

**INFLUÊNCIA DAS CORREÇÕES MULTICONFORMACIONAIS NOS
CÁLCULO DE COEFICIENTES DE VELOCIDADE PARA REAÇÕES
BIMOLECULARES DE TRIMETÓXI-METANO**

Daniel Rodrigues Mendes (danielrodrigues1509@gmail.com)

Patrick Jose Mendes Ferreira (patrick.16.oficial@gmail.com)

Glauco Favilla Bauerfeldt (bauerfeldt@ufrj.br)

A demanda global por energia tem sido tradicionalmente sustentada pelos combustíveis fósseis, contribuindo de maneira significativa para a matriz energética mundial. No entanto, essa dependência contínua dos combustíveis fósseis levanta preocupações sobre sua sustentabilidade. A predominância de veículos movidos a combustíveis de origem fóssil é notável, com a maior parte da frota automotiva ainda dependente desses recursos não renováveis. Nesse contexto, emerge o interesse em éteres alifáticos como alternativas viáveis para melhorar a eficiência da combustão e reduzir as emissões poluentes associadas aos combustíveis convencionais. Em particular, os éteres oxigenados, como o bis(metóximetil) éter (OME2) e o trimetóxi-metano (TMM), têm atraído atenção devido às suas propriedades favoráveis de combustão e à possibilidade de serem produzidos a partir de biomassa, inserindo-se na categoria de combustíveis renováveis. Nesta pesquisa, nos propomos a investigar as propriedades e viabilidade de uso do trimetóxi-metano (TMM) como um potencial combustível ou aditivo. Dadas suas características estruturais e físico-químicas, espera-se que o TMM apresente vantagens tanto em termos de eficiência de combustão quanto de redução de emissões, em

comparação com os combustíveis convencionais. Métodos computacionais teóricos são adotados para a determinação precisa das constantes de velocidade, incluindo sua dependência de temperatura e pressão, para reações uni e bimoleculares de TMM. Os pontos estacionários foram localizados em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, bem como as frequências vibracionais e os caminhos de reação foram calculados. Coeficientes de velocidade foram previstos adotando os métodos de estado de transição variacional canônico e microcanônico.² Em todas as reações, o mecanismo principal é o de abstração de hidrogênio (de carbono terminal ou do carbono central). Devido à simetria, as abstrações de hidrogênio de carbonos terminais são equivalentes, o que promove um número de simetria igual a nove. Nas abstrações de hidrogênio de carbono central, os valores das energias de barreira (kcal/mol) obtidas pelos seguintes reagentes (OH, H, CH₃ ou O₂) foram de, respectivamente: -2.104, 6.689, 9.60, 38.19 A para OH, H, CH₃ ou O₂, respectivamente. Nas abstrações de hidrogênio de carbono terminal, os valores das energias de barreira (kcal/mol) obtidas pelos mesmos reagentes (OH, H, CH₃ ou O₂) foram de, respectivamente: 0.0321, 8.86, 11.43, 40.79 . As distâncias C - H e H - X iguais a: 1,153 e 1,500 Å, 1,322 e 0,973 Å, 1,294 e 1,415 Å e 1,503 e 1,111 Å, para OH, H, CH₃ ou O₂, respectivamente. Além disso, foram calculados coeficientes de velocidade variacionais com correções de tunelamento em uma faixa de temperatura de 400 a 2500K. Quanto aos resultados referentes ao estudo da influência das correções multiconformacionais, novas barreiras energéticas foram calculadas em nível M06-2x/aug-cc-pVDZ para abstração de outros hidrogênios da molécula de TMM utilizando o OH como reagente. Em todos os casos, frequências imaginárias foram observadas, corroborando o movimento que expressa a reação de abstração de hidrogênio. As reações OH são responsáveis pelo consumo rápido do combustível, embora as reações unimoleculares sejam responsáveis pelo consumo inicial do combustível, portanto, pela geração dos primeiros radicais que propagam a combustão. A competição entre reações unimoleculares e bimoleculares de O₂ pelo decaimento do TMM no mecanismo de consumo é fortemente dependente da temperatura inicial.

1. M. Hrtl, P. Seidenspinner, E. Jacob , G. Watch – meister, Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel, FUEL 153 (2015) 328 ±335.

2. VIEIRA, G. S. S.; SANTOS, L. G. F.; ALMEIDA, C. S.; TEJERO, T. N.; XAVIER JUNIOR, N. F.; MACHADO, G. S.; BAUERFELDT, G. F. Assessment

of Uni and Bimolecular Reaction Kinetics of Dimethoxymethane with the KINPRO Package.

Palavras-chave: éteres de oximetileno; combustão; teoria de estado de transição.