3$ (3,29 D para 3,11 D para 2,94 D) e para $n=4$, há uma aumento de 28,9%.

A polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$), que está ligada a deformação da nuvem eletrônica, nos dois modelos aumenta continuamente com a introdução de moléculas de água, 55,96(57,61) au para 65,81 (67,67) ua para 74,91 (77,09) ua para 84,78 (86,93) ua, contudo a varia do $\bar{\alpha}$ tem valores cada vez menores, indo de 15% para n=1 até 11% de aumento para n=4. A atividade de Rayleigh segue a mesma tendência, visto que $\bar{\alpha}$ está ligado fortemente com $\Re_n$, ou seja, há um aumento contínuo com a introdução de moléculas de água, contudo há uma redução na variação do $\Re_n$ ($\Delta\Re_n$), indo de uma aumento de 27% na passagem do sistema com uma para duas moléculas de água (n=1 para n=2) e um aumento de 21% na passagem dos sistemas com n=3 para n=4.

Para anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$) segue o mesmo comportamento do momento de dipolo (μ). Há um aumento quando o sistema passa de n=1 para n=2, 15,70 (15,72) ua $\rightarrow$ 19,25 (19,24) ua, aumento de 18%; do sistema com n=2 para n=3, uma redução de 13% em média, de 19,25 (19,24) ua $\rightarrow$ 16,77 (17,06) ua, e por fim, um aumento médio de 10% quando passa do sistema com 3 para 4 moléculas de água, 16,77 (17,06) ua para 19,21 (18,65) ua.

Para o cluster de (PFPA)(NH₃)(H₂O)_n procuramos gerar geometrias onde a molécula de amônia pudesse ficar ligada diretamente ao PFPA, A primeira configura é o cluster formado pelo PFPA com a molécula de amônia (NH₃) e nele há duas ligações de hidrogênio, sendo que a ligação O – H $\cdots$ N (A) é bem maior forte que a ligação C = O $\cdots$ H (B), com valores 1,64 (1,67) Å e 2,52 (2,67) Å, respectivamente. Acrescentando uma molécula de água (n=1) a ligação A fica menor, 1,52 (1,55) Å, e, com n=2, a ligação A passa para 1,43 (1,49) Å, indicando que a colocação de moléculas de água geram um deslocamento do NH₃ na direção do PFPA. Mas, a partir do sistema com 3 moléculas de água (n=3) uma molécula de água atinge o equilíbrio entre o NH₃ e o PFPA, fazendo com que apareçam 3 ligações diretas com o PFPA. Com n=4, a molécula de NH₃ volta a se aproximar do PFPA, surgindo uma ligação O – H $\cdots$ N (A), com 1,58 (1,62) Å de comprimento.

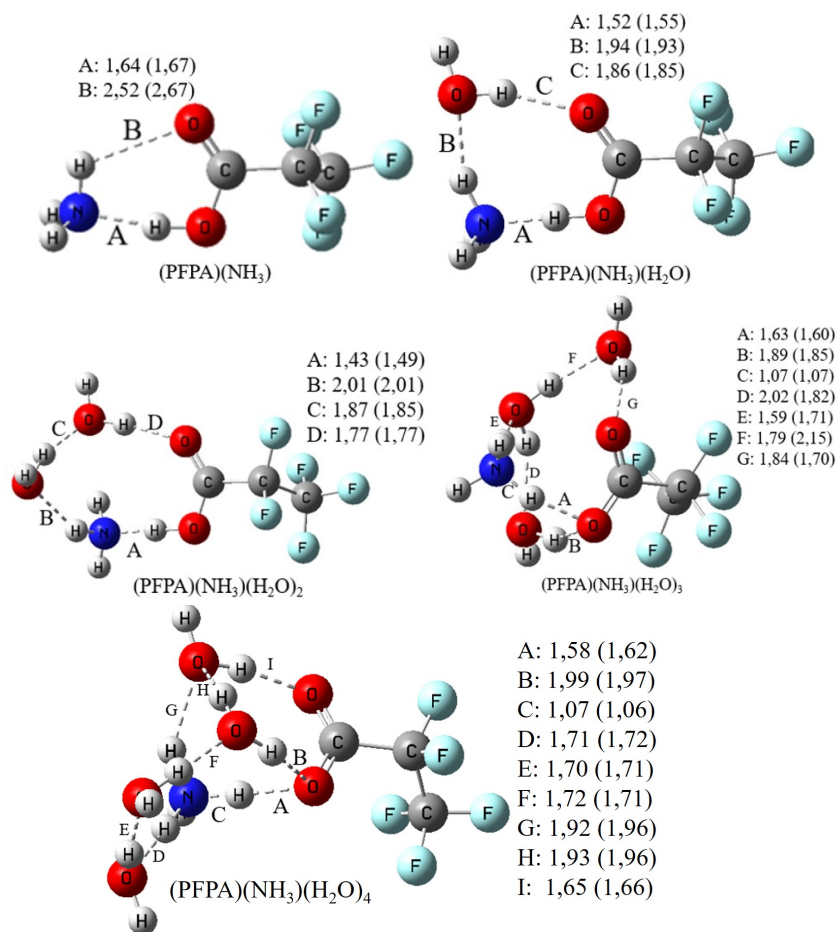


Figura 19 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do cluster de $(\text{PFPA})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1 - 4$.

Tabela 14 – Valores calculados das energias eletrônicas de ligação (ΔE), da energia livre de ligação (ΔG), a 298,15 K, corrigido com ZPE, e entalpia de ligação (ΔH), em kcal/mol, para diferentes aglomerados formados por PFPA, NH_3 e $(\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1-4$, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : $\omega\text{B97-XD}/6-311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$.

SISTEMA	MODELO	ΔE	ΔG	ΔH
$(\text{PFPA})(\text{NH}_3)$	1	– 13,53	– 4,91	1,35
	2	– 13,49	– 4,69	1,51
$(\text{PFPA})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})$	1	– 22,35	– 5,57	2,49
	2	– 22,09	– 4,67	2,71
$(\text{PFPA})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$	1	– 27,34	– 3,13	4,10
	2	– 27,05	– 2,17	4,55
$(\text{PFPA})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$	1	– 37,38	– 2,30	6,52
	2	– 38,34	– 2,32	7,15
$(\text{PFPA})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$	1	– 46,68	– 3,1	8,08
	2	– 47,14	– 2,57	9,05

Tabela 15 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em Debye (D), polarizabilidade dipolar média ($\bar{\alpha}$), anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), grau de despolarização (σ_n) e atividade de Rayleigh para luz natural ($\mathfrak{R}_n$) em ua para diferentes aglomerados formados por PFPA, NH_3 e $(\text{H}_2\text{O})_n$, com $n=1-4$, obtidos por – Modelo 1: M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e Modelo 2 : $\omega\text{B97-XD/6-311++G(3df,3pd)}$.

SISTEMA	MODELO	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	σ_n	$\mathfrak{R}_n$
(PFPA)(NH_3)	1	5,23	60,50	18,34	0,0215	169,07
	2	5,24	62,21	18,61	0,0210	178,66
(PFPA)(NH_3)(H_2O)	1	4,46	70,64	21,86	0,0224	230,77
	2	4,34	72,53	22,05	0,0216	243,08
(PFPA)(NH_3)(H_2O) ₂	1	3,57	79,89	20,86	0,0161	292,85
	2	5,11	82,04	22,67	0,0179	309,55
(PFPA)(NH_3)(H_2O) ₃	1	5,20	87,44	13,56	0,0057	346,46
	2	4,93	90,86	17,84	0,0091	375,64
(PFPA)(NH_3)(H_2O) ₄	1	5,82	98,70	20,79	0,0105	444,00
	2	6,16	100,86	20,22	0,0095	463,12

Energéticamente, a tabela 14 mostra que há uma aumento contínuo nos valores da energia de ligação (ΔE), sendo que essas variações são da ordem de 39% (de $n=0$ para $n=1$), de 18% ($n=1$ para $n=2$), 27% (de $n=2$ para $n=3$) e 19% (de $n=3$ para $n=4$). A entalpia de formação (ΔH) acompanha a energia de ligação, há um aumento contínuo, com aumento médio de 40% quando o sistema passa de $n=0$ para $n=3$, quando ocorre a passagem do sistema com $n=3$ para $n=4$, há um aumento de 20% em média.

A estabilidade das ligações são observadas pelos valores de ΔG , a tabela 14 mostra que todos os valores são negativos, indicando ligação espontânea na atmosfera. Foi observado que, na passagem do sistema $n=0$ para $n=1$, há aumento na estabilidade, no modelo 1, de $-4,91$ para $-5,57$ kcal/mol. Porém, quando o sistema muda para $n=2$ e, em seguida, para $n=3$, houve uma redução nos valores do ΔG : $-3,13$; $-2,30$; contudo, para o sistema com $n=4$, há um aumento de 23% no ΔG . No modelo 2, há uma redução nos valores do ΔG . Passando so sistema com $n=0$ para $n=1$, redução de 0,4%, de $n=1$ para $n=2$ redução de 50%. A partir daí, ocorre aumento de 7 e 10% quando passa deo sistema com $n=2$ para $n=3$ e de $n=3$ para $n=4$, respectivamente.

Analisando as propriedades elétricas dos sistemas, verificamos que os valores do momento de dipolo (μ), de início, mostram uma redução quando há introdução de moléculas de desde $n=0$ até $n=2$, no modelo 1: 5,23 D; 4,46 D; 3,57 D. quando passa para o sistema com $n=3$ e $n=4$, há aumento de 31% e 18%, respectivamente. No modelo 2, não há uma ordem de crescimento ou decrescimento, ou seja, inicia com valor de 5,24 D que em seguida reduz para 4,46D, e logo após, aumenta para 5,11 D e assim por diante, indicando que o acrescimo de moléculas de água gera

alternância nos valores de momento de dipolo. Por outro lado, os valores de $\bar{\alpha}$ e $\Re_n$ aumentam continuamente, nos dois modelos empregados. Para a polarizabilidade média ($\bar{\alpha}$) o aumento médio é de 19%, nos dois modelos. A interação com a luz natural, mostra que os valores da atividade de Rayleigh aumentam continuamente, visto o aumento do número moléculas aumenta o volume eletrônico.

3.5 PERSPECTIVAS FUTURAS

À medida que nossa investigação sobre as características de ligação de hidrogênio do PFPA avançou, surgiram novas possibilidades e diferentes ângulos de análise. Compreendemos que o cálculo de ΔG utilizando a prescrição padrão da química quântica pode não fornecer um retrato realista da formação de aglomerados, pois, no método supermolecular padrão, todos os componentes (aglomerado e monômeros) são considerados a 1 atm de pressão. Na prática, as pressões parciais dos monômeros devem ser inferiores a 1 atm. Portanto, precisamos buscar dados confiáveis sobre as concentrações atmosféricas das moléculas para obter as pressões parciais e calcular ΔG , incorporando essas condições reais. Além disso, investigar diversas conformações estruturais possíveis é fundamental para uma amostragem conformacional confiável. Para isso, adotamos protocolos disponíveis de algoritmos genéticos e obtivemos, com sucesso, várias conformações possíveis de um dado aglomerado molecular. Selecionar alguns aglomerados de baixa energia e realizar médias estatísticas das propriedades, aumenta a robustez da investigação, e este é o caminho que pretendemos seguir. Alguns exemplos de aglomerados já obtidos e em análise são apresentados aqui para ilustração.

Para amostragem conformacional estamos usando o programa ABCluser [208–210]. Este programa utiliza um algoritmo genético como base para a busca global de estruturas, o que lhe permite explorar eficientemente o espaço de configuração dos aglomerados. Esse método imita a seleção natural, combinando estruturas para gerar novos candidatos e selecionando as melhores conforme critérios de energia mínima. Isso é especialmente útil para sistemas onde os métodos convencionais de otimização local falham em encontrar o mínimo global [208–210].

Entre os trabalhos em andamento são a análise de hidratação do PFPA com um número de moléculas de água 1-20, bem como hidratação de binários formados pelo (PFPA)(SA) e (PFPA)(MSA) com o mesmo número de moléculas. Em todos esses casos, estamos buscando observar o número de ligações O-H convencionais e F-H que representam ligações de hidrogênio não convencionais. As figuras abaixo mostram alguns resultados obtidos.

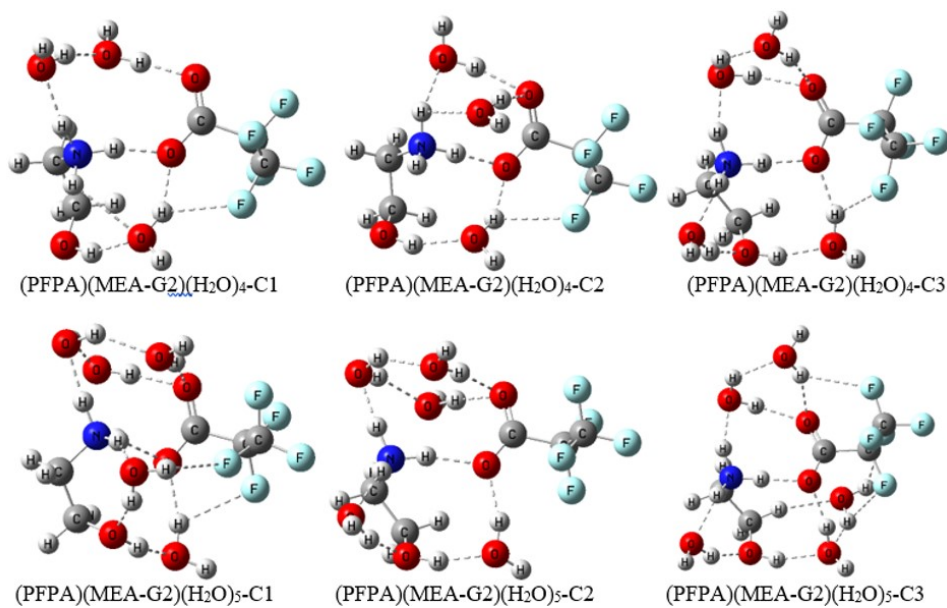


Figura 20 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do aglomerados de (PFPA)(MEA-G2)(H₂O)_n.

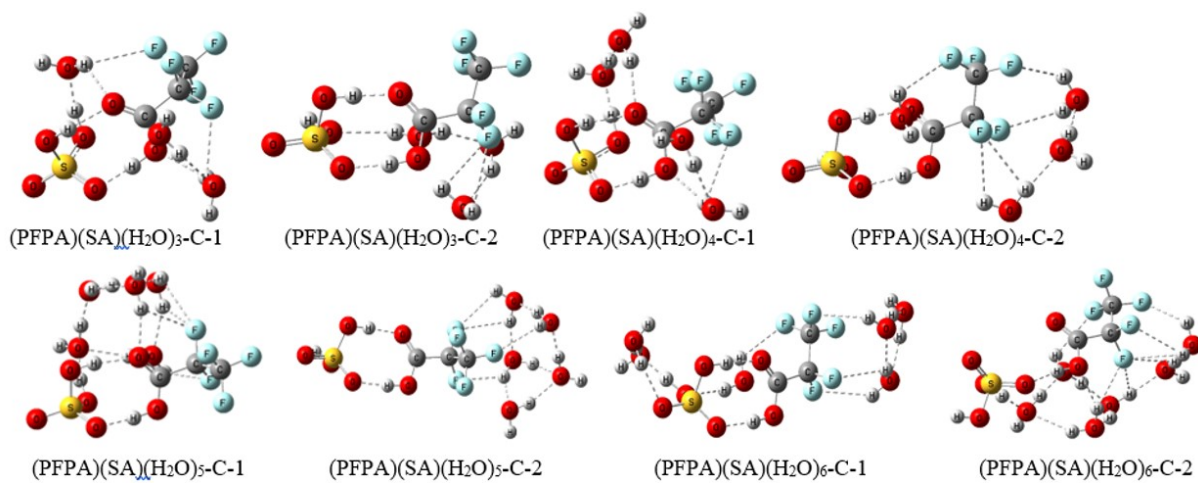


Figura 21 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do aglomerados de (PFPA)(SA)(H₂O)_n.

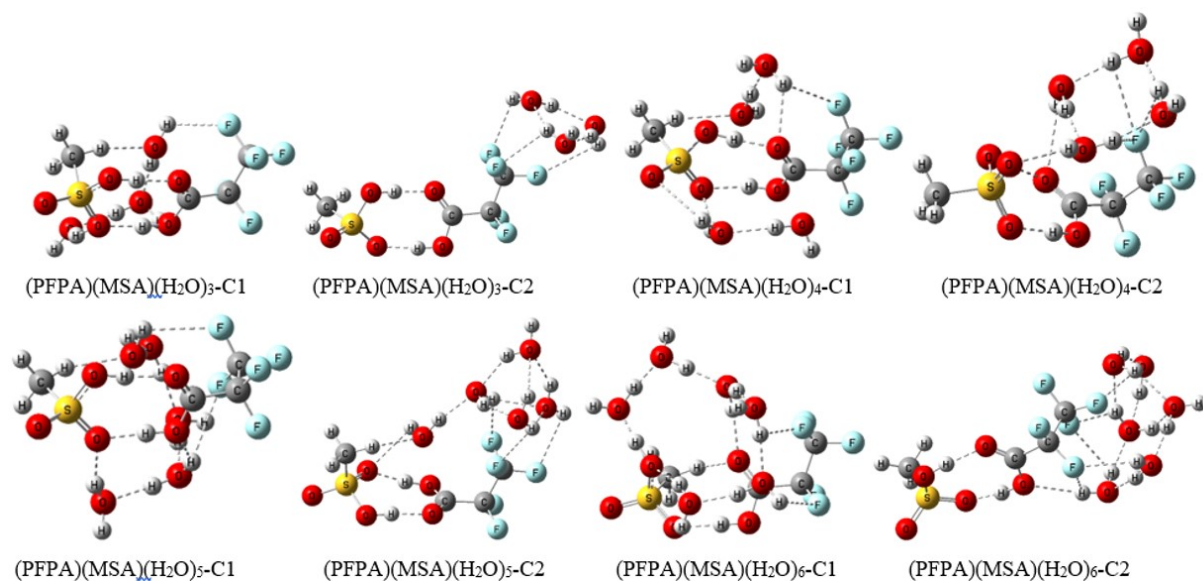


Figura 22 – Estruturas esquemáticas representando as configurações do aglomerados de (PFPA)(MSA)(H₂O)_n.

As análises estruturais, energéticas, elétricas e interação com a luz estão sendo feitas para todos os aglomerados.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudar a formação de aglomerados moleculares ligados por pontes de hidrogênio na atmosfera terrestre tem implicações significativas para compreender a química atmosférica e enfrentar a poluição do ar. Neste trabalho, escolhemos o ácido perfluoropropiônico (PFPA) para uma investigação detalhada. O PFPA é o membro mais simples da família dos PFCAs ($C_nF_{2n+1}COOH$), os chamados poluentes orgânicos persistentes (POPs), conhecidos por sua longa vida útil no ambiente, alta toxicidade e potencial de bioacumulação. Utilizamos Teoria do Funcional da Densidade (DFT) de alto nível para investigar a interação eletrostática do PFPA com moléculas atmosféricas bem conhecidas, nomeadamente água (H_2O), formaldeído ($HCHO$), amônia (NH_3), ácido fórmico ($HCOOH$), metanol (CH_3OH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido metanossulfônico (MSA, CH_3SO_3H) e monoetanolamina (MEA, $NH_2CH_2CH_2OH$).

Primeiramente, consideramos os aglomerados binários de PFPA com $HCHO$, $HCOOH$, CH_3OH , H_2SO_4 e MSA. Diversos modelos baseados em funcionais da Densidade foram utilizados, combinando os funcionais M06-2X, $\omega B97-XD$ e APFD com os conjuntos de base aug-cc-pVTZ e 6-311++G(3df,3pd). Além disso, o modelo B2PLYP-D3/6-311++G(2d,2p) foi usado para realizar alguns testes adicionais. O PFPA forma aglomerados estáveis energeticamente ligados por pontes de hidrogênio à temperatura ambiente com todas as moléculas, exceto $HCHO$, atuando simultaneamente como doador e acceptor de prótons via seu grupo $-COOH$. No entanto, em temperaturas mais baixas, nas altitudes mais elevadas da troposfera, a estabilidade dos aglomerados de PFPA aumenta substancialmente para todos os aglomerados, incluindo o de $PFPA \cdots HCHO$.

Em segundo lugar, foram considerados alguns aglomerados ternários formados por PFPA com H_2SO_4 e MEA. Especificamente, três diferentes composições de aglomerados, nomeadamente $(PFPA)(SA)_2$, $(PFPA)(MEA)_2$ e $(PFPA)(MEA)(SA)$, e vários confôrmeros energeticamente estáveis de cada composição foram investigados utilizando os modelos M06-2X/6-311++G(3df,3pd) e $\omega B97-XD/6-311++G(3df,3pd)$ à temperatura ambiente. As geometrias otimizadas dos confôrmeros de aglomerados são estabilizadas por diferentes combinações de interações não covalentes, incluindo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e transferência de prótons. Os três monômeros participantes atuam simultaneamente como doadores e aceptores de prótons, formando aglomerados moleculares cíclicos fechados na maioria dos casos.

O confômero mais estável energeticamente de $(\text{PFPA})(\text{MEA})_2$, e, assim como os aglomerados de $(\text{PFPA})(\text{MEA})(\text{SA})$, exibem transferência de prótons entre PFPA e MEA, levando a interações iônicas por ligações de hidrogênio. As forças das ligações de hidrogênio nos aglomerados $(\text{PFPA})(\text{MEA})_2$ são mais fracas em comparação com as outras duas composições, resultando na menor estabilidade termodinâmica.

A presença da combinação ácido-base (SA e MEA) é essencial para o PFPA formar aglomerados mais estáveis termodinamicamente na atmosfera. Com a diminuição da temperatura, a estabilidade termodinâmica aumenta para todos os aglomerados.

Por fim, foi feita a análise da micro-hidratação, com até quatro moléculas de água, em sistemas formados pelo monômero de PFPA e, em binário formado pelo PFPA e NH_3 . O PFPA também forma aglomerados estáveis ligados por pontes de hidrogênio com NH_3 , que mostram maior estabilidade termodinâmica do que o aglomerado $(\text{PFPA})(\text{H}_2\text{O})$ em termos de valores de ΔG . No entanto, a presença de água, em nível de microhidratação, não afeta significativamente a estabilidade dos aglomerados $(\text{PFPA})(\text{NH}_3)$.

Além disso, foi estudada a interação dos aglomerados com a radiação solar, especificamente o espalhamento de Rayleigh. A atividade de Rayleigh depende da polarizabilidade isotrópica do dipolo e da anisotropia da polarizabilidade dos sistemas moleculares, sendo a primeira a principal contribuinte.

Comparando os valores de atividade de Rayleigh dos aglomerados com o do monômero de PFPA, observou-se que a formação de aglomerados causa um aumento significativo na atividade de Rayleigh em todos os aglomerados. Os resultados obtidos fornecem insights sobre o comportamento da molécula poluente PFPA em relação às suas interações com moléculas atmosféricas importantes sob condições atmosféricas padrão. A longa vida útil do PFPA na atmosfera, sua forte interação com moléculas atmosféricas, incluindo aquelas reconhecidas como precursores de nucleação atmosférica, e as intensas atividades de Rayleigh indicam que o PFPA pode contribuir de forma efetiva para a formação de novas partículas na atmosfera.

REFERÊNCIAS

- [1] World Health Organization. Ambient (outdoor) air pollution. [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Accessed: 03 ago. 2024.
- [2] World Bank Group. The global health cost of pm2.5 air pollution: A case for action beyond 2021. <https://openknowledge.worldbank.org/entities/publication/c96ee144-4a4b-5164-ad79-74c051179eee>. Accessed: 03 ago. 2024.
- [3] ELSON, D. M. Atmospheric pollution: a global problem. 2nd ed. **Oxford: Blackwell**, 1992.
- [4] POLUIÇÃO atmosférica na ótica do Sistema Único de Saúde: vigilância em saúde ambiental e qualidade do ar [recurso eletrônico]. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Saúde Ambiental, do Trabalhador e Vigilância das Emergências em Saúde Pública. Brasília: Ministério da Saúde, 2021.
- [5] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Towards a Pollution-Free Planet Background Report. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2017. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/report/towards-pollution-free-planet-backgroundreport>.
- [6] MAX, R. Data review: how many people die from air pollution? Disponível em: <https://ourworldindata.org/data-review-air-pollution-deaths>. Acesso em: 03 ago. 2024.
- [7] Editorial: Healthier air, healthier planet. **Nature Geoscience**, v. 16, p. 929, 2023.
- [8] ELLIS, D. A.; MARTIN, J. W.; DE SILVA, A. O.; MABURY, S. A.; HURLEY, M. D.; SULBAEK ANDERSEN, M. P.; WALLINGTON, T. J. Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 12, p. 3316–3321, 2004.
- [9] HORI, H.; HAYAKAWA, E.; EINAGA, H.; KUTSUNA, S.; KOIKE, K.; IBUSUKI, T.; KIATAGAWA, H.; ARAKAWA, R. Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 22, p. 6118–6124, 2004.
- [10] SOMOZA, D. R. C. Um estudo de modelagem climática acoplada oceano-atmosfera para simulações da precipitação e umidade do solo na Bacia do Rio São Francisco.

- Orientadores: Drs. Paulo Nobre e Javier Tomasella. Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.
- [11] SHIRAIWA, M.; SELZLE, K.; PÖSCHL, U. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. **Free Radical Research**, v. 46, n. 8, p. 927–939, 2012.
 - [12] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate change 2007: The physical science basis. Agenda, v. 6, n. 07, p. 333, 2007. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar4/syr/>.
 - [13] MCNEILL, V. F. Atmospheric aerosols: clouds, chemistry, and climate. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 8, n. 1, p. 427-444, 2017.
 - [14] SHIRAIWA, M.; UEDA, K.; POZZER, A.; LAMMEL, G.; KAMPF, C. J.; FUSHIMI, A.; ENAMI, S.; ARANGIO, A. M.; FROHLICH-NOWOISKY, J.; FUJITANI, Y.; et al. Aerosol health effects from molecular to global scales. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 23, p. 13545-13567, 2017.
 - [15] SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. **John Wiley & Sons**, 2016.
 - [16] VON SCHNEIDEMESSER, E.; MONKS, P. S.; ALLAN, J. D.; BRUHWILER, L.; FORSTER, P.; FOWLER, D.; LAUER, A.; MORGAN, W. T.; PAASONEN, P.; RIGHI, M.; et al. Chemistry and the linkages between air quality and climate change. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 3856-3897, 2015.
 - [17] ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, p. 859-870, 2005.
 - [18] OLIVEIRA, M. G. L.; ANDRADE, M. de F. Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo. 2007. Universidade de São Paulo.
 - [19] ZHANG, R.; KHALIZOV, A.; WANG, L.; HU, M.; XU, W. Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 3, p. 1957-2011, 2012.

- [20] KULMALA, M.; KONTAKANEN, J.; JUNNINEN, H.; LEHTIPALO, K.; MANNINEN, H. E.; NIEMINEN, T.; PETÄJÄ, T.; SIPILÄ, M.; SCHOBESBERGER, S.; RANTALA, P.; et al. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. **Science**, v. 339, n. 6122, p. 943–946, 2013.
- [21] KULMALA, M.; PETÄJÄ, T.; EHN, M.; THORNTON, J.; SIPILÄ, M.; WORSNOP, D. R.; KERMINEN, V-M. Chemistry of atmospheric nucleation: on the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation. **Annual review of physical chemistry**, v. 65, n. 1, p. 21–37, 2014.
- [22] ELM, J.; AYOUBI, D.; ENGSVANG, M.; JENSEN, A. B.; KNATTRUP, Y.; KUBECKA, J.; BREADY, C. J.; FOWLER, V. R.; HAROLD, S. E.; LONGSWORTH, O. M.; et al. Quantum chemical modeling of organic enhanced atmospheric nucleation: A critical review. Wiley Interdisciplinary Reviews: **Computational Molecular Science**, v. 13, n. 5, e1662, 2023.
- [23] XU, Y.; NADYKTO, A. B.; YU, F.; HERB, J.; WANG, W. Interaction between common organic acids and trace nucleation species in the earth's atmosphere. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 1, p. 387–396, 2010.
- [24] ZHANG, R.; SUH, I.; ZHAO, J.; ZHANG, D.; FORTNER, E. C.; TIE, X.; MOLINA, L. T.; MOLINA, M. J. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. **Science**, v. 304, n. 5676, p. 1487–1490, 2004.
- [25] FAN, J.; ZHANG, R.; COLLINS, D.; LI, G. Contribution of secondary condensable organics to new particle formation: A case study in houston, texas. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 15, 2006.
- [26] ZHANG, R. Getting to the critical nucleus of aerosol formation. **Science**, v. 328, n. 5984, p. 1366–1367, 2010.
- [27] SCHNITZLER, E. G.; JÄGER, W. The benzoic acid–water complex: A potential atmospheric nucleation precursor studied using microwave spectroscopy and ab initio calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 6, p. 2305–2314, 2014.
- [28] HE, Yicong et al. Formation of secondary organic aerosol from wildfire emissions enhanced by long-time ageing. **Nature Geoscience**, v. 17, n. 2, p. 124–129, 2024.

- [29] HOBUSS, C.; VENZKE, D.; GOUVEIA, D.; GOBEL, L.; KROLOW, M.; DEVANTIER, P.; ALVES, R.; JACONDINO, V. Ciclo do enxofre. **Livro Virtual de Química**. UFPEL. Pelotas, 2007.
- [30] RIDLEY, D. A.; HEALD, C. L.; RIDLEY, K. J.; KROLL, J. H. Causes and consequences of decreasing atmospheric organic aerosol in the United States. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 2, p. 290–295, 2018.
- [31] SHIRAIWA, M.; UEDA, K.; POZZER, A.; LAMMEL, G.; KAMPF, C. J.; FUSHIMI, A.; ENAMI, S.; ARANGIO, A. M.; FROHLICH-NOWOISKY, J.; FUJITANI, Y.; et al. Aerosol health effects from molecular to global scales. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 23, p. 13545–13567, 2017.
- [32] JOHANSSON, J. H.; SALTER, M. E.; ACOSTA NAVARRO, J. C.; LECK, C.; NILSSON, E. D.; COUSINS, I. T. Global transport of perfluoroalkyl acids via sea spray aerosol. **Environmental Science: Processes Impacts**, 2019, v. 21, p. 635-649.
- [33] BRUNN, H.; ARNOLD, G.; KÖRNER, W.; RIPPEN, G.; STEINHÄUSER, K.G.; VALENTIN, I. PFAS: Forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. **Environmental Science European**, 2023, v. 35, p. 20.
- [34] AQUILINA-BECK, A. A.; REINER, J. L.; CHUNG, K. W.; DELISE, M. J.; KEY, P. B.; DELORENZO, M.E. Uptake and biological effects of perfluorooctane sulfonate exposure in the adult eastern oyster *Crassostrea virginica*. **Archives of Environmental Contamination Toxicology**, 2020, v. 79, p. 333-342.
- [35] WINKENS, K.; GIOVANOULIS, G.; KOPONEN, J.; VESTERGREN, R.; BERGER, U.; KARVONEN, A. M.; PEKKANEN, J.; KIVIRANTA, H.; COUSINS, I. T. Perfluoroalkyl acids and their precursors in floor dust of children's bedrooms—Implications for indoor exposure. **Environmental International**, 2018, v. 119, p. 493-502.
- [36] MORALES-MCDEVITT, M. E.; BECANOVA, J.; BLUM, A.; BRUTON, T.A.; VOJTA, S.; WOODWARD, M.; LOHMANN, R. The air that we breathe: Neutral and volatile PFAS in indoor air. **Environmental Science Technology Letter**, 2021, v. 8, p. 897-902.

- [37] WU, J.; JUNAID, M.; WANG, Z.; SUN, W.; XU, N. Spatiotemporal distribution, sources and ecological risks of perfluorinated compounds (PFCs) in the Guanlan River from the rapidly urbanizing areas of Shenzhen, China. **Chemosphere**, 2020, v. 245, p. 125637.
- [38] GAO, C.; HUA, Z.; LI, X. Distribution, sources, and dietetic-related health risk assessment of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the agricultural environment of an industrial-agricultural interaction region (IAIR), Changshu, East China. **Science Total Environmental**, 2022, v. 809, p. 152159.
- [39] COUSINS, I. T.; GOLDENMAN, G.; HERZKE, D.; LOHMANN, R.; MILLER, M.; et. al. The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out. **Environmental Science Technology**, 2019, v. 53, p. 9964-9967.
- [40] COSTELLO, E.; ROCK, S.; STRATAKIS, N.; ECKEL, S.P.; WALKER, D.I. Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and markers of liver injury: A systematic review and meta-analysis. **Environmental Health Perspect**, v. 130, 046001, 2022.
- [41] BUCK, R. C.; FRANKLIN, J.; BERGER, U. R. S.; CONDER, J. M.; COUSINS, I. T.; DE VOOGT, P.; JENSEN, A. A.; KANNAN, K.; MABURY, S. A.; VAN LEEUWEN, S. P. J. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. **Integrated Environmental Assessment and Aanagement**, v. 7, n. 4, p. 513–541, 2011.
- [42] ZHOU, X.; ZHONG, Y.; TIAN, X. C.; ZHAO, F. Electrochemical oxidation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances: Mechanisms, implications, and challenges. **Science China Technological Sciences**, p. 1–19, 2024.
- [43] FIEDLER, H.; SADIA, M.; KRAUSS, T.; BAABISH, A.; YEUNG, L. W. Y. Perfluoroalkane acids in human milk under the global monitoring plan of the Stockholm convention on persistent organic pollutants (2008–2019). **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 16, n. 10, p. 132, 2022.
- [44] GONG, C.; SUN, X.; ZHANG, C.; ZHANG, X.; NIU, J. Kinetics and quantitative structure—activity relationship study on the degradation reaction from perfluorooctanoic acid to trifluoroacetic acid. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 8, p. 14153–14165, 2014.

- [45] D'EON, J. C.; MABURY, S. A. Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPs): exploring routes of human contamination. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 13, p. 4799–4805, 2007.
- [46] FUJII, Y.; HARADA, K. H.; KOIZUMI, A. Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents. **Chemosphere**, v. 93, n. 3, p. 538–544, 2013.
- [47] SHI, H.; WANG, Y.; LI, C.; PIERCE, R.; GAO, S.; HUANG, Q. Degradation of perfluorooctanesulfonate by reactive electrochemical membrane composed of magneli phase titanium suboxide. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 24, p. 14528–14537, 2019.
- [48] LIN, H.; XIAO, R.; XIE, R.; YANG, L.; TANG, C.; WANG, R.; CHEN, J.; LV, S.; HUANG, Q. Defect engineering on a TiO_2 electrode by Ce^{3+} doping for the efficient electrooxidation of perfluorooctanesulfonate. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 4, p. 2597–2607, 2021.
- [49] ZHANG, K.; HUANG, J.; YU, G.; ZHANG, Q.; DENG, S.; WANG, B. Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 12, p. 6471–6477, 2013.
- [50] T. Xu, H. Ji, Y. Gu, T. Tong, Y. Xia, L. Zhang, and D. Zhao. Enhanced adsorption and photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid in water using iron (hydr) oxides/carbon sphere composite. **Chemical Engineering Journal**, 388:124230, 2020.
- [51] National Institute of Environmental Health Science. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS). Disponível em: <https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/pfc>. Accessed: 03 jul. 2024.
- [52] SOUZA, M. L. Estudo da distribuição de tamanho e composição iônica de aerossóis e seus efeitos na capacidade de nucleação de gotas de nuvens. 2016. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2016.
- [53] RIIPINEN, I. et al. Organic condensation: a vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 8, p. 3865–3878, 2011.

- [54] COGGAN, T. L. et al. A single analytical method for the determination of 53 legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous matrices. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 411, p. 3507–3520, 2019.
- [55] POOTHONG, S. et al. Multiple pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs): From external exposure to human blood. **Environment international**, v. 134, p. 105244, 2020.
- [56] DOMAZET, S. L. et al. Exposure to perfluoroalkylated substances (PFAS) in relation to fitness, physical activity, and adipokine levels in childhood: **The european youth heart study**. **Environmental research**, v. 191, p. 110110, 2020.
- [57] JONES, K.C. Persistent Organic Pollutants (POPs) and Related Chemicals in the Global Environment: Some Personal Reflections. **Environment Science. Technology**, v. 55, p. 9400-9412, 2021.
- [58] LIU, B.; ZHANG, H.; YAO, D.; LI, J.; XIE, L.; WANG, X.; WANG, Y.; LIU, G.; YANG, B. Perfluorinated compounds (PFCS) in the atmosphere of Shenzhen, China: spatial distribution, sources and health risk assessment. **Chemosphere**, v. 138, p. 511–518, 2015.
- [59] GOODROW, S. M.; RUPPEL, B.; LIPPINCOTT, R. L.; POST, G. B.; PROCOPIO, N. A. Investigation of levels of perfluoroalkyl substances in surface water, sediment and fish tissue in New Jersey, USA. **Science of the Total Environment**, v. 729, p. 138839, 2020.
- [60] JACKSON, D. A.; YOUNG, C. J.; HURLEY, M. D.; WALLINGTON, T. J.; MABURY, S. A. Atmospheric degradation of perfluoro-2-methyl-3-pentanone: Photolysis, hydrolysis and hydration. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 19, p. 8030–8036, 2011.
- [61] HOUTZ, E. F.; SEDLAK, D. L. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 17, p. 9342–9349, 2012.
- [62] GAINES, L. G. T. Historical and current usage of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A literature review. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 66, p. 353–378, 2023.

- [63] TORRES, F. G.; De-la-TORRE, G. E. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumable species and food products. **Journal of Food Science and Technology**, v. 60, p. 2319–2336, 2023.
- [64] EVICH, M. G.; DAVIS, M. J. B.; McCORD, J. P.; ACREY, B.; AWKERMANN, J. A.; KNAPPE, D. R. U.; LINDSTROM, A. B.; SPETH, T. F.; TEBES-STEVENSON, C.; STRYNAR, M. J.; WANG, Z.; WEBER, E. J.; HENDERSON, W. M.; WASHINGTON, J. W. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. **Science**, v. 375, 2022..
- [65] GLÜGE, J.; LONDON, R.; COUSINS, I.T.; DEWITT, J.; GOLDENMAN, G.; HERZKE, D.; LOHMANN, R.; MILLER, M.; NG, C.A.; PATTON, S.; TRIER, X.; WANG, Z.; SCHERINGER, M. Information Requirements under the Essential-Use Concept: PFAS Case Studies. **Environment Science Technolgy**, v. 56, p. 6232–6242, 2022.
- [66] CHENG, B.; ALAPATY, K.; ZARTARIAN, V.; POULAKOS, A.; STRYNAR, M.; BUCKLE, T. Per- and polyfluoroalkyl substances exposure science: current knowledge, information needs, future directions. **Int. J. Environ. Sci. Technol.**, v. 19, p. 10393–10408, 2022.
- [67] HARRIS, K.J. Occurrence of Per-and Polyfluoroalkyl substances in Cosmetics and Personal Care Products. **Master's thesis**. Carleton University, Ottawa, Ontario, 2022.
- [68] GLÜGE, J.; SCHERINGER, M.; COUSINS, I.T.; DEWITT, J.C.; GOLDENMAN, G.; HERZKE, D.; LOHMANN, R.; NG, C.A.; TRIER, X.; WANG, Z. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). **Environment Science Process. Impacts**, v. 22, p. 2345-2373, 2020.
- [69] MOODY, C.A.; FIELD, J.A. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. **Environment Science Technology**, v. 34, p. 3864–3870, 2000.
- [70] TOKRANOV, A.K.; NISHIZAWA, N.; AMADEI, C.A.; ZENOBIO, J.E.; PICKARD, H.M.; ALLEN, J.G.; VECITIS, C.D.; SUNDERLAND, E.M. How Do We Measure Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) at the Surface of Consumer Products? **Environmental Science Technology Letter.**, v. 6, p. 38-43, 2019.
- [71] WANG, Z.; DEWITT, J.C.; HIGGINS, C.P.; COUSINS, I.T. A Never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)?. **Environmental Science & Technology**,

- v. 51, n. 5, p. 2508–2518, 2017.
- [72] KOTTHOFF, M.; MÜLLER, J.; JÜRLING, H.; SCHLUMMER, M.; FIEDLER, D. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 19, p. 14546–14559, 2015.
- [73] JONES, K.C.; VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, n. 1-3, p. 209–221, 1999.
- [74] TANSEL, B. PFAS use in electronic products and exposure risks during handling and processing of e-waste: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115291, 2022.
- [75] NAKAYAMA, S.F.; YOSHIKANE, M.; ONODA, Y.; NISHIHAMA, Y.; IWAI-SHIMADA, M.; TAKAGI, M.; KOBAYASHI, Y.; ISOBE, T. Worldwide trends in tracing poly-and perfluoroalkyl substances (pfas) in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 121, p. 115410, 2019.
- [76] INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. Pfas technical and regulatory guidance document. 2023. Disponível em: <https://pfas-1.itrcweb.org/>.
- [77] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA 2021 in review. 2022. Disponível em: <https://www.epa.ie/publications/corporate/governance/epa-2021-in-review.php>. Acesso em: 03 jul. 2024.
- [78] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES DISEASE REGISTRY. Listening, responding, taking action: ATSDR 2021 annual report. 2024. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/2021-annual-report/index.html>. Acesso em: 03 jul. 2024. agency for Toxic Substances Disease Registry. Listening, responding, taking action: Atsdr 2021 annual report. 2024.
- [79] GONZÁLEZ-GAYA, B.; DACHS, J.; ROSCALES, J.L.; CABALLERO, G.; JIMÉNEZ, B. Perfluoroalkylated substances in the global tropical and subtropical surface oceans. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 22, p. 13076–13084, 2014.
- [80] ZHAO, G.; GUO, J. Precambrian geology of china: preface. **Precambrian Research**, v. 222, p. 1–12, 2012.
- [81] YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; TANIYASU, S.; HORII, Y.; PETRICK, G.; GAMO, T. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin*, v. 51, n. 8, p. 658–668, 2005. 4th **International Conference on Marine Pollution and**

Ecotoxicology.

- [82] CASAL, P.; GONZÁLEZ-GAYA, B.; ZHANG, Y.; REARDON, A.J.F.; MARTIN, J.W.; JIMÉNEZ, B.; DACHS, J. Accumulation of perfluoroalkylated substances in oceanic plankton. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 5, p. 2766–2775, 2017.
- [83] CASAL, P.; ZHANG, Y.; MARTIN, J.W.; PIZARRO, M.; JIMÉNEZ, B.; DACHS, J. Role of snow deposition of perfluoroalkylated substances at coastal livingston island (maritime antarctica). **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 15, p. 8460–8470, 2017.
- [84] CASAS, G.; MARTÍNEZ-VARELA, A.; ROSCALES, J.L.; VILA-COSTA, M.; DACHS, J.; JIMÉNEZ, B. Enrichment of perfluoroalkyl substances in the sea-surface microlayer and sea-spray aerosols in the southern ocean. **Environmental Pollution**, v. 267, p. 115512, 2020.
- [85] YAMASHITA, N.; TANIYASU, S.; PETRICK, G.; WEI, S.; GAMO, T.; LAM, P.K.S.; KANNAN, K. Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters. **Chemosphere**, v. 70, n. 7, p. 1247–1255, 2008.
- [86] JOHANSSON, J.H.; SALTER, M.E.; ACOSTA NAVARRO, J.C.; LECK, C.; NILSSON, E.D.; COUSINS, I.T. Global transport of perfluoroalkyl acids via sea spray aerosol. **Environmental Science: Processes Impacts**, v. 21, n. 5, p. 635-649, 2019.
- [87] DREYER, A.; MATTHIAS, V.; TEMME, C.; EBINGHAUS, R. Annual time series of air concentrations of polyfluorinated compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 11, p. 4029–4036, 2009.
- [88] MÜLLER, C.E.; GERECKE, A.C.; BOGDAL, C.; WANG, Z.; SCHERINGER, M.; HUNGERBÜHLER, K. Atmospheric fate of poly- and per fluorinated alkyl substances (PFASs): I. Day–night patterns of air concentrations in summer in Zurich, Switzerland. **Environmental Pollution**, v. 169, p. 196–203, 2012.
- [89] BENSKIN, J.P.; PHILLIPS, V.; ST. LOUIS, V.L.; MARTIN, J.W. Source elucidation of perfluorinated carboxylic acids in remote alpine lake sediment cores. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 16, p. 7188–7194, 2011.
- [90] LIU, W.; WU, J.; HE, W.; XU, F. A review on perfluoroalkyl acids studies: environmental behaviors, toxic effects, and ecological and health risks. **Ecosystem Health and Sustainability**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2019.

- [91] FAUST, J.A. PFAS on atmospheric aerosol particles: a review. **Environmental Science: Processes Impacts**, v. 25, n. 2, p. 133-150, 2023.
- [92] ARP, H.P.H.; GOSS, K.-U. Gas/Particle Partitioning Behavior of Perfluorocarboxylic Acids with Terrestrial Aerosols. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 22, p. 8542–8547, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es901864s>.
- [93] PITTER, G.; DA RE, F.; CANOVA, C.; BARBIERI, G.; JEDDI, M.Z.; DAPRÀ, F.; MANEA, F.; ZOLIN, R.; BETTEGA, A.M.; STOPAZZOLO, G.; et al. Serum levels of perfluoroalkyl substances (PFAS) in adolescents and young adults exposed to contaminated drinking water in the veneto region, italy: a cross-sectional study based on a health surveillance program. **Environmental Health Perspectives**, v. 128, n. 2, p. 027007, 2020.
- [94] BMCNEWS. O lado negro dos carros elétricos: Baterias pfas e o perigo escondido. 2024. Disponível em: <https://bmcnews.com.br/2024/07/11/o-lado-negro-dos-carros-eletricos-bateriaspfas-e-o-perigo-escondido/>. Acesso em: 03 ago. 2024.
- [95] STEENLAND, K.; FLETCHER, T.; STEIN, C.R.; BARTELL, S.M.; DARROW, L.; ESPINOSA, M.J.L.; RYAN, P.B.; SAVITZ, D.A. Review: Evolution of evidence on PFOA and health following the assessments of the C8 science panel. **Environ. Int.**, v. 145, p. 106125, 2020.
- [96] WANG, Z.; COUSINS, I.T.; SCHERINGER, M.; HUNGERBUEHLER, K. Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. **Environ. Int.**, v. 75, p. 172-179, 2015.
- [97] MCDONOUGH, C.A.; LI, W.; BISCHEL, H.N.; DE SILVA, A.O.; DEWITT, J.C. Widening the Lens on PFASs: Direct Human Exposure to Perfluoroalkyl Acid Precursors (pre-PFAAs). **Environmental Science Technology**, v. 56, p. 6004-6013, 2022.
- [98] HASSAN, H.F.; BOU GHANEM, H.; ABI KHARMA, J.; ABIAD, M.G.; ELARIDI, J.; BASSIL, M. Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Human Milk: First Survey from Lebanon. **International Journal Environmental Research Public Health**, v. 20, n. 821, 2023.
- [99] LAKIND, J.S.; NAIMAN, J.; VERNER, M.A.; LÉVÊQUE, L.; FENTON, S. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in breast milk and infant formula: A global issue. **Environmental Research**, v. 219, p. 115042, 2023.

- [100] KANG, H.; CHOI, K.; LEE, H.S.; KIM, D.H.; PARK, N.Y. Elevated levels of short carbon-chain PFCAs in breast milk among Korean women: Current status and potential challenges. **Environmental Research**, v. 148, p. 351-359, 2016.
- [101] SO, M.K.; YAMASHITA, N.; TANIYASU, S.; JIANG, Q.; GIESY, J.P.; CHEN, K.; LAM, L.K.S. Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China. **Environmental Science Technology**, v. 40, p. 2924–2929, 2006.
- [102] GÖCKENER, B.; WEBER, T.; RÜDEL, H.; BÜCKING, M.; KOLOSSA-GEHRING, M. Human biomonitoring of per- and polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019. **Environmental International**, v. 145, p. 106123, 2020.
- [103] NILSSON, H. et al. Inhalation exposure to fluorotelomer alcohols yield perfluorocarboxylates in human blood? **Environmental Science Technology**, v. 44, p. 7717–7722, 2010.
- [104] ZHENG, G.; SCHREDER, E.; DEMPSEY, J. C.; UDING, N.; CHU, V.; ANDRES, G.; SATHYANARAYANA, S.; SALAMOVA, A. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in breast milk: concerning trends for current-use PFAS. **Environmental Science Technology**, v. 55, n. 11, p. 7510–7520, 2021.
- [105] AHRENS, L.; BUNDSCHUH, M. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. **Environmental Toxicology Chemical**, v. 33, p. 1921-9, 2014.
- [106] KABORÉ, H. A.; VO, S.; MUNOZ, G.; MÉITÉ, L.; DESROSIERS, M.; LIU, J.; KARIM, T.; SAUVÉ, S. Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. **Science Total Environmental**, v. 616-617, p. 1089-1100, 2018.

- [107] LEWIS, A. J.; YUN, X.; SPOONER, D. E.; KURZ, M. J.; MCKENZ, E. R.; SALES, C. M. Exposure pathways and bioaccumulation of per-and polyfluoroalkyl substances in freshwater aquatic ecosystems: Key considerations. **Science Total Environmental**, v. 822, p. 153561, 2022.
- [108] MARK, L.; BRUSSEAU, R.; ANDERSON, H.; GUO, B. PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. **Science Total Environmental**, v. 740, p. 140017, 2020.
- [109] MAHINROOSTA, R.; SENEVIRATHNA, L. A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils. **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 109896, 2020.
- [110] VO, H.N. P., et. al. Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, 2020, p. 101393.
- [111] AMBAYE, T.G.; VACCARI, M.; PRASAD, S. Recent progress and challenges on the removal of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) from contaminated soil and water. **Environmental Science Pollutants Research**, v. 29, 2022, p. 58405–58428.
- [112] LEONEL, J.; MIRANDA, D. A.; NASCIMENTO, R. A. Compostos perfluorados: Uma ameaça ao oceano limpo. **Química Nova**, v. 46, n. 6, p. 627–635, 2023.
- [113] CUI, Q.; SHI, F.; PAN, Y.; ZHANG, H.; DAI, J. Per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the blood of two colobine monkey species from china: occurrence and exposure pathways. **Science of The Total Environment**, v. 674, p. 524–531, 2019.
- [114] THOMAS, T.; MALEK, A.; AROKIANATHAR, E. The Past, the Present and the Future. International Chemical Regulatory and Law Review Haddad, J. Matthew. **Global Regulations Around PFAS**: v. 6, 2023, p. 3 – 17.
- [115] BRENNAN, N.M.; EVANS, A.T.; FRITZ, M.K.; PEAK, S.A.; VON HOLST, H.E. Trends in the Regulation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A Scoping Review. **International Journal Environmental Research Public Health**, v. 18, 2021, p. 10900.

- [116] BRENDDEL, S.; FETTER, É.; STAUDE, C.; VIERKE, L.; BIEGEL-ENGLER, A. Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. **Environmental Science European**, v. 30, 2018, p. 1-11.
- [117] UNEP. United Nations Environment Programme (UNEP), Geneva, Switzerland: Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Decision SC-9/4: Perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride. 2019.
- [118] USEPA. United States Environmental Protection Agency. EPA PFAS action plan: program update. 2020. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-01/documents/pfas_action_plan. Acesso em: outubro 21, 2023.
- [119] SMART, B. E. Characteristics of C–F Systems. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 72, n. 1, p. 17-25, 1995.
- [120] GÜNTHER, S. C.; DESIRAJU, G. R. Weak Intermolecular Interactions Involving Organic Fluorine. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 6, p. 1281-1306, 1991.
- [121] A SZABO, A.; OSTLAND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1996.
- [122] CASTRO, M. A.; CANUTO, S. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [123] LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. 4. ed. USA: Prentice Hall, 1991.
- [124] A VIANNA, J. David M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [125] BRUUS, H.; FLENSBERG, K. **Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction**. Oxford: OUP Oxford, 2004.
- [126] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, Woodbury, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964.

- [127] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [128] COSTA, C. S. Métodos teóricos na investigação da estrutura eletrônica do resveratrol e derivados. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.
- [129] MACHADO, A.; CHAUDHURI, P. Efeito das ligações de hidrogênio em propriedades de aglomerados de moléculas interestelares. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Manaus, 2008.
- [130] HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. IV. Use of gaussian expansions of slater-type orbitals. Extension to second-row molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 52, n. 5, p. 2769–2773, 1970.
- [131] BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 3, p. 939–947, 1980.
- [132] PIETRO, W. J.; GORDON, M. S.; BINKLEY, J. S.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 2797–2803, 1982.
- [133] HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of slater-type atomic orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 6, p. 2657–2664, 1969.
- [134] HUZINAGA, Sigeru. Gaussian-type functions for polyatomic systems. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n. 4, p. 1293–1302, 1965.
- [135] DUNNING Jr., T. H.; PITZER, R. M.; AUNG, S. Near hartree-fock calculations on the ground state of the water molecule: Energies, ionization potentials, geometry, force constants, and one-electron properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 57, n. 12, p. 5044–5051, 1972.
- [136] ALMLÖF, J.; TAYLOR, P. R. General contraction of gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first-and second-row atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 7, p. 4070–4077, 1987.

- [137] ALMLÖF, J.; TAYLOR, P. R. Atomic natural orbital (ANO) basis sets for quantum chemical calculations. In: *Advances in Quantum Chemistry*. Elsevier, 1991. p. 301–373. volume 22.
- [138] WOON, D. E.; DUNNING Jr., 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.
- [139] KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 9, p. 6796–6806, 1992.
- [140] DUNNING, T. H. A road map for the calculation of molecular binding energies. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 40, p. 9062–9080, 2000.
- [141] Basis sets. 2024. Disponível em: <https://gaussian.com/basissets/>. Acesso em: 03 jul. 2024.
- [142] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1-3, p. 215, 2008
- [143] COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.
- [144] HOHENSTEIN, E. G.; CHILL, S. T.; SHERRILL, C. D. Assessment of the performance of the M05-2X and M06-2X exchange-correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 12, p. 1996–2000, 2008.
- [145] CHAI, J-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 8, 2008.
- [146] HOMEM-DE-MELLO, P.; GONZALEZ DE SOUZA, A. C.; MELO, D. U.; MOL, G. S.; SOUZA, J. R.; CARNEIRO, L. M.; NOBREGA, M. G.; ZANOTTO, M.; CORRÊA, R. L. G. Q.; DE OLIVEIRA, H. P. M. Design bioinspirado de corantes. **Química Nova**, v. 48, n. 3, p. e-20250047, 2024

- [147] AUSTIN, A.; PETERSSON, G. A.; FRISCH, M. J.; DOBEK, F. J.; SCALMANI, G.; THROSELL, K. A density functional with spherical atom dispersion terms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 8, n. 12, p. 4989–5007, 2012.
- [148] GOERIGK, L.; GRIMME, S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-GGA density functionals evaluation with the extended GMTKN30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, n. 2, p. 291–309, 2011.
- [149] CHAI, J-D.; MAO, S-P. Seeking for reliable double-hybrid density functionals without fitting parameters: the pbe0-2 functional. **Chemical Physics Letters**, v. 538, p. 121–125, 2012.
- [150] ALKORTA, I.; ROZAS, I.; ELGUERO, J. Non-conventional hydrogen bonds. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 2, p. 163–170, 1998.
- [151] HIBBERT, F.; MILLS, J. F.; NYBURG, S. C.; PARKINS, A. W. Hydrogen bonding and structure of 2-hydroxy-n-acylanilines in the solid state and in solution. **Journal of the Chemical Society**, Perkin Transactions 2, n. 3, p. 629–634, 1998.
- [152] MACDONALD, J. C.; WHITESIDES, G. M. Solid-state structures of hydrogen-bonded tapes based on cyclic secondary diamides. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2383–2420, 1994.
- [153] HOBZA, P.; HAVLAS, Z. Blue-shifting hydrogen bonds. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 11, p. 4253–4264, 2000.
- [154] JEFFREY, G. A. Hydrogen-bonding: an update. **Crystallography Reviews**, v. 9, n. 2-3, p. 135–176, 2003.
- [155] DESIRAJU, G. R.; STEINER, T. The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology. **International Union of Crystal**, v. 9, 2001.
- [156] SCHEINER, S. Hydrogen bonding: a theoretical perspective. **Oxford University Press**, USA, v. 7, 1997.
- [157] SUZUKI, S.; GREEN, P. G.; BUMGARNER, R. E.; DASGUPTA, S.; GODDARD III, W. A.; BLAKE, G. A. Benzene forms hydrogen bonds with water. **Science**, v. 257, n. 5072, p. 942–945, 1992.
- [158] MEERTS, W. L.; OZIER, I. Avoided-crossing molecular-beam study of the torsion-

- rotation energy levels of CH_3CF_3 . **Chemical physics**, v. 152, n. 3, p. 241–259, 1991.
- [159] BOGAARD, M. Rayleigh and raman scattering. **Optical, Electric, and Magnetic Properties of Molecules: A Review of the Work of AD Buckingham**, v. 295, p. 49, 1997.
- [160] STEINER, T. The C—H...O hydrogen bond in (dicyanomethyl) ammonium p-toluenesulfonate. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 57, n. 6, p. 775-776, 2001.
- [161] BLOCK, P. A.; MARSHALL, M. D.; PEDERSEN, L. G.; MILLER, R. E. Wide amplitude motion in the water–carbon dioxide and water–acetylene complexes. **Journal Chemistry Physics**, v. 96, p. 7321-7332, 1992.
- [162] WASKO, A. P.; BARBOSA, C. Como é a estrutura do DNA?, 2014. Disponível em: <https://museuescola.ibb.unesp.br/subtopico.php?id=3pag=24num=1>. Acesso em: 03 jul. 2024.
- [163] MCQUARRIE, D. A. Physical chemistry: a molecular approach. **Sausalito: University Science Books**, USA, 1997.
- [164] LEE, S.-H.; GORDON, H.; YU, H.; LEHTIPALO, K.; HALEY, R.; LI, Y.; ZHANG, R. New particle formation in the atmosphere: From molecular clusters to global climate. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 124, n. 13, p. 7098-7146, 2019.
- [165] XU, J.; FINLAYSON-PITTS, B. J.; GERBER, R. B. Proton transfer in mixed clusters of methanesulfonic acid, methylamine, and oxalic acid: implications for atmospheric particle formation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 12, p. 2377–2385, 2017.
- [166] FILETI, T. V. M. Estabilidade isomérica e ligações de hidrogênio em agregados e líquidos moleculares. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [167] BOYS, S.F.; BERNARDI, F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. **Molecular Physics**, v. 19, p. 553-566, 1970.
- [168] DURAN, M.; SIMON, S.; DANNENBERG, J. J. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers. **Journal Chemistry Physics**,

- v. 105, 1996.
- [169] ATKINS, P.; DE PAULA, J. *Physical Chemistry: Molecular Thermodynamics*. 9. ed. Oxford: **Oxford University Press**, 2010.
- [170] BISHOP, D. M. Anisotropic polarizabilities and hyperpolarizabilities in molecular systems. **Reviews of Modern Physics**, v. 62, p. 343–374, 1990.
- [171] GARCIA-GONZALEZ, L.; RAMOS, M. A. Polarizability anisotropy and its influence on molecular aggregation and phase transitions. **Journal of Molecular Physics**, v. 118, n. 5, p. 223–239, 2020.
- [172] SMITH, J. D.; ELLEN, F. C. Optical nonlinearity and polarizability anisotropy in advanced photonic materials. In: **IEEE Photonics Conference. Proceedings**. New York: **IEEE**, 2018. p. 134–141.
- [173] CHERNYAK, V.; SHAUL, M. Electron spatial distribution in excited states: The role of delocalization and polarizability. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 2025–2033, 2003.
- [174] HECHT, E. *Optics*. 4th ed. **Addison-Wesley**, 2001.
- [175] C BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. Absorption and scattering of light by small particles. **Wiley-VCH**, p. 120–150, 1998.
- [176] MEADOR, W. E.; WEAVER, W. R. Rayleigh scattering by air molecules: Application to atmospheric optics. **Journal of Atmospheric Sciences**, v. 46, n. 8, p. 1239–1246, 1989.
- [177] CLARITY TREINAMENTOS. Espalhamento em fibras Ópticas: Raman, Rayleigh e Brillouin, 2012. Disponível em: <https://claritytreinamentos.com.br/espalhamento-em-fibras-opticas-raman-rayleigh-e-brillouin/>.
- [178] DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. Gaussview Version 6. **Semichem Inc. Shawnee Mission KS**, 2019.
- [179] ARGUSLAB SOFTWARE. Arguslab software.
- [180] FRISCH, M. J. et al. Gaussian~16 Revision C.01. **Gaussian Inc.** Wallingford CT, 2016.
- [181] MEDEIROS Jr., F. S.; MOTA, C.; CHAUDHURI, P. Perfluoropropionic acid-driven nucleation of atmospheric molecules under ambient conditions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 45, p. 8449–8458, 2022.

- [182] MEDEIROS Jr., F. S.; OLIVEIRA, K. M. T.; CANUTO, S.; CHAUDHURI, P. A quantum chemical investigation of the interaction of perfluoropropionic acid with monoethanolamine and sulfuric acid in the atmosphere. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1233, p. 114485, 2024.
- [183] GRUBBS II, G. S.; SERRATO III, A.; OBENCHAIN, D. A.; COOKE, S. A.; NOVICK, S. E.; LIN, W. The rotational spectrum of perfluoropropionic acid. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 275, p. 1–4, 2012.
- [184] JOHNSON, R. D. **Nist computational chemistry comparison and benchmark database**, 1998.
- [185] RONTU, N.; VAIDA, V. Vibrational spectroscopy of perfluoropropionic acid in the region between 1000 and 11 000 cm⁻¹. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 237, n. 1, p. 19–26, 2006.
- [186] LEE, X.; HUANG, D.; LIU, Q.; LIU, X.; ZHOU, H.; WANG, Q.; MA, Y. Underrated primary biogenic origin and lifetime of atmospheric formic and acetic acid. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 7176, 2021.
- [187] ELM, J.; KUBECKA, J.; BESEL, V.; JÄÄSKELÄINEN, M. J.; HALONEN, R.; KURTEN, T.; VEHKAMÄKI, H. Modeling the formation and growth of atmospheric molecular clusters: A review. **Journal of Aerosol Science**, v. 149, p. 105621, 2020.
- [188] TEMELSO, B.; MORRELL, T. E.; SHIELDS, R. M.; ALLODI, M. A.; WOOD, E. K.; KIRSCHNER, K. N.; CASTONGUAY, T. C.; ARCHER, K. A.; SHIELDS, G. C. Quantum mechanical study of sulfuric acid hydration: atmospheric implications. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 9, p. 2209–2224, 2012.
- [189] SIPILÄ, M.; BERNDT, T.; PETÄJÄ, T.; BRUS, D.; VANHANEN, J.; STRATMANN, F.; PATOKOSKI, J.; MAULDIN III, R. L.; HYVÄRINEN, A-P.; LIHAVAINEN, H. et al. The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. **Science**, v. 327, n. 5970, p. 1243–1246, 2010.
- [190] SCHOBESBERGER, S. et al. Molecular understanding of atmospheric particle formation from sulfuric acid and large oxidized organic molecules. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 43, p. 14263-14268, 2015.
- [191] TRÖSTL, J. et al. The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. **Nature**, v. 533, n. 7604, p. 527-531, 2016.

- [192] LIU, Y.; XIE, H.-B.; MA, F.; CHEN, J.; ELM, J. Amine-enhanced methanesulfonic acid-driven nucleation: predictive model and cluster formation mechanism. **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 12, p. 7751–7760, 2022.
- [193] JEFFREY, G. A. An introduction to hydrogen bonding. **Oxford University Press**, 1997.
- [194] DUNITZ, J. D. Organic fluorine: odd man out. **ChemBioChem**, v. 5, n. 5, p. 614–621, 2004.
- [195] DUNITZ, J. D.; TAYLOR, R. Organic fluorine hardly ever accepts hydrogen bonds. **Chemistry–A European Journal**, v. 3, n. 1, p. 89–98, 1997.
- [196] JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (pops): state of the science. **Environmental pollution**, v. 100, n. 1-3, p. 209-221, 1999.
- [197] YÜZBASIOGLU, A. E.; AVŞAR, C.; GEZERMAN, A. O. The current situation in the use of ~ ammonia as a sustainable energy source and its industrial potential. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100307, 2022.
- [198] SUN, J.; ALAM, D.; DAIYAN, R.; MASOOD, H.; ZHANG, T.; ZHOU, R.; CULLEN, P. J.; LOVELL, E. C.; JALILI, A. R.; AMAL, R. A hybrid plasma electrocatalytic process for sustainable ammonia production. **Energy & Environmental Science**, v. 14, n. 2, p. 865–872, 2021.
- [199] OCHEDI, F. O.; YU, J.; YU, H.; LIU, Y.; HUSSAIN, A. Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 77–109, 2021.
- [200] KIRKBY, J.; CURTIUS, J.; ALMEIDA, J. et al. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. **Nature**, v. 476, n. 7361, p. 429–433, 2011.
- [201]] XU, W.; ZHANG, R. Theoretical investigation of interaction of dicarboxylic acids with common aerosol nucleation precursors. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 18, p. 4539–4550, 2012.
- [202] WEBER, K. H.; LIU, Q.; TAO, F. Theoretical study on stable small clusters of oxalic acid with ammonia and water. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 8, p. 1451–1468, 2014.
- [203] PENG, X.; LIU, Y.; HUANG, T.; JIANG, S.; HUANG, W. Interaction of gas phase oxalic acid with ammonia and its atmospheric implications. **Physical Chemistry**

- Chemical Physics**, v. 17, n. 14, p. 9552–9563, 2015.
- [204] KURTÉN, T.; TORPO, L.; SUNDBERG, M. R.; KERMINEN, V-M.; VEHKA-MÄKI, H.; KULMALA, M. Estimating the $\text{NH}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ ratio of nucleating clusters in atmospheric conditions using quantum chemical methods. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 10, p. 2765–2773, 2007.
- [205] KORHONEN, P.; KULMALA, M.; LAAKSONEN, A.; VIISANEN, Y.; MCGRAW, R.; SEINFELD, J. H. Ternary nucleation of H_2SO_4 , NH_3 , and H_2O in the atmosphere. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 104, n. D21, p. 26349–26353, 1999.
- [206] MIAO, S.; JIANG, S.; PENG, X.; LIU, Y.; FENG, Y.; WANG, Y.; ZHAO, F.; HUANG, T.; HUANG, W. Hydration of the methanesulfonate–ammonia/amine complex and its atmospheric implications. **RSC Advances**, v. 8, n. 6, p. 3250–3263, 2018.
- [207] MARTI, J. J.; JEFFERSON, A.; CAI, X-P.; RICHERT, C.; MCMURRY, P. H.; EISELE, F. H_2SO_4 vapor pressure of sulfuric acid and ammonium sulfate solutions. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, n. D3, p. 3725–3735, 1997.
- [208] LI, D.; CHEN, D.; LIU, F.; WANG, W. Role of glycine on sulfuric acid-ammonia clusters formation: Transporter or participator. **Journal of Environmental Sciences**, v. 89, p. 125–135, 2020
- [209] ZHANG, J.; DOLG, M. ABCluster: the artificial bee colony algorithm for cluster global optimization. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 17, p. 24173–24181, 2015.
- [210] ZHANG, J.; DOLG, M. Global optimization of clusters of rigid molecules using the artificial bee colony algorithm. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 3003–3010, 2016.

5 ANEXOS

Anexo I - Propriedades estruturais

Parâmetros estruturais relevantes (comprimento HB, ângulo HB, comprimento da ligação OH, variação da ligação OH, Extensão Espacial Eletrônica) dos clusters binários calculados por diferentes modelos.

SISTEMA	MODELO	r(OH)	$\Delta r(\text{OH})$	r(HB1)	$\vartheta(\text{HB1})$	r(HB2)	$\vartheta(\text{HB2})$	E.S.E.
(PFPA)(FM)	1	0,99	0,03	1,68	175,5°	2,36	125,4°	2332,7
	2	0,99	0,03	1,70	177,5°	2,40	126,8°	2369,6
	3	1,00	0,03	1,65	177,6°	2,37	126,7°	2344,6
	4	0,99	0,03	1,70	177,9°	2,39	127,2°	2362,4
(PFPA)(MET)	1	1,00	0,03	1,65	159,9°	2,19	121,8°	2626,6
	2	0,99	0,03	1,66	164,1°	2,30	120,8°	2630,6
	3	1,01	0,03	1,61	162,6°	2,16	126,6°	2531,3
	4	1,00	0,03	1,66	162,9°	2,20	125,2°	2584,9
(PFPA)(SA)-CI	1	1,00	0,03	1,65	174,4°	1,62	130,9°	4553,3
	2	0,99	0,03	1,67	176,4°	1,65	129,4°	4624,3
	3	1,00	0,04	1,60	176,8°	1,57	128,3°	4515,9
	4	0,99	0,02	1,67	176,7°	1,66	129,4°	4603,9
(PFPA)(SA)-CII	1	0,97	0,01	2,13	140,0°	1,91	136,6°	3677,1
	2	0,97	0,01	2,08	144,8°	1,81	146,1°	4339,0
	3	0,98	0,01	2,00	142,6°	1,74	146,4°	3815,2
	4	0,98	0,01	2,03	145,4°	1,85	142,2°	4015,5
(PFPA)(AF)-CI	1	1,01	0,04	1,58	178,6°	1,70	175,3°	2779,7
	2	1,00	0,04	1,62	178,8°	1,71	176,6°	2809,5
	3	1,02	0,05	1,54	179,5°	1,63	177,5°	2765,1
	4	1,01	0,04	1,61	179,6°	1,72	177,0°	2811,4
(PFPA)(AF)-CII	1	0,99	0,02	1,75	146,5°	2,09	143,3°	3105,3
	2	0,99	0,02	1,76	148,0°	2,14	143,3°	3111,6
	3	0,10	0,03	1,69	149,6°	2,02	143,5°	2964,4
	4	0,99	0,02	1,77	145,8°	2,10	144,1°	3132,3

SISTEMA	MODELO	r(OH)	$\Delta r(\text{OH})$	r(HB1)	$\vartheta(\text{HB1})$	r(HB2)	$\vartheta(\text{HB2})$	E.S.E.
(PFPA)(MSA)-CI	1	1,00	0,04	1,60	172,2°	1,64	176,6°	4764,0
	2	0,10	0,03	1,63	174,9°	1,67	177,2°	4812,3
	3	1,01	0,04	1,56	175,8°	1,60	178,7°	4669,2
	4	0,10	0,03	1,63	175,1°	1,68	178,2°	4799,5
(PFPA)(MSA)-CII	1	0,10	0,01	1,98	146,7°	1,89	138,0°	5149,3
	2	0,97	0,01	2,03	146,2°	1,83	144,6°	5020,1
	3	0,98	0,01	1,81	151,1°	1,90	135,7°	4765,5
	4	0,98	0,01	1,95	148,5°	1,87	140,6°	5046,1
(PFPA)(MSA)-CIII	1	0,98	0,02	1,82	138,4°	1,95	152,6°	5239,6
	2	0,98	0,02	1,80	142,1°	1,97	152,6°	5175,9
	3	0,99	0,02	1,72	144,2°	1,88	152,4°	5070,5
	4	0,98	0,02	1,82	140,1°	1,96	154,4°	5128,8

Modelo 1: M06-2X/aug-cc-pVTZ; Modelo 2: ω B97XD/aug-cc-pVTZ;

Modelo 3: APFD/aug-cc-pVTZ; Modelo 4: B2PLYP/aug-cc-pVTZ.

r(OH): r(O – H) de PFPA dentro do aglomerado;

r(HB1): O – H ... O, onde O – H pertence ao PFPA (PFPA é doador de prótons);

$\vartheta(\text{HB1})$: $\angle$ O – H ... O;

r(HB2): O ... H – O, onde O pertence ao PFPA (PFPA é aceitador de prótons);

$\vartheta(\text{HB2})$: $\angle$ O ... H – O;

E.S.E.: Electronic spatial extent (Extensão Espacial Eletrônica) (ua)

Anexo II - Propriedades Elétricas e Interação com a luz

Tabela 16 – Valores calculados de momento de dipolo (μ) em debye (D), polarizabilidade de dipolo médio ($\bar{\alpha}$), anisotropia do Polarizabilidade ($\Delta\alpha$), e Atividade de Rayleigh para a luz natural ($\mathfrak{R}_n \times 10^3$ (ua)) em unidades atômicas (ua) de diferentes aglomerados binários PFPA estáveis (B1: aug-cc-pVTZ, B2: 6-311++G(2d,2p) e B3: 6-311++G(3df,3pd))

SISTEMA	MODELO	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	E.S.E.	$\mathfrak{R}_n$
(PFPA)(MET)	M06-2X/B1	4,22	68,67	21,16	2,63	218,02
	M06-2X/B2	4,10	65,77	19,55	2,58	119,65
	M06-2X/B3	4,05	67,73	20,66	2,58	211,95
	ω B97-XD/B1	4,01	70,41	20,43	2,63	228,52
	ω B97-XD/B2	3,86	66,98	18,75	2,58	206,48
	ω B97-XD/B3	3,80	69,35	19,75	2,59	221,51
	APF-D/B1	3,77	70,62	20,73	2,53	230,01
	APF-D/B2	3,79	67,71	19,68	2,51	211,35
	APF-D/B3	3,73	69,90	20,67	2,52	225,40
	B2PLYP-D3/B2	3,99	68,10	19,74	2,60	213,76
(PFPA)(FM)	M06-2X/B1	4,18	64,41	21,51	2,33	192,68
	M06-2X/B2	4,15	61,59	22,00	2,32	188,62
	M06-2X/B3	4,13	63,64	22,11	2,33	188,62
	ω B97-XD/B1	4,05	66,34	22,34	2,37	204,54
	ω B97-XD/B2	4,13	62,96	22,20	2,36	184,79
	ω B97-XD/B3	4,08	65,41	22,38	2,36	199,05
	APF-D/B1	4,20	66,5	23,44	2,34	207,06
	APF-D/B2	4,24	63,70	23,26	2,34	189,62
	APF-D/B3	4,20	65,94	23,50	3,31	202,81
	B2PLYP-D3/B2	4,17	67,07	22,91	2,37	209,25
(PFPA)(SA)-CI	M06-2X/B1	2,12	83,42	26,74	3,68	322,45
	M06-2X/B2	2,17	79,89	26,49	4,54	296,32
	M06-2X/B3	2,21	81,81	27,08	4,54	310,70
	ω B97-XD/B1	2,14	85,57	27,13	4,34	339,07
	ω B97-XD/B2	2,16	81,62	26,71	4,61	309,07
	ω B97-XD/B3	2,19	83,75	26,90	4,61	325,04
	APF-D/B1	2,12	86,26	28,89	3,82	331,01
	APF-D/B2	2,11	82,74	28,23	4,49	318,46
	APF-D/B3	2,15	84,70	28,59	4,50	333,46
	B2PLYP-D3/B2	2,20	83,76	27,54	4,02	313,58

SISTEMA	MODELO	μ	$\bar{\alpha}$	$\Delta\alpha$	E.S.E.	$\mathfrak{R}_n$
(PFPA)(SA)-CII	M06-2X/B1	2,21	83,42	26,75	4,55	322,44
	M06-2X/B2	2,39	78,31	16,72	3,60	279,56
	M06-2X/B3	2,73	80,18	17,17	3,63	293,12
	ω B97-XD/B1	2,14	85,57	27,13	4,62	339,05
	ω B97-XD/B2	2,45	80,69	19,80	4,11	298,10
	ω B97-XD/B3	2,78	82,99	20,20	4,20	315,24
	APF-D/B1	2,12	86,26	28,89	4,52	345,72
	APF-D/B2	2,56	81,39	19,72	3,70	303,17
	APF-D/B3	2,86	83,35	20,01	3,73	317,82
	B2PLYP-D3/B2	2,20	83,76	27,54	4,60	325,58
(PFPA)(AF)-CI	M06-2X/B1	2,41	71,27	26,58	2,81	224,97
	M06-2X/B2	2,74	66,50	26,17	2,78	207,87
	M06-2X/B3	2,66	68,52	26,53	2,77	220,44
	ω B97-XD/B1	2,46	71,67	28,04	2,77	237,76
	ω B97-XD/B2	2,51	67,87	26,08	2,80	216,12
	ω B97-XD/B3	2,45	70,30	26,51	2,81	231,52
	APF-D/B1	2,53	72,34	27,44	2,81	241,37
	APF-D/B2	2,52	68,72	27,53	2,76	222,39
	APF-D/B3	2,46	70,93	28,02	2,76	236,57
	B2PLYP-D3/B2	2,58	69,24	26,80	2,81	225,08
(PFPA)(AF)-CII	M06-2X/B1	3,83	69,78	25,78	3,11	227,73
	M06-2X/B2	3,62	66,61	25,25	3,11	208,00
	M06-2X/B3	3,74	68,80	26,05	3,10	221,82
	ω B97-XD/B1	3,81	71,76	25,43	3,11	240,15
	ω B97-XD/B1	3,80	68,17	25,63	3,14	217,66
	ω B97-XD/B3	3,87	70,73	26,42	3,13	234,23
	APF-D/B1	3,67	71,99	24,68	2,96	241,15
	APF-D/B2	3,86	69,12	27,13	3,07	224,53
	APF-D/B3	3,86	71,44	27,95	3,07	239,81
	B2PLYP-D3/B2	3,68	69,60	26,61	3,12	227,19
(PFPA)(MSA)-CIII	M06-2X/B1	4,53	92,41	25,62	5,24	392,78
	M06-2X/B2	4,51	88,54	24,38	5,21	360,45
	M06-2X/B3	4,22	90,53	25,28	5,22	377,15
	ω B97-XD/B1	4,71	94,56	26,36	5,18	411,41
	ω B97-XD/B2	4,70	90,30	24,29	5,13	374,63
	ω B97-XD/B3	4,46	92,61	25,56	5,15	394,40
	APF-D/B1	4,74	95,40	28,32	5,07	419,94
	APF-D/B2	4,83	9149	25,81	4,93	385,34
	APF-D/B3	4,62	93,66	27,40	4,98	404,48
	B2PLYP-D3/B2	4,66	92,49	25,62	5,13	393,50
(PFPA)(MSA)-CIV	M06-2X/B1	4,53	92,41	25,62	5,24	392,78
	M06-2X/B2	5,19	87,15	18,59	4,42	346,24
	M06-2X/B3	5,37	89,07	19,79	4,49	362,13
	ω B97-XD/B1	4,71	94,56	26,36	5,18	411,41
	ω B97-XD/B2	5,34	89,34	20,45	4,90	364,65
	ω B97-XD/B3	5,48	91,55	21,28	4,87	383,04
	APF-D/B1	4,74	95,40	28,32	5,07	419,94
	APF-D/B2	5,38	90,14	20,41	4,53	371,07
	APF-D/B3	5,52	92,23	21,73	4,60	388,91
	B2PLYP-D3/B2					

Valores das atividades de Rayleigh para a luz polarizada perpendicular e paralela ao plano de incidencia dos aglomerados binários com o PFPA

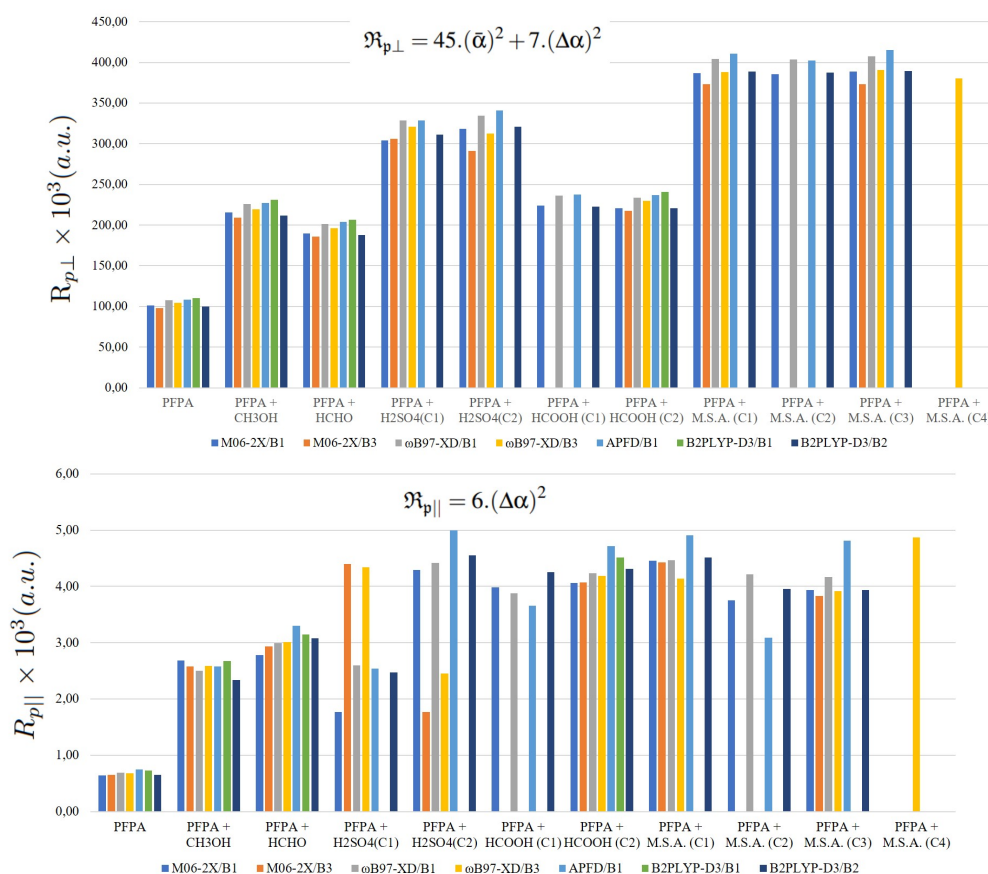


Figura 23 – Atividades de Rayleigh (em au) para as componentes perpendicular ($\Re_{p\perp}$) e paralela ($\Re_{p\parallel}$) da luz linearmente polarizada em PFPA isolado e nos aglomerados binários de PFPA com moléculas atmosféricas à temperatura ambiente. B1: aug-cc-pVTZ, B2: 6-311++G(2d,2p) e B3: 6-311++G(3df,3pd).

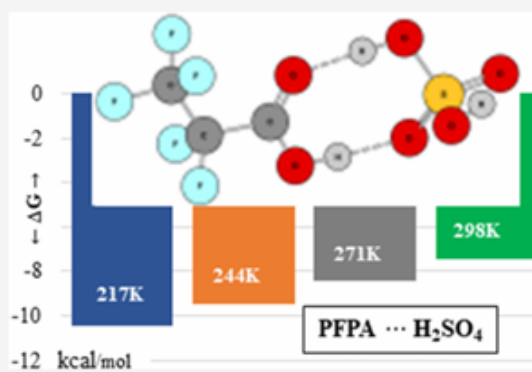
Perfluoropropionic Acid-Driven Nucleation of Atmospheric Molecules under Ambient Conditions

Flávio Soares Medeiros, Jr., Cicero Mota, and Puspitapallab Chaudhuri*

Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2022, 126, 8449–8458

Read Online

ABSTRACT: A molecular-level understanding of the compositions and formation mechanism of secondary organic aerosols is important in the context of growing evidence regarding the adverse impacts of aerosols on the atmosphere and human health. The ever-growing emissions of pollutants and particulate matter in the atmosphere are a global concern. A particular class of pollutants, which are being important in this sense, are persistent organic pollutants (POPs) since they represent synthetic organic compounds with a long lifetime in the environment. Among the POPs, the perfluorinated compounds, such as perfluoroalkyl carboxylic acids ($C_nF_{2n+1}COOH$) or PFCAs, draw a lot of attention due to their adverse effect on human health. In the present work, we employ high-level density functional theory to investigate the electrostatic interaction of perfluoropropionic acid (C_2F_5COOH) or PFPA, a PFCA with $n = 2$, with well-known atmospheric molecules, namely, $HCHO$, $HCOOH$, CH_3OH , H_2SO_4 , and CH_3SO_3H [methanesulfonic acid (MSA)]. A detailed and systematic quantum chemical calculation has been performed to analyze the structural, energetic, electrical, and spectroscopic properties of several binary clusters in the context of atmospheric nucleation process. Our analysis shows that PFPA forms very stable hydrogen-bonded binary clusters with molecules like H_2SO_4 and MSA, which widely recognized atmospheric nucleation precursors. Scattering intensities of radiation (Rayleigh activities) are found to increase many fold when PFPA forms clusters. Analyses of the cluster-binding electronic energies and the free-energy changes associated with their formation at different temperatures indicate that PFPA could participate in the initial nucleation processes and contribute effectively to the new particle formation in the atmosphere.



1. INTRODUCTION

The ever-increasing emissions of pollutants and particulate materials into the atmosphere due to the large-scale industrial and anthropogenic activities in different parts of the world have become a great global concern. These pollutants, such as NO_2 , SO_2 , and O_3 , besides the atmospheric aerosols and particulate matters, have had several adverse effects on public health as they can be absorbed by the human body through the process of respiration of polluted air or physical contact with contaminated elements (water, food, soil, etc.). One class of such polluting materials present in the atmosphere is called persistent organic pollutants (POPs).^{1–5} They represent synthetic organic compounds that are structurally stable and highly resistant to degradation in the environment. POPs are toxic substances and have great bioaccumulative power in living organisms and food chains.^{2,6} They can exist in gas or particle phases, or both, in the atmosphere and in dissolved or particulate phases, or both, in water and can travel over long distances in the atmosphere.¹

Among POPs, perfluorinated compounds, in particular, draw special attention as they are organic chemicals produced by human activities. They represent a large number of compounds, including perfluorinated alkyl acids, such as perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoic acid (C8 carbon

chain), and perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs, $C_nF_{(2n+1)}CO_2H$) ($n = 2, 3, 4, \dots$).^{4–9} The long-chain PFCAs, produced from the transformation of fluorotelomer alcohols are polyfluorinated compounds and are widely used in industry.^{10–13} The harmful effects of these organic pollutants on human health have also been studied extensively by the scientific community. Recent investigations indicate PFCAs might cause liver cancer as a consequence of their bioaccumulation in living tissues.^{11,14} Their entry into human body is associated with different channels such as food intake, direct skin contact, (through cosmetics and sunscreen),¹⁵ respiration,^{16,17} and consumption of water contaminated by PFCAs.^{18,19} In addition, experimental studies are being carried out to quantify the concentration of PFCAs in urban areas and to identify their origin.^{18,20} On the other hand, short-chain PFCAs, for example, perfluoropropionic acid (PFPA, $n = 2$,

Received: July 18, 2022

Revised: October 25, 2022

Published: November 4, 2022





Contents lists available at ScienceDirect

Computational and Theoretical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/comptc

Viewpoint article

A quantum chemical investigation of the interaction of perfluoropropionic acid with monoethanolamine and sulfuric acid in the atmosphere

Flávio Soares Medeiros^a, Kelson M.T. Oliveira^b, Sylvio Canuto^c, Puspitapallab Chaudhuri^{a,*}^a Department of Materials Physics, Federal University of Amazonas, Manaus, AM, Brazil^b Department of Chemistry, Federal University of Amazonas, Manaus, AM, Brazil^c Department of General Physics, University of São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Molecular clusters
Hydrogen bonding
Natural bond orbital (NBO)
Density functional theory (DFT)
Perfluoropropionic acid

ABSTRACT

Perfluoroalkyl substances (PFASs) including Perfluoroalkyl acids (PFAAs), known for their chemical and thermal stability, are widely used in many industrial applications. However, their toxicity and bioaccumulative potential raise environmental and health concerns. PFAAs like Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), detected in atmospheric aerosols, pose risks due to their long-range dispersion. Employing DFT we investigate the interactions of Perfluoropropionic acid (PFPA), a persistent organic pollutant, with atmospheric molecules like Sulfuric acid (SA) and monoethanolamine (MEA). Performing a systematic quantum-chemical analysis on structural and thermochemical properties of various ternary PFPA-SA-MEA clusters, we observe that PFPA forms stable hydrogen-bonded molecular clusters with SA and MEA which may facilitate its propagation in the atmosphere. The presence of both SA and MEA is essential to enhance the interaction capacity of PFPA in ambient condition as indicated by the calculated binding energies. A significant increase in scattering intensities of solar radiation is observed when PFPA forms clusters.

1. Introduction

Theoretical quantum chemistry has evolved into a crucial tool for exploring diverse contemporary molecular phenomena such as the intricate hydrogen-bonding networks of biomolecules within living organisms, complex non-conventional intermolecular interactions in medicinal chemistry, the formation of molecules in the cold interstellar medium, nucleation of aerosol molecules and dispersion of pollutants in the Earth's atmosphere, and many others [1–15]. In the present work we apply quantum-chemical models to analyze the nature of intermolecular interaction of an anthropogenic pollutant called perfluoropropionic acid (PFPA, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COOH}$), which is a member of the family of Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs). This is relevant with respect to its long-range transport in the atmosphere.

The PFASs constitute a diverse group of synthetic organofluorine compounds, all sharing a common feature: a perfluorinated carbon chain of varying lengths. Over the past few decades, PFASs have been extensively employed in the production of a wide array of consumer goods, including food packaging materials, cosmetics, paints, cleaning products, firefighting foams, non-stick cookware, smartphone screens, and stain-resistant textiles [16–30]. Moreover, they play a crucial role in

large-scale industrial processes, such as the manufacturing of computer chips, semiconductors, jet engines, automobiles, batteries, medical devices, and refrigeration systems [16–22,31,32]. The exceptional hydrophobic and oleophobic properties of the perfluorinated carbon chain, combined with the remarkable chemical and thermal stability arising from the robust C-F bond, render PFASs highly suitable for these multifaceted applications. However, these compounds are also a cause for concern and classified as persistent organic pollutants (POPs) [33–36] due to their ability to resist degradation, high toxicity, and strong bioaccumulation potential [30,37–44]. Many commonly used PFASs can degrade under oxidative conditions to highly persistent perfluoroalkyl acids (PFAAs) that include perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) and perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSAs). Studies have shown that PFAAs can be adsorbed onto atmospheric aerosols and transported over long distances, leading to their widespread distribution in the environment [45–51]. In addition, the properties of PFAAs, such as their high boiling points and low vapor pressures, make them more likely to be present in aerosols compared to other chemicals. The presence of PFAAs in atmospheric aerosols has raised concerns about their potential impact on the environment and human health including liver toxicity, developmental and reproductive effects, immune system dysfunction

* Corresponding author.

E-mail address: puspito@ufam.edu.br (P. Chaudhuri).<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114485>

Received 19 November 2023; Received in revised form 15 January 2024; Accepted 18 January 2024

Available online 24 January 2024

2210-271X/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.