

**UFRRJ**  
**INSTITUTO QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE**

**INVESTIGAÇÕES NA QUÍMICA DE COMBUSTÕES USANDO  
MODELOS DA CINÉTICA QUÍMICA TEÓRICA E SIMULAÇÕES  
NUMÉRICAS**

**Gladson de Souza Machado**

**2020**



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

**INVESTIGAÇÕES NA QUÍMICA DE COMBUSTÕES USANDO  
MODELOS DA CINÉTICA QUÍMICA TEÓRICA E SIMULAÇÕES  
NUMÉRICAS**

**GLADSON DE SOUZA MACHADO**

*Sob a orientação do Professor*  
**Glauco Favilla Bauerfeldt**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química

Seropédica, RJ

Março de 2020

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

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

M149i Machado, Gladson de Souza, 1990-  
Investigações na Química de Combustões usando Modelos da Cinética Química Teórica e Simulações Numéricas / Gladson de Souza Machado. - Rio de Janeiro, 2020.  
115 f.  
Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.  
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.  
1. Combustão. 2. Cinética Química. 3. Físico-Química.  
I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974-, orient. II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química III. Título.

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

GLADSON DE SOUZA MACHADO

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química.

TESE APROVADA EM 06/03/2020.



---

Glauco Favilla Bauerfeldt, Dr., DQF, IQ, UFRRJ  
(Orientador e presidente da banca)



---

Clarissa Oliveira da Silva, Dra., DQF, IQ, UFRRJ



---

Carlos Mauricio Rabello De Santanna, Dr., DQF, IQ, UFRRJ



---

Graciela Arbilla de Klachquin, Dra., IQ, UFRJ



---

Roberto de Barros Faria, Dr., IQ, UFRJ

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, em especial a minha mãe Ecleonir, minha avó Eclair, meu tio Júlio e ao meu irmão Lorrán. Estar em um ambiente familiar repleto de carinho, atenção e amor certamente foi fundamental para a minha formação pessoal. Tenho muito orgulho de fazer parte de uma família de professores.

Agradeço ao meu orientador, Glauco Favilla Bauerfeldt, por todos ensinamentos, discussões científicas, por me incentivar e apoiar. É um privilégio ter um orientador presente, participativo e, por vezes, indo além do papel de um orientador.

Agradeço à professora Clarissa, a quem tenho muito carinho e admiração, e acompanhou minha evolução da graduação ao doutorado.

Agradeço à minha amada Priscilla, por estar sempre ao meu lado, por ter comemorado comigo em momentos felizes e me apoiado em situações difíceis. Seu amor, companheirismo, amizade e carinho tornaram essa jornada mais agradável. Te amo.

Agradeço aos colegas do laboratório de cinética química, em especial a minha amiga Thaís. A união e cooperação desse grupo tornam o trabalho muito mais fácil. Sem esquecer também de todos os bons momentos em churrascos, feijoadas e barzinhos.

Agradeço aos meus amigos Felipe e Laís, por todos os momentos descontraídos, cervejas e por sempre me acolherem tão bem em sua casa.

Agradeço aos professores da banca por terem aceitado o convite.

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

## RESUMO

MACHADO, Gladson de Souza. **Investigações na Química de Combustões usando Modelos da Cinética Química Teórica e Simulações Numéricas**. 2020. 115p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

O presente trabalho tem por objetivo a investigação da ação de modelos da cinética química teórica para o tratamento de problemas relacionados química de combustões. Para tanto, quatro casos distintos foram estudados. No primeiro, a reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radicais hidroxila foi investigada em nível CCSD(T)/CBS, sendo localizado um complexo pré-barreira e um ponto de sela estabilizados por 3,31 e 1,35 kcal mol<sup>-1</sup> em relação aos reagentes, respectivamente. Porém, a formação do complexo pré-barreira em temperaturas acima de 550 K se mostra um processo endergônico em relação à energia livre de Gibbs. Portanto, acima deste valor de temperatura a reação pode ser considerada elementar, sendo indicado o cálculo dos coeficientes de velocidade pela teoria do estado de transição variacional canônica. No segundo estudo de caso foi feita a investigação cinética da decomposição do ácido fórmico. Embora as duas principais vias, descarboxilação e desidratação, tenham apresentado valores muito semelhantes de barreira, 65,40 e 65,03 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente, em nível CCSD(T)/CBS, a preferência majoritária pela via de desidratação pode ser explicada pela reação de isomerização entre os confôrmeros Z e E. O coeficiente de velocidade da reação de formação do confôrmero Z é sempre maior que a do outro confôrmero. Além disso, através de cálculos de coeficiente de velocidade RRKM e posterior solução da equação mestra, foi constatado que a transição do regime de segunda ordem para o regime *falloff* ocorre em 0,5 atm a 1400 K. No terceiro estudo de caso foram investigadas cinco reações de iniciação da combustão da acetona, quatro unimoleculares e uma bimolecular, sendo essa de abstração de hidrogênio por oxigênio molecular. Essas reações foram analisadas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ. Coeficientes de velocidade foram calculados através da teoria RRKM com posterior solução da equação mestra, para as reações unimoleculares e para a reação bimolecular foi utilizada a teoria do estado de transição canônica. A reação de dissociação, através da quebra de ligação C-C, se mostrou a principal via dentre as unimoleculares. Após o mecanismo de combustão proposto por Sarathy ser otimizado com os parâmetros cinéticos calculados para a acetona, o erro em relação ao tempo de ignição foi reduzido de 81% para 24%. Por fim, no quarto estudo de caso, foram feitas simulações 0D de um ciclo Otto ideal com os seguintes combustíveis: acetona, butanol, etanol, butanol/etanol e acetona/butanol/etanol. Para isso foi proposto um modelo de centelha através da dissociação de 5% do oxigênio e dos combustíveis. Nas integrações do mecanismo de combustão, a análise de velocidades das reações demonstrou que todos os combustíveis são iniciados majoritariamente pela reação de átomos de oxigênio com radicais metil, gerando formaldeído e átomos de hidrogênio. Estes átomos passam por algumas etapas até a formação de radicais hidroxila, que reagem com os combustíveis através de reações de abstração de hidrogênio. Feitas as análises dos estudos de caso, conclui-se que a escolha do método mecânico quântico aliada à termodinâmica, ao modelo cinético adequado e análises numéricas gerou resultados satisfatórios, capazes de propor soluções para discussões em aberto na literatura, novos coeficientes de velocidade e interpretações provenientes de um mecanismo de combustão.

**Palavras Chaves:** Combustão, Formaldeído, Ácido Fórmico, Acetona, Butanol

## ABSTRACT

MACHADO, Gladson de Souza. **Investigações na Química de Combustões usando Modelos da Cinética Química Teórica e Simulações Numéricas**. 2020. 115p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

This work aims to investigate the action of theoretical chemical kinetics models for the treatment of combustion chemistry related problems. Four different cases were studied. In the first case, the hydrogen abstraction reaction channel in the formaldehyde + hydroxyl radicals reaction mechanism was investigated at the CCSD(T)/CBS level, with a pre-barrier complex and a saddle point stabilized by 3.31 and 1.35 kcal mol<sup>-1</sup> with respect to the reactants, respectively. However, Gibbs free energy profile suggests that the formation of the pre-barrier complex at temperatures above 550 K is an endergonic process. Therefore, above this temperature value the reaction can be considered elementary, and the calculation of the rate coefficients is suggested by the canonical variational transition state theory method. In the second case study, the kinetic investigation of the decomposition of formic acid was carried out. Although the two main pathways, decarboxylation and dehydration, presented very similar barrier values, 65.40 and 65.03 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively, at the CCSD(T)/CBS level, the prevalence of the dehydration pathway can be explained by the isomerization reaction between the Z and E conformers. The rate coefficient for the formation of the Z-conformer is always higher than that for the other conformer. Furthermore, through RRKM calculations and subsequent solution of the master equation, it was found that the transition from the second order regime to the falloff regime occurs at 0.5 atm at 1400 K. In the third case study, five initiation steps in acetone combustion mechanism were investigated: four unimolecular reactions and one bimolecular reaction, the latter being the abstraction of hydrogen by molecular oxygen. These reactions were analyzed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ level. Rate coefficients were calculated using the RRKM theory with subsequent solution of the master equation, for the unimolecular reactions and for the bimolecular reaction the canonical transition state theory was applied. The dissociation reaction, breaking of the C-C bond, proved to be the main route among the unimolecular steps. The combustion mechanism proposed by Sarathy was optimized by the insertion of the calculated kinetic parameters calculated for acetone, and the error in the prediction of ignition time was reduced from 81% to 24%. Finally, in the fourth case study, 0D simulations of an ideal Otto cycle were performed with the following fuels: acetone, butanol, ethanol, butanol/ethanol and acetone/butanol/ethanol. A spark model was proposed through the dissociation of 5% of oxygen and fuels. In the integration of the combustion mechanism, the analysis of reaction rates demonstrated that all fuels are mainly initiated by the reaction of oxygen atoms with methyl radicals, generating formaldehyde and hydrogen atoms. These atoms pass through some stages until the formation of hydroxyl radicals, which react with the fuels through hydrogen abstraction reactions. After analyzing the case studies, it is concluded that the choice of the quantum mechanical method combined with thermodynamics, the appropriate kinetic model and numerical analyzes generated satisfactory results, capable of proposing solutions for open discussions in the literature, new rate coefficients and interpretations from a combustion mechanism.

**Keywords:** Combustion, Formaldehyde, Formic Acid, Acetone, Butanol

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Mecanismo de combustão do hidrogênio. ....	3
<b>Tabela 2.</b> Valores de barreira da reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ em função do nível de teoria empregado.....	10
<b>Tabela 3.</b> Valores de diagnóstico T1 e operador $\langle S^2 \rangle$ .....	36
<b>Tabela 4.</b> Coeficientes de velocidades canônicos calculados para as três etapas elementares ( $k_{(-1)}$ , $k_{(1)}$ e $k_{(2)}$ ) da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxil e coeficientes de velocidade global ( $k$ ), em baixas temperaturas, obtidos em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, sem e com correções de tunelamento (S&T) e rotor impedido (RI).....	44
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros de Arrhenius para todas as reações elementares deste trabalho, obtidos por cálculos CVTST em nível CCSD(T)/CBS. A energia de ativação é dada em $\text{kcal mol}^{-1}$ , a temperatura em K e o fator pré-exponencial em $\text{s}^{-1}$ .....	56
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros de Arrhenius, em função da pressão, obtidos através da solução da equação mestra, adotando o modelo de colisões fracas (ME-RRKM). Unidades: $\text{s}^{-1}$ e $\text{kcal mol}^{-1}$ .....	56
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros de Arrhenius, em função da pressão, obtidos através da solução da equação mestra, adotando o modelo de colisões fracas (ME-RRKM). Unidades: $\text{s}^{-1}$ e $\text{kcal mol}^{-1}$ .....	57
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de Arrhenius, em função da pressão, obtidos através da solução da equação mestra, adotando o modelo de colisões fracas (ME-RRKM). Unidades: $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ e $\text{kcal mol}^{-1}$ .....	64
<b>Tabela 9.</b> Valores do diagnóstico T1 e do operador $\langle S^2 \rangle$ .....	69
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros de Arrhenius ajustados a partir de coeficientes velocidade canônicos, calculados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ. Expressão $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a / RT)$ válida de 500 K à 2000 K. Unidades: $\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , $\text{kcal mol}^{-1}$ .....	72
<b>Tabela 11.</b> Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R1) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$ . Unidade: $\text{s}^{-1}$ .....	74
<b>Tabela 12.</b> Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R2) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CO}$ . Unidade: $\text{s}^{-1}$ .....	75
<b>Tabela 13.</b> Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R3) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}$ . Unidade: $\text{s}^{-1}$ .....	76
<b>Tabela 14.</b> Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R4) $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$ . Unidade: $\text{s}^{-1}$ .....	77
<b>Tabela 15.</b> Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R4-rev) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Unidade: $\text{s}^{-1}$ .....	78
<b>Tabela 16.</b> Parâmetros de Troe ajustados a partir da solução da equação mestra, com a adoção do modelo de colisões fracas. Unidades: $\text{s}^{-1}$ (limite de alta pressão) ou $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ (limite de baixa pressão) e $\text{kcal mol}^{-1}$ .....	79
<b>Tabela 17.</b> Reações de NOx adicionadas ao mecanismo proposto por Sarathy. Unidades: $\text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ e $\text{cal mol}^{-1}$ .....	84
<b>Tabela 18.</b> Temperatura final (K), pressão (atm) e valores de concentração das espécies ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), após compressão adiabática e reversível (12:1) para acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1:1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3:6:1 (ABE). Condições iniciais para as simulações de autoignição .....	87
<b>Tabela 19.</b> Atraso da ignição ( $\tau$ ) para acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1: 1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3: 6: 1 (ABE) para simulações de autoignição.....	87



<b>Tabela 20.</b> Concentrações iniciais ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e temperatura inicial (K) para as cinco simulações de ignição por centelha. acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1:1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3:6:1 (ABE).....	88
<b>Tabela 21.</b> Atraso de ignição ( $\tau$ ) para acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1: 1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3: 6: 1 (ABE) para simulações de autoignição <sup>(a)</sup> e ignição por centelha.....	90
<b>Tabela 22.</b> Poluentes formados nas simulações das combustões de Acetona (A), Butanol (B), Etanol (E), Butanol-Etanol 1:1 (BE) e Acetona-Butanol-Etanol 3:6:1 (ABE) .....	91

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Número de espécies e reações presentes em um mecanismo de combustão, em função do ano de proposta do mecanismo.....	6
<b>Figura 2:</b> Coeficientes de velocidade publicados para a reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ .....	9
<b>Figura 3.</b> Coeficientes de velocidade publicados para os canais de desidratação e descarboxilação em função da temperatura e da pressão. ....	14
<b>Figura 4.</b> Níveis de pesquisa em Química de Combustões .....	19
<b>Figura 5.</b> Determinação do tempo de atraso de ignição .....	30
<b>Figura 6.</b> Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD para o canal de abstração de hidrogênio. A: Reagentes; B: Complexo pré-barreira; C: ponto de sela ( $\text{PS}_{\text{abs}}$ ); D: Produtos.....	35
<b>Figura 7.</b> Comparação entre os valores teóricos <sup>a</sup> e experimental(NIST) de diferença de entalpia padrão da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radicais hidroxila.....	37
<b>Figura 8.</b> Caminho de menor energia entre o complexo pré-barreira e os produtos para reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxil calculado em diversos níveis de teoria. ....	39
<b>Figura 9.</b> Caminho de reação global (unidades arbitrárias), mostrando valores de energia eletrônica corrigidos por energia de ponto zero, de reagentes, complexo pré-barreira (PC), ponto de sela (SP) e produtos. ....	39
<b>Figura 10.</b> Perfis de energia livre de Gibbs para a formação do complexo pré-barreira, a diferentes temperaturas, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD.....	40
<b>Figura 11.</b> Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST e RRKM), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD para a reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxil em baixas temperaturas.....	43
<b>Figura 12.</b> Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD), para $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ . ....	45
<b>Figura 13.</b> Comparação entre coeficientes de velocidade (CVTST e RRKM) calculados em nível CCSD/ACCD e CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, em baixas temperaturas. ....	47
<b>Figura 14.</b> Comparação entre coeficientes de velocidade (CVTST) calculados em nível CCSD/ACCD e CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, em altas temperaturas.....	47
<b>Figura 15.</b> Diagrama de energia de reação, calculado em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, incluindo correções de energia de ponto zero, mostrando os canais de abstração de hidrogênio e de adição.....	49
<b>Figura 16.</b> Comparação dos coeficientes de velocidade ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) obtidos para os canais de abstração e adição de hidrogênio, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD. ....	49
<b>Figura 17.</b> Diagrama de energia e pontos estacionários, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, do mecanismo de decomposição do ácido fórmico.....	52
<b>Figura 18.</b> Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST, SC-RRKM e ME-RRKM), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, para a reação $\text{Z-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , em função da temperatura e da pressão.....	58
<b>Figura 19.</b> Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST, SC-RRKM e ME-RRKM), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, para a reação $\text{Z-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , em função da temperatura e da pressão. ....	59
<b>Figura 20.</b> Coeficientes de velocidade dos dois canais de decomposição do ácido fórmico (R1: $\text{Z-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ; R5: $\text{Z-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) em função da pressão, calculado pelo modelo de colisões fortes (SC-RRKM), na temperatura de 1400 K. ....	60

<b>Figura 21.</b> Coeficientes de velocidade (CVTST), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, para as reações $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (R6) e $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (R7), em função da temperatura. ....	62
<b>Figura 22.</b> Contribuição percentual para do canal $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , em relação ao canal $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , em função da temperatura e da pressão.....	65
<b>Figura 23.</b> Geometrias de reagentes, pontos de sela (SP), complexo pós-barreira e produtos otimizadas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. ....	68
<b>Figura 24.</b> Valores de energia relativa, corrigidos pela energia de ponto zero (em $\text{kcal mol}^{-1}$ ), dos estados de transição, pós-barreira e produtos, calculados em níveis: M06-2X/aug-cc-pVTZ e CCSD(T)/aug-cc-pVTZ/M06-2X/aug-cc-pVTZ (os valores CCSD(T) estão entre parênteses). ....	70
<b>Figura 25.</b> Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de velocidade. ....	71
<b>Figura 26:</b> Comparação entre coeficientes de velocidade experimental (WANG, SUN, <i>et al.</i> , 2015) e teórico da reação de dissociação de acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OCCH}_3$ ) a 1,6 atm. ....	73
<b>Figura 27.</b> Perfil de concentração de algumas espécies estáveis e instáveis na combustão a acetona. Condição inicial: $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 1,7 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ , $[\text{O}_2] = 6,8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ , $T = 1426 \text{ K}$ . ....	80
<b>Figura 28.</b> Comparação de atrasos de ignição ( $\tau$ ) da acetona: dados experimentais <sup>(a)</sup> (símbolos quadrados), calculados pelo mecanismo proposto por Sarathy (linha tracejada) e calculados pelo mecanismo de Sarathy otimizado <sup>(b)</sup> (linha vermelha). ....	81
<b>Figura 29.</b> Validação do mecanismo de combustão modificado (pela inclusão do submecanismo de NO), através da comparação com valores experimentais de atraso de ignição (NOORANI, AKIH-KUMGEH, <i>et al.</i> , 2010, SATO, HIDAKA, 2000, STRANIC, CHASE, <i>et al.</i> , 2012). ....	85
<b>Figura 30.</b> Perfil de concentração de etanol (EtOH) e butanol (ButOH), isolado e na mistura BE (EtOH-BE e ButOH-BE). ....	89
<b>Figura 31.</b> Concentração de átomos de oxigênio e alguns radicais na simulação da combustão da mistura BE. ....	90
<b>Figura 32.</b> Principais reações para o início da combustão das espécies e misturas avaliadas no presente trabalho, com o modelo de centelha adotado. ....	92
<b>Figura 33.</b> Reações que mais contribuem para o mecanismo de combustão da acetona, com modelo de centelha, em função do tempo. ....	93
<b>Figura 34.</b> Reações que mais contribuem para o mecanismo de combustão de etanol, com modelo de centelha, em função do tempo. ....	95
<b>Figura 35.</b> Reações que mais contribuem para o mecanismo de combustão do butanol, com modelo de centelha, em função do tempo. ....	96
<b>Figura 36.</b> Coeficientes de sensibilidade normalizados para as simulações com modelo de centelha da combustão de Acetona, Butanol e Etanol em $10^{-7}\text{s}$ . ....	98

## LISTA DE ABREVIACOES E SIMBOLOS

A	Fator pre-exponencial;
ABE	Acetona, n-butanol, etanol;
ACCD	Base de Dunning aug-cc-pVDZ;
ACCT	Base de Dunning aug-cc-pVTZ;
ACCQ	Base de Dunning aug-cc-pVQZ;
BE	n-butanol, etanol;
c	Velocidade da luz;
CBS	Conjunto de base infinita (do inglês, <i>complete basis set</i> );
CFD	Fluidodinâmica computacional (do inglês, <i>computational fluid dynamics</i> );
CCSD	Método coupled cluster com excitações simples e duplas;
CCSD(T)	método coupled cluster com excitações simples, duplas e triplas (de forma perturbativa);
CISD	Método de interação de configurações, com excitações simples e duplas;
C <sub>p</sub>	Capacidade calorífica;
DFT	teoria do funcional de densidade (do inglês, <i>density functional theory</i> );
E <sub>a</sub>	Energia de ativação;
E <sub>0</sub>	Energia do estado de transição, relativa  dos reagentes, corrigida pelas energias de ponto zero;
ε <sub>i</sub>	Energia eletrônica do "iésimo" nível eletrnico;
G	Energia livre de Gibbs;
g <sub>i</sub>	Degenerescência do "iésimo" nível eletrnico;
h	Constante de Planck;
H	Entalpia;
I	Momento de inércia;
IRC	Coordenada de reação intrínseca (do inglês, <i>intrinsic reaction coordinate</i> );
k <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann;
k(T)	Coeficiente de velocidade;
m	Massa;
MP <sub>i</sub>	Método de Müller-Plesset de "isima" ordem;
n <sub>x</sub>	Fração das moléculas do reagente no estado de energia x (i ou j);
N <sup>‡</sup>	Soma de estados do estado de transição;
N <sup>R</sup>	Densidade de estados do reagente;
ν	Frequência vibracional;
NO <sub>x</sub>	Espécies NO e NO <sub>2</sub> ;
P	Distribuição de população;
P <sub>ij</sub>	Probabilidade de conversão do reagente do nível de energia "j" para o "i";
Q	Função de partição total;

## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

$Q_{\text{ele}}$	Função de partição canônica eletrônica;
$Q_{\text{rot}}$	Função de partição canônica rotacional;
$Q_{\text{trans}}$	Função de partição canônica translacional;
$Q_{\text{vib}}$	Função de partição canônica vibracional;
QCISD(T)	Método de interação de configurações quadrático, com excitações simples, duplas e triplas (de forma perturbativa);
R	Constante dos Gases;
RRKM	Teoria de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus;
S	Entropia;
T	Temperatura;
U	Energia Interna;
V	Volume;
$\omega$	frequência de colisões entre o reagente energizado e o gás inerte;

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1	A Reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ .....	8
3.2	Reações Unimoleculares de Ácido Fórmico.....	11
3.3	Reações Uni e Bimoleculares de Acetona.....	15
3.4	Combustão da Mistura Acetona-Butanol-Etanol.....	17
4	MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	20
4.1	Caminhos de Reação.....	20
4.2	Extrapolção para o Limite de Base Infinita.....	21
4.3	Termodinâmica Estatística.....	22
4.4	Teoria do Estado de Transição.....	24
4.5	Teoria de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus.....	26
4.6	Equação Mestra.....	27
4.7	Ajuste dos Coeficientes de Velocidade.....	28
4.8	Simulação Numérica da Combustão.....	29
4.8.1	Ciclo Otto.....	30
4.8.2	Análise de velocidades.....	31
4.8.3	Análise de sensibilidade.....	32
5	Resultados I – Cinética da Reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ .....	34
5.1	Propriedades Moleculares.....	34
5.2	Caminho de Reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ .....	36
5.3	Cinética em Baixas Temperaturas.....	40
5.4	Cinética em Altas Temperaturas.....	45
5.5	Contribuição do Canal de Adição.....	48
5.6	Conclusões Parciais.....	50
6	Resultados II – Decomposições Unimoleculares do Ácido Fórmico.....	51
6.1	Propriedades Moleculares e Caminhos de Reação.....	51
6.2	Coeficientes de Velocidade no Limite de Alta Pressão.....	53
6.3	Dependência dos Coeficientes de Velocidade com a Pressão.....	56
6.4	A Cinética da Reação $\text{HCO} + \text{OH}$ no Limite de Alta Pressão.....	61
6.5	Dependência dos Coeficientes de Velocidade das Reações $\text{HCO} + \text{OH}$ com a Pressão.....	63
6.6	Conclusões Parciais.....	65

7	Resultados III – Combustão da Acetona .....	67
7.1	Propriedades Moleculares e Caminhos de Reação .....	67
7.2	Previsão de Parâmetros Cinéticos .....	71
7.3	Dependência dos Coeficientes de Velocidade das Reações Unimoleculares com a Pressão .....	72
7.4	Simulação Numérica dos Experimentos de Combustão da Acetona .....	80
7.5	Conclusões parciais.....	81
8	Resultados IV – Combustão da Mistura Acetona-Butanol-Etanol.....	83
8.1	Modificação e Validação do Mecanismo de Combustão.....	83
8.2	Simulações de AutoIgnição em Motor .....	86
8.3	Combustão iniciada por centelha .....	88
8.3.1	Análise Cinética.....	91
8.4	Conclusões parciais.....	98
9	CONCLUSÕES .....	100
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	102

# 1 INTRODUÇÃO

Há décadas a população mundial aumenta de forma contínua (WORLDMETERS.INFO, 2020). Como consequência, também é crescente a demanda por energia. No ano de 2014, essa demanda atingiu aproximadamente 13 bilhões de toneladas equivalentes de petróleo, o que representa um aumento de 22% em relação ao ano de 2004 (CHEN, WU, 2017). Na União Europeia, no ano de 2015, foi estimado que o setor de transporte foi responsável por 33% do consumo de energia, sendo 83% desse setor atribuído ao subsetor de transporte rodoviário, devido aos motores por combustão interna (FERNÁNDEZ-DACOSTA, SHEN, *et al.*, 2019).

A principal fonte de energia para o setor de transporte são combustíveis fósseis, devido a isso, tal setor foi responsável por 24% das emissões de gases de efeito estufa, também no ano de 2015, na União Europeia (FERNÁNDEZ-DACOSTA, SHEN, *et al.*, 2019). Essa dependência de combustíveis fósseis não se mostra sustentável a longo prazo, principalmente pelo ponto de vista ambiental. Diante disso, estratégias vêm sendo analisadas para atender essa necessidade, destacando-se o aumento de fontes renováveis na matriz energética (KILKIŞ, KRAJAČIĆ, *et al.*, 2019). No setor de transporte, em específico, uma possibilidade em estudo é a inclusão de veículos movidos a eletricidade (FIORI, MARZANO, 2018, LABERTEAUX, HAMZA, 2018). Porém, 77,9% da produção global de energia elétrica, em 2013, foi proveniente de fontes fósseis e nuclear (KANNAN, VAKEESAN, 2016), ou seja, ainda que toda frota de veículos fosse movida a eletricidade, não havendo emissões de compostos poluentes por meio desses, haveria por usinas termoelétricas, para geração da eletricidade.

Dessa forma a obtenção de energia por meio de combustão, a curto e médio prazo, apresenta-se como uma realidade. E, ainda assim, medidas que visam mitigar a emissão de poluentes devem ser analisadas. Dentre essas medidas, uma já implementada em diversos países do mundo que pode ser citada é a inserção de biocombustíveis na matriz energética, principalmente o bioetanol e o biodiesel (SORDA, BANSE, *et al.*, 2010).

Em relação aos biocombustíveis, o Brasil encontra-se em uma posição de destaque no cenário mundial. Essa posição foi possível ser alcançada devido a aplicações de



políticas públicas de incentivo aos biocombustíveis, destacando-se o Programa Nacional do Alcool (Pró-álcool), desenvolvido no ano de 1975, e o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, desenvolvido no ano de 2005. Além dessas políticas já bem estabelecidas, recentemente, no ano de 2017, foi promulgada a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), que tem como principais objetivos contribuir para o atendimento aos compromissos do Brasil no acordo de Paris, incentivar a expansão dos biocombustíveis na matriz energética brasileira e contribuir com a previsibilidade para a participação competitiva dos diferentes biocombustíveis no mercado nacional de combustíveis (EPE, 2019).

Aliado a essas políticas públicas, a comercialização de veículos *flex fuel*, movidos à etanol hidratado ou gasolina, a partir do ano de 2003, e a obrigatoriedade da adição de 27% de etanol anidro à gasolina e 10% de biodiesel ao diesel, fez com que a participação de biocombustíveis na matriz energética brasileira, no setor de transporte, atingisse o valor de 23,1% no ano de 2018. Devido a esse alto percentual de biocombustíveis na matriz energética, foi possível ser evitado a emissão de 66,3 MtCO<sub>2</sub>, no ano de 2018 (EPE, 2019).

Apesar do CO<sub>2</sub> ser um dos gases do efeito estufa, cuja redução da emissão é um dos objetivos do acordo de Paris, na combustão de compostos contendo carbono, hidrogênio e oxigênio, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O apresentam-se como os principais produtos, havendo também a formação de outros poluentes. Portanto, em se tratando da questão ambiental, outras espécies poluentes devem ser levadas em consideração, podendo ser citada a emissão de material particulado, que pode gerar danos à saúde humana (SHINDELL, KUYLENSTIERNA, *et al.*, 2012)

No artigo de revisão publicado por Demirbas, foram relatadas diminuições na emissão de poluentes na combustão de misturas de biocombustíveis com gasolina e diesel, respectivamente. Em relação a adição de etanol à gasolina, foi relatado a diminuição da emissão de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados. Para as misturas de biodiesel com diesel, além de haver a diminuição desses parâmetros citados anteriormente, há também a mitigação da emissão de sulfatos, hidrocarbonetos poliaromáticos, hidrocarbonetos poliaromáticos nitrados e material particulado (DEMIRBAS, 2009). Por outro lado, o uso de etanol aumenta a emissão de acetaldeído e

ainda há emissão de etanol não queimado, e o uso de biodiesel pode aumentar a emissão de NO<sub>x</sub><sup>1</sup> (DEMIRBAS, 2009).

No entanto, para se entender a formação de poluentes do ponto de vista químico, a combustão não pode ser analisada por uma reação global que produz CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e libera calor (para combustíveis compostos por carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo O<sub>2</sub> o comburente). A análise da química de combustões deve ser feita a partir de um mecanismo de reações, contendo diversas etapas elementares, conforme exemplificado na Tabela 1, para o mecanismo de combustão do hidrogênio proposto por Conaire et al. (2014)

**Tabela 1.** Mecanismo de combustão do hidrogênio.

Reação
H + O <sub>2</sub> = O + OH
O + H <sub>2</sub> = H + OH
OH + H <sub>2</sub> = H + H <sub>2</sub> O
O + H <sub>2</sub> O = OH + OH
H <sub>2</sub> + M = H + H + M
O <sub>2</sub> + M = O + O + M
OH + M = O + H + M
H <sub>2</sub> O + M = H + OH + M
H + O <sub>2</sub> + M = HO <sub>2</sub> + M
HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
HO <sub>2</sub> + H = OH + OH
HO <sub>2</sub> + O = OH + O <sub>2</sub>
HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M = OH + OH + M
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> O + OH
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O = OH + HO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>

Fonte: (Ó CONAIRE, CURRAN, *et al.*, 2004)

Tendo em vista essa análise mais detalhada, o fenômeno da combustão ainda não é plenamente entendido, pelo fato de envolver diversas áreas do conhecimento, como cinética, termodinâmica, fenômenos de transporte e outras, que estão interligadas. O conhecimento acurado desse fenômeno, auxiliaria na predição de condições ótimas para combustão, visando o melhor rendimento e menor impacto ambiental.

<sup>1</sup> O termo NO<sub>x</sub> contempla as espécies NO e NO<sub>2</sub>.

Dentre as diversas áreas que exercem grande influência na combustão, a cinética química tem como objetivo descrever o mecanismo de reações que ocorrem durante a combustão, bem como avaliar a velocidade de cada etapa que o compõe. De forma ainda mais detalhada, Curran dividiu a aplicação da cinética química à química de combustões em quatro níveis, sendo eles: (1) cálculo teórico e medição experimental de coeficientes de velocidade; (2) proposta, análise e validação de mecanismos cinéticos de combustão detalhados; (3) redução de mecanismo e aplicações em simulações de fluidodinâmica computacional; (4) aplicações práticas (CURRAN, 2019).

Essa divisão feita por Curran vai desde a investigação a nível mais elementar, através da investigação mecânico-quântica de uma reação elementar específica, até a aplicação final, em um motor de combustão interna, por exemplo. Sendo ressaltado pelo mesmo a dificuldade existente em um mesmo grupo de pesquisa atuar nesses quatro níveis. O primeiro nível tem como objetivo estudar reações elementares, através de experimentos ou por cálculos teóricos, utilizando a mecânica quântica, termodinâmica clássica e estatística, e teorias cinéticas. Este nível é de fundamental importância para a construção de mecanismos de combustão detalhados, presentes no segundo nível, que podem apresentar milhares de reações elementares, conforme exibido na Figura 1, e tendem a ficar maiores com o aumento da complexidade do combustível. Apesar do crescimento destes mecanismos, Curran destaca que não há um mecanismo disponível na literatura que contemple, de forma eficaz, a combustão de compostos de  $C_0$  à  $C_4$  em diferentes condições experimentais. Dessa forma, a literatura ainda carece de descrições acuradas de reações envolvendo espécies relativamente pequenas (comparadas às espécies presentes na gasolina ou no diesel, por exemplo), para o melhor entendimento e análise de mecanismos cinéticos (CURRAN, 2019).

Este trabalho atuará nos dois primeiros níveis de investigação da cinética química, apontado por Curran (2019). Para isso, serão apresentadas discussões acerca dos modelos teóricos adotados para a investigação das velocidades específicas de reações químicas e métodos computacionais para a simulação numérica de mecanismos complexos. Serão relatados os principais resultados obtidos para estudos de casos de alta complexidade teórica. Os casos abordados nesse trabalho foram: (1) reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxila; (2) decomposição unimolecular do ácido fórmico;

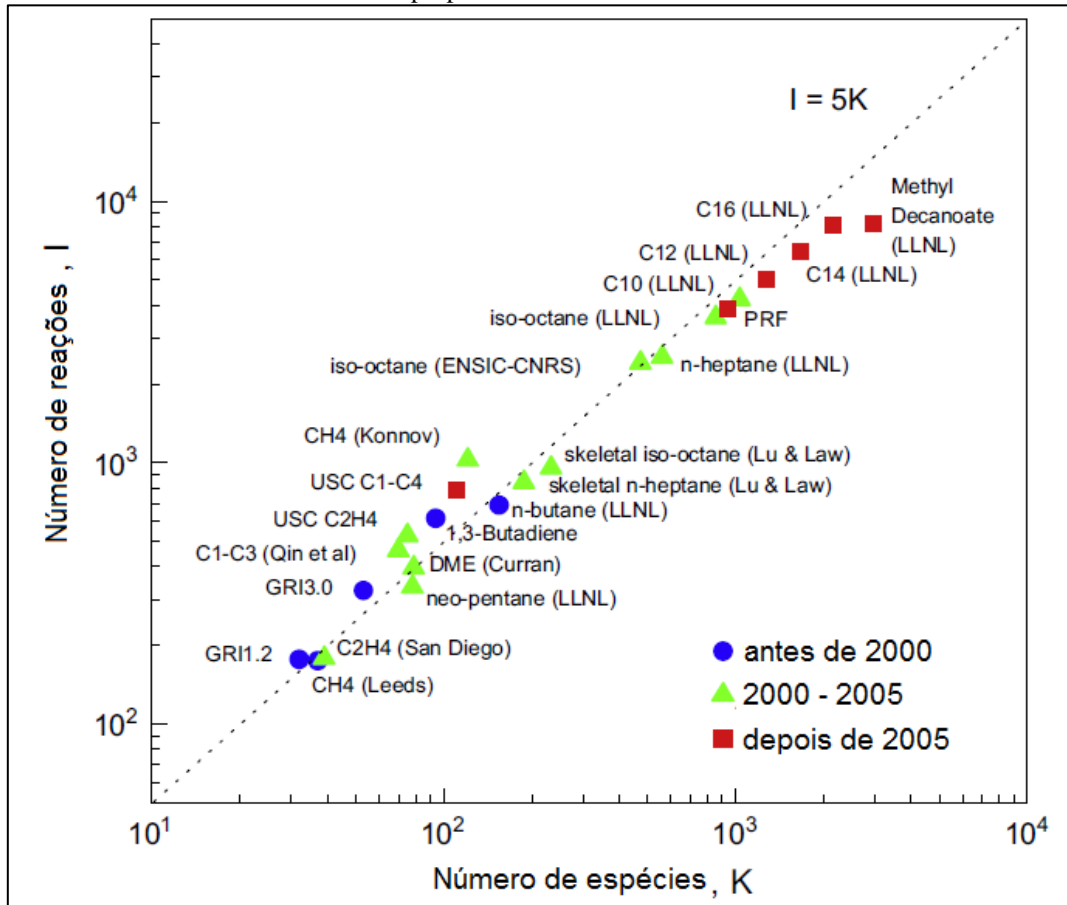
(3) reações unimoleculares e uma bimolecular da acetona; (4) análise do mecanismo de combustão de acetona-butanol-etanol.

No primeiro caso abordado, a barreira da reação de abstração do hidrogênio do formaldeído por radical hidroxila não é bem descrita, e não há um consenso quanto à importância do complexo pré-barreira para o mecanismo da reação e, conseqüentemente, para a predição de coeficientes de velocidade (VASUDEVAN, DAVIDSON, *et al.*, 2005, XU, ZHU, *et al.*, 2006). O segundo caso, decomposição unimolecular do ácido fórmico, apresenta dois canais que seriam competitivos em relação às suas barreiras, desidratação e descarboxilação, porém é observado experimentalmente a preferência pelo canal de desidratação. No entanto, não há um embasamento teórico coerente para tal observação, uma vez que os trabalhos teóricos não contemplaram todas as etapas elementares envolvidas nesse mecanismo de reações (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015, SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005). Para o terceiro caso, a acetona vem sendo investigada como um possível biocombustível, porém, a literatura carece de parâmetros cinéticos válidos em uma ampla faixa de temperatura e pressão (ALGAYYIM, WANDEL, *et al.*, 2019, LI, Yuanxu, NING, *et al.*, 2019, SAHEB, ZOKAIE, 2018). Por fim, no quarto estudo de caso, a simulação da combustão de acetona-butanol<sup>2</sup>-etanol (ABE) é investigada pois o butanol apresenta maior densidade energética que o etanol, além de outras vantagens. A produção fermentativa de butanol também gera acetona e etanol, devido a isso, a substituição de etanol por misturas ABE vem sendo investigada (LI, Yuqiang, TANG, *et al.*, 2019, VEZA, SAID, *et al.*, 2019).

---

<sup>2</sup> Neste trabalho, o termo butanol será adotado especificamente para o isômero 1-butanol.

**Figura 1.** Número de espécies e reações presentes em um mecanismo de combustão, em função do ano de proposta do mecanismo.



Fonte: Adaptado de (LU, LAW, 2009)

## 2 OBJETIVOS

Conforme exposto ao final da seção anterior, a química de combustões ainda carece de informações cinéticas elementares. Portanto, o presente trabalho tem por objetivo a proposta, implementação e análise crítica de um conjunto de métodos teóricos para investigação de sistemas reativos complexos. Estes métodos serão baseados na teoria do estado de transição variacional canônica e microcanônica e deverão fornecer dados precisos de coeficiente de velocidade e sua dependência com a temperatura e a pressão. Além disso, faz-se objetivo desta tese, também, a investigação de mecanismos de reação através de simulações numéricas e análise cinética dos parâmetros de simulação.

A investigação destes modelos da cinética química teórica terá foco no tratamento de problemas relacionados à Química de Combustões. Para tanto, quatro casos distintos serão estudados, com os seguintes objetivos específicos:

- Descrever o mecanismo da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído e propor coeficientes de velocidade;
- Descrever o mecanismo de decomposição unimolecular do ácido fórmico e propor coeficientes de velocidade;
- Descrever o mecanismo de reações de iniciação da combustão da acetona, propor coeficientes de velocidade e otimizar um mecanismo cinético;
- Analisar o mecanismo cinético da combustão de acetona-butanol-etanol.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os dados disponíveis na literatura para cada um dos estudos de caso investigados e que representam o estado da arte de cada tema. Assim, este capítulo está dividido em seções que concentram os relatos dos temas: 1) Cinética da reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ ; 2) Cinética das Reações Unimoleculares de Ácido Fórmico; 3) Reações Uni e Bimoleculares da Acetona; 4) Modelos Cinéticos de Combustão de Misturas Acetona-Butanol-Etanol.

#### 3.1 A Reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$

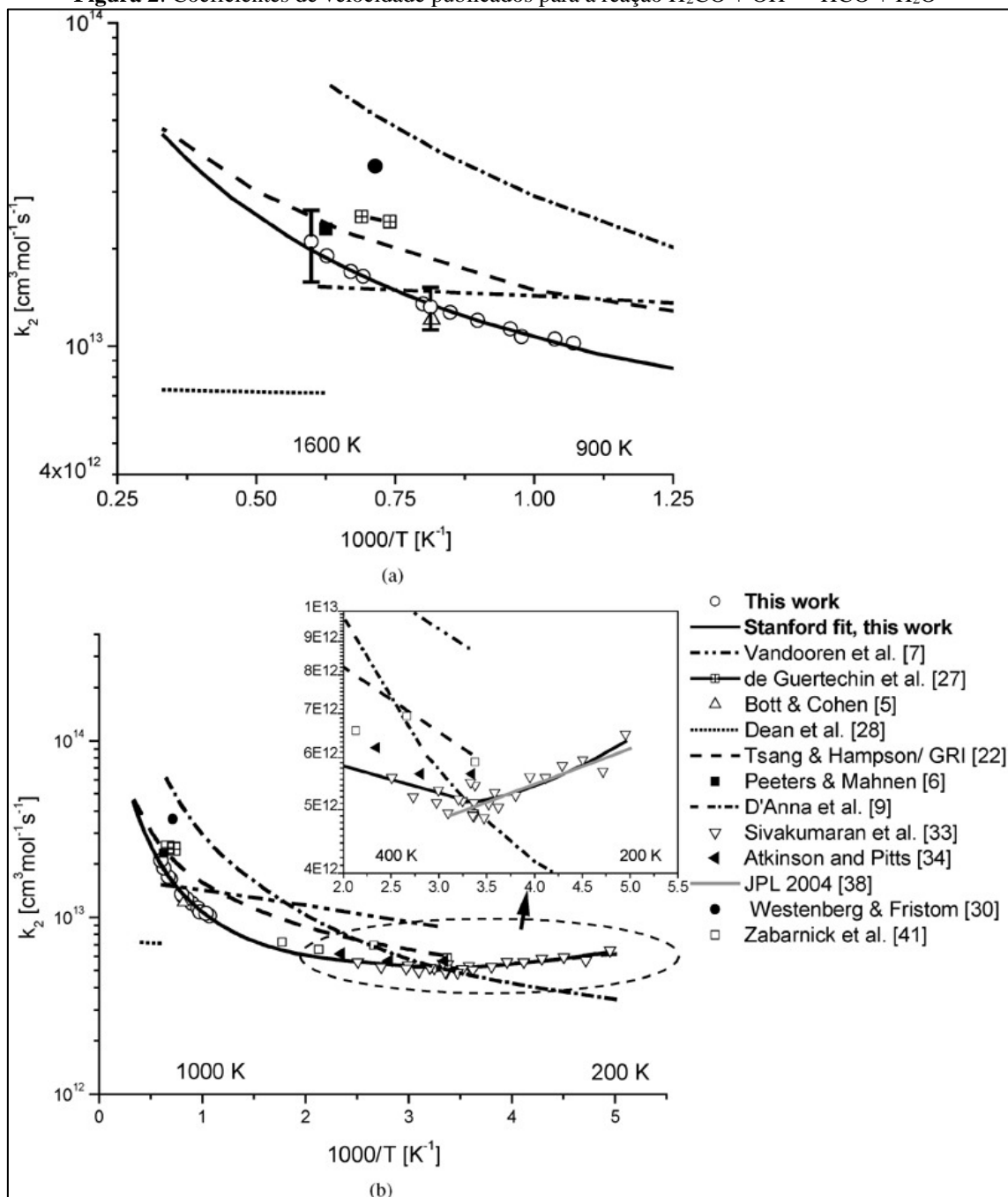
O formaldeído é um composto presente em diversos sistemas, desempenhando papéis relevantes na química da combustão (CURRAN, 2019, DIAS, DUYNLAEGHER, *et al.*, 2012, OLM, VARGA, *et al.*, 2017) química atmosférica (LUECKEN, HUTZELL, *et al.*, 2012, SANTANA, CAMPOS, *et al.*, 2017), e química interestelar (OCAÑA, JIMÉNEZ, *et al.*, 2017, SCHUTTE, ALLAMANDOLA, *et al.*, 1995).

Em relação à química de combustões, este composto é um importante intermediário nos mecanismos de combustão de álcoois e hidrocarbonetos, participando de uma das principais vias de terminação, representada na sequência:  $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ . (CURRAN, 2019, SARATHY, OSSWALD, *et al.*, 2014) Na troposfera, o formaldeído é considerado poluente (ALTEMOSE, GONG, *et al.*, 2015, DELIKHOON, FAZLZADEH, *et al.*, 2018), sendo emitido por fontes antropogênicas e biogênicas ou formado a partir da fotoxidação dos compostos orgânicos (CERQUEIRA, GOMES, *et al.*, 2013, LI, Mei, SHAO, *et al.*, 2014, LING, ZHAO, *et al.*, 2017, NÖLSCHER, BUTLER, *et al.*, 2014, SECO, PEÑUELAS, *et al.*, 2008, YU, Yong, EZELL, *et al.*, 2008). Por fim, no meio interestelar, o formaldeído pode ser encontrado em gelos de água (CHAZALLON, OANCEA, *et al.*, 2008, OCAÑA, JIMÉNEZ, *et al.*, 2017, SCHUTTE, ALLAMANDOLA, *et al.*, 1995).

Não apenas o formaldeído é encontrado em todas essas condições, mas também radicais hidroxila, que são altamente reativos. Dessa forma, dados físico-químicos para as reações de formaldeído com radicais hidroxila em uma ampla faixa de temperatura são de grande interesse. A Figura 2 exibe coeficientes de velocidade publicados para essa

reação em ampla faixa de temperatura. Esse conhecimento sobre as reações de oxidação de outros compostos orgânicos, nessas diferentes condições, tem recebido grande atenção na literatura (GAO, ZHENG, *et al.*, 2018, WU, Junjun, NING, *et al.*, 2018).

**Figura 2:** Coeficientes de velocidade publicados para a reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$



Fonte: (VASUDEVAN, DAVIDSON, *et al.*, 2005)

Com relação à reação do formaldeído com os radicais OH, estudos cinéticos experimentais e teóricos anteriores indicam que o canal de abstração do hidrogênio é favorecido, comparado ao canal de adição do radical (ALVAREZ-IDABOY, MORA-



DIEZ, *et al.*, 2001, SIVAKUMARAN, HÖLSCHER, *et al.*, 2003). No entanto, mesmo o canal de abstração sendo o canal mais importante, sua barreira (diferença de energia entre o ponto de sela e os reagentes, corrigida pela energia de ponto zero) não pôde ser bem definida até o momento. Diferentes valores de barreira foram reportados na literatura, em grande discrepância, variando entre -1,0 e 5,5 kcal mol<sup>-1</sup> (D'ANNA, BAKKEN, *et al.*, 2003, DUPUIS, LESTER, 1984, FRANCISCO, 1992, LI, Hui-Ying, PU, *et al.*, 2004, SOTO, PAGE, 1990, VASUDEVAN, DAVIDSON, *et al.*, 2005, WAIT, MASUNOV, *et al.*, 2019, XU, ZHU, *et al.*, 2006, ZHAO, Yuchao, WANG, *et al.*, 2007), conforme mostrado na Tabela 2. Essa variação está altamente associada à precisão do nível de teoria, onde os níveis mais robustos são associados às menores barreiras. Em especial, entre os resultados obtidos em nível CCSD(T), a qualidade da base se mostra um parâmetro muito importante para o resultado final: quanto maior o número de funções de polarização, menor a barreira prevista. Portanto, ainda é necessária uma definição precisa da barreira, através de cálculos teóricos, adotando o nível de teoria mais robusto possível.

**Tabela 2.** Valores de barreira da reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$  em função do nível de teoria empregado.

Nível de teoria	$\Delta V^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Referência
CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//CCSD/6-311++G(d,p)	-1,00	(XU, ZHU, <i>et al.</i> , 2006)
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ	-0,70	(D'ANNA, BAKKEN, <i>et al.</i> , 2003)
CCSD(T)/6-311++G(d,p)	0,12	(ZHAO, Yuchao, WANG, <i>et al.</i> , 2007)
MP4(SDTQ)/6-311++G(3df,3pd)	1,65	(ZHAO, Yuchao, WANG, <i>et al.</i> , 2007)
M11/CBS//M11D3/6-311G(d,p)	0,17	(WAIT, MASUNOV, <i>et al.</i> , 2019)
CCSD(T)/6-311++G(d,p)//CCSD/6-311++G(d,p)	0,22	(VASUDEVAN, DAVIDSON, <i>et al.</i> , 2005)
MP4(SDTQ)/6-311++G(d,p)//UMP2/6-311G(d,p)	1,20	(FRANCISCO, 1992)
QCISD/6-311G(d,p)	1,80	(LI, Hui-Ying, PU, <i>et al.</i> , 2004)
MRCI/DZP	3,60	(SOTO, PAGE, 1990)
QCISD/DZP//MCSCF/DZP	5,50	(DUPUIS, LESTER, 1984)

Além disso, trabalhos anteriores (ALVAREZ-IDABOY, MORA-DIEZ, *et al.*, 2001, XU, ZHU, *et al.*, 2006) destacaram a importância de um complexo pré-barreira para essa reação, atribuindo-lhe o comportamento não Arrhenius observado experimentalmente em valores de temperatura baixos (SIVAKUMARAN, HÖLSCHER,

*et al.*, 2003). No que diz respeito à relevância do complexo pré-barreira para a previsão teórica de coeficientes de velocidade (BARBOSA, PEIRONE, *et al.*, 2015), através da consideração de um mecanismo cinético composto por três etapas, formação reversível do complexo pré-barreira e a reação consecutiva de formação dos produtos (GALANO, ALVAREZ-IDABOY, *et al.*, 2002, PETIT, HARVEY, 2012, SINGLETON, CVETANOVIC, 1976, VIEGAS, 2018), fica explícito que a descrição adequada do complexo pré-barreira deve ser fundamental para uma descrição adequada da cinética da reação global. Por outro lado, também foi relatado o aumento dos coeficientes de velocidade em valores mais altos de temperatura (LI, Hui-Ying, PU, *et al.*, 2004, VASUDEVAN, DAVIDSON, *et al.*, 2005, WANG, DAVIDSON, *et al.*, 2015).

Coefficientes de velocidades teóricos publicados por Vasudevan e colaboradores foram calculados considerando a reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$  elementar (portanto, não incluindo o complexo pré-barreira) (VASUDEVAN, DAVIDSON, *et al.*, 2005), em boa concordância com dados experimentais (em altas temperaturas). Esse fato sugere uma possível mudança no mecanismo de reação em função da temperatura, porém, tal discussão não é encontrada na literatura.

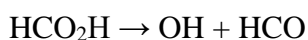
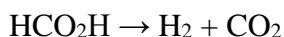
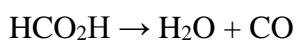
### 3.2 Reações Unimoleculares de Ácido Fórmico

O ácido fórmico ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) é um dos ácidos carboxílicos mais abundantes na troposfera (AVERY, TANG, *et al.*, 2001, CRISP, BRADY, *et al.*, 2014, SOUZA, 1999), podendo ser emitido a partir de fontes antropogênicas (BANNAN, BACAK, *et al.*, 2014, CHEBBI, CARLIER, 1996) e biogênicas (GLASIUS, 2000, VILLANUEVA-FIERRO, POPP, *et al.*, 2004), ou sendo formado, também, a partir da fotoxidação de compostos orgânicos (GRANBY, CHRISTENSEN, *et al.*, 1997, SANHUEZA, FIGUEROA, *et al.*, 1996).

Dentre as fontes antropogênicas, a exaustão veicular apresenta-se como uma das principais vias de emissão. O ácido fórmico, portanto, é uma espécie intermediária em mecanismos de combustão (MITTAL, BURKE, *et al.*, 2014).

Em altos valores de temperatura, o ácido fórmico possui três canais de reações unimoleculares. Os canais de decomposição: desidratação, produzindo  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  e descarboxilação, formando  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ; e o canal de dissociação em  $\text{HCO} + \text{OH}$ , que deve

ser menos importante devido à alta energia de dissociação. Esses canais são mostrados abaixo:



As reações de decomposição deveriam ser competitivas, através da comparação de seus valores de barreira, tendo sido publicados os valores de 67,4 e 69,8 kcal mol<sup>-1</sup> para descarboxilação e desidratação, respectivamente, calculados em nível G2M(CC1)//B3LYP/6-311+G(3df,2p) (CHANG, CHEN, *et al.*, 2007). Entretanto, trabalhos experimentais indicam que a desidratação é o canal preferencial (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015, HSU, SHAUB, *et al.*, 1982, SAITO, KAKUMOTO, *et al.*, 1984, SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005), e esse fato ainda permanece sem uma fundamentação teórica coerente.

Takahashi e colaboradores (TAKAHASHI, ITOH, *et al.*, 2001) investigaram a prevalência do canal de desidratação em nível MP4/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVTZ, tendo afirmado que a teoria do estado de transição canônica não é capaz de explicar a preferência pelo canal de desidratação. Em um trabalho seguinte, foram realizados cálculos de trajetórias clássicas, em nível MP2/6-31G(d,p), partindo de cada isômero de ácido fórmico (Z e E) e verificando os caminhos de desidratação e descarboxilação, indicando que o caminho de desidratação era o canal mais provável (TAKAHASHI, NOMURA, *et al.*, 2008).

Saito e colaboradores (SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005) atribuíram a preferência do canal de desidratação à entropia de ativação em cada caminho, sendo 4,71 e -0,43 kcal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> aos canais de desidratação e descarboxilação, respectivamente, usando os resultados de cálculos quânticos publicados por Takahashi e colaboradores (TAKAHASHI, ITOH, *et al.*, 2001). No entanto, nenhum desses trabalhos tratou adequadamente o mecanismo de reação completo, incluindo a etapa de isomerização.

Uma superfície de energia potencial detalhada, calculada em nível G2M(CC1)//B3LYP/6311+G(3df,2p), foi proposta por Chang e colaboradores (CHANG,

CHEN, *et al.*, 2007), incluindo a etapa de isomerização. No entanto, não foi discutida a importância desta etapa elementar de isomerização para o mecanismo de reação completo. Foram reportados coeficientes de velocidade para as duas vias de decomposição apenas nos limites de alta e baixa pressão, sendo apontado o canal de desidratação como o preferencial. Porém, como o mecanismo cinético não foi analisado de forma completa, a preferência pelo canal de desidratação permaneceu sem um embasamento teórico após este trabalho.

Além disso, a dependência da pressão nos coeficientes de velocidade também não é bem definida. Coeficientes de velocidade no limite de alta e baixa pressão foram propostos por Chang e colaboradores (CHANG, CHEN, *et al.*, 2007), porém, não foi investigado a influência da pressão nos coeficientes de velocidade entre esses limites extremos. Tal investigação foi feita de forma experimental por Saito e colaboradores (SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005), para uma faixa de pressão entre 0,4 atm e 4 atm, sendo apontado que o canal de desidratação está em regime de segunda ordem e a descarboxilação em regime de *fall-off*<sup>3</sup>. Porém, experimentos realizados por Elwardany e colaboradores (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015), entre 1 atm e 6 atm (Figura 3), indicam que ambos canais estão em regime *fall-off*. Ou seja, não há um acordo sobre a dependência dos coeficientes de velocidade com a pressão. Recentemente, Vichiatti e colaboradores (VICHIIETTI, SPADA, *et al.*, 2017) estudaram apenas o canal de desidratação em condições de alta pressão.

Em relação ao último canal,  $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$ , embora este caminho não seja competitivo para a decomposição do ácido fórmico, foi demonstrado por Döntgen e Leonhard (DÖNTGEN, LEONHARD, 2016) que a reação reversa, ou seja, a combinação entre os radicais formil e hidroxila é fundamental para a formação de ácido fórmico. Portanto, na iniciação do mecanismo químico a partir da reação entre os radicais HCO e OH, o ácido fórmico atua como uma espécie intermediária dos canais de desidratação ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ) ou descarboxilação ( $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ).

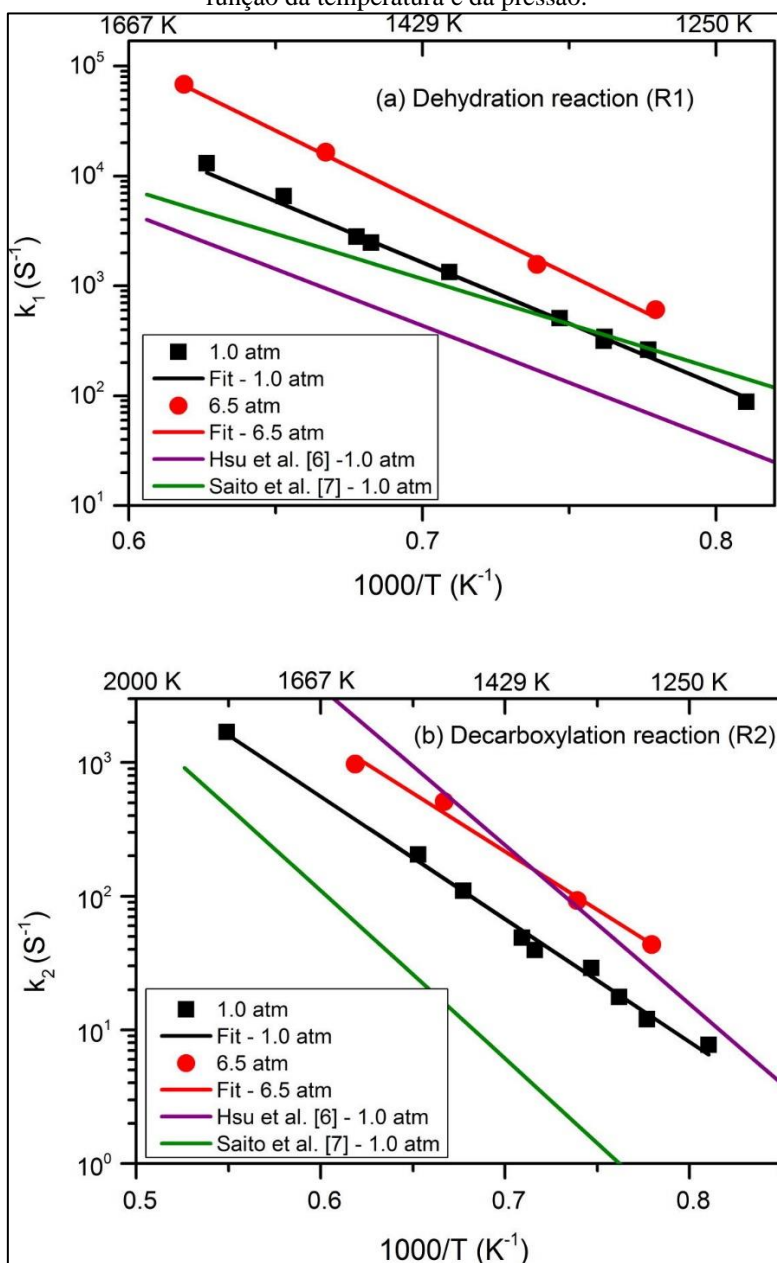
Para a reação  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ , poucos dados cinéticos estão disponíveis, sugerindo não haver dependência com a temperatura para os coeficientes de

---

<sup>3</sup> Transição entre os regimes de segunda ordem e primeira ordem na dependência de coeficientes de velocidade com a pressão.

velocidade.(BAULCH, COBOS, *et al.*, 1992, DÖNTGEN, LEONHARD, 2016) O valor recomendado para o coeficiente de velocidade é  $1,69 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , na faixa de 300 a 2500 K(BAULCH, COBOS, *et al.*, 1992). Em relação à reação  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ , não foram encontrados dados cinéticos.

**Figura 3.** Coeficientes de velocidade publicados para os canais de desidratação e descarboxilação em função da temperatura e da pressão.



Fonte: (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015)

### 3.3 Reações Uni e Bimoleculares de Acetona

O uso de acetona como biocombustível em motores a diesel e gasolina, vem sendo amplamente pesquisado nos últimos anos, devido à fermentação ABE (acetona-butanol-etanol) (ALGAYYIM, WANDEL, *et al.*, 2017, 2019, ELFASAKHANY, 2016, LEE, HANSEN, *et al.*, 2019, LI, Yuanxu, NING, *et al.*, 2019, LI, Yuqiang, CHEN, *et al.*, 2018, LI, Yuqiang, MENG, *et al.*, 2017, LI, Yuqiang, NITHYANANDAN, *et al.*, 2016, VEZA, SAID, *et al.*, 2019). Além disso, a acetona pode ser usada como espécie de marcação em experimentos de combustão, uma vez que absorve a radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda de 225 - 320 nm (LIND, TROST, *et al.*, 2015, PICHON, BLACK, *et al.*, 2009), e também é um importante composto intermediário em vários mecanismos cinéticos de combustão (DOOLEY, CURRAN, *et al.*, 2008, ZHOU, LI, *et al.*, 2018). Portanto, o conhecimento da combustão da cinética da acetona é necessário e de grande relevância para a Química de Combustões.

Com relação aos estudos anteriores de cinética de combustão da acetona, sua pirólise e oxidação foram estudadas por Sato e Hidaka (SATO, HIDAKA, 2000), através da utilização de um tubo de choque nas seguintes condições experimentais: 1050 - 1650 K e 1,2 - 3,2 atm. Um mecanismo cinético foi proposto com o objetivo de reproduzir seus dados experimentais.

Outro mecanismo cinético foi proposto por Donohue e colaboradores (PICHON, BLACK, *et al.*, 2009) com o objetivo de simular dados da literatura e seus próprios dados experimentais de tempo de atraso de ignição<sup>4</sup> e velocidade da chama. No experimento, foi utilizado um tubo de choque a 1 atm, na faixa de temperatura de 1340 a 1930 K, e uma bomba esférica para obter valores de velocidade de chama. Coeficientes de velocidade com dependência da pressão também foram estimados para a reação de dissociação da acetona, a fim de otimizar o mecanismo de Sato e Hidaka (SATO, HIDAKA, 2000).

A reação de dissociação da acetona foi também estudada por Klippenstein e colaboradores (SAXENA, KIEFER, *et al.*, 2009). Seus experimentos foram realizados em um tubo de choque (32 - 717 Torr e 1429 - 1936 K), usando 5% de acetona diluída

---

<sup>4</sup> Atraso de ignição é o intervalo de tempo decorrido até a explosão do combustível.

em criptônio. Cálculos teóricos foram realizados nos níveis QCISD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G\*\* e CASPT2, este último adotado para prever coeficientes de velocidade através da Teoria do Estado de Transição de Coordenada de Reação Variável (VRC-TST). Os coeficientes de velocidade dependentes da pressão foram previstos a partir de soluções da Equação Mestra.

Hanson e colaboradores (WANG, SUN, *et al.*, 2015) investigaram a reação de dissociação usando tubo de choque em concentrações muito baixas de acetona, inferiores a 20 ppm, visando minimizar a influência de reações secundárias, como reações de abstração de hidrogênio da acetona por radicais metil. Dessa forma, foram propostos parâmetros de Arrhenius precisos, válidos a 1,6 atm de 1004 K a 1494 K.

Zhou e colaboradores (YU, Dan, TIAN, *et al.*, 2018) investigaram a pirólise a 1 atm e na faixa de temperatura entre 700 K e 1136 K, propondo então um mecanismo cinético. Um estudo teórico também foi realizado, para algumas reações da acetona, incluindo a dissociação, em nível CBS-QB3. Então, coeficientes de velocidade foram calculados a 1 atm usando a teoria RRKM.

Zokaie e Saheb (SAHEB, ZOKAIE, 2018) estudaram nove reações de decomposição unimolecular de acetona em nível CCSD(T)/augH-cc-pVTZ+2df//MP2(full)/6-311G(2d,2p). Coeficientes de velocidade foram reportados em 10, 500 e 2000 Torr, de 500 K a 2000 K. Em seguida, foi concluído que a reação de dissociação ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$ ) é o canal preferencial em altas temperaturas, com algumas outras reações contribuindo em menor parcela, enquanto a isomerização da acetona para propen-2-ol se mostrou o caminho preferencial em valores de temperatura mais baixos.

Apesar da quantidade de dados reportados de coeficientes de velocidade da reação de dissociação da acetona, ainda há falta de parâmetros cinéticos, que sejam válidos para uma ampla faixa de temperatura e pressão, o que é de grande importância para um mecanismo cinético ser capaz de se adequar a diversas condições. Além disso, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura sobre a cinética da reação de abstração do hidrogênio da acetona por oxigênio molecular.

### 3.4 Combustão da Mistura Acetona-Butanol-Etanol

Apesar de ser um biocombustível amplamente utilizado no mundo, o etanol apresenta muitas desvantagens, como higroscopicidade, corrosividade, alta pressão de vapor, entre outras. Portanto, a substituição desse biocombustível encontra-se em discussão. O biobutanol mostra-se como uma alternativa e sua inclusão na matriz energética encontra-se em discussão, como abordados por vários trabalhos recentes, (JIN, YAO, *et al.*, 2011, LI, Yuqiang, TANG, *et al.*, 2019, M, K, *et al.*, 2017, VEZA, SAID, *et al.*, 2019, YUSOFF, ZULKIFLI, *et al.*, 2015, ZHEN, WANG, *et al.*, 2020), uma vez que os problemas associados ao etanol, anteriormente citados, são minimizados. Além disso, a combustão do butanol ainda apresenta uma vantagem em relação ao etanol, devido ao fato de apresentar também maior densidade energética (26,9 MJ/L em comparação à densidade energética do etanol, 21,3 MJ/L e próximo à da gasolina, 31,0 - 33,2 MJ / L), o que traria como consequência prática maior autonomia (distância percorrida por combustível abastecido) a um veículo abastecido por butanol (VEZA, SAID, *et al.*, 2019).

O butanol pode ser produzido a partir da fermentação da biomassa pelas bactérias *Clostridium*, produzindo acetona, butanol e etanol (JANG, MALAVIYA, *et al.*, 2012). Apesar das propriedades promissoras do butanol em relação ao etanol, ainda são necessárias melhorias nos custos de produção dessa rota biológica, a fim de se alcançar um produto final com preço competitivo (KUSHWAHA, SRIVASTAVA, *et al.*, 2019). Nesse contexto, pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de aumentar a concentração final de butanol, seu rendimento e sua produtividade (ABO, GAO, *et al.*, 2019, PUGAZHENDHI, MATHIMANI, *et al.*, 2019). Outras estratégias, como redução do custo de matéria-prima e recuperação de butanol, também estão em avaliação (CALLEGARI, BOLOGNESI, *et al.*, 2020, RATHOUR, AHUJA, *et al.*, 2018).

Mesmo com custos de produção mais elevados, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de entender e descrever o processo de combustão de butanol, com base em sua superioridade em relação ao etanol. Dentre os trabalhos experimentais sobre cinética química, tubos de choque e máquinas de compressão rápida são de grande importância para determinação do perfil temporal de temperatura e concentração de algumas espécies estáveis e instáveis, bem como a determinação dos tempos de atraso de ignição. Artigos de cinética química experimentais cobrem uma ampla faixa de pressão, temperatura e razão de equivalência, para combustão do butanol (VASU, SARATHY, 2013, WEBER,



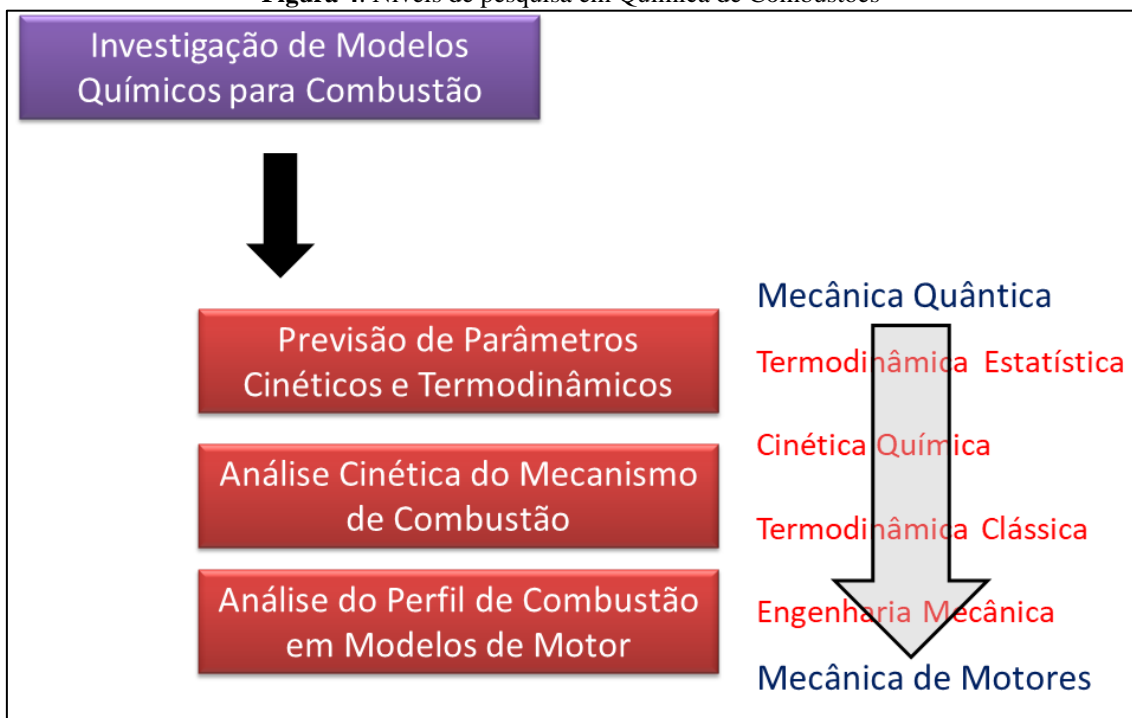
KUMAR, *et al.*, 2011, ZHANG, Jiaxiang, WEI, *et al.*, 2012, ZHU, Yangye, DAVIDSON, *et al.*, 2014). Por outro lado, trabalhos teóricos visam propor novos mecanismos de combustão que possam explicar e reproduzir resultados experimentais. Nesse contexto, alguns mecanismos foram publicados (GRANA, FRASSOLDATI, *et al.*, 2010, SARATHY, VRANCKX, *et al.*, 2012, VRANCKX, HEUFER, *et al.*, 2011, YASUNAGA, MIKAJIRI, *et al.*, 2012).

Em paralelo aos trabalhos de cinética química teóricos e experimentais, pesquisas utilizando butanol e misturas de butanol com outros biocombustíveis em motores também vêm sendo realizadas. Em relação aos motores de ignição por centelha, trabalhos experimentais indicam que a adição de butanol, butanol-etanol ou acetona-butanol-etanol à gasolina pode ser realizada, e o motor opera em condições gerais semelhantes à da gasolina (FAGUNDEZ, GOLKE, *et al.*, 2019, GALLONI, FONTANA, *et al.*, 2018, KUKHARONAK, IVASHKO, *et al.*, 2017, LI, Yuanxu, NING, *et al.*, 2019, LI, Yuqiang, CHEN, *et al.*, 2018, MOURAD, MAHMOUD, 2019). No que tange à emissão de poluentes, há estudos que evidenciam que a utilização de acetona-butanol-etanol e butanol-etanol como aditivos à gasolina pode diminuir a emissão de BTEX, hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono, dependendo da proporção da mistura e das condições operacionais (LI, Yuanxu, NING, *et al.*, 2019, MOURAD, MAHMOUD, 2019).

Contudo, partindo-se de pesquisas de cinética de combustão, para aplicações práticas em motores, pelo fato desta última envolver mais variáveis, como geometria do motor e condições de operação, são perdidas informações cinéticas em níveis mais elementares. Há, portanto, uma lacuna para o entendimento das reações que ocorrem dentro do motor, durante a combustão.

Com relação às contribuições da cinética química para a química da combustão, Curran (CURRAN, 2019) definiu quatro níveis de pesquisa: (i) medições ou cálculo teórico dos coeficientes de velocidade; (ii) química fundamental com mecanismos detalhados; (iii) simulações de CFD com química reduzida e (iv) aplicações práticas. O aumento desses níveis leva a experimentos mais complexos, portanto o detalhamento da cinética química deve ser menor, esses níveis podem ser ilustrados pela Figura 4.

**Figura 4.** Níveis de pesquisa em Química de Combustões



Fonte: O Autor.

Uma busca detalhada na literatura não permite ainda encontrar trabalhos que utilizem um mecanismo cinético químico detalhado, a fim de realizar uma análise cinética teórica das etapas de iniciação das combustões de acetona (A), butanol (B), etanol (E) e das misturas butanol-etanol (BE) e acetona-butanol-etanol (ABE), em um motor do ciclo Otto (ignição por centelha). Dessa forma, o entendimento acerca dos valores de atraso de ignição em condições de motor, e mesmo em simulações de autoignição, é restrito. Além disso, a previsão de produção de alguns poluentes não é, em geral, mencionada, deixando o campo de pesquisa aberto.

## 4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa incluindo breves comentários sobre a teoria relacionada. Para melhor compreensão, este capítulo é dividido em quatro seções. A primeira trata dos cálculos utilizados para mapear os caminhos de reação. A segunda seção aborda como a termodinâmica estatística foi utilizada nesse trabalho. Na terceira seção é mostrado como os coeficientes de velocidade foram calculados. Por fim, são apresentadas as metodologias para a simulação e análise de um ciclo Otto ideal.

### 4.1 Caminhos de Reação

O cálculo de coeficientes de velocidade requer, inicialmente, que a coordenada de reação seja mapeada, através da localização de reagentes, produtos, complexos pré ou pós-barreira, quando existentes, e estado de transição, quando existente. Para tanto, foi utilizado o pacote Gaussian G09 (FRISCH, *et al.*, 2010) para a realização de cálculos em nível *ab initio* ou através da utilização da teoria do funcional de densidade (DFT). Cálculos *ab initio* foram realizados em nível MP2, MP4, CISD, QCISD(T), CCSD e CCSD(T), enquanto para os cálculos DFT, foi adotado o funcional M06-2X (ZHAO, Yan, TRUHLAR, 2008). As bases utilizadas foram: aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ, por simplificação, essas bases serão chamadas de ACCD, ACCT e ACCQ, respectivamente (DUNNING, 1989, KENDALL, DUNNING, *et al.*, 1992, WOON, DUNNING, 1993).

Dessa forma, foram realizados cálculos teóricos de otimização de energia, para localização dos pontos estacionários, com o objetivo de obter geometrias com o mínimo de energia. Esses cálculos foram posteriormente confirmados através de cálculos de frequência vibracional, onde reagentes, produtos e complexos pré ou pós-barreira apresentaram apenas valores de frequência reais, enquanto os pontos de sela apresentaram uma frequência imaginária, correspondente à coordenada de reação (CRAMER, 2004).

Tendo localizados os pontos de sela, foram feitos os cálculos de caminho de reação, através do algoritmo IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) (FUKUI, 1981,

HRATCHIAN, H. P., SCHLEGEL, 2005, HRATCHIAN, Hrant P., SCHLEGEL, 2004). Para as reações que apresentaram complexo pré-barreira, o caminho de reação da etapa de formação deste complexo foi realizado através do cálculo da curva de energia potencial (cálculos tipo *scan* rígido), onde a distância entre os dois fragmentos é aumentada, até ser alcançado o limite de dissociação. Por fim, para reações de dissociação, através da cisão homolítica de uma ligação química, a coordenada de reação foi estimada a partir do potencial de Morse, de acordo com a Equação 1 e a Equação 2.

$$E(r) = E_r + \Delta E_{\text{reação}} (1 - e^{-\alpha(r-r_e)})^2 \quad \text{Equação 1}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{2\Delta E_{\text{reação}}}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $E(r)$  representa a energia em função da coordenada de reação  $r$ ,  $E_r$  a energia do reagente, corrigida pela energia de ponto zero,  $\Delta E_{\text{reação}}$  a diferença de energia da reação, também corrigida pela energia de ponto zero,  $r_e$  a distância de equilíbrio da ligação, e  $k$  a constante de força do modo vibracional referente ao estiramento da ligação que será quebrada.

#### 4.2 Extrapolação para o Limite de Base Infinita

Para melhorar a precisão das energias eletrônicas, em alguns casos, foram realizados cálculos *single point* em nível CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD. Além disso, cálculos *single point* em nível MP2 com os conjuntos de base ACCD, ACCT e ACCQ também foram realizados sobre as geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD, a fim de estimar a energia eletrônica no limite de base infinita, CBS (do inglês, *complete basis set*) (CURTISS, CARPENTER, *et al.*, 1992, NOBES, BOUMA, *et al.*, 1982, VANDRESEN, RESENDE, 2004), através da Equação 3 e da Equação 4, exibidas abaixo:

$$E(n) = E^\infty + C_1 e^{-C_2 n} \quad \text{Equação 3}$$

$$E_{\text{CCSD(T)/CBS}} = E_{\text{CCSD(T)/ACCD}} + (E^\infty - E_{\text{MP2/ACCD}}) \quad \text{Equação 4}$$

onde  $E(n)$  é a energia eletrônica MP2 com a base “aug-pVnZ”, sendo “n” o valor numérico atribuído a cada base (ACCD = 2, ACCT = 3, ACCQ = 4) e  $C_1$ ,  $C_2$  e  $E^\infty$  são parâmetros a serem estimados. Este último representa a energia MP2 no limite de base infinita (CBS,  $n \rightarrow \infty$ ).

### 4.3 Termodinâmica Estatística

A Termodinâmica Estatística possibilita a conexão entre modelos microscópicos e macroscópicos. Onde a média temporal de uma propriedade macroscópica de interesse de um sistema é igual à média dessa propriedade em um *ensemble*. Esse é definido como um conjunto de sistemas que não interagem entre si, no mesmo macroestado, porém, com microestados distintos. A soma de todos os microestados possíveis para um dado sistema é definida como função de partição. No ensemble canônico cada sistema é mantido a temperatura, volume e composição constante. A função de partição canônica total (Equação 5) é definida como o produtório das funções de partição vibracional (Equação 6), translacional (Equação 7), rotacional (Equação 8) e eletrônica (Equação 9), sendo estas exibidas abaixo (MCQUARRIE, SIMON, 1999):

$$Q = Q_{vib}Q_{trans}Q_{rot}Q_{ele} \quad \text{Equação 5}$$

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^s \frac{1}{1 - \exp(-hc\bar{\nu}_i/k_B T)} \quad \text{Equação 6}$$

$$Q_{trans} = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{Equação 7}$$

$$Q_{rot} = \pi^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_a k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_b k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left( \frac{8\pi^2 I_c k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 8}$$

$$Q_{ele} = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad \text{Equação 9}$$

Neste trabalho foi identificado, em alguns casos, que certas frequências vibracionais apresentaram movimentos típicos de um rotor. Para esses modos

vibracionais, ao invés da utilização da função de partição vibracional, foram utilizadas as funções de partição provenientes do modelo de rotor livre (Equação 10) ou impedido (Equação 11), dependendo do caso e da temperatura (AYALA, SCHLEGEL, 1998), sendo estas exibidas abaixo:

$$Q_{rotor}^{livre} = \left( \frac{8\pi^3 k_B T I_r^2}{h^2 \sigma^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 10}$$

$$Q_{rotor}^{imp} = Q_{rotor}^{livre} \exp [-V_0/2k_B T] J_0(i V_0/2k_B T) \quad \text{Equação 11}$$

Na função de partição do rotor impedido (com uma barreira de rotação  $V_0$ ),  $J_0$  representa a função de Bessel de primeira ordem. A partir das funções de partição, pode-se calcular propriedades termodinâmicas, conforme exemplificado abaixo para a energia interna (Equação 12) e entropia (Equação 13) (MCQUARRIE, SIMON, 1999):

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{Equação 12}$$

$$S = k_B \ln Q + \frac{U}{T} \quad \text{Equação 13}$$

No presente trabalho as funções de partição e propriedades termodinâmicas foram calculadas pelos próprios programas utilizados para o cálculo de coeficientes de velocidade, sendo estes: kcvT (OLIVEIRA, BAUERFELDT, 2012), RRKM (ZHU, Ling, HASE, 1990) ou UNIMOL (GILBERT, JORDAN, *et al.*, 1993).

#### 4.4 Teoria do Estado de Transição

A teoria do estado de transição, foi inicialmente proposta por Eyring, em 1935, com o objetivo de calcular valores absolutos de coeficientes de velocidade para reações, sem que fosse preciso a realização de cálculos de dinâmica molecular *ab-initio*. Para isso, essa teoria é fundamentada em conceitos e hipóteses mecânico-estatísticas (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998).

Para o início da formulação dessa teoria, define-se o estado de transição como uma espécie, não estacionária, localizada entre os reagentes e os produtos na superfície de energia potencial. Na teoria do estado de transição convencional, o estado de transição corresponde ao ponto de sela da coordenada de reação (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998).

A partir do estabelecimento dos reagentes, produtos e estado de transição, é possível listar as hipóteses que possibilitam a definição da expressão para o cálculo do coeficiente de velocidade. Tais hipóteses são (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

- Espécies que cruzam a superfície divisória, definida pelo estado de transição, em direção aos produtos não retornam à forma dos reagentes (hipótese de não recruzamento);
- No estado de transição, um grau de liberdade vibracional ao longo da coordenada de reação pode ser separado dos demais, e tratado como uma translação;
- É válida a aproximação de Born-Oppenheimer;
- As espécies seguem a distribuição de Maxwell-Boltzmann;
- Reagentes e o estado de transição encontram-se em uma condição de quase-equilíbrio.

Baseado nessas hipóteses, após breve dedução matemática, a seguinte equação foi proposta por Eyring para o cálculo do coeficiente de velocidade convencional canônico, CTST (do inglês *canonical transition state theory*) (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{TS}}{Q^R} e^{-E_0/k_B T} \quad \text{Equação 14}$$

Onde  $k_B$  representa a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $h$  a constante de Planck,  $Q^{TS}$  a função de partição do estado de transição (do inglês, *transition state*),  $Q^R$  a função de partição do reagente e  $E_0$  a diferença de energia entre do estado de transição e do reagente, corrigida pela energia de ponto zero.

A previsão de coeficientes de velocidade pela teoria do estado de transição convencional canônica, através da Equação 14, pode apresentar algumas falhas, podendo-se destacar a garantia do não-recruzamento, ao se atribuir o estado de transição ao ponto de sela da curva de energia eletrônica da coordenada de reação. Com o objetivo de minimizar esse erro, uma estratégia utilizada é incluir efeitos entálpicos e entrópicos na coordenada de reação, para transformar a curva de energia em uma curva de energia livre de Gibbs. Dessa forma, o estado de transição é atribuído ao ponto de maior energia livre de Gibbs da coordenada de reação. Essa metodologia visa minimizar o coeficiente de velocidade, e é denominada teoria do estado de transição variacional canônica, CVTST (do inglês *canonical variational transition state theory*). A Equação 15 é utilizada para o cálculo de coeficientes de velocidade variacionais (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{MAX}/RT} \quad \text{Equação 15}$$

Outras correções podem ainda serem feitas na teoria do estado de transição, como a inclusão do fator de simetria ( $\sigma$ ) de reagentes e produtos, e correções para tunelamento ( $\kappa$ ), conforme exibido na Equação 16 (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

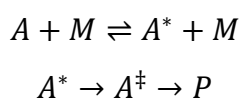
$$k(T) = \kappa \frac{\sigma^R}{\sigma^{TS}} \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{MAX}/RT} \quad \text{Equação 16}$$



Neste trabalho, os cálculos de coeficientes de velocidade canônicos (variacional ou convencional) foram calculados pelo programa *kcvt* (OLIVEIRA, BAUERFELDT, 2012).

#### 4.5 Teoria de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus

Para reações unimoleculares, o cálculo do coeficiente de velocidade pode ser feito de acordo com a teoria Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (teoria RRKM), na qual considera o seguinte mecanismo de reação (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):



onde M representa um gás inerte, A\* o reagente em um maior nível de energia, e A<sup>‡</sup> o estado de transição. A teoria RRKM, baseia-se na probabilidade de uma molécula de reagente com energia E, superior à energia do estado de transição E<sub>0</sub>, se converter em produto. Porém, além das hipóteses escritas na seção anterior, essa teoria ainda deve obedecer às seguintes (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

- Todos estados internos da espécie A\* com energia E são acessíveis;
- A redistribuição da energia vibracional na espécie A\* é mais rápida que a reação unimolecular.

Portanto, nessa teoria isso é fundamental conhecer a distribuição dos números de estados do reagente e do estado de transição para o cálculo do coeficiente de velocidade de uma reação unimolecular (*k<sub>uni</sub>*). Sendo este calculado de acordo com a Equação 17 e Equação 18, exibidas abaixo (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

$$k_{uni} = \int_{E_0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} \frac{k(E, J) P(E, J)}{1 + k(E, J)/\omega} dE \quad \text{Equação 17}$$

$$k(E, J) = \frac{N^\ddagger(E, J)}{N^R} \quad \text{Equação 18}$$

onde  $N^\ddagger$  é a soma de estados do estado de transição,  $N^R$  a densidade de estados do reagente,  $P$  a distribuição de população, e  $\omega$  a frequência de colisões entre o reagente energizado,  $A^*$ , e o gás inerte. No limite de alta pressão a frequência de colisão tende a infinito e o coeficiente de velocidade pode ser calculado pela Equação 19 (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

$$k_{uni}^\infty = \int_{E_0}^{\infty} \sum_{J=0}^{\infty} k(E, J) P(E, J) dE \quad \text{Equação 19}$$

No presente trabalho, os cálculos RRKM no limite de alta pressão foram realizados através do código RRKM (ZHU, Ling, HASE, 1990)

#### 4.6 Equação Mestra

A equação mestra (Equação 20) descreve a evolução temporal da população de reagente energizado,  $A^*$ , em cada nível de energia acima da energia do estado de transição. Para isso, é assumido que uma espécie no estado de energia “ $E_i$ ” pode migrar para os estados “ $E_{i+1}$ ” ou “ $E_{i-1}$ ”, através de colisões, ou ainda reagir para formação do produto. Esse modelo, matematicamente, corresponde a um conjunto de equações diferenciais acopladas, sendo exibido abaixo a equação referente ao estado de energia “ $E_i$ ” (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998):

$$\frac{dn_i}{dt} = \omega \sum_j P_{ij} n_j - \omega n_i - k_i n_i \quad \text{Equação 20}$$

onde  $n_x$  representa a fração das moléculas do reagente no estado de energia  $x$  ( $i$  ou  $j$ ),  $P_{ij}$  corresponde à probabilidade de conversão do reagente do nível de energia “ $j$ ” para o “ $i$ ”,  $\omega$  a frequência de colisões, e  $k_i$  o coeficiente de velocidade no estado de energia “ $i$ ”. A solução da equação mestra permite a obtenção de coeficientes de velocidade com dependência da pressão (ARNAUT, FORMOSINHO, *et al.*, 2007, STEINFELD, HASE, *et al.*, 1998).

No presente trabalho, coeficientes de velocidade com dependência da pressão foram calculados através da solução da equação mestra, com o auxílio do programa UNIMOL (GILBERT, JORDAN, *et al.*, 1993).

#### 4.7 Ajuste dos Coeficientes de Velocidade

Após o cálculo dos coeficientes de velocidade, estes foram ajustados pela equação de Arrhenius modificada (Equação 21), ou pela equação de Troe (Equação 22 - Equação 26), para o caso dos coeficientes de velocidade com dependência da pressão

$$k(T) = A * T^n * e^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 21}$$

$$k(T, P) = k_\infty \left( \frac{\frac{k_0[M]}{k_\infty}}{1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty}} \right) F \quad \text{Equação 22}$$

$$\log F = \left[ 1 + \frac{\left[ \log \left( \frac{k_0[M]}{k_\infty} \right) + c \right]^2}{n - 0.14 \left( \log \frac{k_0[M]}{k_\infty} + c \right)} \right]^{-1} \log F_{cent} \quad \text{Equação 23}$$

$$c = -0.4 - 0.67 \log F_{cent} \quad \text{Equação 24}$$

$$n = -0.75 - 1.27 \log F_{cent} \quad \text{Equação 25}$$

$$F_{cent} = (1 - P_1)e^{\left(\frac{-T}{P_2}\right)} + P_1e^{\left(\frac{-T}{P_3}\right)} + e^{\left(\frac{-P_4}{T}\right)} \quad \text{Equação 26}$$

No presente trabalho, o termo ( $A * T^n$ ), exibido na Equação 21, será interpretado como fator pré-exponencial, e apresentará unidade  $s^{-1}$  ou  $cm^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$  para reações de primeira ou segunda ordem, respectivamente.

#### 4.8 Simulação Numérica da Combustão

Para a conversão de um mecanismo cinético em um modelo matemático, admite-se uma equação diferencial para cada espécie, sendo derivada da concentração da espécie em relação ao tempo igual à soma de termos que representam as leis de velocidade em que esta espécie participa. As leis de velocidade são produtos dos coeficientes de velocidade pelas concentrações das espécies reagentes na dada etapa, elevadas à ordem de reação em relação à essa espécie. Dessa forma, as equações químicas no mecanismo são transformadas em equações diferenciais.

Além das equações que determinam a evolução temporal das concentrações, uma equação adicional, Equação 27, é necessária para quantificar a evolução da temperatura.

$$\frac{dT}{dt} = - \left( \frac{1}{C_p(T)} \right) \sum_{i=1}^{Ne} \left( \frac{dc}{dt} \right)_i H_i(T) \quad \text{Equação 27}$$

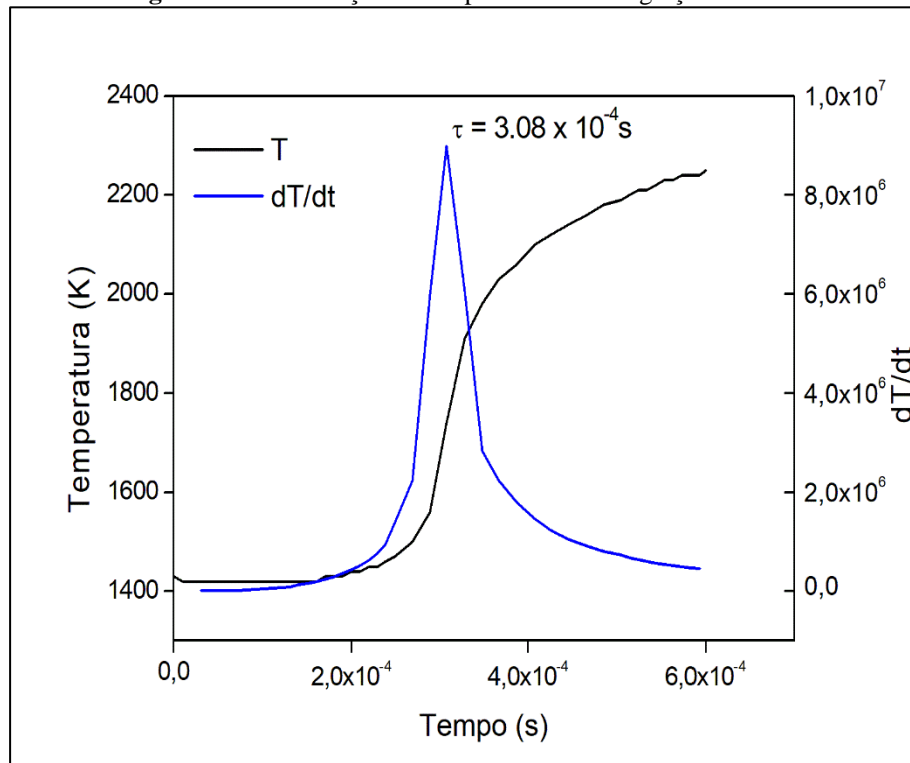
onde T é a temperatura, Ne é o número de espécies,  $C_p$  é a capacidade calorífica do sistema, sendo este a média das capacidades caloríficas individuais de todas as espécies presentes, ponderada pelas frações molares,  $H_i$  é a entalpia da espécie “i” e  $\frac{dc}{dt}$  é a variação temporal da concentração da espécie “i”. Calor específico, entalpia e entropia, de cada espécie, são calculados a partir de polinômios em função da temperatura, tabelados em bancos de dados termodinâmicos, sendo estes fornecidos juntamente com o mecanismo cinético. Dessa forma, um mecanismo cinético gera um sistema de Ne+1 equações diferenciais.

Neste trabalho foi adotado o mecanismo cinético proposto por Sarathy (SARATHY, VRANCKX, *et al.*, 2012), que contém 2335 reações e 426 espécies, levemente modificado com a inclusão de 24 reações, para inclusão do submecanismo de NOx (GOSWAMI, VOLKOV, *et al.*, 2008). Para solução do sistema de equações diferenciais foi utilizado o *software* Kintecus® (IANNI, 2017), com a adoção do solver DVODE.

Após a integração do mecanismo cinético, a propriedade adotada, no presente trabalho, para comparar os resultados da simulação com dados experimentais foi o tempo

de atraso de ignição<sup>5</sup>. Sendo este atribuído ao ponto de máximo da curva da primeira derivada da temperatura em relação ao tempo, conforme exibido na Figura 5.

**Figura 5.** Determinação do tempo de atraso de ignição



Fonte: O Autor.

#### 4.8.1 Ciclo Otto

O ciclo Otto é utilizado para representar, teoricamente, a operação de um motor de ignição por centelha ideal. Nesse ciclo de quatro etapas, a admissão de combustível e ar é realizada de forma isobárica, em seguida é feita a compressão isentrópica da mistura, com o conseqüente aumento da temperatura e da pressão do sistema, seguida por uma elevação abrupta dessas propriedades no sistema a volume constante, sendo essa elevação decorrente da combustão, que no motor real é iniciada por uma centelha. Terminado o processo de combustão ocorre a expansão adiabática, seguida por um resfriamento isocórico e, por fim, a expansão isobárica que corresponde à retirada dos gases da câmara de combustão.

<sup>5</sup> Tempo de atraso de ignição pode ser definido, de forma sucinta, como o tempo percorrido até o momento da explosão.

No presente trabalho foram simuladas as etapas de compressão isentrópica e combustão isocórica para o butanol, acetona, etanol e as misturas butanol-etanol (BE) e acetona-butanol-etanol (ABE) nas proporções 1:1 e 3:6:1, respectivamente. A condição inicial (antes da compressão isentrópica) foi considerada de 1 atm e 298 K para o butanol, para os outros combustíveis e misturas foi considerada a mesma massa de combustível e a mesma temperatura. O oxigênio necessário para combustão foi proveniente de uma mistura  $O_2/N_2$  na proporção 21:79, respectivamente. Em todos os casos foi considerada proporção estequiométrica entre combustível e comburente. A etapa de compressão isentrópica foi modelada de acordo com as equações da termodinâmica clássica, adotando taxa de compressão<sup>6</sup> igual a 12 para todas simulações.

Para simular numericamente o efeito da centelha, foi utilizado um modelo que consistiu em dissociar 5% do oxigênio molecular e 5% do combustível, através de quebra de ligações O=O e C-C. Tal modelo foi proposto em um trabalho anterior (MACHADO, 2015) e escolhido através da comparação com outros modelos que dissociavam apenas os combustíveis ou apenas o oxigênio. Dessa forma, para simular a combustão no kintecus<sup>®</sup>, além das condições iniciais da temperatura, concentração do combustível e do oxigênio, foi fornecido também a concentração de radicais provenientes das dissociações citadas.

#### **4.8.2 Análise de velocidades**

A análise de velocidades de um mecanismo cinético consiste na comparação das velocidades de cada reação, calculadas a partir da lei de velocidade de cada etapa, em diferentes instantes de tempo. Após a integração do mecanismo, são obtidas as concentrações de cada espécie e a temperatura em função do tempo. De posse desses dados, os coeficientes de velocidade de todas as reações são calculados em cada instante de tempo. Por fim, a lei de velocidade de cada etapa é calculada pelo produto do coeficiente de velocidade pelas concentrações das espécies envolvidas na dada etapa (MACHADO, 2015).

Para o cálculo da velocidade total do mecanismo, foi somada a contribuição de todas as etapas, a cada instante. Dessa forma foi possível calcular a contribuição

---

<sup>6</sup> Divisão entre o volume antes da compressão e o volume após a compressão

percentual de cada reação, sendo possível identificar as etapas que mais contribuíram para a cinética global do processo (MACHADO, 2015).

Neste trabalho, a análise de velocidades foi realizada em todas as simulações de combustão por centelha, durante a etapa de iniciação do mecanismo.

#### 4.8.3 Análise de sensibilidade

Em um mecanismo cinético de combustão, que pode conter milhares de reações, é inviável a determinação, com exatidão, dos coeficientes de velocidade de todas as etapas. Dessa forma, o erro associado a cada coeficiente de velocidade é propagado durante a simulação da combustão. Algumas etapas, porém, exercem maior influência nesse erro propagado que outras (MACHADO, 2015).

Uma forma de analisar a influência da propagação de erro por cada etapa pode ser feita pela análise de sensibilidade. A aplicação dessa análise na cinética química tem como objetivo determinar a influência da incerteza do coeficiente de velocidade na solução do sistema de equações diferenciais ordinárias (DICKINSON, GELINAS, 1976, MACHADO, 2015). Dessa forma, a análise de sensibilidade pode ser entendida como a resposta do mecanismo cinético causada pela variação do coeficiente de velocidade, ou seja, é possível realizar uma análise de sensibilidade para a concentração de uma dada espécie, para uma velocidade de reação, ou ainda outros fatores (MACHADO, 2015, TURÁNYI, 1990).

A análise de sensibilidade implementada no Kinetcus® é realizada através do cálculo de coeficientes de sensibilidade normalizados (NSC, do inglês *Normalized Sensitivity Coefficient*) pela Equação 28. Cada NSC é definido como a derivada parcial da concentração de cada espécie (i) com respeito a cada constante de velocidade (j), normalizado a partir da multiplicação pela razão  $k_j(t)/C_i(t)$  (coeficiente de velocidade da etapa j sobre concentração da espécie i, no tempo t), sendo esta derivada calculada pelo método das diferenças finitas por opção padrão do *software* (MACHADO, 2015).

$$NSC_{i,j}(t) = \left( \frac{k_j(t)}{c_i(t)} \right) x \left( \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \right) = \left( \frac{\partial(\ln c_i)}{\partial(\ln k_j)} \right) \quad \text{Equação 28}$$

Cada NSC calculado é um elemento de matriz que indica a influência que um dado coeficiente de velocidade (portanto, qual etapa) exerce sobre a concentração de uma dada espécie (MACHADO, 2015).

Neste trabalho, a análise de sensibilidade foi realizada para a combustão da acetona, butanol e etanol no tempo igual a  $10^{-7}$  s.

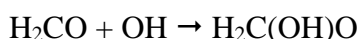
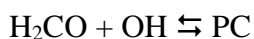


## 5 Resultados I – Cinética da Reação $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$

Neste capítulo serão fornecidos os resultados obtidos a partir da investigação teórica da reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ , incluindo os dados de propriedades moleculares, caminhos de reação e coeficientes de velocidade. Como mencionado anteriormente, o objetivo deste estudo é gerar o conhecimento acerca dos parâmetros cinéticos em ampla faixa de temperatura, que possam ser usados, com confiança, em modelos cinéticos para a Astroquímica, Química Atmosférica e Química de Combustões. Conclusões preliminares serão fornecidas ao final do capítulo.

### 5.1 Propriedades Moleculares

O modelo adotado para a reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$  consiste na seguinte sequência de etapas:

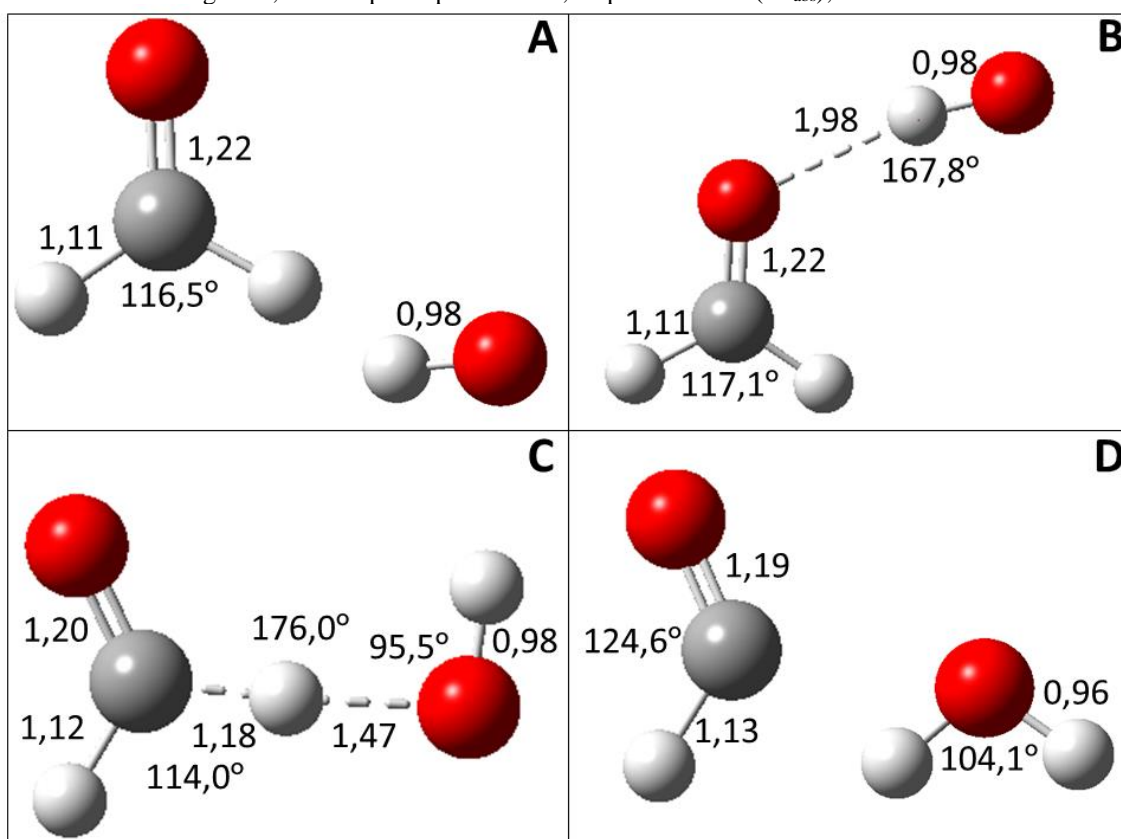


Dessa forma, foram localizados pontos estacionários que correspondem aos reagentes ( $\text{H}_2\text{CO}$  e  $\text{OH}$ ), produtos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}$  e  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}$ ), intermediário ( $\text{PC}$ ) e pontos de sela ( $\text{PS}_{\text{add}}$  e  $\text{PS}_{\text{abs}}$ , para os canais de adição e abstração de hidrogênio, respectivamente).

As geometrias de todos os pontos estacionários foram otimizadas nos níveis teóricos MP2/ACCD, MP2/ACCT, CISD/ACCD e CCSD/ACCD. Os parâmetros geométricos e as frequências vibracionais, calculados para as moléculas em todos os níveis da teoria deste trabalho, mostraram excelente concordância com os valores experimentais (NIST). Além disso, para os cálculos de MP2, observou-se que o aumento da qualidade das bases não melhorou a qualidade da geometria ou das frequências vibracionais (os desvios médios entre os resultados de MP2/ACCD e MP2/ACCT são inferiores a 0,010 Å, 0,25° e 15  $\text{cm}^{-1}$ ). Em particular, a otimização da geometria do formaldeído em nível CCSD/ACCD mostrou os valores de raiz média quadrática do erro (rms) para as distâncias, ângulos e frequências vibracionais de 0,008 Å, 0,1° e 108  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando a confiabilidade dos resultados obtidos com este nível de

teoria em conjunto com a base ACCD. As geometrias de pontos estacionários localizados ao longo do caminho de reação de abstração de hidrogênio, calculadas em nível CCSD/ACCD, são mostradas na Figura 6.

**Figura 6.** Geometrias otimizadas em nível CCSD/ACCD para o canal de abstração de hidrogênio. A: Reagentes; B: Complexo pré-barreira; C: ponto de sela ( $PS_{abs}$ ); D: Produtos.



Fonte: O Autor

Para garantir a confiabilidade dos cálculos do CCSD, foram calculados para todos os pontos estacionários os valores de diagnóstico T1 e os valores  $\langle S^2 \rangle$ . Os valores de T1 para as espécies de subcamadas fechadas e abertas são inferiores a 0,020 e 0,044, respectivamente, o que não mostra o caráter multiconfiguracional para estas espécies (dispensando a adoção de cálculos teóricos envolvendo múltiplos determinantes de Slater), conforme sugerido por Rienstra-Kiracofe e colaboradores (RIENSTRA-KIRACOFE, ALLEN, *et al.*, 2000). Além disso, os valores  $\langle S^2 \rangle$  estão muito próximos aos valores esperados, sugerindo que as energias calculadas para a espécie dublete não devem estar afetadas por contaminações vindas de espécies de diferentes valores spin, de maior energia. Tais valores são exibidos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores de diagnóstico T1 e operador  $\langle S^2 \rangle$ 

Espécie	T <sub>1</sub> <sup>a</sup>	$\langle S^2 \rangle$ <sup>b</sup>	$\langle S^2 \rangle$ <sup>c</sup>
CH <sub>2</sub> O	0,017	0,00	0,00
HCO	0,023	0,77	0,77
OH	0,012	0,76	0,76
H <sub>2</sub> O	0,012	0,00	0,00
TS	0,034	0,78	0,78
PC	0,016	0,76	0,76

- a) Nível de cálculo: CCSD/ACCD  
b) Nível de cálculo: CCSD/ACCD  
c) Nível de cálculo: CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD

## 5.2 Caminho de Reação H<sub>2</sub>CO + OH → HCO + H<sub>2</sub>O

Em geral, os parâmetros geométricos otimizados nos níveis de teoria adotados neste trabalho são semelhantes. A altura da barreira e a diferença de energia da reação, no entanto, mostraram-se muito sensíveis ao nível da teoria. Aqui, a altura da barreira é definida como a diferença de energia eletrônica entre o ponto de sela e os reagentes, corrigida pelos valores das energias de ponto zero vibracional, enquanto a diferença de energia da reação é a diferença de energia eletrônica entre os produtos e os reagentes, corrigida pelos valores das energias de ponto zero vibracional.

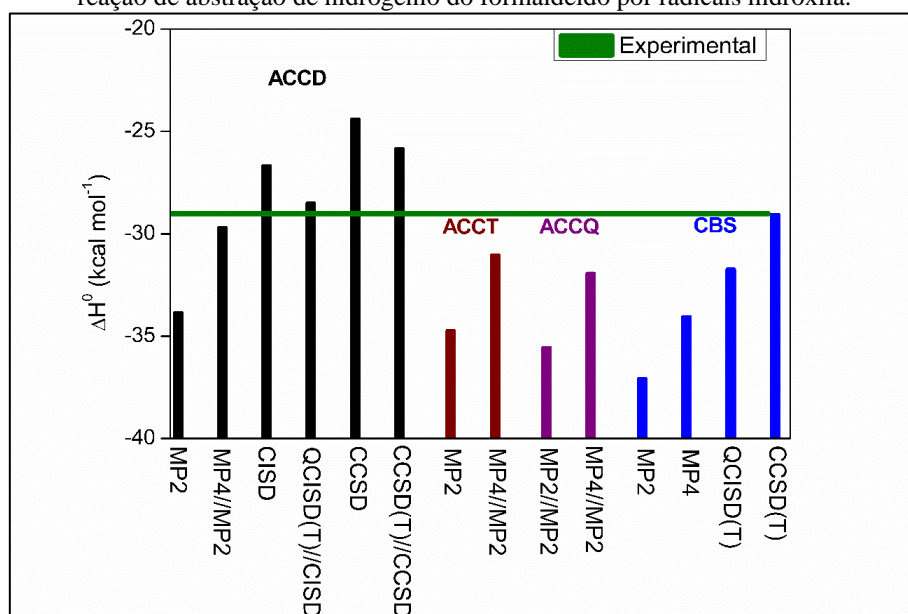
Devido à dependência dos valores relativos de energia com o nível teórico, diversos cálculos de energia (*single point*) foram realizados: MP4/ACCD//MP2/ACCD, MP4/ACCT//MP2/ACCT, MP4/ACCQ//MP2/ACCT, MP2/ACCQ//MP2/ACCT, QCISD(T)/ACCD//CISD/ACCD e CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD. Além disso, extrapolações para o limite de base infinita foram realizados, permitindo atingir resultados em níveis: CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, QCISD(T)/CBS//CISD/ACCD, MP2/CBS//MP2/ACCD e MP4/CBS//MP2/ACCD.

A Figura 7 mostra os valores obtidos para a diferença de entalpia padrão da reação em todos os níveis de cálculo empregados, comparando com o valor experimental (obtido a partir de dados de entalpias padrão das espécies individuais disponíveis na base de dados NIST). Observa-se que, para esta reação, os resultados obtidos em níveis MP2 e MP4 não são satisfatórios. Embora o cálculo *single point* em nível QCISD(T)/ACCD//CISD/ACCD tenha aparentemente melhorado o resultado CISD/ACCD, a extrapolação para o limite de base infinita

(QCISD(T)/CBS//CISD/ACCD) promoveu um erro maior (em relação ao valor experimental), indicando que esse nível de teoria não é uma boa opção para essa reação.

Finalmente, as estratégias utilizadas para melhorar a energia nos cálculos *coupled-cluster*, de CCSD/ACCD a CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, mostram um acordo entre os dados previstos e o dado experimental cada vez melhor, indicando que entre todos os níveis de teoria empregados neste trabalho, este fornece os resultados mais confiáveis. Portanto, os resultados obtidos em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD serão usados para os cálculos dos coeficientes de velocidade.

**Figura 7.** Comparação entre os valores teóricos<sup>a</sup> e experimental(*NIST*) de diferença de entalpia padrão da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radicais hidroxila.



Fonte: O Autor

<sup>a</sup> Resultados teóricos foram obtidos nos seguintes níveis de teoria: MP2/ACCD, MP4/ACCD//MP2/ACCD, CISD/ACCD, QCISD(T)/ACCD//CISD/ACCD, CCSD/ACCD, CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD, MP2/ACCT, MP4/ACCT//MP2/ACCT, MP2/ACCQ//MP2/ACCQ, MP4/ACCQ//MP2/ACCQ, MP2/CBS, MP4/CBS, QCISD(T)/CBS, CCSD(T)/CBS.

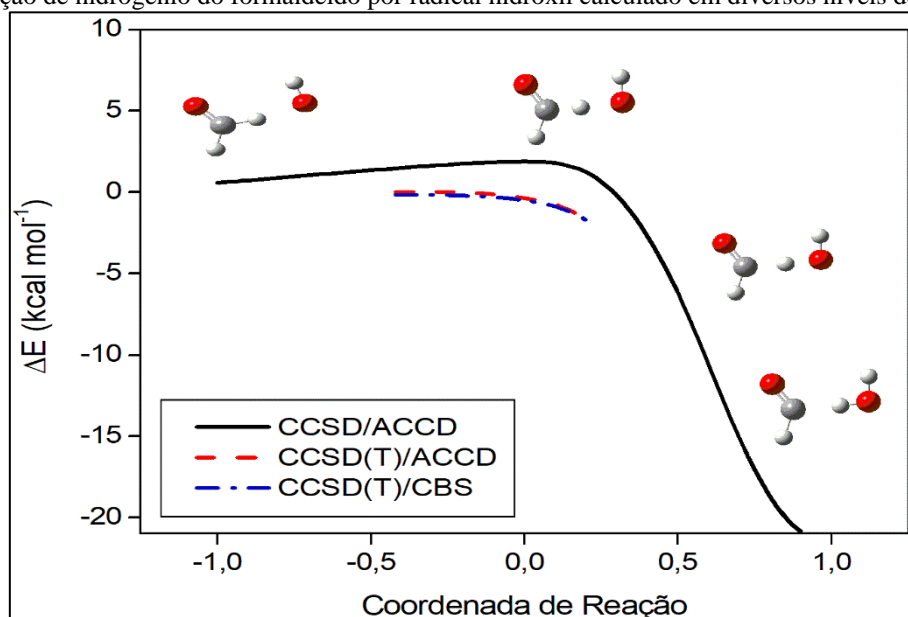
Como mencionado na seção 3.1, o complexo pré-barreira desempenha um papel fundamental no mecanismo de abstração do hidrogênio; portanto, a diferença de energia entre o complexo pré-barreira e os reagentes isolados é de grande importância para a determinação dos coeficientes de velocidade. As diferenças de energia eletrônica entre o complexo pré-barreira e os reagentes, calculadas em níveis CCSD/ACCD, CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD e CCSD(T)/CBS, são -5,00, -5,25 e -5,15 kcal mol<sup>-1</sup>,

respectivamente. Após a inclusão das energias de ponto zero vibracional, esses valores de diferença de energia são -3,16, -3,40 e -3,31 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Além da energia relativa do complexo pré-barreira, a altura da barreira também é um parâmetro importante para a compreensão do mecanismo de reação e previsão dos coeficientes de velocidade. Os valores de energia do ponto de sela, em relação ao complexo pré-barreira, corrigido pela energia do ponto zero, são 4,22, 2,22 e 1,96 kcal mol<sup>-1</sup> e, em relação aos reagentes isolados, 1,06, -1,18 e -1,35 kcal mol<sup>-1</sup>, obtidos em níveis CCSD/ACCD, CCSD(T)/ACCD//CCSD/ACCD e CCSD(T)/CBS, respectivamente. Essa tendência para os valores de energia relativa do ponto de sela se apresenta em acordo com os dados da literatura, sendo os valores mais baixos atingidos a partir da ação de métodos computacionais mais robustos. A energia do ponto de sela, em relação aos reagentes isolados, calculada no nível CCSD(T)/CBS, está em acordo com o valor encontrado por Xu e colaboradores (XU, ZHU, *et al.*, 2006), que relataram -1,0 kcal mol<sup>-1</sup> em nível CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)//CCSD/6-311++G(d,p).

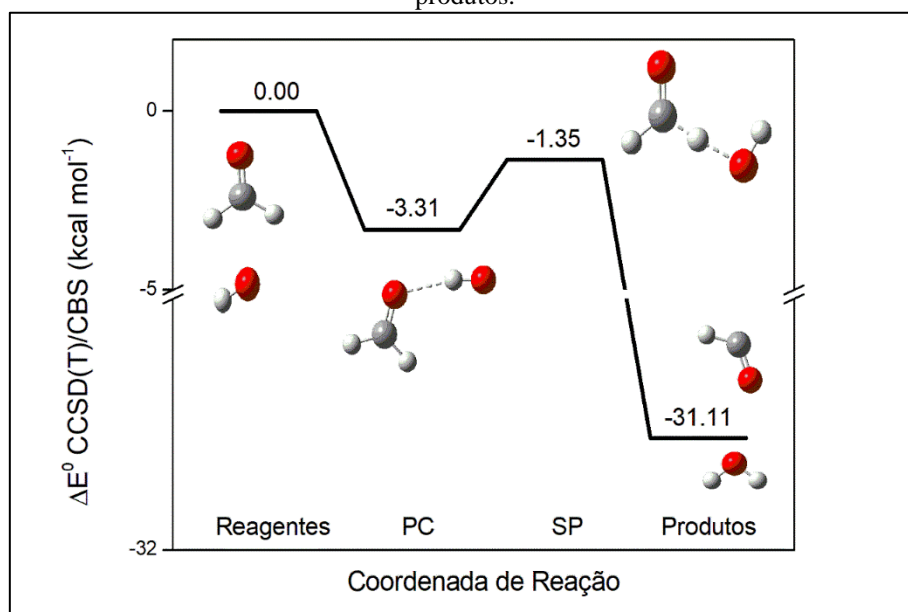
O caminho de menor energia, obtido a partir dos cálculos de coordenada de reação intrínseca (IRC) em nível CCSD/ACCD, é mostrado na Figura 8. Nesta figura, a energia dos pontos não estacionários ao longo da coordenada da reação é dada em relação à soma das energias dos reagentes, sem correções de energia no ponto zero. Os valores de energia relativa obtidos em níveis CCSD(T)/ACCD e CCSD(T)/CBS para alguns pontos não estacionários próximos ao ponto de sela também são mostrados na Figura 8, para ilustrar os efeitos do nível de cálculo na barreira da reação. Finalmente, o caminho completo da reação, obtido em nível CCSD(T)/CBS, é mostrado na Figura 9.

**Figura 8.** Caminho de menor energia entre o complexo pré-barreira e os produtos para reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxil calculado em diversos níveis de teoria.



Fonte: O Autor.

**Figura 9.** Caminho de reação global (unidades arbitrárias), mostrando valores de energia eletrônica corrigidos por energia de ponto zero, de reagentes, complexo pré-barreira (PC), ponto de sela (SP) e produtos.

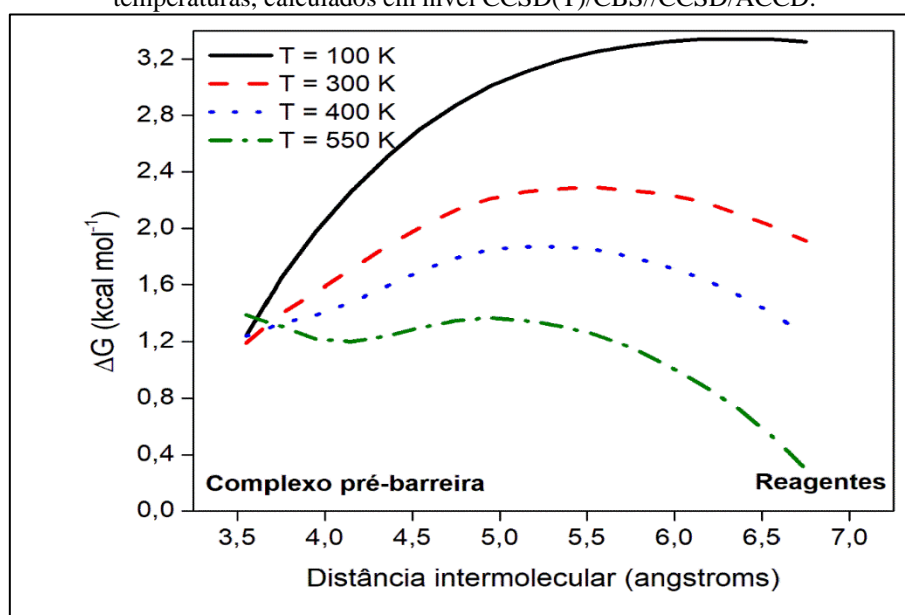


Fonte: O Autor.

### 5.3 Cinética em Baixas Temperaturas

A inclusão de efeitos térmicos e entrópicos é essencial para a previsão de coeficientes de velocidade com base em um modelo de estado de transição variacional canônico. Os perfis de energia livre de Gibbs para a formação do complexo pré-barreira são mostrados na Figura 10, para diferentes valores de temperatura. Efeitos entrópicos desestabilizam o complexo pré-barreira e, para valores de temperatura acima de 550 K e a formação do complexo pré-barreira se torna um processo endergônico. Portanto, uma mudança no mecanismo é esperada a esta temperatura. Por outro lado, à medida que a temperatura diminui, o ponto máximo da energia livre de Gibbs é deslocado para os reagentes até 100 K, que é a temperatura mais baixa que um ponto máximo pode ser definido ao longo da coordenada da reação entre os reagentes e o complexo pré-barreira.

**Figura 10.** Perfis de energia livre de Gibbs para a formação do complexo pré-barreira, a diferentes temperaturas, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD.



Fonte: O Autor

Para a cinética em baixa temperatura ( $T < 550$  K), o modelo químico consiste em três etapas elementares. Os coeficientes de velocidade  $k_{(1)}$  e  $k_{(-1)}$  referem-se à formação e dissociação do complexo pré-barreira, PC. A reação de decomposição que leva ao HCO + H<sub>2</sub>O prossegue com coeficiente de velocidade  $k_{(2)}$ . O esquema de reação é:



Uma curva de potencial CCSD(T)/CBS com 20 pontos entre os reagentes e o PC foi usada para calcular  $k_{(1)}$  e  $k_{(-1)}$ , e outra curva de energia potencial com 17 pontos (incluindo o ponto de sela) foi usada para calcular  $k_{(2)}$ . Os coeficientes de velocidade ( $k_{(1)}$ ,  $k_{(-1)}$  e  $k_{(2)}$ ) foram previstos adotando a teoria do estado de transição variacional canônica.

Para  $k_{(2)}$ , foram incluídos efeitos de tunelamento, pela correção de Skodje e Truhlar, permitindo o aumento desses coeficientes de velocidade por fatores variando de 340 (a 100 K) a 1,15 (a 550 K). Além disso, para verificar possíveis rotações internas impedidas, foram realizados cálculos de curvas de energia potencial para o ponto de sela variando o ângulo diedro definido entre os átomos HO... HC, sugerindo uma baixa barreira de rotação interna de 1,52 kcal mol<sup>-1</sup>. Portanto, a função de partição vibracional do estado de transição foi corrigida, para a frequência vibracional correspondente à torção HOHC, mudando do modelo do oscilador harmônico para o modelo de rotor impedido. Os coeficientes de velocidade obtidos usando a função de partição para o modelo de rotor impedido foram 5 vezes inferiores aos obtidos com o modelo de função de partição para o oscilador harmônico. Esses coeficientes de velocidade são mostrados na Tabela 4.

Os coeficientes de velocidade global ( $k$ ) foram finalmente calculados adotando a aproximação do estado estacionário ao complexo pré-barreira, conforme exibido na Equação 29.

$$k = \frac{k_{(1)}k_{(2)}}{k_{(-1)} + k_{(2)}}, T < 550 \quad \text{Equação 29}$$

Os coeficientes de velocidade global,  $k$ , calculados pela teoria do estado de transição variacional canônico (CVTST) na faixa de 200 - 550 K, ajustam-se à expressão de Arrhenius mostrada na Equação 30 (parâmetros de Arrhenius são dados em unidades: cm<sup>3</sup> molecu<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e kcal mol<sup>-1</sup>).

$$k = 5,72 \times 10^{-16} \times (T^{1,1267}) \exp\left(\frac{1,571}{RT}\right), 200 < T < 550K \quad \text{Equação 30}$$



Visando atingir uma validação da aproximação em estado estacionário e da suposição canônica empregada para a previsão dos coeficientes de velocidade global ( $k$ ), também foram calculados coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos ( $\mu$ CVT). O método foi descrito anteriormente (BARBOSA, PEIRONE, *et al.*, 2015, p. 3, OLIVEIRA, R. C. de M., BAUERFELDT, 2015, PEIRONE, NIETO, *et al.*, 2015, p. 1-) e pode ser resumido da seguinte forma.

Os cálculos do  $\mu$ CVT foram realizados com base na Teoria Estatística Unificada (GREENWALD, NORTH, *et al.*, 2005, MILLER, 1976, SENOSIAIN, KLIPPENSTEIN, *et al.*, 2006), considerando a conservação da energia e do momento angular, para uma faixa de valores de energia de até 50 kcal mol<sup>-1</sup> e valores de número quântico  $J$  que variam de 0 a 200. As somas de estados para os estados de transição ( $N_1(E, J)$  e  $N_2(E, J)$ ) foram calculadas por um procedimento variacional usando o código RRKM (ZHU, Ling, HASE, 1990). As somas efetivas de estados são calculadas a partir de  $N_1(E, J)$  e  $N_2(E, J)$ , como mostrado na Equação 31:

$$\frac{1}{N_{eff}(E, J)} = \left( \frac{1}{N_1(E, J)} + \frac{1}{N_2(E, J)} - \frac{1}{N_{max}} \right) \quad \text{Equação 31}$$

Como  $N_{max}$  representa o fluxo máximo através dos estados de transição, o último termo é considerado insignificante. Os coeficientes de velocidade em alta pressão foram finalmente calculados a partir da integral mostrada na Equação 32:

$$k(T) = \sigma_r \frac{1}{h Q_{H_2CO} Q_{OH} Q_{rel}} \int g_J N_{eff}(E, J) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dJ dE \quad \text{Equação 32}$$

onde  $\sigma_r$ ,  $g_J$ ,  $Q_{H_2CO}$ ,  $Q_{OH}$  e  $Q_{rel}$  são a degenerescência no caminho da reação, a degenerescência dos estados rotacionais e as funções de partição dos radicais H<sub>2</sub>CO, OH e a função relativa da partição translacional, respectivamente. As constantes de Planck e Boltzmann são convencionalmente representadas por  $h$  e  $k_B$ .

Em todos os cálculos dos coeficientes de velocidade, o efeito spin-orbital do radical OH foi considerado, assumindo dois níveis de energia eletrônica (<sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> e <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>),

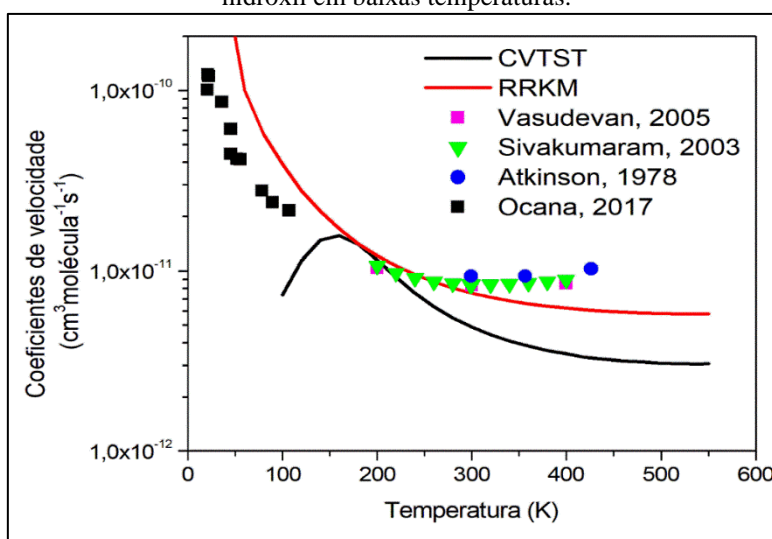
separados por  $0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (WALKER, RICHARDS, 1969). Além disso, também foram incluídas correções nas funções de partição vibracional para o rotor impedido.

Os coeficientes de velocidade  $k(T)$ , resultantes da Equação 32, também mostram comportamento não Arrhenius, de acordo com os resultados CVTST, e se ajustam à expressão de Arrhenius mostrada na Equação 33 (em unidades de  $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $\text{kcal mol}^{-1}$ ):

$$k = 2,36 \times 10^{-11} \times (T^{-0,2731}) \exp\left(\frac{0,3001}{RT}\right), 20 < T < 550\text{K} \quad \text{Equação 33}$$

Os coeficientes de velocidade são mostrados, em função da temperatura, na Figura 11. A partir desta figura, pode ser visto que, com a diminuição da temperatura, um melhor acordo é alcançado com os dados da literatura apenas pelos resultados RRKM, produzindo uma descrição cinética teórica confiável para esta reação na faixa de temperatura de interesse do meio interestelar (OCAÑA, JIMÉNEZ, *et al.*, 2017). Para valores de temperatura abaixo de 150 K, o tratamento CVTST não mostrou ser preciso o suficiente para descrever a cinética. Esse fato pode ser atribuído à dificuldade de definir um estado de transição canônico ao longo da coordenada da reação entre os reagentes e o complexo pré-barreira, conforme a temperatura diminua, como mostra a Figura 10.

**Figura 11.** Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST e RRKM), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD para a reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxil em baixas temperaturas.



Fonte: O Autor

**Tabela 4.** Coeficientes de velocidades canônicos calculados para as três etapas elementares ( $k_{(-1)}$ ,  $k_{(1)}$  e  $k_{(2)}$ ) da reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxil e coeficientes de velocidade global ( $k$ ), em baixas temperaturas, obtidos em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, sem e com correções de tunelamento (S&T) e rotor impedido (RI).

T(K)	$k_{(-1)}$	$k_{(1)}$	$k_{(2)}$	$k_{(2)} - \text{RI}$	$k_{(2)} - \text{RI+S\&T}$	$k$	$k - \text{RI}$	$k - \text{RI+S\&T}$
200	$3,83 \times 10^9$	$3,01 \times 10^{-11}$	$4,17 \times 10^9$	$6,99 \times 10^8$	$2,37 \times 10^9$	$1,57 \times 10^{-11}$	$4,64 \times 10^{-12}$	$1,1502 \times 10^{-11}$
220	$1,01 \times 10^{10}$	$3,52 \times 10^{-11}$	$7,74 \times 10^9$	$1,35 \times 10^9$	$3,59 \times 10^9$	$1,53 \times 10^{-11}$	$4,15 \times 10^{-12}$	$9,265 \times 10^{-12}$
240	$2,25 \times 10^{10}$	$4,05 \times 10^{-11}$	$1,29 \times 10^{10}$	$2,32 \times 10^9$	$5,19 \times 10^9$	$1,47 \times 10^{-11}$	$3,77 \times 10^{-12}$	$7,5775 \times 10^{-12}$
260	$4,46 \times 10^{10}$	$4,60 \times 10^{-11}$	$1,98 \times 10^{10}$	$3,66 \times 10^9$	$7,17 \times 10^9$	$1,41 \times 10^{-11}$	$3,48 \times 10^{-12}$	$6,3642 \times 10^{-12}$
280	$8,02 \times 10^{10}$	$5,18 \times 10^{-11}$	$2,85 \times 10^{10}$	$5,39 \times 10^9$	$9,55 \times 10^9$	$1,36 \times 10^{-11}$	$3,26 \times 10^{-12}$	$5,5071 \times 10^{-12}$
298.15	$1,28 \times 10^{11}$	$5,73 \times 10^{-11}$	$3,79 \times 10^{10}$	$7,32 \times 10^9$	$1,21 \times 10^{10}$	$1,31 \times 10^{-11}$	$3,11 \times 10^{-12}$	$4,9535 \times 10^{-12}$
300	$1,33 \times 10^{11}$	$5,79 \times 10^{-11}$	$3,90 \times 10^{10}$	$7,53 \times 10^9$	$1,24 \times 10^{10}$	$1,31 \times 10^{-11}$	$3,09 \times 10^{-12}$	$4,907 \times 10^{-12}$
320	$2,08 \times 10^{11}$	$6,41 \times 10^{-11}$	$5,11 \times 10^{10}$	$1,01 \times 10^{10}$	$1,55 \times 10^{10}$	$1,26 \times 10^{-11}$	$2,96 \times 10^{-12}$	$4,4435 \times 10^{-12}$
340	$3,08 \times 10^{11}$	$7,07 \times 10^{-11}$	$6,47 \times 10^{10}$	$1,30 \times 10^{10}$	$1,89 \times 10^{10}$	$1,23 \times 10^{-11}$	$2,86 \times 10^{-12}$	$4,0925 \times 10^{-12}$
360	$4,37 \times 10^{11}$	$7,75 \times 10^{-11}$	$7,97 \times 10^{10}$	$1,62 \times 10^{10}$	$2,27 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$2,78 \times 10^{-12}$	$3,8316 \times 10^{-12}$
380	$5,96 \times 10^{11}$	$8,45 \times 10^{-11}$	$9,59 \times 10^{10}$	$1,98 \times 10^{10}$	$2,67 \times 10^{10}$	$1,17 \times 10^{-11}$	$2,71 \times 10^{-12}$	$3,6236 \times 10^{-12}$
400	$7,88 \times 10^{11}$	$9,19 \times 10^{-11}$	$1,13 \times 10^{11}$	$2,36 \times 10^{10}$	$3,09 \times 10^{10}$	$1,15 \times 10^{-11}$	$2,67 \times 10^{-12}$	$3,471 \times 10^{-12}$
420	$1,02 \times 10^{12}$	$9,94 \times 10^{-11}$	$1,31 \times 10^{11}$	$2,77 \times 10^{10}$	$3,52 \times 10^{10}$	$1,14 \times 10^{-11}$	$2,64 \times 10^{-12}$	$3,3285 \times 10^{-12}$
440	$1,28 \times 10^{12}$	$1,07 \times 10^{-10}$	$1,50 \times 10^{11}$	$3,20 \times 10^{10}$	$4,00 \times 10^{10}$	$1,13 \times 10^{-11}$	$2,61 \times 10^{-12}$	$3,2483 \times 10^{-12}$
460	$1,57 \times 10^{12}$	$1,15 \times 10^{-10}$	$1,69 \times 10^{11}$	$3,64 \times 10^{10}$	$4,44 \times 10^{10}$	$1,12 \times 10^{-11}$	$2,60 \times 10^{-12}$	$3,1614 \times 10^{-12}$
480	$1,90 \times 10^{12}$	$1,24 \times 10^{-10}$	$1,89 \times 10^{11}$	$4,10 \times 10^{10}$	$4,92 \times 10^{10}$	$1,12 \times 10^{-11}$	$2,62 \times 10^{-12}$	$3,1292 \times 10^{-12}$
500	$2,26 \times 10^{12}$	$1,32 \times 10^{-10}$	$2,10 \times 10^{11}$	$4,57 \times 10^{10}$	$5,39 \times 10^{10}$	$1,12 \times 10^{-11}$	$2,61 \times 10^{-12}$	$3,0729 \times 10^{-12}$
520	$2,66 \times 10^{12}$	$1,41 \times 10^{-10}$	$2,30 \times 10^{11}$	$5,05 \times 10^{10}$	$5,90 \times 10^{10}$	$1,13 \times 10^{-11}$	$2,63 \times 10^{-12}$	$3,0666 \times 10^{-12}$
540	$3,08 \times 10^{12}$	$1,50 \times 10^{-10}$	$2,51 \times 10^{11}$	$5,53 \times 10^{10}$	$6,36 \times 10^{10}$	$1,13 \times 10^{-11}$	$2,65 \times 10^{-12}$	$3,0375 \times 10^{-12}$
550	$3,30 \times 10^{12}$	$1,55 \times 10^{-10}$	$2,62 \times 10^{11}$	$5,78 \times 10^{10}$	$6,64 \times 10^{10}$	$1,14 \times 10^{-11}$	$2,67 \times 10^{-12}$	$3,0589 \times 10^{-12}$

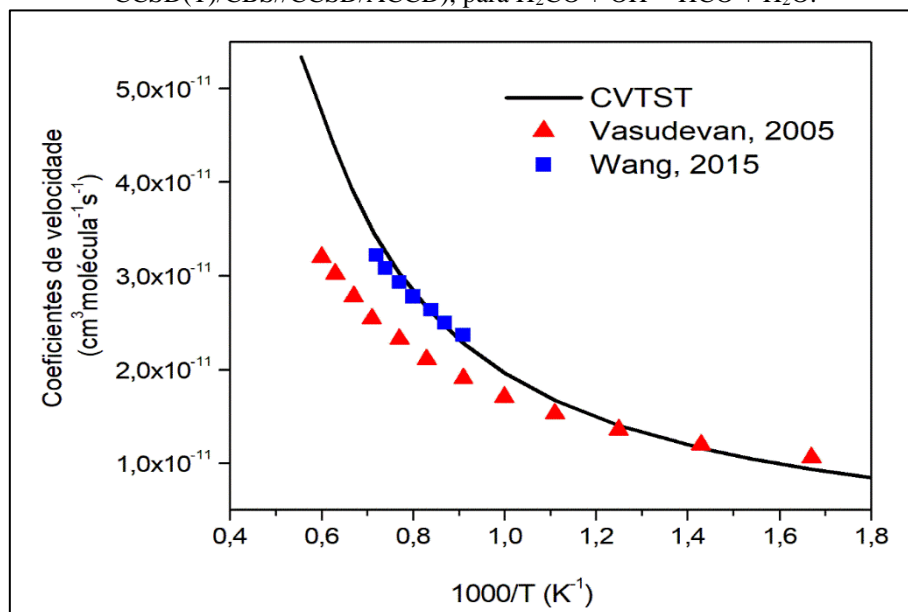
## 5.4 Cinética em Altas Temperaturas

Para valores de temperatura acima de 550 K, o modelo cinético pressupõe a reação elementar  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ . Assim, os coeficientes de velocidade foram avaliados pela teoria do estado de transição variacional canônica com a mesma curva de potencial usada para calcular  $k_{(2)}$ , no modelo de baixa temperatura, assumindo o ponto de sela diretamente conectado aos reagentes isolados. Da mesma forma, a adoção do modelo de rotor impedido para a função de partição foi realizada. Finalmente, os coeficientes de velocidade em alta temperatura foram calculados, sendo ajustados pela Equação 34 (os parâmetros de Arrhenius são dados em unidades de  $\text{cm}^{-3} \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , K e  $\text{kcal mol}^{-1}$ )

$$k = 1,11 \times 10^{-16} \times (T^{1,7353}) \exp\left(\frac{0,2521}{RT}\right), 550 < T < 2200\text{K} \quad \text{Equação 34}$$

Os coeficientes de velocidade são mostrados na Figura 12. Vale ressaltar que os coeficientes de velocidade obtidos para a faixa de temperatura alta se mostram em excelente acordo com os valores experimentais (VASUDEVAN, DAVIDSON, *et al.*, 2005, WANG, DAVIDSON, *et al.*, 2015, p. 1), indicando que este modelo teórico adotado pode descrever, com precisão, fenômenos cinéticos em altas temperaturas.

**Figura 12.** Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD), para  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ .

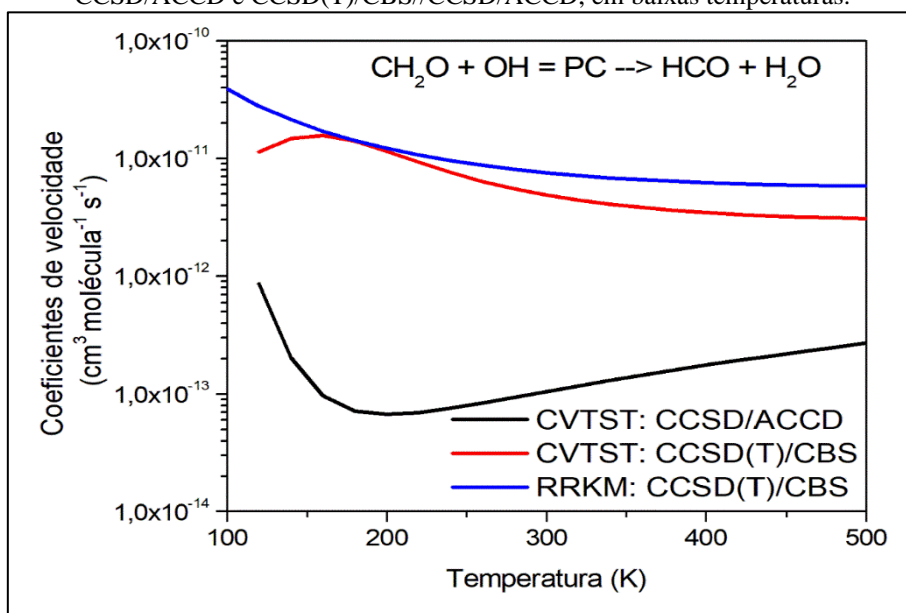


Fonte: O Autor

Uma comparação entre a cinética em baixa e alta temperatura é finalmente apresentada. Pode-se notar que, em baixas temperaturas, os coeficientes de velocidade teóricos têm uma dependência negativa da temperatura, causada pela desestabilização do PC com o aumento da temperatura. Na faixa de alta temperatura ( $T > 550\text{K}$ ), os reagentes se conectam diretamente aos produtos que passam pelo estado de transição e, como consequência dessa mudança no mecanismo, a dependência positiva dos coeficientes de velocidade com a temperatura é observada. Além disso, a Figura 13 e a Figura 14 mostram a influência do nível de cálculo, tanto mecânico-quânticos (CCSD/ACCD e CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD) quanto cinético (CVTST e RRKM) na determinação do coeficiente de velocidade.

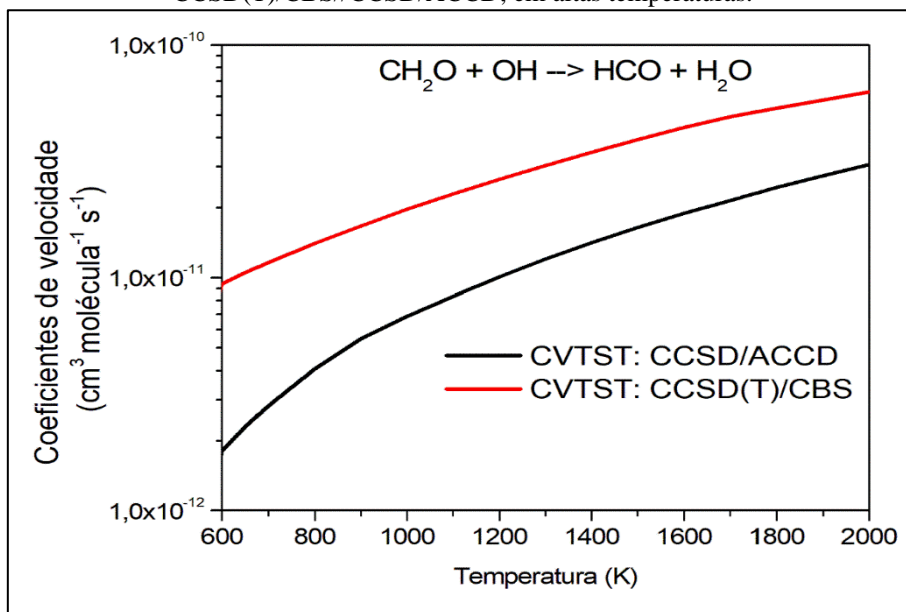
Pode-se finalmente entender que, para valores extremamente baixos de temperatura, o complexo pré-barreira desempenha um papel fundamental no mecanismo cinético e os coeficientes de velocidade devem ser previstos por uma descrição microcanônica, adotando a teoria RRKM. Com o aumento da temperatura, a influência do complexo pré-barreira diminui, devido à sua desestabilização, e os coeficientes de velocidade canônicos tornam-se capazes de descrever a cinética. No entanto, pode-se verificar que os coeficientes de velocidade para essa reação são altamente sensíveis ao nível dos métodos quânticos empregados. Mesmo os cálculos CCSD/ACCD, que podem ser considerados de alto nível teórico, produzem valores de coeficientes de velocidade com uma grande diferença em relação aos obtidos a partir dos dados CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD. Esse fato se justifica pela propagação significativa do erro na previsão dos coeficientes de velocidade, causada por pequenas diferenças nos parâmetros energéticos e nas propriedades moleculares. Além disso, neste trabalho foi empregado o mais alto nível de cálculos quânticos, em comparação com trabalhos anteriormente publicados, permitindo atingir a descrição teórica mais precisa e confiável para a reação de abstração de hidrogênio do formaldeído promovida pelo radical hidroxila.

**Figura 13.** Comparação entre coeficientes de velocidade (CVTST e RRKM) calculados em nível CCSD/ACCD e CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, em baixas temperaturas.



Fonte: O Autor

**Figura 14.** Comparação entre coeficientes de velocidade (CVTST) calculados em nível CCSD/ACCD e CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, em altas temperaturas.



Fonte: O Autor

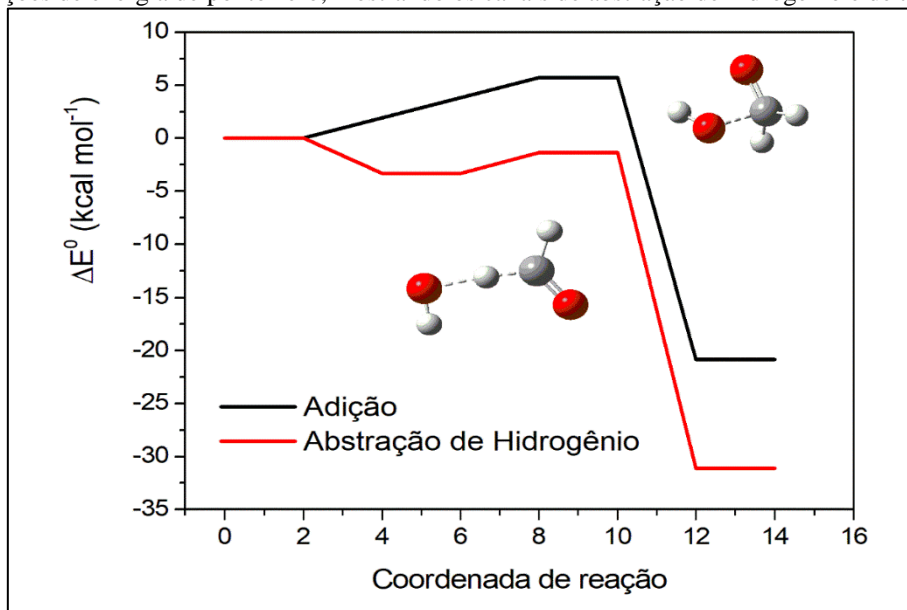
## 5.5 Contribuição do Canal de Adição

Para certificar que a cinética da reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$  é realmente dominada pelo canal de abstração de hidrogênio e para verificar a confiabilidade dos coeficientes de velocidade previstos, o canal de adição ( $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}$ ) também foi investigado no mesmo nível teórico. As tentativas de localizar o ponto de sela para o canal de adição foram bem-sucedidas no nível CCSD/ACCD. Em particular, o resultado do CCSD/ACCD é muito semelhante ao ponto de sela relatado por Xu e colaboradores (XU, ZHU, *et al.*, 2006). As distâncias interatômicas, em Å, são: 1,2591, 1,1052, 1,8962 e 0,9771 (C = O, CH, C - O e O - H, respectivamente, no nível CCSD/aug-cc-pVDZ) e 1,251, 1,098, 1,874 e 0,970 (C = O, CH, C - O e O - H, respectivamente, no nível CCSD/6311++G(d,p), conforme relatado por Xu e colaboradores (XU, ZHU, *et al.*, 2006)).

A altura da barreira para o canal de adição, obtida no nível CCSD/ACCD é de 7,14 kcal mol<sup>-1</sup>, incluindo correções de energia de ponto zero vibracional. O mesmo procedimento para estimar a energia CCSD(T)/CBS foi aplicado e, nesse nível, a barreira da reação é de 5,70 kcal mol<sup>-1</sup>, consideravelmente maior que a altura da barreira calculada para o canal de abstração de hidrogênio. A Figura 15 mostra os perfis de energia de reação, obtidos a partir dos cálculos de CCSD(T)/CBS, para os canais de abstração de hidrogênio e de adição.

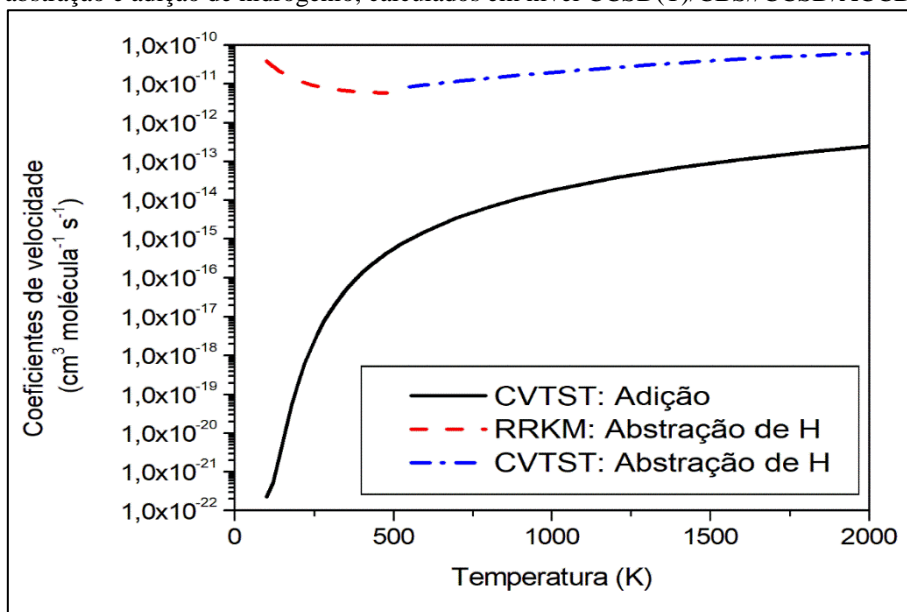
Os coeficientes de velocidade também foram calculados na mesma faixa de temperatura. Um rotor interno também foi identificado e a função de partição para o oscilador harmônico correspondente foi alterada pela função de partição para o rotor impedido. Além disso, os coeficientes de transmissão obtidos pelo modelo de Skodje e Truhlar (SKODJE, TRUHLAR, 1981) foram calculados. Os coeficientes de velocidade resultantes são aumentados por um fator que varia de  $3 \times 10^3$  a 1,10 (a 100 e 550 K, respectivamente), devido ao efeito de tunelamento. Os coeficientes da velocidade de adição são finalmente encontrados na faixa de  $2,29 \times 10^{-22}$  a  $2,44 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (100 e 2000 K, respectivamente), sendo  $1,7 \times 10^{11}$  vezes inferior ao coeficiente de velocidade microcanônico previsto para a reação de abstração a 100 K e 258 vezes menor que o coeficiente de velocidade canônico previsto para a reação de abstração a 2000 K, sugerindo que a contribuição do canal de adição para a cinética da reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$  é desprezível, como pode ser observado na Figura 16.

**Figura 15.** Diagrama de energia de reação, calculado em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, incluindo correções de energia de ponto zero, mostrando os canais de abstração de hidrogênio e de adição.



Fonte: O Autor

**Figura 16.** Comparação dos coeficientes de velocidade ( $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) obtidos para os canais de abstração e adição de hidrogênio, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD.



Fonte: O Autor



## 5.6 Conclusões Parciais

Neste trabalho, a cinética da reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$  foi revisitada, devido à grande sensibilidade ao método quântico adotado na predição do valor da barreira, conforme observado nos valores disponíveis na literatura e, conseqüentemente, nos coeficientes de velocidade. Portanto, todo o mecanismo foi investigado em nível CCSD(T)/CBS.

A tendência observada para a altura da barreira de abstração do hidrogênio do formaldeído foi confirmada neste trabalho, com o complexo pré-barreira e o ponto de sela estabilizados em 3,31 e 1,35 kcal mol<sup>-1</sup> em relação aos reagentes, provando que o nível mais alto de cálculo teórico leva à menor altura da barreira. Portanto, o procedimento adotado foi bom o suficiente para caracterizar quantitativamente o perfil energético do mecanismo.

Os coeficientes de velocidade foram calculados adotando a teoria do estado de transição variacional canônica e microcanônica (CVTST e RRKM), para uma ampla faixa de temperatura (20 - 2200 K), com boa concordância com dados experimentais. Abaixo de 550 K, a reação é melhor descrita por um mecanismo de três etapas elementares, incluindo a formação do complexo pré-barreira. Acima de 550 K, devido à desestabilização do complexo pré-barreira, a reação pode ser considerada uma etapa elementar.

Além disso, para temperaturas muito baixas ( $T < 200$  K), os coeficientes de velocidade devem ser calculados pela teoria RRKM, enquanto que para temperaturas mais altas os coeficientes de velocidade são melhor descritos pela teoria do estado de transição variacional canônico. O presente trabalho é o primeiro a destacar a alteração do mecanismo de reação, a faixa de temperatura que o complexo pré-barreira é fundamental para o mecanismo e sugere o tratamento (canônico ou microcanônico) a ser empregado para obter-se a melhor previsão dos coeficientes de velocidade, dependendo da temperatura, sendo indicado os seguintes parâmetros de Arrhenius:

$$k = 2,36 \times 10^{-11} \times (T^{-0,2731}) \exp\left(\frac{0,3001}{RT}\right), 20 < T < 550K$$

$$k = 1,11 \times 10^{-16} \times (T^{1,7353}) \exp\left(\frac{0,2521}{RT}\right), 550 < T < 2200K$$

## 6 Resultados II – Decomposições Unimoleculares do Ácido Fórmico

Neste Capítulo serão discutidos os principais resultados obtidos para o estudo das reações de decomposição do ácido fórmico, um importante intermediário nos mecanismos de Química de Combustões e também presente em modelos cinéticos da Química Atmosférica. A dependência dos valores de coeficientes de velocidade com a temperatura e com a pressão é discutida. Além disso, a cinética da reação  $\text{HCO} + \text{OH}$  também foi investigada, sendo obtidos valores de coeficientes de velocidade para esta reação.

### 6.1 Propriedades Moleculares e Caminhos de Reação

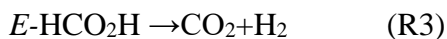
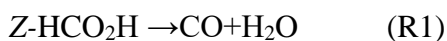
O ácido fórmico apresenta dois confôrmeros: Z-HCO<sub>2</sub>H e E-HCO<sub>2</sub>H. Neste trabalho, ambos são considerados para o estudo das decomposições unimoleculares, que poderão abrir os canais de desidratação (gerando H<sub>2</sub>O e CO) e descarboxilação (gerando H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>).

As geometrias de todos os pontos estacionários foram localizadas em diferentes níveis da teoria: MP2/ACCD, MP2/ACCT, CISD/ACCD e CCSD/ACCD. As distâncias e ângulos interatômicos calculados estão de acordo com os valores experimentais correspondentes (NIST). Valores de raiz média quadrática dos desvios obtidos para comprimentos de ligação, ângulos e frequências vibratórias para Z-HCO<sub>2</sub>H, em particular, são 0,008 Å, 0,6 graus e 97,5 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, que são muito baixos, demonstrando a precisão do nível teórico referente à previsão de propriedades moleculares.

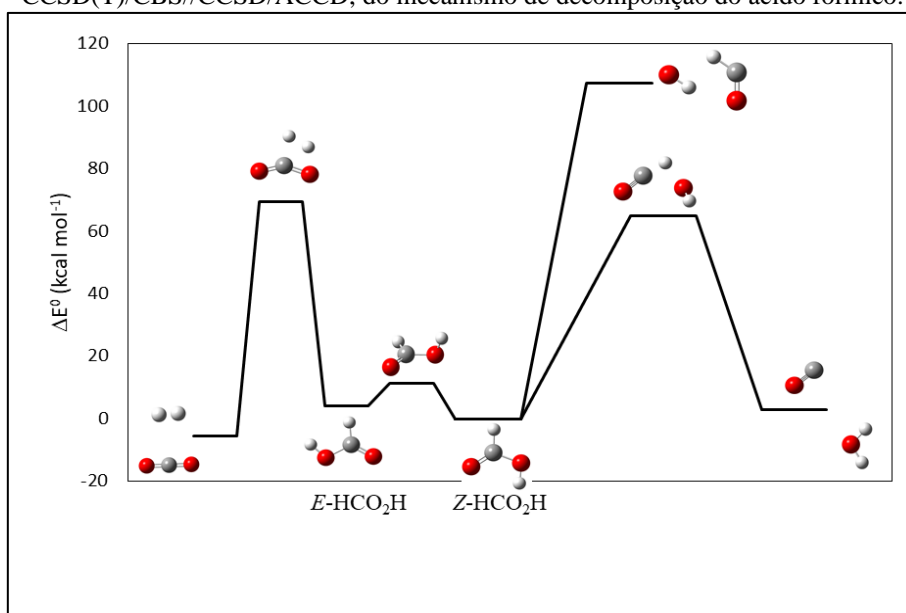
Os pontos de sela localizados para a desidratação e descarboxilação foram caracterizados por suas frequências imaginárias. Para o canal de desidratação, o ponto de sela obtido em nível CCSD/ACCD mostrou uma frequência imaginária de 1736,2i, sugerindo o movimento do hidrogênio deixando o átomo de carbono em direção ao átomo de oxigênio. Com relação à geometria desse ponto de sela, a distância interatômica C=O diminui e a distância C-O aumenta, indicando que a reação leva ao CO e H<sub>2</sub>O. Também foi verificado por um cálculo de coordenada de reação intrínseca (IRC) que esse ponto de sela conecta o Z-HCO<sub>2</sub>H ao CO + H<sub>2</sub>O. Da mesma forma, o ponto de sela localizado para a reação de descarboxilação, que mostra uma frequência imaginária de 2356,9i, sugere a

aproximação dos átomos de H no isômero E, e a porção H<sub>2</sub> deixando o grupo CO<sub>2</sub>, tendo sido essa conexão entre reagentes e produtos também verificada por um cálculo IRC.

Portanto, para estudar os dois canais de decomposição, também foi necessária a análise da reação de isomerização, que leva o isômero Z ao E-HCO<sub>2</sub>H. O ponto de sela de isomerização mostra o movimento do hidrogênio da hidroxila fora do plano molecular (uma vez que ambos os isômeros são planos) com a frequência imaginária de 588,2i, relacionada à torção. O cálculo IRC também sugere que os isômeros Z e E do ácido fórmico estão conectados através desse ponto de sela. A quarta reação foi a dissociação de Z-HCO<sub>2</sub>H levando a HCO + OH. Como essa reação é descrita por uma curva de potencial sem barreira, o caminho da reação assumido foi a curva de potencial obtida pelo aumento sucessivo da distância C-O, sendo calculada através de um potencial de Morse. Essas reações elementares estão resumidas abaixo e o perfil energético é exibido na Figura 17.



**Figura 17.** Diagrama de energia e pontos estacionários, calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, do mecanismo de decomposição do ácido fórmico.



**Fonte:** Adaptado de (MACHADO, MARTINS, *et al.*, 2020)

## 6.2 Coeficientes de Velocidade no Limite de Alta Pressão

Como mencionado acima, o ácido fórmico sofre reações de decomposição e dissociação unimolecular, levando aos canais  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  e  $\text{OH} + \text{HCO}$ . De fato, uma reação de isomerização também deve ser considerada, levando o isômero mais estável, Z- $\text{H}_2\text{CO}_2$ , ao E- $\text{H}_2\text{CO}_2$ .

As alturas da barreiras (energia eletrônica corrigida pela energia do ponto zero), calculadas em nível CCSD(T)/CBS, são: 65,03, 11,37 e 65,40 kcal mol<sup>-1</sup> para Z- $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (R.1), Z- $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{E-HCO}_2\text{H}$  (R.2) e E- $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (R.3). Em relação à reação Z- $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$  (R.4), o limite de dissociação é de 107,29 kcal mol<sup>-1</sup>.

Foram localizados dois pontos de sela para a reação R.1, a decomposição de Z- $\text{HCO}_2\text{H}$ , com a mesma energia, um sendo a imagem especular do outro. Devido à estereoquímica do ponto de sela, os coeficientes de velocidade foram multiplicados por 2.

Os coeficientes de velocidade variacionais canônicos para as reações de decomposição dos isômeros de ácido fórmico Z e E apresentam comportamento Arrhenius, e os valores dos coeficientes de velocidade são bastante semelhantes, o que poderia ser esperado, uma vez que a altura da barreira de ambos é aproximadamente igual.

Os parâmetros de Arrhenius calculados para a reação Z- $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  (R.1) são 68,36 kcal mol<sup>-1</sup> e  $1,25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Para a reação E- $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  (R.3), são sugeridos os seguintes parâmetros de Arrhenius: 63,28 kcal mol<sup>-1</sup> e  $3,25 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , válidos de 200 K a 2200 K. A razão entre esses coeficientes de velocidade,  $k_1/k_3$ , nessa faixa de temperatura, 200 – 2200 K, varia entre  $1 \times 10^{-4}$  a 200 K e 12 a 2200 K, ou seja, apenas com esses valores de coeficiente de velocidade haveria competição entre os dois canais, em função da temperatura

Os estudos experimentais, porém, sugerem que a reação Z- $\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  é o canal de decomposição preferido (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015, SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005). Esse fato pode ser explicado considerando-se a reação de isomerização. A 2200 K, o coeficiente de velocidade de formação do isômero Z ( $k_{2, \text{rev}}$ ) é pelo menos duas vezes o valor do coeficiente de velocidade para a formação do isômero

E ( $k_2$ ), e esse valor aumenta conforme a temperatura diminui, chegando a  $2,2 \times 10^4$  a 200 K, ou seja a reação está sempre deslocada no sentido do isômero Z. Além disso, a energia livre de Gibbs da isomerização varia de 3,97 a 3,16 kcal mol<sup>-1</sup> entre 200 - 2200 K, isto é, esta etapa é termodinamicamente desfavorável. Os parâmetros de Arrhenius calculados para a isomerização de Z-HCO<sub>2</sub>H → E-HCO<sub>2</sub>H são 12,04 kcal mol<sup>-1</sup> e  $2,06 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> (R.2) e, para a reação reversa, 7,98 kcal mol<sup>-1</sup> e  $1,70 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> (R.2, rev).

Para confirmar, quantitativamente, a preferência pelo canal de desidratação do ácido fórmico, os coeficientes de velocidade para a reação global Z-HCO<sub>2</sub>H → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, R.5, foram calculados pela equação proposta por Truhlar e colaboradores (FERNÁNDEZ-RAMOS, ELLINGSON, *et al.*, 2007), Equação 35. Este formalismo é adequado para reações nas quais o reagente é melhor descrito por um conjunto de diferentes isômeros ou confôrmeros, mas apenas um isômero é conectado aos produtos na superfície de energia potencial. Esta equação é mostrada abaixo, sendo  $\sigma$  o número de simetria rotacional,  $Q_{TS}$  a função de partição do estado de transição,  $\varphi_{ji}$  a função de partição do confôrmero “i”,  $\Delta E_{12}$  é definido como ( $E_{j1} - E_{j2}$ ), a diferença de energia entre os isômeros, onde  $j1$  e  $j2$  representam os isômeros mais e menos estáveis, respectivamente, e  $V^\ddagger$  é a altura da barreira (em relação ao isômero menos estável, E-HCO<sub>2</sub>H):

$$k_5(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(T)}{\varphi_{j1}(T) e^{-\Delta E_{12}/k_B T} + \varphi_{j2}(T)} e^{-V^\ddagger/k_B T} \quad \text{Equação 35}$$

Os coeficientes de velocidade calculados através da Equação 35 ajustam-se à equação de Arrhenius com os parâmetros 66,89 kcal mol<sup>-1</sup> e  $2,93 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> (200 - 2200 K).

Uma segunda abordagem foi assumida para avaliar os coeficientes de velocidade para a reação de decomposição Z-HCO<sub>2</sub>H → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, aplicando a hipótese do estado estacionário ao intermediário E-HCO<sub>2</sub>H. Os coeficientes de velocidade ( $k_5$ ) foram calculados de acordo com a Equação 36, em que cada  $k_i$  corresponde aos coeficientes de velocidade para a reação i.

$$k_5 = \frac{k_3 k_2}{k_{2,rev} + k_3}$$

Os parâmetros de Arrhenius estimados através da Equação 36 para os coeficientes de velocidade,  $k_5$ , são:  $67,13 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $3,93 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  (200 - 2200 K). Ambas as estratégias resultaram em valores de coeficientes de velocidade muito próximos. Foram calculadas as contribuições de cada uma das etapas paralelas e valores entre 95,1% e 98,9% foram obtidos para o canal  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , em excelente concordância com os resultados experimentais (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015).

O limite de dissociação, sem correções de energia no ponto zero, encontrado para a reação  $\text{Z-H}_2\text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HCO}$  (R.4) foi de  $115,13 \text{ kcal mol}^{-1}$ , em nível CCSD(T)/CBS. A superfície de energia potencial desta reação de dissociação se ajusta a uma função potencial de Morse, na qual a distância entre o carbono e o oxigênio do grupo hidroxila foi assumida como a coordenada da reação. Foram calculados um total de 35 pontos, de  $1.355 \text{ \AA}$  a  $8.155 \text{ \AA}$ , sendo o primeiro valor de distância correspondente à distância de ligação C-O de equilíbrio, no ácido fórmico ( $\text{Z-HCO}_2\text{H}$ ), obtida em nível CCSD/ACCD. Os parâmetros da equação de Morse, necessários para calcular os valores de energia ao longo da coordenada da reação, foram  $\Delta E = 115,13 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $\alpha = 1,3179 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\Delta E$  correspondendo à diferença de energia da reação em nível CCSD(T)/CBS.

Os coeficientes de velocidade variacionais canônicos para a reação de dissociação (R.4),  $\text{Z-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$ , apresentaram comportamento Arrhenius em toda a faixa de valores de temperatura, com energia de ativação e fator pré-exponencial de  $111,31 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $1,68 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

Os parâmetros de Arrhenius para os coeficientes de velocidade variacionais canônicos dessas reações estão resumidos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros de Arrhenius para todas as reações elementares deste trabalho, obtidos por cálculos CVTST em nível CCSD(T)/CBS. A energia de ativação é dada em kcal mol<sup>-1</sup>, a temperatura em K e o fator pré-exponencial em s<sup>-1</sup>.

	Reação	A	E <sub>a</sub>	T
R1	Z-HCO <sub>2</sub> H → CO + H <sub>2</sub> O	1.25x10 <sup>15</sup>	68.36	200-2200K
R2	Z-HCO <sub>2</sub> H → E-HCO <sub>2</sub> H	2.06x10 <sup>13</sup>	12.04	200-2200K
R2,rev	E-HCO <sub>2</sub> H → Z-HCO <sub>2</sub> H	1.70x10 <sup>13</sup>	7.98	200-2200K
R3	E-HCO <sub>2</sub> H → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	3.25x10 <sup>13</sup>	63.28	200-2200K
R4	Z-HCO <sub>2</sub> H → HCO + OH	1.68x10 <sup>17</sup>	111.31	298-2200K
R5	Z-HCO <sub>2</sub> H → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	2.93x10 <sup>13</sup>	66.89	200-2200K
	Z-HCO <sub>2</sub> H → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>	3.93x10 <sup>13</sup>	67.13	200-2200K

(a) Z-HCO<sub>2</sub>H → CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> calculado pela equação de Truhlar e colaboradores (FERNÁNDEZ-RAMOS, ELLINGSON, *et al.*, 2007)

(b) Z-HCO<sub>2</sub>H → CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> calculado pela hipótese do estado estacionário aplicada à espécie E-HCO<sub>2</sub>H

### 6.3 Dependência dos Coeficientes de Velocidade com a Pressão

Os coeficientes de velocidade para decomposição térmica dos isômeros Z e E do ácido fórmico seguem o comportamento de Arrhenius para todos os valores de pressão investigados neste trabalho. As energias de ativação para as decomposições (R1 e R3) são fracamente dependentes da pressão, variando entre 64,39 e 65,56 kcal mol<sup>-1</sup>, como pode ser visto na Tabela 6, próximo aos valores obtidos no limite de alta pressão, 68,36 kcal mol<sup>-1</sup> para desidratação (da decomposição do isômero Z) e 63,28 kcal mol<sup>-1</sup> para descarboxilação (da decomposição do isômero E).

**Tabela 6.** Parâmetros de Arrhenius, em função da pressão, obtidos através da solução da equação mestra, adotando o modelo de colisões fracas (ME-RRKM). Unidades: s<sup>-1</sup> e kcal mol<sup>-1</sup>.

P (atm)	Z-HCO <sub>2</sub> H → CO + H <sub>2</sub> O k <sub>1</sub> 298 – 2200 K		Z-HCO <sub>2</sub> H → E-HCO <sub>2</sub> H k <sub>2</sub> 298 – 1000 K		Z-HCO <sub>2</sub> H → E-HCO <sub>2</sub> H k <sub>2</sub> 1000 – 2200 K	
	A	E <sub>a</sub>	A	E <sub>a</sub>	A	E <sub>a</sub>
	0,5	3,11x10 <sup>12</sup>	64,39	5,28x10 <sup>9</sup>	10,01	1,57x10 <sup>8</sup>
1,0	5,57x10 <sup>12</sup>	64,68	1,06x10 <sup>10</sup>	10,01	3,02x10 <sup>8</sup>	4,04
2,0	9,66x10 <sup>12</sup>	64,96	2,13x10 <sup>10</sup>	10,04	6,11x10 <sup>8</sup>	4,07
4,0	1,62x10 <sup>13</sup>	65,22	4,32x10 <sup>10</sup>	10,07	1,27x10 <sup>8</sup>	4,17
6,5	2,27x10 <sup>13</sup>	65,40	7,09x10 <sup>10</sup>	10,11	2,07x10 <sup>8</sup>	4,20
10,0	3,03x10 <sup>13</sup>	65,56	1,10x10 <sup>11</sup>	10,16	3,19x10 <sup>9</sup>	4,23

**Tabela 6:** Continuação

P (atm)	E-HCO <sub>2</sub> H → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> k <sub>3</sub> 298 – 2200 K		Z-HCO <sub>2</sub> H → HCO + OH k <sub>4</sub> 298 – 2200 K		Z-HCO <sub>2</sub> H → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> k <sub>5</sub> 298 – 2200 K	
	A	E <sub>a</sub>	A	E <sub>a</sub>	A	E <sub>a</sub>
	0,5	1,09x10 <sup>12</sup>	64,46	3,83x10 <sup>14</sup>	109,59	1,45 x 10 <sup>12</sup>
1,0	1,75x10 <sup>12</sup>	64,71	7,61x10 <sup>14</sup>	109,93	2,34 x 10 <sup>12</sup>	68,28
2,0	2,72x10 <sup>12</sup>	64,95	1,48x10 <sup>15</sup>	110,29	3,65 x 10 <sup>12</sup>	68,53
4,0	4,05x10 <sup>12</sup>	65,17	2,81x10 <sup>15</sup>	110,66	5,47 x 10 <sup>12</sup>	68,77
6,5	5,23x10 <sup>12</sup>	65,31	4,34x10 <sup>15</sup>	110,93	6,95 x 10 <sup>12</sup>	68,93
10,0	6,46x10 <sup>12</sup>	65,43	6,29x10 <sup>15</sup>	111,16	8,63 x 10 <sup>12</sup>	69,08

Para a reação de isomerização  $Z \rightarrow E$  (R2), os coeficientes de velocidade calculados pelo formalismo ME-RRKM (modelo de colisões fracas) há duas faixas de temperatura diferentes ajustadas por dois conjuntos diferentes de parâmetros de Arrhenius, conforme exibido na Tabela 6. Para a reação  $E\text{-HCO}_2\text{H} + \text{M} \rightarrow Z\text{-HCO}_2\text{H} + \text{M}$ , foi necessária a adoção da equação de Arrhenius modificada, Equação 37, como pode ser visto na Tabela 7.

$$k = A \left( \frac{T}{298} \right)^n e^{\left( \frac{-E_a}{RT} \right)} \quad \text{Equação 37}$$

**Tabela 7.** Parâmetros de Arrhenius, em função da pressão, obtidos através da solução da equação mestra, adotando o modelo de colisões fracas (ME-RRKM). Unidades:  $\text{s}^{-1}$  e  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

P (atm)	$E\text{-HCO}_2\text{H} \rightarrow Z\text{-HCO}_2\text{H}$		
	A	$k_{2,\text{rev}}$ 298 – 2200 K n	$E_a$
0.5	$3.46 \times 10^9$	-1.01	5.36
1.0	$8.26 \times 10^9$	-1.09	5.54
2.0	$1.96 \times 10^{10}$	-1.15	5.72
4.0	$3.89 \times 10^{10}$	-1.15	5.68
6.5	$6.74 \times 10^{10}$	-1.15	5.82
10.0	$1.16 \times 10^{11}$	-1.20	5.92

Com os coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão calculados para as etapas elementares, foi possível calcular os coeficientes de velocidade para a reação  $Z\text{-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (R5), através da aplicação da hipótese do estado estacionário (Equação 36). Os coeficientes de velocidade  $k_5(T,P)$  se ajustam às equações de Arrhenius com energias de ativação encontradas entre 68,02 e 69,08  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Sendo esses valores maiores que as energias de ativação encontradas para o canal de desidratação, R1 (64,4 - 66,4  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). Essa comparação está de acordo com o fato de que este último canal de decomposição é o preferencial (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015, SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005).

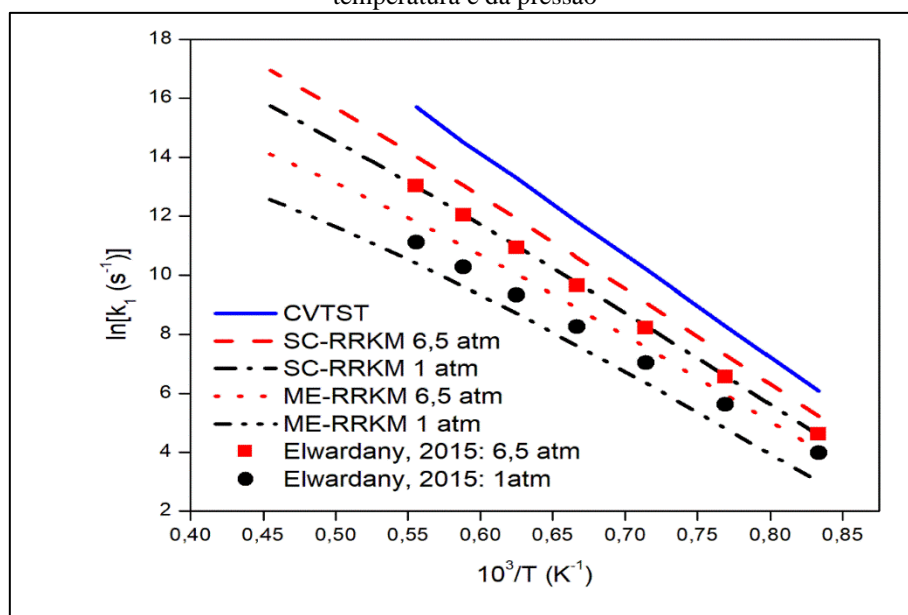
Finalmente, foi possível comparar os coeficientes de velocidade dos dois canais de decomposição do ácido fórmico (R1 e R5) com os valores experimentais. A Figura 18 revela uma boa concordância entre os coeficientes de velocidade teóricos e os dados experimentais (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015) para o canal de desidratação a 1 e 6,5 atm. Vale ressaltar que a comparação entre os canais de decomposição é feita sempre



com base no isômero Z pelo fato do equilíbrio estar sempre muito deslocado para formação deste.

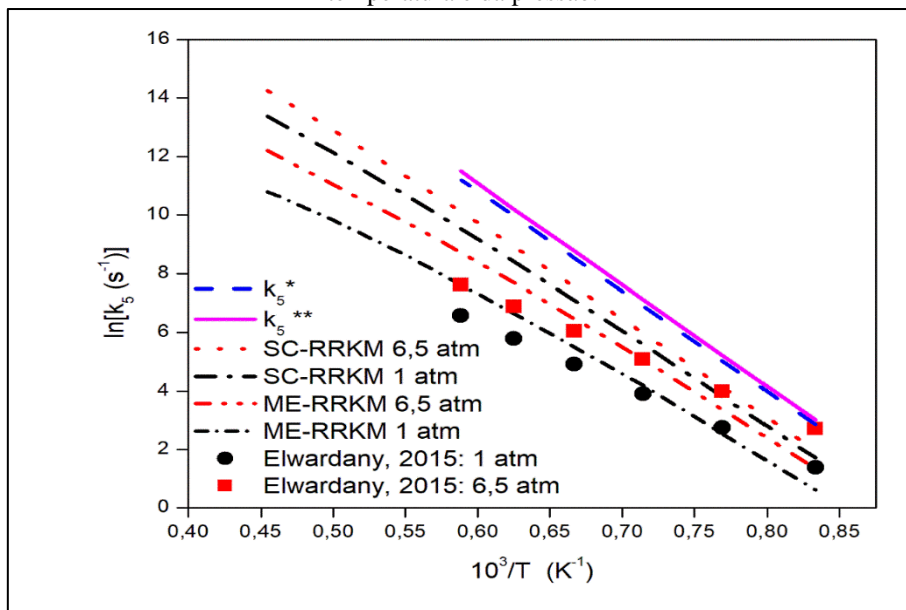
Também é importante destacar que, para ambas as pressões, 1 e 6,5 atm, os valores experimentais são encontrados entre os coeficientes de velocidade calculados pelo modelo de colisões fortes (SC-RRKM) e pela solução da Equação Mestre adotando colisões fracas (ME-RRKM), indicando a confiabilidade dos cálculos. Por outro lado, os coeficientes de velocidade para o canal de descarboxilação estão de acordo com os dados da literatura, como mostra a Figura 19, com um pequeno desvio na energia de ativação. Em relação aos coeficientes de velocidade ME-RRKM, a contribuição do canal de desidratação tende a aumentar com a diminuição da temperatura e a aumentar com o aumento da pressão. Para temperaturas acima de 1000 K, variou entre 84,3% e 95,7%.

**Figura 18.** Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST, SC-RRKM e ME-RRKM), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, para a reação  $Z\text{-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , em função da temperatura e da pressão



Fonte: Adaptado de MACHADO et al., 2020.

**Figura 19.** Coeficientes de velocidade experimentais e teóricos (CVTST, SC-RRKM e ME-RRKM), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, para a reação  $Z\text{-HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , em função da temperatura e da pressão.



**Fonte:** Adaptado de MACHADO et al., 2020.

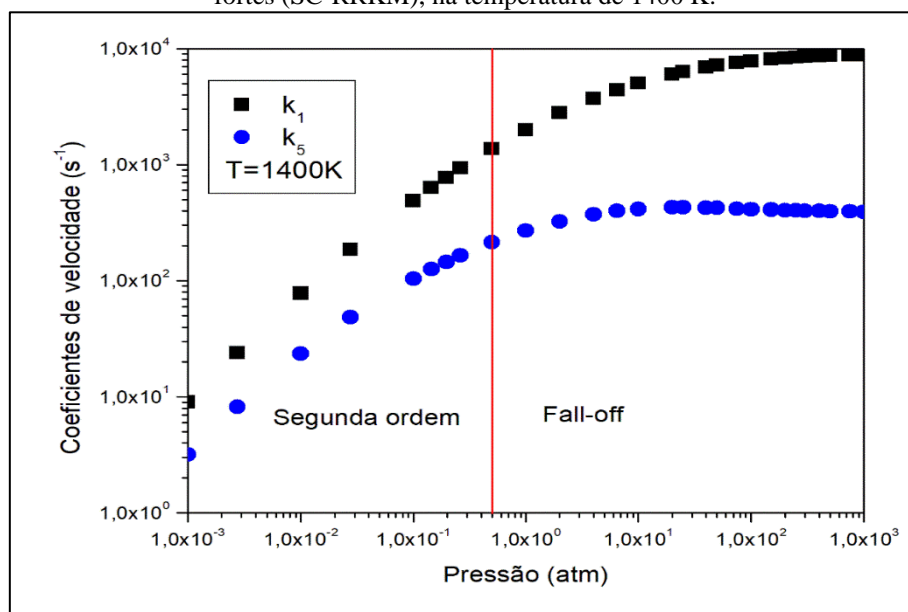
$k_5^*$ : Calculado pela equação proposta por Truhlar (Equação 35);  $k_5^{**}$ : calculado através da aplicação da hipótese do estado estacionário ao intermediário E-HCO<sub>2</sub>H (Equação 36).

Em relação à dependência da pressão dos coeficientes de velocidade de decomposição, Farooq e colaboradores (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015) afirmam que ambos os canais estão na região de *falloff* entre 1 e 6,5 atm. Saito e colaboradores (SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005) afirmaram que a desidratação segue uma cinética de segunda ordem, enquanto a descarboxilação está em regime de *falloff*, em acordo com resultados experimentais entre 0,4 - 4 atm. No entanto, seus cálculos RRKM sugerem que ambos os canais fossem encontrados na região de *falloff*. Para esclarecer a dependência da pressão, também foram calculados coeficientes de velocidade a 1400 K e de  $10^{-3}$  a  $10^3$  atm.

Como pode ser visto na Figura 20, os coeficientes de velocidade para ambos os canais mostram dependência linear com a pressão até 0,5 atm (linha vermelha), indicando a região de segunda ordem. Assim, a região de *falloff* é caracterizada por valores de pressão acima de 0,5 atm. Esta conclusão está em acordo com os resultados de Farooq (ELWARDANY, NASIR, *et al.*, 2015), e também pode explicar os resultados de Saito e colaboradores (SAITO, SHIOSE, *et al.*, 2005), uma vez que seus experimentos foram realizados em um intervalo de valores de pressão no qual a transição da região de segunda ordem para o regime de *falloff* é encontrada.

A dependência dos coeficientes de velocidade com a pressão para a dissociação de Z-HCO<sub>2</sub>H ( $k_4$ ) foi avaliada através de cálculos RRKM, seguidos pela integração dos coeficientes de velocidade microcanônicos, adotando formalismos SC-RRKM ou ME-RRKM. Nos dois esquemas, um comportamento Arrhenius foi observado (a Tabela 2 exibe os parâmetros de Arrhenius calculados a partir do formalismo do ME-RRKM, em função da pressão). Os valores do coeficiente de velocidade ME-RRKM são 1,3 - 4,2 vezes menores do que os resultados dos cálculos SC-RRKM; portanto, os valores para as energias de ativação de ambos os formalismos são bastante semelhantes, diferindo em cerca de 0,3 kcal mol<sup>-1</sup> e permanecem quase constantes com o aumento da pressão, com um pequeno crescimento à medida que a pressão aumenta. Por outro lado, o fator pré-exponencial aumenta uma ordem de grandeza de 0,5 para 10 atm.

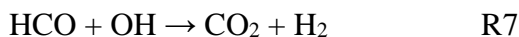
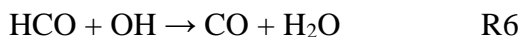
**Figura 20.** Coeficientes de velocidade dos dois canais de decomposição do ácido fórmico (R1: Z-HCO<sub>2</sub>H → CO + H<sub>2</sub>O; R5: Z-HCO<sub>2</sub>H → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) em função da pressão, calculado pelo modelo de colisões fortes (SC-RRKM), na temperatura de 1400 K.



Fonte: Adaptado de MACHADO et al., 2020.

#### 6.4 A Cinética da Reação HCO + OH no Limite de Alta Pressão

A análise das reações de decomposição do ácido fórmico investigadas permite inferir acerca dos possíveis canais na reação entre os radicais HCO e OH:



Os coeficientes de velocidade para a reação de associação (R.4 rev),  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{Z-HCO}_2\text{H}$ , foram calculados usando os coeficientes de velocidade de dissociação ( $k_4$ ) e as constantes de equilíbrio. A reação de associação (R.4 rev) também mostrou um comportamento de Arrhenius entre 298,15 K e 2200 K, com valores de coeficientes de velocidade variando de  $9,16 \times 10^{-13}$  a  $9,15 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , sendo a equação de Arrhenius modificada expressa por:

$$k_{4,rev} = 6,10 \times 10^{-12} \left( \frac{T}{298} \right)^{1,48} \exp(-1,12/RT)$$

A hipótese de estado estacionário foi aplicada para Z e E-HCO<sub>2</sub>H, a fim de calcular os coeficientes de velocidade global para  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (R6) e  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (R7). As equações correspondentes são mostradas abaixo (onde cada  $k_i$  corresponde aos coeficientes de velocidade da reação i):

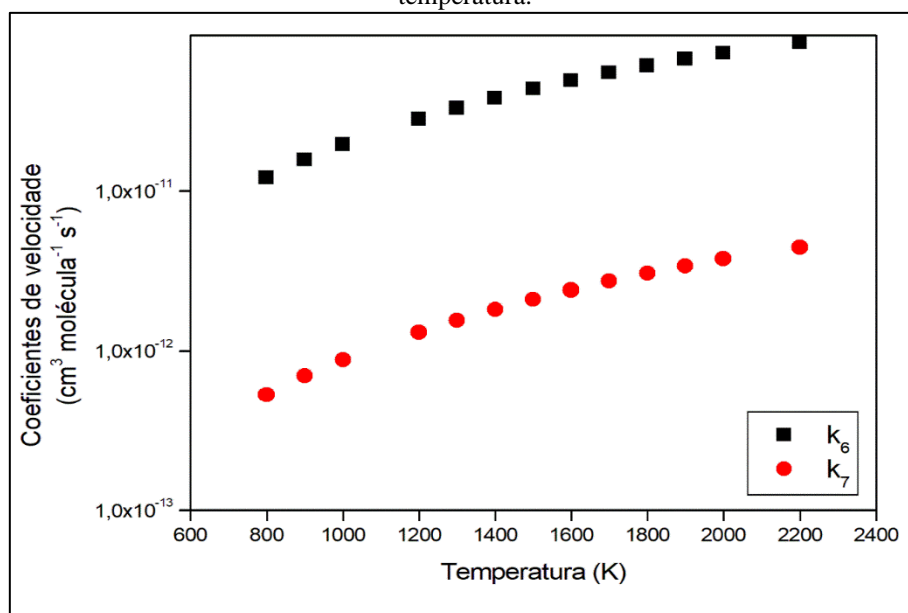
$$k_6 = \frac{k_1 k_{4,rev}}{k_1 + k_2 + k_4 - \frac{k_2 k_{2,rev}}{k_{2,rev} + k_3}} \quad \text{Equação 38}$$

$$k_7 = \frac{k_3 k_2 k_{4,rev}}{(k_{2,rev} + k_3)(k_1 + k_2 + k_4) - (k_2 k_{2,rev})} \quad \text{Equação 39}$$

A Equação 38 e a Equação 39 se aplicam apenas a valores de temperatura superiores a 800 K, uma vez que o denominador tende a zero para  $T < 800$  K. Este fato ocorre pois a hipótese do estado estacionário deixa de ser aplicável, neste caso, para valores de temperatura menores que 800 K, e os isômeros Z e E do ácido fórmico

aparecem como produtos. Tanto  $k_6$  quanto  $k_7$  apresentaram comportamento tipo Arrhenius de 800 a 2200 K, como pode ser visto na Figura 21. A ordem de grandeza dos coeficientes de velocidade  $k_6$  foi de  $10^{-11}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , em acordo com os valores recomendados do coeficiente de velocidade para reação  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $k_6$ ):  $1,69 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 300 - 2500 K (BAULCH, COBOS, *et al.*, 1992),  $5,0 \times 10^{-11}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 300 - 2500 K (TSANG, HAMPSON, 1986) e  $8,3 \times 10^{-11}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 1000 - 2500 K (GARDINER JR., 1984). Os coeficientes de velocidade  $k_7$  foram encontrados em uma ordem de grandeza inferior a  $k_6$ . Portanto, para valores de temperatura acima de 800 K, a reação entre  $\text{HCO} + \text{OH}$  tende a formar  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , enquanto valores de temperatura abaixo de 800 K, o isômero Z- $\text{HCO}_2\text{H}$  aparece como produto da reação.

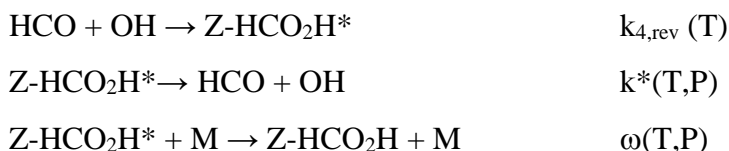
**Figura 21.** Coeficientes de velocidade (CVTST), calculados em nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, para as reações  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (R6) e  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (R7), em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de MACHADO et al., 2020.

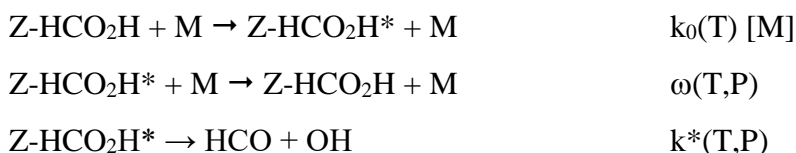
## 6.5 Dependência dos Coeficientes de Velocidade das Reações HCO + OH com a Pressão

O cálculo dos coeficientes de velocidade da reação bimolecular  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{Z-HCO}_2\text{H}$ , e sua dependência com a pressão, foi realizado assumindo o mecanismo:



Os coeficientes de velocidade da primeira etapa ( $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{Z-HCO}_2\text{H}^*$ ) são os coeficientes de velocidade da reação reversível,  $k_{4,\text{rev}}(T)$ , obtidos no limite de alta pressão, uma vez que se trata de uma associação sem barreira e dispensa a necessidade de ativação dos reagentes para a formação do estado de transição.

Os coeficientes de velocidade  $k^*(T,P)$ , para a dissociação da espécie  $\text{Z-HCO}_2\text{H}$  vibracionalmente excitada,  $\text{Z-HCO}_2\text{H}^* \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$ , foram estimados, por sua vez, a partir dos coeficientes de velocidade ME-RRKM ( $k_4(T,P)$ ), frequências de colisão ( $\omega(T,P)$ ) e  $k_0(T)$  [M] obtidos a cada temperatura e pressão, segundo o mecanismo:

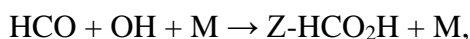


onde, pela ação da hipótese do estado estacionário:

$$k_4(T,P) = \frac{k^*(T,P)k_0(T)[M]}{\omega(T,P) + k^*(T,P)} \quad \text{Equação 40}$$

Tendo obtido  $k_4(T,P)$ ,  $k_0(T)$  [M] e  $\omega(T,P)$  com auxílio do programa UNIMOL, os valores de  $k^*(T,P)$  foram calculados.

Esses coeficientes de velocidade,  $k_{4,\text{rev}}(T)$ ,  $k^*(T,P)$  e  $\omega(T,P)$ , foram utilizados para os cálculos dos coeficientes de velocidade  $k_{4,\text{rev}}(T,P)$ , da reação:



permitindo a possibilidade da espécie Z-HCO<sub>2</sub>H\* produzida se dissociar em competição com a estabilização.

Os coeficientes de velocidade  $k_{4,\text{rev}}(\text{T},\text{P})$  calculados, para  $\text{HCO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{Z-HCO}_2\text{H} + \text{M}$ , ajustam-se à equação de Arrhenius modificada (com três parâmetros), conforme mostrado na Tabela 8.

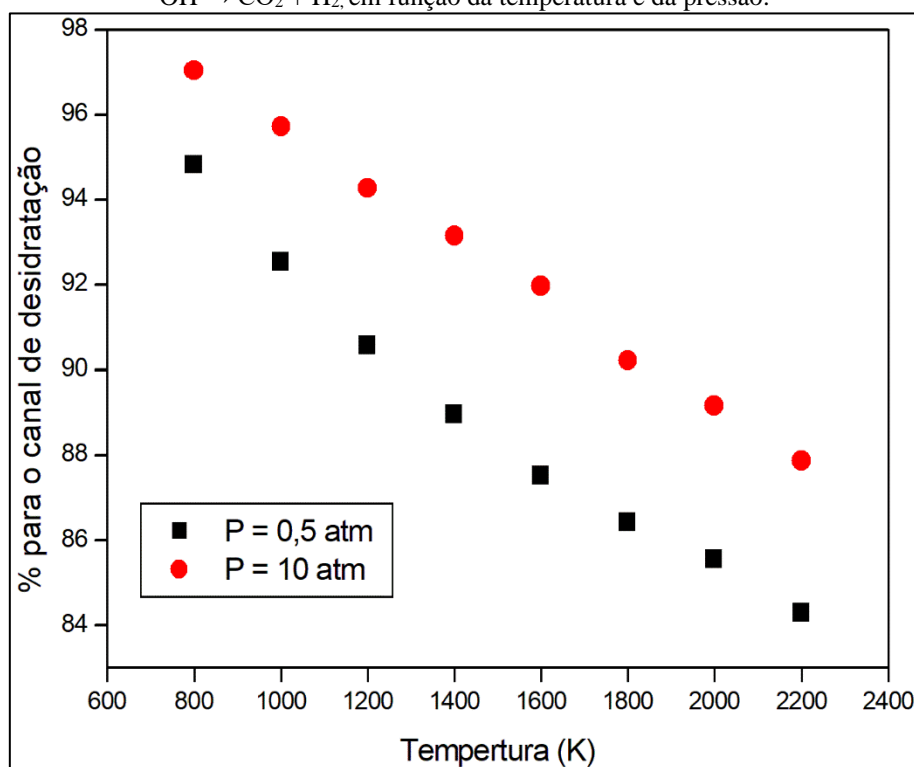
Coefficientes de velocidade dependentes da pressão ( $k_6(\text{T},\text{P})$  e  $k_7(\text{T},\text{P})$ , para as reações  $\text{HCO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$  e  $\text{HCO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$ , R6 e R7, respectivamente) foram calculados em 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,5 e 10,0 atm usando a Equação 38 e a Equação 39. Tal como no limite de alta pressão, essas equações se aplicam somente a valores de temperatura superiores a 800 K. Para o valor da pressão de 1,0 atm (de 800 a 2200 K), os coeficientes de velocidade ME-RRKM para as reações R6 e R7 variaram de  $9,59 \times 10^{-12}$  a  $4,95 \times 10^{-11}$  e  $4,56 \times 10^{-13}$  a  $8,46 \times 10^{-12}$   $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  respectivamente, mostrando que mesmo a partir da reação  $\text{HCO} + \text{OH}$  a formação de CO ainda é o canal preferido. Para valores de temperatura menores que 800 K, o isômero Z-HCO<sub>2</sub>H aparece como um produto estável da combinação entre HCO e OH. Os parâmetros de Arrhenius para essas reações, na faixa de pressões investigadas, são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros de Arrhenius, em função da pressão, obtidos através da solução da equação mestra, adotando o modelo de colisões fracas (ME-RRKM). Unidades:  $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

P (atm)	HCO + OH → Z-HCO <sub>2</sub> H			HCO + OH → CO + H <sub>2</sub> O		HCO + OH → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	
	$k_{4,\text{rev}}$			$k_6$		$k_7$	
	298 – 2200 K			800 – 2200 K		800 – 2200 K	
	A	n	Ea	A	Ea	A	Ea
0.5	$6.87 \times 10^{-12}$	1.22	1.46	$1.16 \times 10^{-10}$	4.25	$4.25 \times 10^{-11}$	7.27
1.0	$6.67 \times 10^{-12}$	1.23	1.27	$1.17 \times 10^{-10}$	4.10	$4.22 \times 10^{-11}$	7.32
2.0	$7.03 \times 10^{-12}$	1.21	1.21	$1.21 \times 10^{-10}$	4.01	$4.29 \times 10^{-11}$	7.44
4.0	$9.12 \times 10^{-12}$	1.13	1.36	$1.27 \times 10^{-10}$	3.98	$4.41 \times 10^{-11}$	7.64
6.5	$1.00 \times 10^{-11}$	1.10	1.45	$1.33 \times 10^{-10}$	3.99	$4.18 \times 10^{-11}$	7.64
10.0	$1.08 \times 10^{-11}$	1.09	1.50	$1.39 \times 10^{-10}$	4.02	$4.21 \times 10^{-11}$	7.77

Conforme pode ser visto na Figura 22, o canal  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  se apresenta como o preferencial em relação ao canal  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  em toda faixa de temperatura e pressão avaliadas nesse trabalho. Além disso, o aumento de pressão e a diminuição de temperatura favorecem o canal de desidratação.

**Figura 22.** Contribuição percentual para do canal  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , em relação ao canal  $\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , em função da temperatura e da pressão.



Fonte: O Autor.

## 6.6 Conclusões Parciais

Neste trabalho, a decomposição unimolecular de ácido fórmico foi investigada teoricamente por cálculos de coeficientes de velocidade variacional canônicos e coeficientes de velocidade microcanônicos a pressões finitas, adotando o modelo de colisões fortes (SC-RRKM) e por solução da Equação Mestre (ME-RRKM). As geometrias de todas as espécies foram otimizadas no nível de teoria CCSD/ACCD e os valores de energia foram extrapolados para o nível CCSD(T)/CBS//CCSD/ACCD, que é altamente robusto e garante a confiabilidade de nossos resultados.

A partir dos cálculos das coordenadas das reações, verificou-se que apenas o isômero Z-HCO<sub>2</sub>H se decompõe produzindo CO + H<sub>2</sub>O enquanto o E-HCO<sub>2</sub>H se decompõe produzindo CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>. As alturas de barreira dessas reações são muito



semelhantes, 65,03 e 65,40 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. O canal de dissociação Z-HCO<sub>2</sub>H → HCO + OH, com diferença de energia de 107,29 kcal mol<sup>-1</sup> (diferença de energia eletrônica corrigida por energias de ponto zero), também foi investigado. Entre esses três canais, é sabido que a desidratação é a principal reação. Esse fato foi atribuído à reação de isomerização: Z-HCO<sub>2</sub>H é o isômero mais estável, portanto, o coeficiente de velocidade para a formação dessa espécie na reação de isomerização é sempre maior do que a formação do isômero E.

A transição entre o limite de segunda ordem e o limite de *falloff* para a reação de desidratação e descarboxilação, que até o momento não havia sido bem caracterizada, neste trabalho essa transição foi encontrada em 0,5 atm a 1400 K.

Finalmente, as reações de OH + HCO produzindo CO + H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> também foram estudadas através da aplicação de hipóteses de estado estacionário para ambos os confôrmeros de ácido fórmico. Em seguida, verificou-se que essa suposição é aplicável apenas a valores de temperatura acima de 800 K, sendo o canal de desidratação o preferencial. Para temperaturas menores que 800 K, o isômero Z-HCO<sub>2</sub>H apresenta-se como um produto, através da associação entre HCO e OH.

## 7 Resultados III – Combustão da Acetona

A combustão da acetona é um tópico de grande interesse e que tem recebido muita atenção nos últimos anos. Neste capítulo serão apresentados os resultados teóricos para a cinética de quatro reações unimoleculares e uma reação bimolecular, que compõem o conjunto das principais etapas de iniciação nos mecanismos de combustão da acetona:

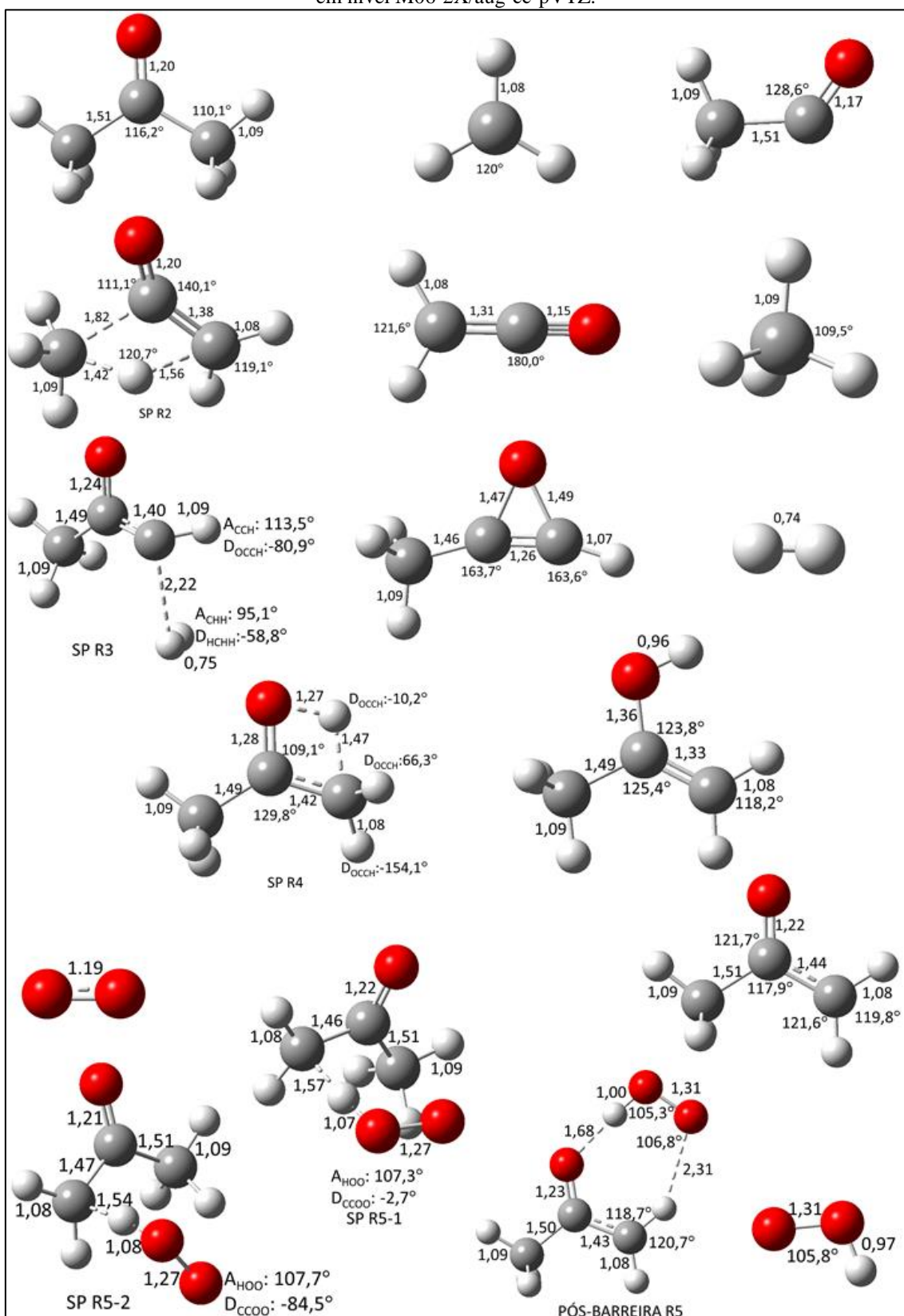


### 7.1 Propriedades Moleculares e Caminhos de Reação

As geometrias dos pontos estacionários, otimizadas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, foram caracterizadas pelo cálculo de suas frequências vibracionais. Reagentes e produtos apresentaram apenas valores reais de frequência vibracional, enquanto os pontos de sela apresentaram um valor de frequência vibracional imaginária, correspondente à coordenada de reação. As geometrias dos pontos estacionários são exibidas na Figura 23. As distâncias de ligação e ângulos dos reagentes, produtos e pontos de sela das reações R1, R2 e R4 são similares aos propostos por Zokai e Saheb (SAHEB, ZOKAIE, 2018), obtidas em nível MP2(full)/6-311G(2d,2p) (vale ressaltar que Zokai e Saheb não estudaram as reações R3 e R5, portanto, a comparação não pôde ser feita). Foram realizados cálculos *single point* em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, para todos os pontos estacionários, a fim de melhorar os valores de energia eletrônica.

Para garantir a confiabilidade dos cálculos *single point*, foram feitos cálculos de diagnóstico T1 e analisadas as contaminações de spin, através do valor do operador  $\langle S^2 \rangle$ , para as espécies dublete e triplete. Conforme exibido na Tabela 9, todos os valores de diagnóstico T1 estão abaixo de 0,044, que é o valor máximo recomendado por Rienstra-Kiracofe e colaboradores (RIENSTRA-KIRACOFE, ALLEN, *et al.*, 2000), portanto o caráter multiconfiguracional pode ser desconsiderado. Os valores de  $\langle S^2 \rangle$  não sugerem contaminação de spin apreciável.

**Figura 23.** Geometrias de reagentes, pontos de sela (SP), complexo pós-barreira e produtos otimizados em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.



Fonte: O Autor

Reações: (R1)  $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + OCCH_3$ , (R2)  $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + OCCH_2$ , (R3)  $CH_3COCH_3 \rightarrow H_2 + CH_3COH$ , (R4)  $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3C(OH)CH_2$  and (R5)  $CH_3COCH_3 + O_2 \rightarrow HO_2 + CH_3COCH_2$ .

**Tabela 9.** Valores do diagnóstico T1 e do operador  $\langle S^2 \rangle$ 

Espécie	T1 <sup>a</sup>	$\langle S^2 \rangle$ <sup>b</sup>	$\langle S^2 \rangle_A$ <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub>	0,009	0,76	0,75
CH <sub>3</sub> CO	0,019	0,76	0,75
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>	0,025	0,88	0,75
O <sub>2</sub>	0,017	2,05	2,00
HO <sub>2</sub>	0,029	0,76	0,75
TS R5-1	0,032	2,16	2,01
TS R5-2	0,031	2,15	2,01

a: Calculado em nível CCSD/aug-cc-pVTZ

b: Calculado em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

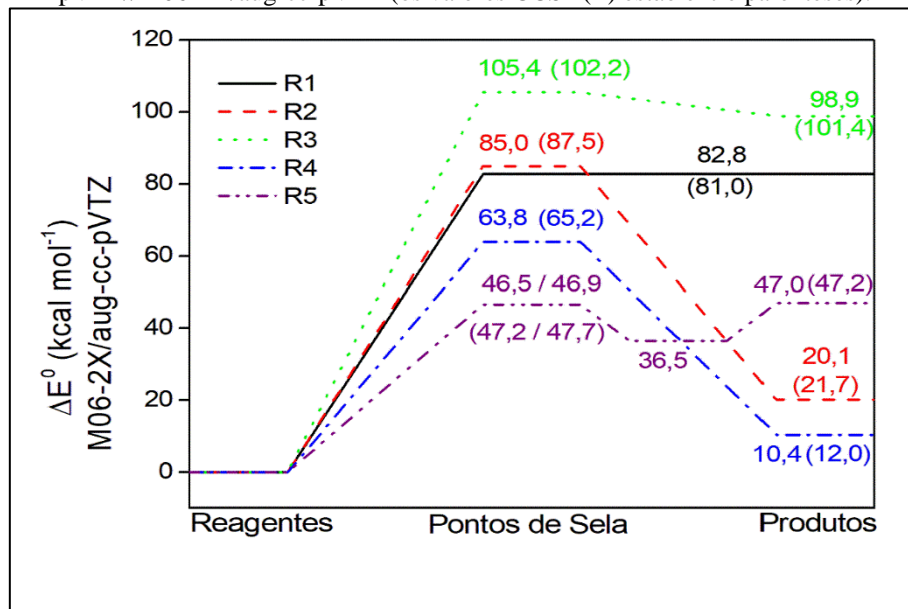
Em relação ao tratamento da frequência vibracional, as frequências correspondentes à rotação da metila, presente em algumas espécies, foram tratadas pelo modelo do rotor livre, ao invés do modelo do oscilador harmônico, adotado para as outras. Para mimetizar a rotação da metila, foram feitos *scans*, com geometrias rígidas, variando o ângulo diedro com incrementos de 15°, em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, para as seguintes espécies: CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO, CH<sub>3</sub>COCH, CH<sub>3</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>, TSR3, TSR4, TSR5-1 e TSR5-2. Como resultado, foram obtidas as seguintes barreiras de rotação interna: 1,04, 0,88, 1,89, 2,25, 0,65, 0,85, 0,87, 0,88 e 1,12 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. O ponto de sela da reação R2 apresentou um valor de barreira de rotação interna da metila de 26,1 kcal mol<sup>-1</sup>, sendo, portanto, tratado pelo modelo do oscilador harmônico, devido ao alto valor de barreira.

A Figura 24 exibe a influência dos cálculos *single point* nos pontos estacionários ao longo dos cinco caminhos de reação. Valores de energias relativas obtidos em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ diferem das energias relativas obtidas em nível M06-2x/aug-cc-pVTZ por até 3,2 kcal mol<sup>-1</sup>.

Em relação aos valores de energia das barreiras das reações unimoleculares, pode-se supor que as reações R1 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub> + COCH<sub>3</sub>), R2 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> → CH<sub>4</sub> + COCH<sub>2</sub>) e R4 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub>C(OH)CH<sub>2</sub>) são competitivas, enquanto a reação R3 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> → H<sub>2</sub> + CHOCH<sub>3</sub>) parece ser termodinamicamente e cineticamente desfavorável, visto que essa reação apresenta os produtos e o ponto de sela com os maiores valores de energia. Além disso, os valores de energia das barreiras as reações R1, R2 e R4, de 81,0, 87,5 e 65,2 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente, estão em acordo com os valores publicados por Zokai e Saheb (SAHEB, ZOKAIE, 2018), sendo 83,9, 87,7 e 65,5 kcal

mol<sup>-1</sup> respectivamente, obtidas em nível CCSD(T)/aug(H)-cc-pVTZ+2df//MP2(full)/6-311G(2d,2p).

**Figura 24.** Valores de energia relativa, corrigidos pela energia de ponto zero (em kcal mol<sup>-1</sup>), dos estados de transição, pós-barreira e produtos, calculados em níveis: M06-2X/aug-cc-pVTZ e CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ (os valores CCSD(T) estão entre parênteses).



Fonte: O Autor

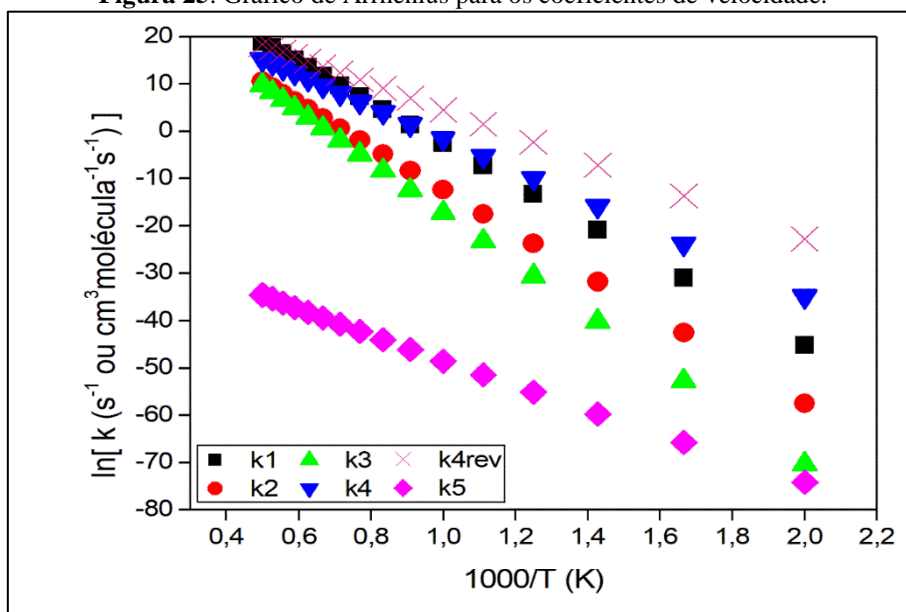
Reações: (R1)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OCCH}_3$ , (R2)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{OCCH}_2$ , (R3)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}$ , (R4)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$  e (R5)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2$

Para a reação de abstração de hidrogênio por  $\text{O}_2$ , R5, foram localizados dois pontos de sela, com valores de barreira similares, sendo estes 47,2 e 47,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Esses dois pontos de sela são conectados ao mesmo complexo pós-barreira, localizado ao longo da coordenada de reação. Esse complexo pós-barreira, porém, não foi levado em consideração para o cálculo do coeficiente de velocidade da reação, visto que seu valor da energia livre de Gibbs é maior que o dos produtos  $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2$ , calculados em nível M062X/aug-cc-pVTZ. No menor valor de temperatura avaliado, 500 K, o complexo pós-barreira está 6,02 kcal mol<sup>-1</sup> acima dos produtos, e esse valor aumenta para 50,58 kcal mol<sup>-1</sup>, quando o valor da temperatura aumenta para 2000 K. Portanto, pode ser considerado que essa espécie não é termodinamicamente estável no intervalo de temperatura avaliado neste trabalho, e a separação dos fragmentos do complexo pode ser considerada rápida o suficiente para não interferir na cinética de abstração de hidrogênio por  $\text{O}_2$ , sendo a reação considerada elementar.

## 7.2 Previsão de Parâmetros Cinéticos

A Figura 25 exibe o gráfico do tipo Arrhenius para os coeficientes de velocidade das reações R1-R5, obtidos usando a teoria de estado de transição convencional canônica. A partir da análise dessa figura, constata-se que a reação R3 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CHOCH}_3$ ), de fato, não é competitiva com as outras reações unimoleculares, em acordo com a análise feita da barreira e da diferença de energia das reações. A reação R2 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{COCH}_2$ ) possui coeficientes de velocidade menores que as reações R1 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{COCH}_3$ ) e R4 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), porém, maior que os coeficientes de velocidade da reação R3. Através da comparação dos coeficientes de velocidade das reações R1 e R4, a Figura 25 sugere que a reação de dissociação, R1, seja dominante em altas temperaturas, enquanto que a reação de isomerização, R4, prevaleça em baixas temperaturas, conforme previamente sugerido por Zokai e Saheb (SAHEB, ZOKAIE, 2018). Porém, para valores de temperatura menores que 1000 K, os coeficientes de velocidade do sentido de volta da reação de isomerização são, no mínimo, 453 vezes maiores que os do sentido de ida.

Figura 25. Gráfico de Arrhenius para os coeficientes de velocidade.



Fonte: O Autor

Reações: (R1)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OCCH}_3$ , (R2)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{OCCH}_2$ , (R3)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}$ , (R4)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$  e (R5)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2$

A reação de isomerização R4 só poderia ser considerada um caminho realmente competitivo à reação de dissociação R1 se a espécie  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$  apresentasse ao

menos um canal de reação, com coeficiente de velocidade maior que o coeficiente de velocidade da reação de isomerização de volta para acetona. Porém, os produtos de dissociação ( $\text{CH}_3 + \text{HOCCH}_2$ ) estão  $100,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  acima do enol, calculado em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, ou ainda  $110,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  acima da acetona, valor este que pode ser considerado alto o suficiente, tornando esse canal inacessível. Além disso, Zokaie e Saheb (SAHEB, ZOKAIE, 2018) estudaram quatro caminhos de decomposição de enol que também não são competitivos. Portanto, no que diz respeito às reações unimoleculares, espera-se que a reação de dissociação R1 seja o caminho dominante em toda a faixa de temperatura. Os parâmetros de Arrhenius propostos para os coeficientes de velocidade são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Parâmetros de Arrhenius ajustados a partir de coeficientes velocidade canônicos, calculados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ. Expressão  $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a / RT)$  válida de 500 K à 2000 K. Unidades:  $\text{s}^{-1}$  ou  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

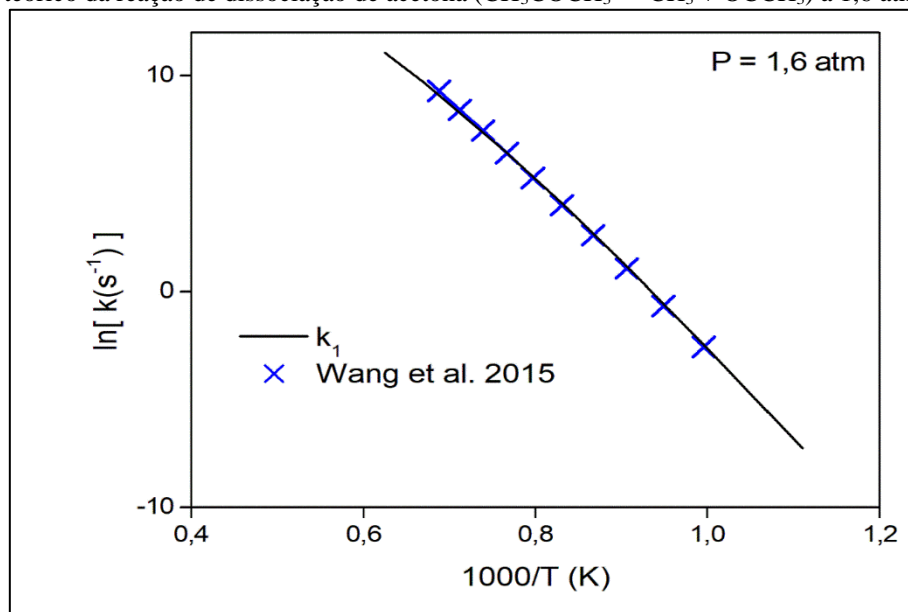
Reação	A	n	Ea
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	$2,96 \times 10^{17}$	0	84,88
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$4,21 \times 10^5$	2,18	0
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CO}$	$2,33 \times 10^{14}$	0	90,17
$\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$1,85 \times 10^{12}$	0	69,02
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}$	$5,37 \times 10^{15}$	0	106,11
$\text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$4,52 \times 10^7$	1,66	0
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$	$7,12 \times 10^{13}$	0	66,42
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$7,84 \times 10^{13}$	0	54,47
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2$	$2,18 \times 10^{14}$	0	52,57
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2$	$6,20 \times 10^3$	2,66	0

### 7.3 Dependência dos Coeficientes de Velocidade das Reações Unimoleculares com a Pressão

Os coeficientes de velocidade para todas as reações unimoleculares também foram calculados de  $1,0 \times 10^{-2}$  torr a  $3,8 \times 10^4$  torr e de 500 K a 2000 K, através da solução da equação mestra, adotando modelo de colisões fracas. A reação de dissociação R1 mostrou uma dependência dos coeficientes de velocidade considerável com a pressão, para o intervalo de temperatura analisado nesse trabalho. Para valores de temperatura acima de 1000 K, os coeficientes de velocidade não atingem o limite de alta pressão, nem mesmo a 40 atm. Assim, para condições de temperatura e pressão típicas de combustão, essa reação é encontrada no regime de *falloff*. Utilizando os coeficientes de velocidade R1 - R4 calculados, os parâmetros de Troe foram estimados, sendo esses ajustes válidos de 10

torr para  $3,8 \times 10^4$  torr com um erro percentual médio de 7,2%. Os coeficientes de velocidade foram comparados com dados experimentais (WANG, SUN, *et al.*, 2015) a 1,6 atm, mostrando uma excelente concordância, como pode ser visto na Figura 26. Os coeficientes de velocidade calculados em função da pressão e da temperatura são exibidos da Tabela 11 à Tabela 15.

Figura 26: Comparação entre coeficientes de velocidade experimental (WANG, SUN, *et al.*, 2015) e teórico da reação de dissociação de acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OCCH}_3$ ) a 1,6 atm.



Fonte: O Autor



**Tabela 11.** Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R1)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$ . Unidade:  $\text{s}^{-1}$ .

P (torr) \ T (K)	2000	1800	1600	1400	1200	1100	1000	900	800	700	600	500
$1,00 \times 10^{-2}$	$3,88 \times 10^1$	$1,88 \times 10^1$	$6,38 \times 10^0$	$1,03 \times 10^0$	$5,04 \times 10^{-2}$	$5,70 \times 10^{-3}$	$3,21 \times 10^{-4}$	$7,53 \times 10^{-6}$	$5,15 \times 10^{-8}$	$6,29 \times 10^{-11}$	$5,66 \times 10^{-15}$	$8,08 \times 10^{-21}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$3,36 \times 10^2$	$1,53 \times 10^2$	$4,81 \times 10^1$	$7,17 \times 10^0$	$3,09 \times 10^{-1}$	$3,12 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-7}$	$1,84 \times 10^{-10}$	$1,31 \times 10^{-14}$	$1,43 \times 10^{-20}$
$1,00 \times 10^0$	$2,60 \times 10^3$	$1,21 \times 10^3$	$3,44 \times 10^2$	$4,50 \times 10^1$	$1,59 \times 10^0$	$1,40 \times 10^{-1}$	$5,98 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-4}$	$4,94 \times 10^{-7}$	$3,99 \times 10^{-10}$	$2,24 \times 10^{-14}$	$1,92 \times 10^{-20}$
$1,00 \times 10^1$	$2,62 \times 10^4$	$8,31 \times 10^3$	$2,13 \times 10^3$	$2,48 \times 10^2$	$6,56 \times 10^0$	$4,94 \times 10^{-1}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$9,91 \times 10^{-7}$	$6,45 \times 10^{-10}$	$2,95 \times 10^{-14}$	$2,14 \times 10^{-20}$
$1,00 \times 10^2$	$1,93 \times 10^5$	$5,85 \times 10^4$	$1,22 \times 10^4$	$1,09 \times 10^3$	$2,09 \times 10^1$	$1,32 \times 10^0$	$3,95 \times 10^{-2}$	$4,64 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-6}$	$8,14 \times 10^{-10}$	$3,25 \times 10^{-14}$	$2,19 \times 10^{-20}$
$2,00 \times 10^2$	$3,43 \times 10^5$	$1,02 \times 10^5$	$1,99 \times 10^4$	$1,62 \times 10^3$	$2,79 \times 10^1$	$1,67 \times 10^0$	$4,73 \times 10^{-2}$	$5,27 \times 10^{-4}$	$1,61 \times 10^{-6}$	$8,43 \times 10^{-10}$	$3,29 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$3,00 \times 10^2$	$4,79 \times 10^5$	$1,40 \times 10^5$	$2,62 \times 10^4$	$2,01 \times 10^3$	$3,27 \times 10^1$	$1,90 \times 10^0$	$5,20 \times 10^{-2}$	$5,60 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$8,55 \times 10^{-10}$	$3,30 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$4,00 \times 10^2$	$6,04 \times 10^5$	$1,74 \times 10^5$	$3,18 \times 10^4$	$2,33 \times 10^3$	$3,64 \times 10^1$	$2,06 \times 10^0$	$5,53 \times 10^{-2}$	$5,83 \times 10^{-4}$	$1,71 \times 10^{-6}$	$8,62 \times 10^{-10}$	$3,30 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$5,00 \times 10^2$	$6,43 \times 10^5$	$2,06 \times 10^5$	$3,67 \times 10^4$	$2,61 \times 10^3$	$3,94 \times 10^1$	$2,19 \times 10^0$	$5,78 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-6}$	$8,67 \times 10^{-10}$	$3,31 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$6,00 \times 10^2$	$7,45 \times 10^5$	$2,36 \times 10^5$	$4,12 \times 10^4$	$2,86 \times 10^3$	$4,19 \times 10^1$	$2,30 \times 10^0$	$5,99 \times 10^{-2}$	$6,12 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-6}$	$8,70 \times 10^{-10}$	$3,31 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$7,00 \times 10^2$	$8,44 \times 10^5$	$2,65 \times 10^5$	$4,54 \times 10^4$	$3,08 \times 10^3$	$4,41 \times 10^1$	$2,39 \times 10^0$	$6,15 \times 10^{-2}$	$6,23 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-6}$	$8,73 \times 10^{-10}$	$3,31 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$7,60 \times 10^2$	$9,03 \times 10^5$	$2,81 \times 10^5$	$4,78 \times 10^4$	$3,21 \times 10^3$	$4,53 \times 10^1$	$2,44 \times 10^0$	$6,24 \times 10^{-2}$	$6,28 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-6}$	$8,74 \times 10^{-10}$	$3,31 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$3,80 \times 10^3$	$3,15 \times 10^6$	$8,58 \times 10^5$	$1,20 \times 10^5$	$6,35 \times 10^3$	$7,06 \times 10^1$	$3,36 \times 10^0$	$7,73 \times 10^{-2}$	$7,07 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$8,86 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$7,60 \times 10^3$	$5,22 \times 10^6$	$1,33 \times 10^6$	$1,71 \times 10^5$	$8,11 \times 10^3$	$8,16 \times 10^1$	$3,70 \times 10^0$	$8,19 \times 10^{-2}$	$7,27 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-6}$	$8,88 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$1,14 \times 10^4$	$6,93 \times 10^6$	$1,70 \times 10^6$	$2,07 \times 10^5$	$9,23 \times 10^3$	$8,77 \times 10^1$	$3,88 \times 10^0$	$8,41 \times 10^{-2}$	$7,35 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-6}$	$8,89 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$1,52 \times 10^4$	$8,44 \times 10^6$	$2,00 \times 10^6$	$2,35 \times 10^5$	$1,00 \times 10^4$	$9,18 \times 10^1$	$3,99 \times 10^0$	$8,54 \times 10^{-2}$	$7,40 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$8,89 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$1,90 \times 10^4$	$9,81 \times 10^6$	$2,27 \times 10^6$	$2,58 \times 10^5$	$1,07 \times 10^4$	$9,48 \times 10^1$	$4,07 \times 10^0$	$8,63 \times 10^{-2}$	$7,43 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$8,89 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$2,28 \times 10^4$	$1,11 \times 10^7$	$2,51 \times 10^6$	$2,79 \times 10^5$	$1,12 \times 10^4$	$9,72 \times 10^1$	$4,13 \times 10^0$	$8,69 \times 10^{-2}$	$7,44 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$8,89 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$3,04 \times 10^4$	$1,33 \times 10^7$	$2,93 \times 10^6$	$3,13 \times 10^5$	$1,20 \times 10^4$	$1,01 \times 10^2$	$4,22 \times 10^0$	$8,78 \times 10^{-2}$	$7,46 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$8,89 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$3,80 \times 10^4$	$1,54 \times 10^7$	$3,29 \times 10^6$	$3,41 \times 10^5$	$1,27 \times 10^4$	$1,03 \times 10^2$	$4,28 \times 10^0$	$8,84 \times 10^{-2}$	$7,48 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$8,89 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,20 \times 10^{-20}$
$k_0$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$5,36 \times 10^{11}$	$3,40 \times 10^{11}$	$1,28 \times 10^{11}$	$2,28 \times 10^{10}$	$1,24 \times 10^9$	$1,48 \times 10^8$	$9,51 \times 10^6$	$2,66 \times 10^5$	$2,36 \times 10^3$	$4,03 \times 10^0$	$5,79 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-9}$
$k$ inf ( $\text{s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$2,48 \times 10^8$	$2,19 \times 10^7$	$1,05 \times 10^6$	$2,15 \times 10^4$	$1,22 \times 10^2$	$4,60 \times 10^0$	$9,05 \times 10^{-2}$	$7,49 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-6}$	$8,89 \times 10^{-10}$	$3,32 \times 10^{-14}$	$2,21 \times 10^{-20}$

**Tabela 12.** Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R2)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CO}$ . Unidade:  $\text{s}^{-1}$ .

P (torr) \ T (K)	2000	1800	1600	1400	1200	1100	1000	900	800	700	600	500
$1,00 \times 10^{-2}$	$6,97 \times 10^0$	$2,16 \times 10^0$	$3,69 \times 10^{-1}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$4,11 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^{-5}$	$6,81 \times 10^{-7}$	$7,26 \times 10^{-9}$	$2,06 \times 10^{-11}$	$8,98 \times 10^{-15}$	$2,50 \times 10^{-19}$	$9,27 \times 10^{-26}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$4,34 \times 10^1$	$1,18 \times 10^1$	$1,68 \times 10^0$	$9,17 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$5,73 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^{-8}$	$2,88 \times 10^{-11}$	$1,07 \times 10^{-14}$	$2,68 \times 10^{-19}$	$9,42 \times 10^{-26}$
$1,00 \times 10^0$	$2,33 \times 10^2$	$5,36 \times 10^1$	$6,16 \times 10^0$	$2,59 \times 10^{-1}$	$2,39 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-8}$	$3,29 \times 10^{-11}$	$1,13 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$1,00 \times 10^1$	$1,12 \times 10^3$	$1,90 \times 10^2$	$1,71 \times 10^1$	$5,41 \times 10^{-1}$	$3,70 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-8}$	$3,40 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$1,00 \times 10^2$	$3,48 \times 10^3$	$5,05 \times 10^2$	$3,47 \times 10^1$	$8,32 \times 10^{-1}$	$4,50 \times 10^{-3}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$2,00 \times 10^2$	$4,73 \times 10^3$	$6,34 \times 10^2$	$4,01 \times 10^1$	$8,97 \times 10^{-1}$	$4,62 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$3,00 \times 10^2$	$5,58 \times 10^3$	$7,13 \times 10^2$	$4,32 \times 10^1$	$9,29 \times 10^{-1}$	$4,66 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$4,00 \times 10^2$	$6,22 \times 10^3$	$7,70 \times 10^2$	$4,52 \times 10^1$	$9,49 \times 10^{-1}$	$4,68 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$5,00 \times 10^2$	$6,74 \times 10^3$	$8,14 \times 10^2$	$4,67 \times 10^1$	$9,62 \times 10^{-1}$	$4,69 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$6,00 \times 10^2$	$7,18 \times 10^3$	$8,50 \times 10^2$	$4,79 \times 10^1$	$9,73 \times 10^{-1}$	$4,70 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$7,00 \times 10^2$	$7,54 \times 10^3$	$8,80 \times 10^2$	$4,88 \times 10^1$	$9,81 \times 10^{-1}$	$4,71 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$7,60 \times 10^2$	$7,75 \times 10^3$	$8,96 \times 10^2$	$4,93 \times 10^1$	$9,84 \times 10^{-1}$	$4,71 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$3,80 \times 10^3$	$1,18 \times 10^4$	$1,17 \times 10^3$	$5,63 \times 10^1$	$1,02 \times 10^0$	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$7,60 \times 10^3$	$1,33 \times 10^4$	$1,25 \times 10^3$	$5,75 \times 10^1$	$1,03 \times 10^0$	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$1,14 \times 10^4$	$1,41 \times 10^4$	$1,29 \times 10^3$	$5,80 \times 10^1$	$1,03 \times 10^0$	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$1,52 \times 10^4$	$1,46 \times 10^4$	$1,30 \times 10^3$	$5,83 \times 10^1$	$1,03 \times 10^0$	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$1,90 \times 10^4$	$1,50 \times 10^4$	$1,32 \times 10^3$	$5,85 \times 10^1$	$1,03 \times 10^0$	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$2,28 \times 10^4$	$1,52 \times 10^4$	$1,33 \times 10^3$	$5,86 \times 10^1$	$1,03 \times 10^0$	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$3,04 \times 10^4$	$3,04 \times 10^4$	$1,34 \times 10^3$	$5,87 \times 10^1$	$1,03 \times 10^0$	$4,74 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$3,80 \times 10^4$	$1,58 \times 10^4$	$1,35 \times 10^3$	$5,88 \times 10^1$	$1,03 \times 10^0$	$4,75 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-8}$	$3,41 \times 10^{-11}$	$1,14 \times 10^{-14}$	$2,71 \times 10^{-19}$	$9,44 \times 10^{-26}$
$k_0$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$2,36 \times 10^{11}$	$9,86 \times 10^{10}$	$2,44 \times 10^{10}$	$2,71 \times 10^9$	$8,57 \times 10^7$	$7,58 \times 10^6$	$3,47 \times 10^5$	$6,59 \times 10^3$	$3,69 \times 10^1$	$3,60 \times 10^{-2}$	$2,51 \times 10^{-6}$	$2,56 \times 10^{-12}$
$k$ inf ( $\text{s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$1,80 \times 10^4$	$1,45 \times 10^3$	$6,24 \times 10^1$	$1,10 \times 10^0$	$5,13 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-6}$	$1,95 \times 10^{-8}$	$3,90 \times 10^{-11}$	$1,34 \times 10^{-14}$	$3,28 \times 10^{-19}$	$1,20 \times 10^{-25}$

**Tabela 13.** Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R3)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}$ . Unidade:  $\text{s}^{-1}$ .

P (torr) \ T (K)	2000	1800	1600	1400	1200	1100	1000	900	800	700	600	500
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,80 \times 10^0$	$3,82 \times 10^{-1}$	$3,95 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-3}$	$9,72 \times 10^{-6}$	$3,29 \times 10^{-7}$	$4,77 \times 10^{-9}$	$2,25 \times 10^{-11}$	$2,26 \times 10^{-14}$	$2,54 \times 10^{-18}$	$1,11 \times 10^{-23}$	$2,94 \times 10^{-31}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$1,15 \times 10^1$	$2,17 \times 10^0$	$1,92 \times 10^{-1}$	$5,65 \times 10^{-3}$	$3,08 \times 10^{-5}$	$9,04 \times 10^{-7}$	$1,12 \times 10^{-8}$	$4,42 \times 10^{-11}$	$3,67 \times 10^{-14}$	$3,42 \times 10^{-18}$	$1,27 \times 10^{-23}$	$3,07 \times 10^{-31}$
$1,00 \times 10^0$	$7,51 \times 10^1$	$1,06 \times 10^1$	$7,82 \times 10^{-1}$	$1,84 \times 10^{-2}$	$7,63 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-6}$	$2,01 \times 10^{-8}$	$6,69 \times 10^{-11}$	$4,73 \times 10^{-14}$	$3,86 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$1,00 \times 10^1$	$3,49 \times 10^2$	$4,27 \times 10^1$	$2,55 \times 10^0$	$4,66 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-4}$	$3,11 \times 10^{-6}$	$2,80 \times 10^{-8}$	$8,17 \times 10^{-11}$	$5,21 \times 10^{-14}$	$3,99 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$1,00 \times 10^2$	$1,24 \times 10^3$	$1,37 \times 10^2$	$6,43 \times 10^0$	$8,96 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-6}$	$3,24 \times 10^{-8}$	$8,73 \times 10^{-11}$	$5,32 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$2,00 \times 10^2$	$1,79 \times 10^3$	$1,84 \times 10^2$	$8,02 \times 10^0$	$1,03 \times 10^{-1}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$4,15 \times 10^{-6}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$8,78 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$3,00 \times 10^2$	$2,19 \times 10^3$	$2,17 \times 10^2$	$9,02 \times 10^0$	$1,11 \times 10^{-1}$	$2,33 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-6}$	$3,33 \times 10^{-8}$	$8,79 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$4,00 \times 10^2$	$2,51 \times 10^3$	$2,42 \times 10^2$	$9,75 \times 10^0$	$1,16 \times 10^{-1}$	$2,37 \times 10^{-4}$	$4,27 \times 10^{-6}$	$3,34 \times 10^{-8}$	$8,80 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$5,00 \times 10^2$	$2,79 \times 10^3$	$2,62 \times 10^2$	$1,03 \times 10^1$	$1,20 \times 10^{-1}$	$2,40 \times 10^{-4}$	$4,30 \times 10^{-6}$	$3,34 \times 10^{-8}$	$8,80 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$6,00 \times 10^2$	$3,03 \times 10^3$	$2,80 \times 10^2$	$1,08 \times 10^1$	$1,23 \times 10^{-1}$	$2,43 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-8}$	$8,81 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$7,00 \times 10^2$	$3,25 \times 10^3$	$2,95 \times 10^2$	$1,12 \times 10^1$	$1,25 \times 10^{-1}$	$2,45 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-8}$	$8,81 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$7,60 \times 10^2$	$3,37 \times 10^3$	$3,03 \times 10^2$	$1,14 \times 10^1$	$1,27 \times 10^{-1}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-8}$	$8,81 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$3,80 \times 10^3$	$6,34 \times 10^3$	$4,81 \times 10^2$	$1,53 \times 10^1$	$1,47 \times 10^{-1}$	$2,57 \times 10^{-4}$	$4,42 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,82 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$7,60 \times 10^3$	$7,91 \times 10^3$	$5,60 \times 10^2$	$1,67 \times 10^1$	$1,52 \times 10^{-1}$	$2,59 \times 10^{-4}$	$4,42 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$1,14 \times 10^4$	$8,87 \times 10^3$	$6,04 \times 10^2$	$1,74 \times 10^1$	$1,55 \times 10^{-1}$	$2,59 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$1,52 \times 10^4$	$9,57 \times 10^3$	$6,34 \times 10^2$	$1,78 \times 10^1$	$1,56 \times 10^{-1}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$1,90 \times 10^4$	$1,01 \times 10^4$	$6,57 \times 10^2$	$1,81 \times 10^1$	$1,57 \times 10^{-1}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$2,28 \times 10^4$	$1,05 \times 10^4$	$6,74 \times 10^2$	$1,84 \times 10^1$	$1,57 \times 10^{-1}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$3,04 \times 10^4$	$1,12 \times 10^4$	$7,00 \times 10^2$	$1,87 \times 10^1$	$1,58 \times 10^{-1}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$3,80 \times 10^4$	$1,18 \times 10^4$	$7,18 \times 10^2$	$1,89 \times 10^1$	$1,58 \times 10^{-1}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$
$k_0$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$7,31 \times 10^{10}$	$2,01 \times 10^{10}$	$2,93 \times 10^9$	$1,62 \times 10^8$	$2,09 \times 10^6$	$1,04 \times 10^5$	$2,38 \times 10^3$	$1,93 \times 10^1$	$3,80 \times 10^{-2}$	$9,71 \times 10^{-6}$	$1,13 \times 10^{-10}$	$9,51 \times 10^{-18}$
$k$ inf ( $\text{s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$1,76 \times 10^4$	$8,61 \times 10^2$	$2,00 \times 10^1$	$1,60 \times 10^{-1}$	$2,61 \times 10^{-4}$	$4,43 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-8}$	$8,83 \times 10^{-11}$	$5,33 \times 10^{-14}$	$4,01 \times 10^{-18}$	$1,33 \times 10^{-23}$	$3,09 \times 10^{-31}$

**Tabela 14.** Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R4)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$ . Unidade:  $\text{s}^{-1}$ .

P (torr) \ T (K)	2000	1800	1600	1400	1200	1100	1000	900	800	700	600	500
$1,00 \times 10^{-2}$	$6,15 \times 10^1$	$4,13 \times 10^1$	$1,75 \times 10^1$	$4,38 \times 10^0$	$4,31 \times 10^{-1}$	$7,76 \times 10^{-2}$	$8,27 \times 10^{-3}$	$4,34 \times 10^{-4}$	$8,56 \times 10^{-6}$	$4,19 \times 10^{-8}$	$2,56 \times 10^{-11}$	$5,76 \times 10^{-16}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$5,72 \times 10^2$	$3,06 \times 10^2$	$1,17 \times 10^2$	$2,55 \times 10^1$	$2,04 \times 10^0$	$3,24 \times 10^{-1}$	$2,97 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{-5}$	$8,34 \times 10^{-8}$	$4,02 \times 10^{-11}$	$7,28 \times 10^{-16}$
$1,00 \times 10^0$	$4,05 \times 10^3$	$2,01 \times 10^3$	$6,87 \times 10^2$	$1,23 \times 10^2$	$7,60 \times 10^0$	$1,03 \times 10^0$	$7,89 \times 10^{-2}$	$2,87 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-7}$	$4,85 \times 10^{-11}$	$7,78 \times 10^{-16}$
$1,00 \times 10^1$	$2,56 \times 10^4$	$1,14 \times 10^4$	$3,30 \times 10^3$	$4,65 \times 10^2$	$2,09 \times 10^1$	$2,37 \times 10^0$	$1,51 \times 10^{-1}$	$4,53 \times 10^{-3}$	$5,01 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-7}$	$5,10 \times 10^{-11}$	$7,86 \times 10^{-16}$
$1,00 \times 10^2$	$1,38 \times 10^5$	$5,64 \times 10^4$	$1,21 \times 10^4$	$1,28 \times 10^3$	$4,10 \times 10^1$	$3,90 \times 10^0$	$2,11 \times 10^{-1}$	$5,51 \times 10^{-3}$	$5,49 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$2,00 \times 10^2$	$2,28 \times 10^5$	$8,36 \times 10^4$	$1,69 \times 10^4$	$1,62 \times 10^3$	$4,69 \times 10^1$	$4,27 \times 10^0$	$2,22 \times 10^{-1}$	$5,65 \times 10^{-3}$	$5,53 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$3,00 \times 10^2$	$2,95 \times 10^5$	$1,04 \times 10^5$	$2,02 \times 10^4$	$1,83 \times 10^3$	$5,01 \times 10^1$	$4,45 \times 10^0$	$2,27 \times 10^{-1}$	$5,70 \times 10^{-3}$	$5,54 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$4,00 \times 10^2$	$3,57 \times 10^5$	$1,21 \times 10^5$	$2,28 \times 10^4$	$1,98 \times 10^3$	$5,22 \times 10^1$	$4,56 \times 10^0$	$2,30 \times 10^{-1}$	$5,74 \times 10^{-3}$	$5,55 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$5,00 \times 10^2$	$4,07 \times 10^5$	$1,36 \times 10^5$	$2,49 \times 10^4$	$2,10 \times 10^3$	$5,37 \times 10^1$	$4,64 \times 10^0$	$2,32 \times 10^{-1}$	$5,75 \times 10^{-3}$	$5,55 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$6,00 \times 10^2$	$4,53 \times 10^5$	$1,49 \times 10^5$	$2,67 \times 10^4$	$2,19 \times 10^3$	$5,49 \times 10^1$	$4,70 \times 10^0$	$2,34 \times 10^{-1}$	$5,76 \times 10^{-3}$	$5,55 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$7,00 \times 10^2$	$4,95 \times 10^5$	$1,60 \times 10^5$	$2,83 \times 10^4$	$2,28 \times 10^3$	$5,58 \times 10^1$	$4,75 \times 10^0$	$2,35 \times 10^{-1}$	$5,76 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$7,60 \times 10^2$	$5,19 \times 10^5$	$1,67 \times 10^5$	$2,92 \times 10^4$	$2,32 \times 10^3$	$5,63 \times 10^1$	$4,77 \times 10^0$	$2,35 \times 10^{-1}$	$5,77 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$3,80 \times 10^3$	$1,18 \times 10^6$	$3,23 \times 10^5$	$4,70 \times 10^4$	$3,04 \times 10^3$	$6,29 \times 10^1$	$5,04 \times 10^0$	$2,40 \times 10^{-1}$	$5,80 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$7,60 \times 10^3$	$1,57 \times 10^6$	$4,04 \times 10^5$	$5,44 \times 10^4$	$3,26 \times 10^3$	$6,41 \times 10^1$	$5,07 \times 10^0$	$2,40 \times 10^{-1}$	$5,80 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$1,14 \times 10^4$	$1,85 \times 10^6$	$4,53 \times 10^5$	$5,82 \times 10^4$	$3,36 \times 10^3$	$6,45 \times 10^1$	$5,08 \times 10^0$	$2,41 \times 10^{-1}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$1,52 \times 10^4$	$2,07 \times 10^6$	$4,87 \times 10^5$	$6,07 \times 10^4$	$3,42 \times 10^3$	$6,47 \times 10^1$	$5,09 \times 10^0$	$2,41 \times 10^{-1}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$1,90 \times 10^4$	$2,24 \times 10^6$	$5,12 \times 10^5$	$6,25 \times 10^4$	$3,46 \times 10^3$	$6,48 \times 10^1$	$5,09 \times 10^0$	$2,41 \times 10^{-1}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$2,28 \times 10^4$	$2,38 \times 10^6$	$5,33 \times 10^5$	$6,39 \times 10^4$	$3,48 \times 10^3$	$6,49 \times 10^1$	$5,10 \times 10^0$	$2,41 \times 10^{-1}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$3,04 \times 10^4$	$2,61 \times 10^6$	$5,64 \times 10^5$	$6,58 \times 10^4$	$3,51 \times 10^3$	$6,50 \times 10^1$	$5,10 \times 10^0$	$2,41 \times 10^{-1}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$3,80 \times 10^4$	$2,79 \times 10^6$	$5,88 \times 10^5$	$6,71 \times 10^4$	$3,53 \times 10^3$	$6,51 \times 10^1$	$5,10 \times 10^0$	$2,41 \times 10^{-1}$	$5,81 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-11}$	$7,87 \times 10^{-16}$
$k_0 (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) \rightarrow$	$7,16 \times 10^{11}$	$5,63 \times 10^{11}$	$3,02 \times 10^{11}$	$9,29 \times 10^{10}$	$1,18 \times 10^{10}$	$2,50 \times 10^9$	$3,25 \times 10^8$	$2,19 \times 10^7$	$5,91 \times 10^5$	$4,32 \times 10^3$	$4,39 \times 10^0$	$1,90 \times 10^{-4}$
$k \text{ inf } (\text{s}^{-1}) \rightarrow$	$5,32 \times 10^6$	$8,11 \times 10^5$	$7,77 \times 10^4$	$3,83 \times 10^3$	$7,02 \times 10^1$	$5,54 \times 10^0$	$2,64 \times 10^{-1}$	$6,46 \times 10^{-3}$	$6,31 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-7}$	$6,15 \times 10^{-11}$	$9,87 \times 10^{-16}$

**Tabela 15.** Coeficientes de velocidade em função da temperatura e da pressão para a reação (R4-rev)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Unidade:  $\text{s}^{-1}$ .

P (torr) \ T (K)	2000	1900	1800	1600	1400	1200	1100	1000	900	800	700	600	500
$1,00 \times 10^{-2}$	$6,03 \times 10^1$	$7,01 \times 10^1$	$7,39 \times 10^1$	$5,85 \times 10^1$	$3,34 \times 10^1$	$7,92 \times 10^0$	$2,60 \times 10^0$	$5,71 \times 10^{-1}$	$7,17 \times 10^{-2}$	$4,14 \times 10^{-3}$	$7,80 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-7}$	$6,42 \times 10^{-11}$
$1,00 \times 10^{-1}$	$9,59 \times 10^2$	$8,72 \times 10^2$	$8,70 \times 10^2$	$6,22 \times 10^2$	$2,48 \times 10^2$	$5,19 \times 10^1$	$1,56 \times 10^1$	$3,06 \times 10^0$	$3,37 \times 10^{-1}$	$1,66 \times 10^{-2}$	$2,59 \times 10^{-4}$	$7,19 \times 10^{-7}$	$1,29 \times 10^{-10}$
$1,00 \times 10^0$	$1,10 \times 10^4$	$1,10 \times 10^4$	$8,68 \times 10^3$	$4,53 \times 10^3$	$1,62 \times 10^3$	$2,84 \times 10^2$	$7,53 \times 10^1$	$1,28 \times 10^1$	$1,19 \times 10^0$	$4,81 \times 10^{-2}$	$5,98 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-6}$	$1,81 \times 10^{-10}$
$1,00 \times 10^1$	$1,02 \times 10^5$	$8,36 \times 10^4$	$6,56 \times 10^4$	$3,26 \times 10^4$	$8,94 \times 10^3$	$1,23 \times 10^3$	$2,79 \times 10^2$	$3,97 \times 10^1$	$3,01 \times 10^0$	$9,79 \times 10^{-2}$	$9,68 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-6}$	$2,02 \times 10^{-10}$
$1,00 \times 10^2$	$6,50 \times 10^5$	$5,14 \times 10^5$	$3,85 \times 10^5$	$1,68 \times 10^5$	$3,88 \times 10^4$	$3,94 \times 10^3$	$7,45 \times 10^2$	$8,66 \times 10^1$	$5,34 \times 10^0$	$1,42 \times 10^{-1}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$2,00 \times 10^2$	$1,11 \times 10^6$	$8,64 \times 10^5$	$6,35 \times 10^5$	$2,63 \times 10^5$	$5,70 \times 10^4$	$5,22 \times 10^3$	$9,31 \times 10^2$	$1,02 \times 10^2$	$5,95 \times 10^0$	$1,51 \times 10^{-1}$	$1,21 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$3,00 \times 10^2$	$1,51 \times 10^6$	$1,16 \times 10^6$	$8,44 \times 10^5$	$3,40 \times 10^5$	$7,05 \times 10^4$	$6,06 \times 10^3$	$1,04 \times 10^3$	$1,11 \times 10^2$	$6,25 \times 10^0$	$1,55 \times 10^{-1}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$4,00 \times 10^2$	$1,86 \times 10^6$	$1,43 \times 10^6$	$1,03 \times 10^6$	$4,04 \times 10^5$	$8,13 \times 10^4$	$6,69 \times 10^3$	$1,12 \times 10^3$	$1,16 \times 10^2$	$6,44 \times 10^0$	$1,57 \times 10^{-1}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$5,00 \times 10^2$	$2,20 \times 10^6$	$1,67 \times 10^6$	$1,20 \times 10^6$	$4,61 \times 10^5$	$9,06 \times 10^4$	$7,19 \times 10^3$	$1,19 \times 10^3$	$1,21 \times 10^2$	$6,58 \times 10^0$	$1,59 \times 10^{-1}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$6,00 \times 10^2$	$2,51 \times 10^6$	$1,90 \times 10^6$	$1,36 \times 10^6$	$5,12 \times 10^5$	$9,86 \times 10^4$	$7,61 \times 10^3$	$1,24 \times 10^3$	$1,24 \times 10^2$	$6,69 \times 10^0$	$1,60 \times 10^{-1}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$7,00 \times 10^2$	$2,80 \times 10^6$	$2,12 \times 10^6$	$1,50 \times 10^6$	$5,59 \times 10^5$	$1,06 \times 10^5$	$7,96 \times 10^3$	$1,28 \times 10^3$	$1,27 \times 10^2$	$6,76 \times 10^0$	$1,61 \times 10^{-1}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$7,60 \times 10^2$	$2,97 \times 10^6$	$2,24 \times 10^6$	$1,59 \times 10^6$	$5,86 \times 10^5$	$1,10 \times 10^5$	$8,16 \times 10^3$	$1,30 \times 10^3$	$1,28 \times 10^2$	$6,81 \times 10^0$	$1,61 \times 10^{-1}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$3,80 \times 10^3$	$8,94 \times 10^6$	$6,38 \times 10^6$	$4,23 \times 10^6$	$1,32 \times 10^6$	$2,03 \times 10^5$	$1,17 \times 10^4$	$1,66 \times 10^3$	$1,48 \times 10^2$	$7,34 \times 10^0$	$1,65 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$7,60 \times 10^3$	$1,38 \times 10^7$	$9,62 \times 10^6$	$6,15 \times 10^6$	$1,77 \times 10^6$	$2,49 \times 10^5$	$1,30 \times 10^4$	$1,77 \times 10^3$	$1,53 \times 10^2$	$7,43 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$1,14 \times 10^4$	$1,76 \times 10^7$	$1,20 \times 10^7$	$7,54 \times 10^6$	$2,06 \times 10^6$	$2,75 \times 10^5$	$1,36 \times 10^4$	$1,82 \times 10^3$	$1,55 \times 10^2$	$7,45 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$1,52 \times 10^4$	$2,08 \times 10^7$	$1,40 \times 10^7$	$8,65 \times 10^6$	$2,28 \times 10^6$	$2,93 \times 10^5$	$1,40 \times 10^4$	$1,85 \times 10^3$	$1,56 \times 10^2$	$7,46 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$1,90 \times 10^4$	$2,36 \times 10^7$	$1,57 \times 10^7$	$9,44 \times 10^6$	$2,46 \times 10^6$	$3,06 \times 10^5$	$1,43 \times 10^4$	$1,87 \times 10^3$	$1,57 \times 10^2$	$7,47 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$2,28 \times 10^4$	$2,60 \times 10^7$	$1,72 \times 10^7$	$1,03 \times 10^6$	$2,60 \times 10^6$	$3,17 \times 10^5$	$1,45 \times 10^4$	$1,88 \times 10^3$	$1,57 \times 10^2$	$7,48 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$3,04 \times 10^4$	$3,03 \times 10^7$	$1,98 \times 10^7$	$1,16 \times 10^7$	$2,83 \times 10^6$	$3,32 \times 10^5$	$1,47 \times 10^4$	$1,90 \times 10^3$	$1,58 \times 10^2$	$7,49 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$3,80 \times 10^4$	$3,39 \times 10^7$	$2,19 \times 10^7$	$1,27 \times 10^7$	$3,01 \times 10^6$	$3,44 \times 10^5$	$1,49 \times 10^4$	$1,91 \times 10^3$	$1,58 \times 10^2$	$7,49 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$
$k_0$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$8,89 \times 10^{11}$	$9,26 \times 10^{11}$	$9,24 \times 10^{11}$	$7,28 \times 10^{11}$	$3,63 \times 10^{11}$	$9,21 \times 10^{10}$	$3,11 \times 10^{10}$	$7,06 \times 10^9$	$9,33 \times 10^8$	$5,81 \times 10^7$	$1,22 \times 10^6$	$5,05 \times 10^3$	$1,52 \times 10^0$
$k$ inf ( $\text{s}^{-1}$ ) $\rightarrow$	$1,66 \times 10^8$	$7,94 \times 10^7$	$3,51 \times 10^7$	$5,07 \times 10^6$	$4,24 \times 10^5$	$1,57 \times 10^4$	$1,95 \times 10^3$	$1,59 \times 10^2$	$7,50 \times 10^0$	$1,66 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-10}$

Os coeficientes de velocidade para as reações R2, R3 e R4 mostraram-se menos sensíveis à pressão, quando comparados aos coeficientes de velocidade R1. A 760 torr e 1100 K, R2, R3 e R4, os coeficientes de velocidade atingiram 91%, 100% e 92% do seu limite de alta pressão, contra 53% da reação R1 nas mesmas condições. Em relação à reação de isomerização, R4, pode-se observar a mesma tendência sugerida pelos cálculos do estado de transição canônico, sendo a reação reversa muito mais rápida que a reação direta. Mesmo essas reações atingindo o limite de alta pressão com valores de pressão mais baixos, a reação R1 apresentou-se como o caminho dominante. Tabela 16 mostra os parâmetros de Troe propostos para as reações unimoleculares.

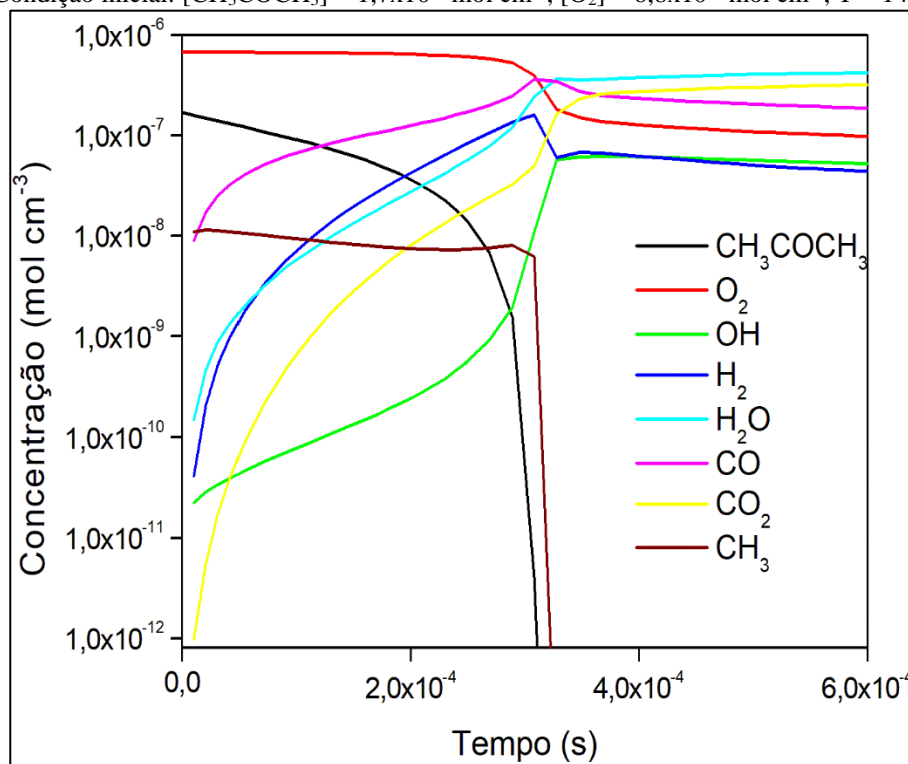
**Tabela 16.** Parâmetros de Troe ajustados a partir da solução da equação mestra, com a adoção do modelo de colisões fracas. Unidades:  $s^{-1}$  (limite de alta pressão) ou  $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$  (limite de baixa pressão) e  $kcal mol^{-1}$ .

Reação	A	Ea
$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3CO$	$5.13 \times 10^{17}$	85.64
Limite de baixa pressão:	$5.82 \times 10^{19}$	62.33
Troe: 1.06; $1.30 \times 10^{10}$ ; 759.29; $3.38 \times 10^9$		
$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2CO$	$8.95 \times 10^{13}$	89.06
Limite de baixa pressão:	$1.09 \times 10^{20}$	69.69
Troe: 0.1; 0.012; 5476.84; $3.57 \times 10^6$		
$CH_3COCH_3 \rightarrow H_2 + CH_3COCH$	$6.11 \times 10^{15}$	106.15
Limite de baixa pressão:	$1.47 \times 10^{21}$	84.72
Troe: 1.03; $6.99 \times 10^9$ ; 637.15; $2.84 \times 10^9$		
$CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3C(OH)CH_2$	$8.8 \times 10^{13}$	66.33
Limite de baixa pressão:	$1.14 \times 10^{18}$	47.09
Troe: 1; 321.70; 725.53; $5.05 \times 10^5$		
$CH_3C(OH)CH_2 \rightarrow CH_3COCH_3$	$1.46 \times 10^{14}$	54.63
Limite de baixa pressão:	$6.87 \times 10^{16}$	35.37
Troe: 0.78; 730; 890; $3.00 \times 10^4$		

#### 7.4 Simulação Numérica dos Experimentos de Combustão da Acetona

Os parâmetros de Troe para os coeficientes de velocidade R1, R2 e R4 e os parâmetros de Arrhenius para os coeficientes de velocidade R5 foram inseridos no mecanismo de combustão de Sarathy (SARATHY, VRANCKX, *et al.*, 2012). A reação R3 não foi considerada devido aos baixos valores dos coeficientes de velocidade. Em seguida, foram realizadas simulações numéricas, com razão de equivalência igual a um (proporção estequiométrica), pressão de aproximadamente 2 atm e faixa de temperatura acima de 1382 K - 1633 K, a fim de simular experimentos com tubos de choque, e foram calculados os atrasos de ignição. A Figura 27 exibe o perfil de concentração dos reagentes, principais produtos e algumas outras espécies durante a combustão da acetona. Nessa figura o tempo de atraso de ignição é localizado em  $3,08 \times 10^{-4}$  s, onde ocorre a variação brusca das concentrações.

**Figura 27.** Perfil de concentração de algumas espécies estáveis e instáveis na combustão a acetona. Condição inicial:  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 1,7 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $[\text{O}_2] = 6,8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $T = 1426 \text{ K}$ .

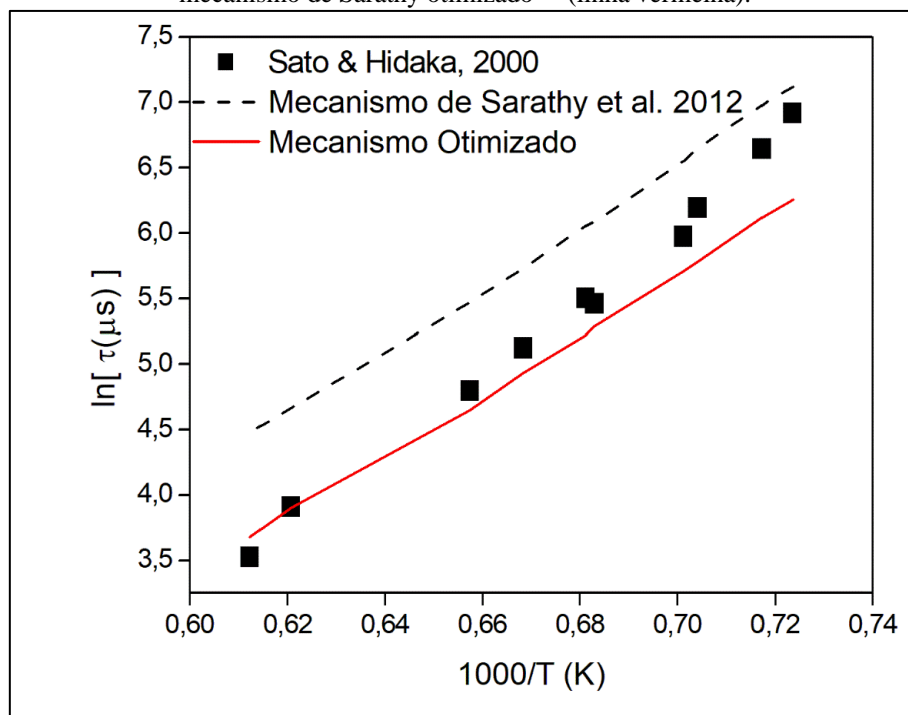


Fonte: O Autor

A Figura 28 mostra os valores de atrasos de ignição experimental e calculados antes e depois da otimização dos parâmetros cinéticos, em função da temperatura. Esse procedimento de otimização permitiu que o erro percentual médio diminuísse de 81% para 24%. Além disso, como pode ser visto na Figura 28, em valores de temperaturas

mais altas, foi obtida uma melhor concordância após a otimização, uma vez que o aumento da temperatura contribui para a prevalência da reação de dissociação R1 no mecanismo.

**Figura 28.** Comparação de atrasos de ignição ( $\tau$ ) da acetona: dados experimentais <sup>(a)</sup> (símbolos quadrados), calculados pelo mecanismo proposto por Sarathy (linha tracejada) e calculados pelo mecanismo de Sarathy otimizado <sup>(b)</sup> (linha vermelha).



Fonte: O Autor

(a) Condições experimentais:  $\phi = 1$  (proporção estequiométrica), pressão variando entre 1,89 atm e 2,47 atm, 1% de acetona diluída em Ar.

(b) A otimização do modelo de Sarathy foi promovida pela inserção dos parâmetros cinéticos das reações R1, R2, R4 e R5, obtidos neste trabalho

## 7.5 Conclusões parciais

No presente trabalho, quatro reações unimoleculares e uma reação bimolecular de acetona foram investigadas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ, e parâmetros precisos de Arrhenius e Troe foram propostos. Entre as reações unimoleculares, a reação de dissociação, R1 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{COCH}_3$ ), mostra-se como o caminho dominante. Embora a reação de isomerização R4, em valores de baixa temperatura, sugira ser competitiva com a reação R1, sua reação reversa, do enol à acetona, apresenta coeficientes de velocidade muito mais altos que a reação direta, dentro da faixa de temperatura estudada neste trabalho. As reações de decomposição, R2 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{COCH}_2$ ) e R3 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CHOCH}_3$ ), não são competitivas com as reações de dissociação e isomerização, nas condições estudadas. A



inclusão dos parâmetros de cinética previstos no mecanismo de combustão de Sarathy (SARATHY, VRANCKX, *et al.*, 2012) fez com que o erro médio dos tempos de atraso de ignição da acetona diminuísse de 81% para 24%, com melhor concordância em valores de temperatura mais altos. Portanto, esses parâmetros cinéticos são precisos e são sugeridos para futuras investigações dos mecanismos químicos da combustão envolvendo acetona.

## 8 Resultados IV – Combustão da Mistura Acetona-Butanol-Etanol

O butanol é um candidato em potencial a ser empregado como biocombustível, por possuir propriedades superiores ao etanol. Sua produção é conhecida como fermentação ABE, por produzir Acetona (A), Butanol (B) e Etanol (E). Nesse capítulo serão analisadas, através de simulações numéricas, a combustão dessas espécies, bem como as misturas butanol-etanol (BE) e acetona-butanol-etanol (ABE), na proporção de 1:1 e 3:6:1, respectivamente, em um ciclo Otto. Ao final são relatadas conclusões parciais.

### 8.1 Modificação e Validação do Mecanismo de Combustão

Neste trabalho, 24 reações foram acrescentadas ao mecanismo de combustão de butanol proposto por Sarathy (SARATHY, VRANCKX, *et al.*, 2012), sendo estas exibidas na Tabela 17, a fim de contemplar a química do NO<sub>x</sub>. Devido a essa modificação, o mecanismo foi revalidado contra dados experimentais de tempo de atraso de ignição em uma faixa de temperatura e pressão variando entre 1324 - 1641 K e 1,67 - 2,78 atm para a acetona, 1169 - 1534 K e 0,91 - 45,12 atm para o butanol e 1100 - 1623 K e 1,8 - 13,3 atm para o etanol (NOORANI, AKIH-KUMGEH, *et al.*, 2010, SATO, HIDAKA, 2000, STRANIC, CHASE, *et al.*, 2012).

O procedimento de validação foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, valores para o atraso de ignição foram obtidos através de simulações utilizando o mecanismo original proposto por Sarathy. Esses valores teóricos foram plotados contra os seus respectivos valores experimentais, sendo exibidos nos três gráficos à esquerda da Figura 29. Dessa forma, quanto mais a função ajustada se aproximar da função identidade, melhor o mecanismo consegue reproduzir valores experimentais de atraso de ignição. Como observado na Figura 29, os coeficientes angulares e lineares das funções ajustadas para a comparação dos valores experimentais e teóricos de atraso de ignição de acetona, butanol e etanol, mostraram um desvio aceitável em relação à função identidade, tendo em vista a ordem de grandeza dos valores de atraso de ignição.

Vale ressaltar que, apesar da validação da acetona ter apresentado o maior valor de coeficiente angular, nesse momento, a prioridade é avaliar a inclusão da química de NO<sub>x</sub> ao mecanismo proposto por Sarathy *et al.*, que será realizada na segunda etapa de validação. Além disso, o objetivo deste capítulo é avaliar combustões em um ciclo Otto

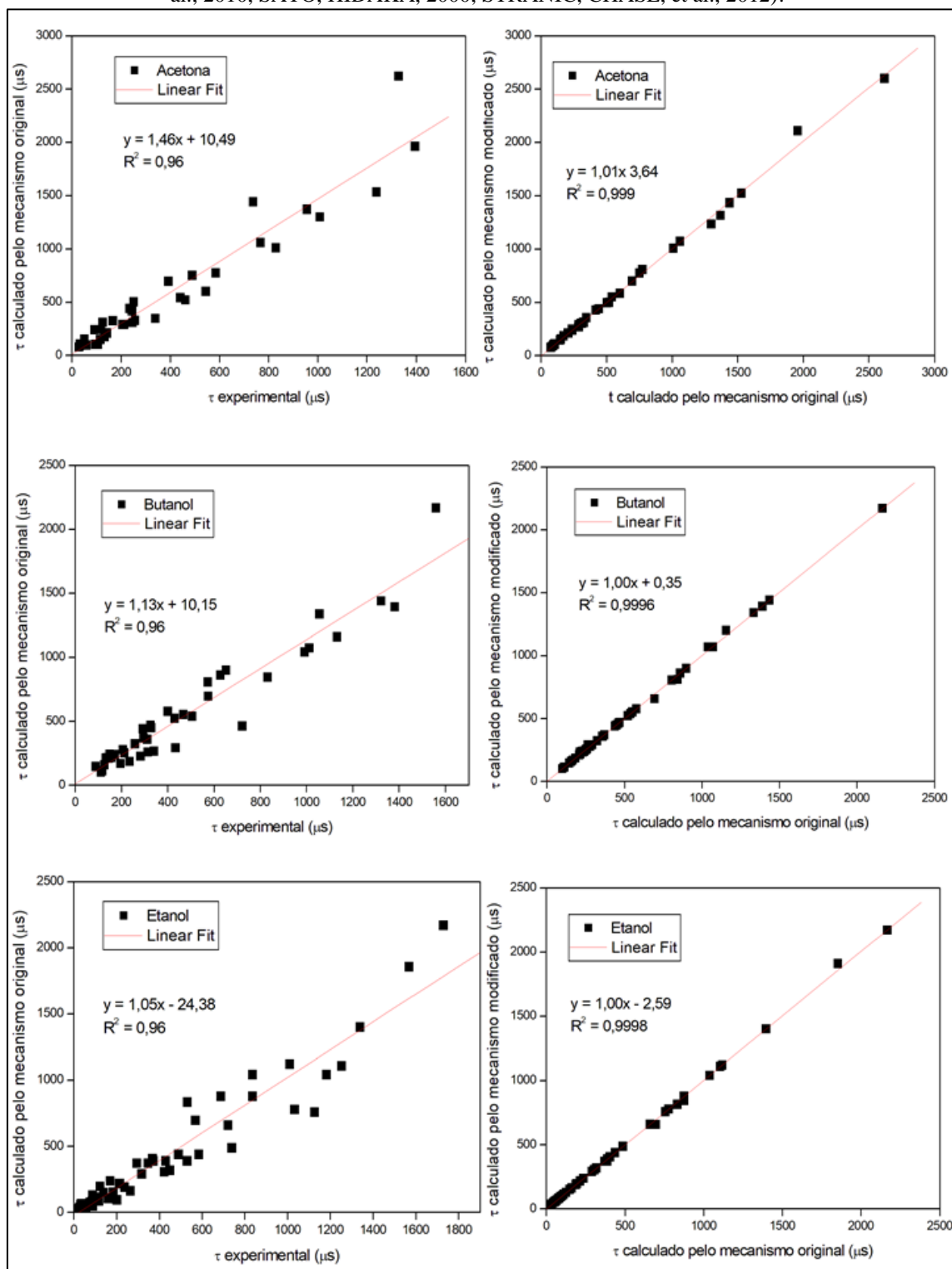
e, como será apresentado nas seções seguintes, as reações de maior relevância nesse tipo de combustão foram distintas das reações abordadas nos capítulos anteriores. Portanto, a inclusão dos parâmetros cinéticos obtidos anteriormente não otimizaria o mecanismo para o presente tipo de simulação.

A segunda etapa da validação teve como objetivo avaliar se a inclusão do submecanismo de combustão de NOx interfere na acurácia do mecanismo. Dessa forma, valores de atraso de ignição foram calculados pelo mecanismo modificado e comparados ao original, de forma semelhante à etapa anterior. Como pode ser vistos nos gráficos à direita da Figura 29, pelo fato das funções ajustadas se aproximarem muito da função identidade, com excelente coeficiente de correlação, pode-se considerar que a inclusão deste submecanismo não interfere na acurácia do mecanismo proposto por Sarathy.

**Tabela 17.** Reações de NOx adicionadas ao mecanismo proposto por Sarathy. Unidades: s<sup>-1</sup> ou cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e cal mol<sup>-1</sup>.

A	n	Ea	Reação
1,00x10 <sup>28</sup>	-3,33	225000	N <sub>2</sub> +M[N <sub>2</sub> (2,96);O <sub>2</sub> (2,96);N(6,6);O(6,6)]=N+N+M
1,80x10 <sup>14</sup>	0	76300	N <sub>2</sub> +O=NO+N
5,85x10 <sup>09</sup>	1,01	6200	N+O <sub>2</sub> =NO+O
7,71x10 <sup>19</sup>	-1,31	150000	NO+M[NO(3);N <sub>2</sub> (1,5)]=N+O
3,00x10 <sup>11</sup>	0	65000	NO+NO=N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
3,69x10 <sup>12</sup>	0	15940	N <sub>2</sub> O+O=N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
9,15x10 <sup>13</sup>	0	27680	N <sub>2</sub> O+O=NO+NO
2,50x10 <sup>12</sup>	0	20000	N <sub>2</sub> O+N=N <sub>2</sub> +NO
2,75x10 <sup>14</sup>	0	50000	N <sub>2</sub> O+NO=N <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>
3,30x10 <sup>12</sup>	0	-374	NO <sub>2</sub> +O=NO+O <sub>2</sub>
8,00x10 <sup>11</sup>	0	-437	NO <sub>2</sub> +N=NO+NO
1,00x10 <sup>12</sup>	0	-437	NO <sub>2</sub> +N=N <sub>2</sub> O+O
1,00x10 <sup>12</sup>	0	60000	NO <sub>2</sub> +NO=N <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub>
3,95x10 <sup>12</sup>	0	27590	NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =NO+NO+O <sub>2</sub>
1,13x10 <sup>04</sup>	2,58	22720	NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> =NO <sub>3</sub> +NO
2,50x10 <sup>06</sup>	0	12120	NO <sub>3</sub> =NO+O <sub>2</sub>
1,00x10 <sup>13</sup>	0	0	NO <sub>3</sub> +O=NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
1,51x10 <sup>10</sup>	0	2440	NO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> =NO+NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
5,10x10 <sup>11</sup>	0	4870	NO <sub>3</sub> +NO <sub>3</sub> =NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
2,71x10 <sup>11</sup>	0	0	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +O=NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>
2,40x10 <sup>11</sup>	0	-437	NO <sub>2</sub> +N=N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>
2,80x10 <sup>13</sup>	0	0	N+OH=NO+H
1,00x10 <sup>14</sup>	0	30000	N <sub>2</sub> O+OH=N <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>
1,81x10 <sup>13</sup>	0	6676	NO <sub>2</sub> +OH=HO <sub>2</sub> +NO
1,21x10 <sup>13</sup>	0	0	NO <sub>3</sub> +OH=NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub>
1,51x10 <sup>12</sup>	0	0	NO <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> =NO <sub>2</sub> +OH+O <sub>2</sub>

**Figura 29.** Validação do mecanismo de combustão modificado (pela inclusão do submecanismo de NO), através da comparação com valores experimentais de atraso de ignição (NOORANI, AKIH-KUMGEH, et al., 2010, SATO, HIDAKA, 2000, STRANIC, CHASE, et al., 2012).



Fonte: O Autor

## 8.2 Simulações de AutoIgnição em Motor

O ciclo Otto é utilizado para representar, teoricamente, a operação de um motor de ignição por centelha. Nesse ciclo de quatro etapas, a admissão de combustível e de ar é realizada de forma isobárica, em seguida é feita a compressão isentrópica da mistura, com o conseqüente aumento da temperatura e da pressão do sistema, seguida por uma elevação abrupta dessas propriedades no sistema a volume constante, sendo essa elevação decorrente da combustão, que no motor real é iniciada por uma centelha. Terminado o processo de combustão ocorre a expansão isentrópica, seguida de resfriamento isocórico e, por fim, a expansão isobárica que corresponde à retirada dos gases da câmara de combustão.

Neste trabalho foram simuladas as etapas de compressão isentrópica e combustão isocórica. As condições iniciais para a etapa de compressão foram de 1 atm e 298 K para o Butanol. Para os demais combustíveis e misturas (A, E, BE e ABE), foram adotados os mesmos valores de massa de combustível e temperatura. A razão de equivalência em todas as simulações foi igual a 1 (condição estequiométrica), com o oxigênio obtido a partir de uma mistura de  $O_2/N_2$  na proporção de 21:79. Os coeficientes polinomiais do calor específico a pressão constante ( $c_p$ ) para as espécies individuais foram obtidos do banco de dados NIST (NIST). Os valores médios de  $c_p$  para cada espécie foram determinados dividindo a integral definida de  $c_p dT$  (calculada de 300 K a 700 K) pela diferença de temperatura. O  $c_p$  das cinco misturas ar/combustível (s) foi calculado como a média ponderada em base molar, atingindo valores semelhantes (unidades em  $J mol^{-1} K^{-1}$ ): 33,6 (A), 34,4 (B), 34,2 (E), 34,3 (BE) e 34,2 (ABE).

Após uma taxa de compressão de 12:1, todas as simulações atingiram condições semelhantes de temperatura e pressão, variando entre 657,3 - 675,3 K e 22,2 - 26,5 atm. As condições finais de temperatura e pressão são apresentadas na Tabela 18. Esses dados foram inseridos nas simulações para analisar a autoignição. O atraso de ignição foi atribuído ao ponto de máximo da derivada da temperatura em função do tempo.

**Tabela 18.** Temperatura final (K), pressão (atm) e valores de concentração das espécies ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), após compressão adiabática e reversível (12:1) para acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1:1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3:6:1 (ABE). Condições iniciais para as simulações de autoignição

Combustível	T(K)	P(atm)	[N <sub>2</sub> ]	[O <sub>2</sub> ]	[Combustível]
A	675,3	23,5	$3,2 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$
B	657,3	26,5	$3,8 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$
E	662,0	22,2	$3,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$
BE	658,9	24,8	$3,5 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$ $1,0 \times 10^{-5}$
ABE	661,7	25,4	$3,6 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-6}$ $1,1 \times 10^{-5}$ $1,9 \times 10^{-6}$

Os resultados das simulações de autoignição são mostrados na Tabela 19. Como pode ser visto, a combustão de etanol apresentou o maior valor de atraso de ignição, o que pode estar associado à sua alta resistência à compressão sem explodir, sendo esta a definição da propriedade octanagem. O butanol apresentou o segundo valor mais alto para o atraso de ignição, e a mistura BE atingiu um valor intermediário ao butanol e etanol. Por outro lado, a combustão de acetona apresentou o menor valor de atraso de ignição. Além disso, embora a mistura ABE seja composta principalmente por butanol, seu tempo de atraso de ignição é altamente influenciado pela acetona. No trabalho experimental de Zhang et al. (WU, Han, NITHYANANDAN, *et al.*, 2015), com misturas ABE-diesel, os autores demonstraram que o aumento de concentração de acetona na mistura causa uma redução no tempo de duração da combustão. Eles atribuíram o perfil de combustão mais rápido à alta volatilidade e baixa viscosidade da acetona. No entanto, a partir da análise do presente trabalho, a cinética de combustão da acetona se mostrou muito mais rápida que a do etanol e butanol. Cabe ressaltar que as simulações realizadas no presente trabalho não levaram em consideração a mudança de fase, portanto, a combustão mais rápida da acetona, em um motor de compressão, a baixa temperatura e sem centelha, não se deve apenas aos fenômenos de transporte, mas também à sua própria cinética de combustão.

**Tabela 19.** Atraso da ignição ( $\tau$ ) para acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1: 1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3: 6: 1 (ABE) para simulações de autoignição.

Combustível	$\tau$ (s) autoignição
A	$7,41 \times 10^{-3}$
B	$4,32 \times 10^{-1}$
E	$3,35 \times 10^0$
BE	$1,1 \times 10^0$
ABE	$2,42 \times 10^{-2}$

### 8.3 Combustão iniciada por centelha

Para simular, numericamente, o efeito da centelha, foi utilizado um modelo que consistiu em dissociar 5% do oxigênio molecular e 5% do combustível, através de quebra de ligações O=O e C-C. Tal modelo foi proposto em um trabalho anterior (MACHADO, 2015) e escolhido através da comparação com outros modelos que dissociavam apenas os combustíveis ou apenas o oxigênio. Portanto, para simular a combustão isocórica, foram introduzidas a temperatura e as concentrações iniciais de espécies estáveis e instáveis. As espécies instáveis são O, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>CO, dependendo do combustível. Essas condições iniciais são fornecidas na Tabela 20.

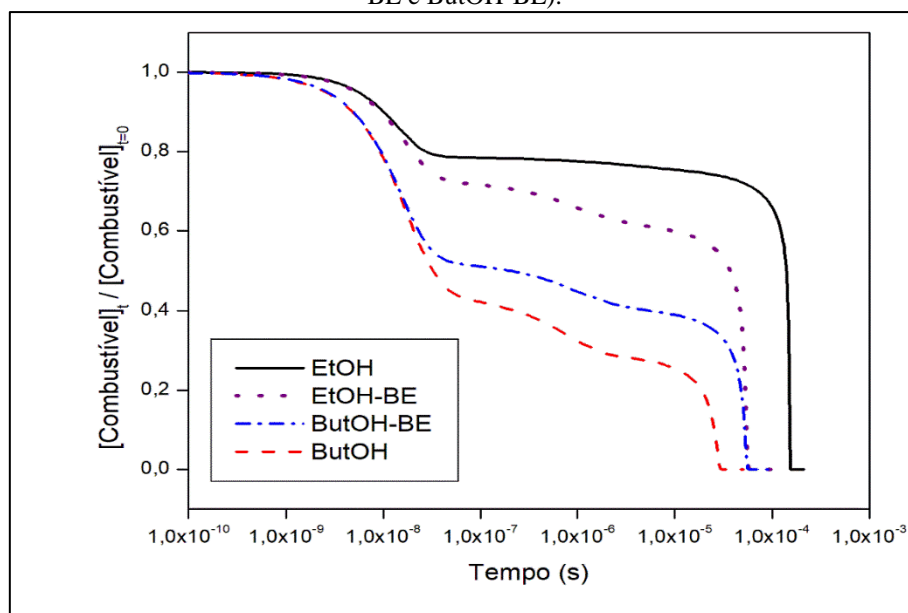
**Tabela 20.** Concentrações iniciais (mol cm<sup>-3</sup>) e temperatura inicial (K) para as cinco simulações de ignição por centelha. acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1:1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3:6:1 (ABE).

Condição Inicial\Combustível	A	B	E	BE	ABE
[O <sub>2</sub> ]	8,05x10 <sup>-5</sup>	9,46x10 <sup>-5</sup>	7,61x10 <sup>-5</sup>	8,75x10 <sup>-5</sup>	8,96x10 <sup>-5</sup>
[CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ]	2,01x10 <sup>-5</sup>	0	0	0	5,27x10 <sup>-6</sup>
[C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH]	0	1,58x10 <sup>-5</sup>	0	9,72x10 <sup>-6</sup>	1,05x10 <sup>-5</sup>
[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH]	0	0	2,54x10 <sup>-5</sup>	9,72x10 <sup>-6</sup>	1,76x10 <sup>-6</sup>
[N <sub>2</sub> ]	3,19x10 <sup>-4</sup>	3,75x10 <sup>-4</sup>	3,01x10 <sup>-4</sup>	3,46x10 <sup>-4</sup>	3,55x10 <sup>-4</sup>
[O]	8,47x10 <sup>-6</sup>	9,96x10 <sup>-6</sup>	8,01x10 <sup>-6</sup>	9,21x10 <sup>-6</sup>	9,43x10 <sup>-6</sup>
[CH <sub>3</sub> ]	1,06x10 <sup>-6</sup>	2,77x10 <sup>-7</sup>	1,34x10 <sup>-6</sup>	6,82x10 <sup>-7</sup>	5,55x10 <sup>-7</sup>
[CH <sub>2</sub> OH]	0	2,77x10 <sup>-7</sup>	1,34x10 <sup>-6</sup>	6,82x10 <sup>-7</sup>	2,77x10 <sup>-7</sup>
[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	0	2,77x10 <sup>-7</sup>	0	1,71x10 <sup>-7</sup>	1,85x10 <sup>-7</sup>
[C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ]	0	2,77x10 <sup>-7</sup>	0	1,71x10 <sup>-7</sup>	1,85x10 <sup>-7</sup>
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH]	0	2,77x10 <sup>-7</sup>	0	1,71x10 <sup>-7</sup>	1,85x10 <sup>-7</sup>
[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH]	0	2,77x10 <sup>-7</sup>	0	1,71x10 <sup>-7</sup>	1,85x10 <sup>-7</sup>
[CH <sub>3</sub> CO]	1,06x10 <sup>-6</sup>	0	0	0	2,77x10 <sup>-7</sup>
Temperatura	675,3	657,3	662,0	658,9	661,7

A presença dos radicais entre as condições iniciais modifica a forma dos perfis de concentração e temperatura do combustível, em comparação com as simulações de autoignição. Em simulações de autoignição o decaimento da concentração dos combustíveis, antes do tempo de atraso de ignição, é lenta e gradual, conforme foi mostrado no capítulo anterior para combustão da acetona, na Figura 27. Nas simulações de combustão iniciada por centelha, conforme pode ser visto na Figura 30, há regiões com decaimento da concentração dos combustíveis distintos, antes do tempo de atraso de ignição. Sendo essa diminuição da concentração de combustível acompanhada por um aumento da temperatura.

Além disso, ainda ao analisar Figura 30, através da comparação do perfil de concentração da espécie etanol na combustão desse combustível puro e na mistura BE, percebe-se que o primeiro decaimento (em  $10^{-8}$ s) da concentração dessa espécie é razoavelmente parecido, porém, na segunda região de decaimento ( $10^{-7} - 10^{-5}$  s) notou-se que o decaimento é maior na mistura. Por outro lado, ao se aplicar essa análise ao butanol, constata-se comportamento contrário na segunda região de decaimento. Ou seja, na mistura BE a taxa de consumo de etanol antes do tempo de atraso de ignição aumenta, enquanto para o butanol essa taxa diminui, em relação a simulação desses combustíveis puros. Dessa forma, pode-se inferir que o butanol é mais reativo que o etanol, visto que seu consumo antes do tempo de atraso de ignição é maior. Esse resultado também é observado na combustão da mistura ABE e está em acordo com os resultados experimentais (ZHANG, Ruzheng, SUN, *et al.*, 2017) de velocidade de chama laminar, onde também é relatado que a diminuição da concentração de butanol é mais rápida nas chamas de misturas ABE e AB.

**Figura 30.** Perfil de concentração de etanol (EtOH) e butanol (ButOH), isolado e na mistura BE (EtOH-BE e ButOH-BE).



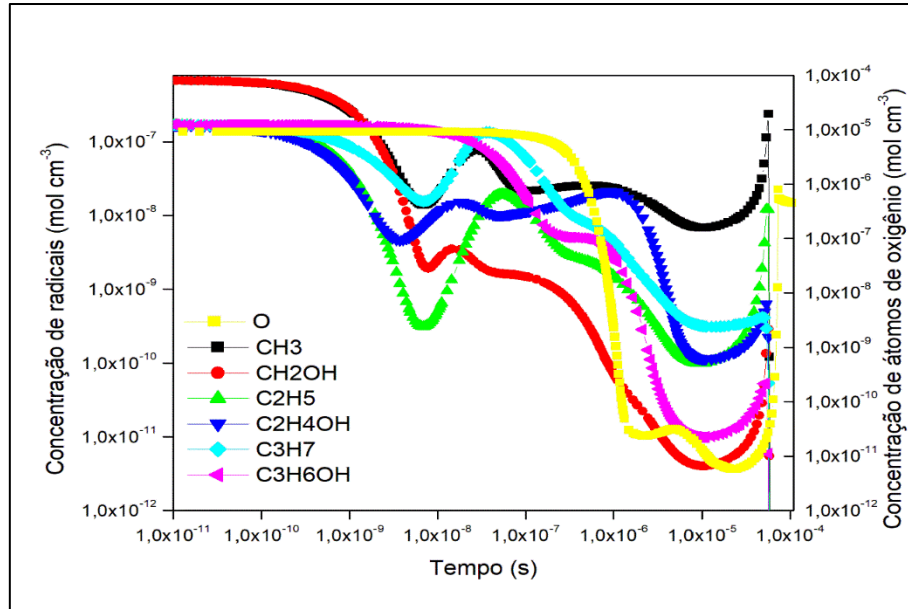
Fonte: O Autor

A Figura 31 exibe os perfis de concentração para espécies instáveis na combustão BE. Pode-se observar que o consumo de radicais alquil e hidroxialquil é iniciado em cerca de  $10^{-10}$  s (exceto para  $C_3H_6OH$ ). A concentração dos combustíveis, porém, apenas diminui em cerca de  $10^{-9}$  s, conforme foi exibido na Figura 30, esse resultado sugere que



esses radicais e átomos reagem, gerando outras espécies instáveis, que iniciarão o consumo dos combustíveis. Esse comportamento é observado em todas as simulações.

**Figura 31.** Concentração de átomos de oxigênio e alguns radicais na simulação da combustão da mistura BE.



Fonte: O Autor

O atraso da ignição foi determinado, a partir do perfil da temperatura, pelo ponto de máximo da primeira derivada da temperatura em relação ao tempo. Este procedimento foi aplicado às cinco simulações e verificou-se que todos os combustíveis e misturas apresentam valores semelhantes para o atraso na ignição: o butanol apresenta a ignição mais rápida,  $3,12 \times 10^{-5}$  s, e o etanol o valor mais alto de  $1,54 \times 10^{-4}$  s. Através da análise da Tabela 21, percebe-se que o modelo proposto para centelha tem como consequência aproximar os valores de atraso da ignição, que eram mais dispersos na autoignição. Além disso, constata-se que o etanol apresenta o maior valor de atraso de ignição, com e sem centelha.

**Tabela 21.** Atraso de ignição ( $\tau$ ) para acetona (A), butanol (B), etanol (E), butanol-etanol 1: 1 (BE) e acetona-butanol-etanol 3: 6: 1 (ABE) para simulações de autoignição <sup>(a)</sup> e ignição por centelha.

Combustível	$\tau$ (s) autoignição	$\tau$ (s) centelha
A	$7,41 \times 10^{-3}$	$6,70 \times 10^{-5}$
B	$4,32 \times 10^{-1}$	$3,12 \times 10^{-5}$
E	$3,35 \times 10^0$	$1,54 \times 10^{-4}$
BE	$1,1 \times 10^0$	$5,88 \times 10^{-5}$
ABE	$2,42 \times 10^{-2}$	$4,42 \times 10^{-5}$

(a) Os dados da Tabela 3 foram repetidos nesta tabela apenas para comparação.

Em relação à formação de poluentes, foram investigadas as concentrações finais de aldeídos, NO<sub>x</sub> e a razão [CO]/[CO<sub>2</sub>]. A Tabela 22 apresenta resultados para a concentração de poluentes da combustão dos diferentes combustíveis estudados neste trabalho.

**Tabela 22.** Poluentes formados nas simulações das combustões de Acetona (A), Butanol (B), Etanol (E), Butanol-Etanol 1:1 (BE) e Acetona-Butanol-Etanol 3:6:1 (ABE)

Combustível	Aldeídos (ppb)	NO <sub>x</sub> (ppm)	[CO]/[CO <sub>2</sub> ]
A	6,70	8054	0,28
B	7,30	5252	0,27
E	6,80	7168	0,27
BE	7,24	7187	0,27
ABE	7,23	7122	0,27

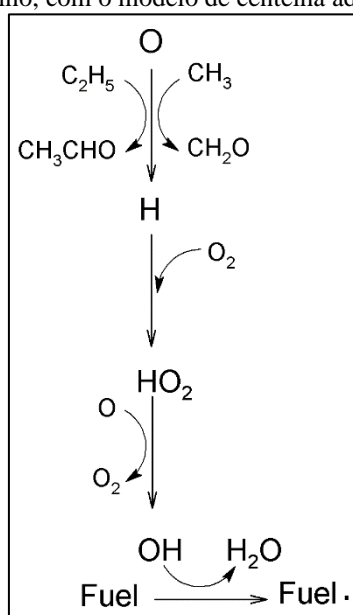
A partir desta tabela, pode-se observar que a relação [CO]/[CO<sub>2</sub>] permaneceu aproximadamente constante. A formação de NO<sub>x</sub> atinge o maior valor na combustão de acetona. O butanol se mostrou o combustível menos poluente em relação à formação de NO<sub>x</sub> e as misturas seguiram o comportamento do etanol. Por outro lado, quanto à formação de aldeído, o butanol se mostrou o mais poluente, exercendo grande influência nas misturas.

### 8.3.1 Análise Cinética

Para determinar as reações mais importantes durante o início do mecanismo de combustão dos combustíveis, as velocidades de cada reação, a cada instante, foram somadas em cada simulação e calculada a contribuição percentual de cada reação a cada instante, sendo analisadas as de maior percentual.

Embora a acetona, o butanol e o etanol tenham um número diferente de átomos de carbono e diferentes grupos funcionais orgânicos, todos eles têm duas espécies com concentrações iniciais diferentes de zero em comum, no modelo de centelha: oxigênio atômico e radicais metila. Verificou-se que a reação entre essas duas espécies é de fundamental importância para a iniciação da combustão de todas as espécies avaliadas, visto que iniciam uma reação em cadeia que culmina na formação de radicais hidroxila, que são de fundamental importância para as reações de abstração de hidrogênio dos combustíveis. A Figura 32 ilustra essas reações em cadeia. A seguir, a análise cinética das cinco simulações será discutida com mais detalhes.

**Figura 32.** Principais reações para o início da combustão das espécies e misturas avaliadas no presente trabalho, com o modelo de centelha adotado.



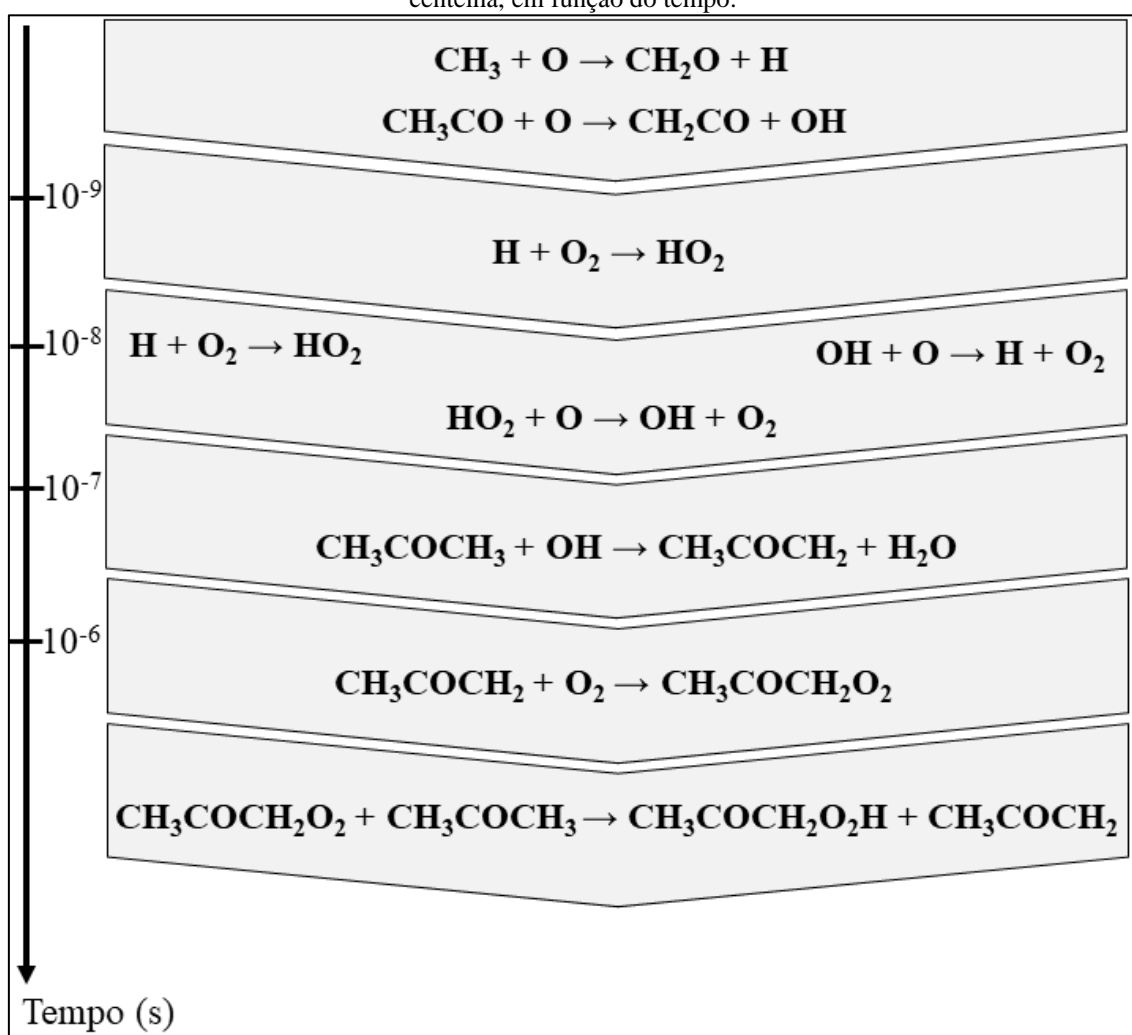
**Fonte:** O Autor

"Fuel-" representa os radicais dos combustíveis, acetona, butanol ou etanol, com menos um átomo de hidrogênio

Para a combustão de acetona, o modelo de centelha consistia inicialmente em três espécies, O, CH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>CO. Portanto, o mecanismo é iniciado principalmente pelas reações  $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$  e  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$  em uma proporção de 65,6% e 15,5%, respectivamente. À medida que o tempo de simulação aumenta até 10<sup>-9</sup> s, a contribuição da primeira diminui para 40,5%, enquanto a última permanece quase constante, atingindo o valor 16,8%. Aos 10<sup>-9</sup> s, como foi produzido uma quantidade suficiente de átomos de hidrogênio, a reação  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$  ganha importância, e essa etapa se torna a de terceira maior contribuição (9,7%) para a cinética global. Em cerca de 10<sup>-8</sup> s, três reações do grupo de espécies HO<sub>x</sub> governam o mecanismo:  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$  (16,9%),  $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$  (15,7%) e  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$  (13%). As reações de abstração do hidrogênio da acetona iniciadas pelos radicais hidroxila passam a ser significativas para a cinética, contribuindo com 6,6% para a taxa total. Várias outras reações, com contribuições inferiores a 5%, completam a taxa total nesse intervalo de tempo. Então, em cerca de 10<sup>-7</sup> s, os radicais CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>, originados das reações de abstração de hidrogênio, governam o mecanismo, com reações de adição de O<sub>2</sub> (32,8%) e a abstração de hidrogênio da acetona por OH torna-se a segunda mais importante (15,7%). De 10<sup>-6</sup> s até instantes antes do tempo de atraso de ignição, 6,7x10<sup>-5</sup> s, a reação e adição de O<sub>2</sub> aos radicais CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, governam o mecanismo. É importante

destacar que a espécie  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}_2$  também abstrai um hidrogênio da acetona, produzindo  $\text{CH}_3\text{COCH}_2$ . Em outras palavras, esse caminho de abstração do hidrogênio é autocatalisado, uma vez que a concentração de  $\text{O}_2$  é excedente em comparação ao  $\text{CH}_3\text{COCH}_2$ . Essa análise é exibida, de forma simplificada na Figura 33. O submecanismo de reações que envolvem explicitamente a espécie acetona também foi analisado através desse mesmo procedimento. Observou-se que, até  $3,2 \times 10^{-10}$  s, a reação mais importante é a recombinação  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$ , depois as reações de abstração de hidrogênio governam o consumo de acetona, como mencionado acima.

**Figura 33.** Reações que mais contribuem para o mecanismo de combustão da acetona, com modelo de centelha, em função do tempo.

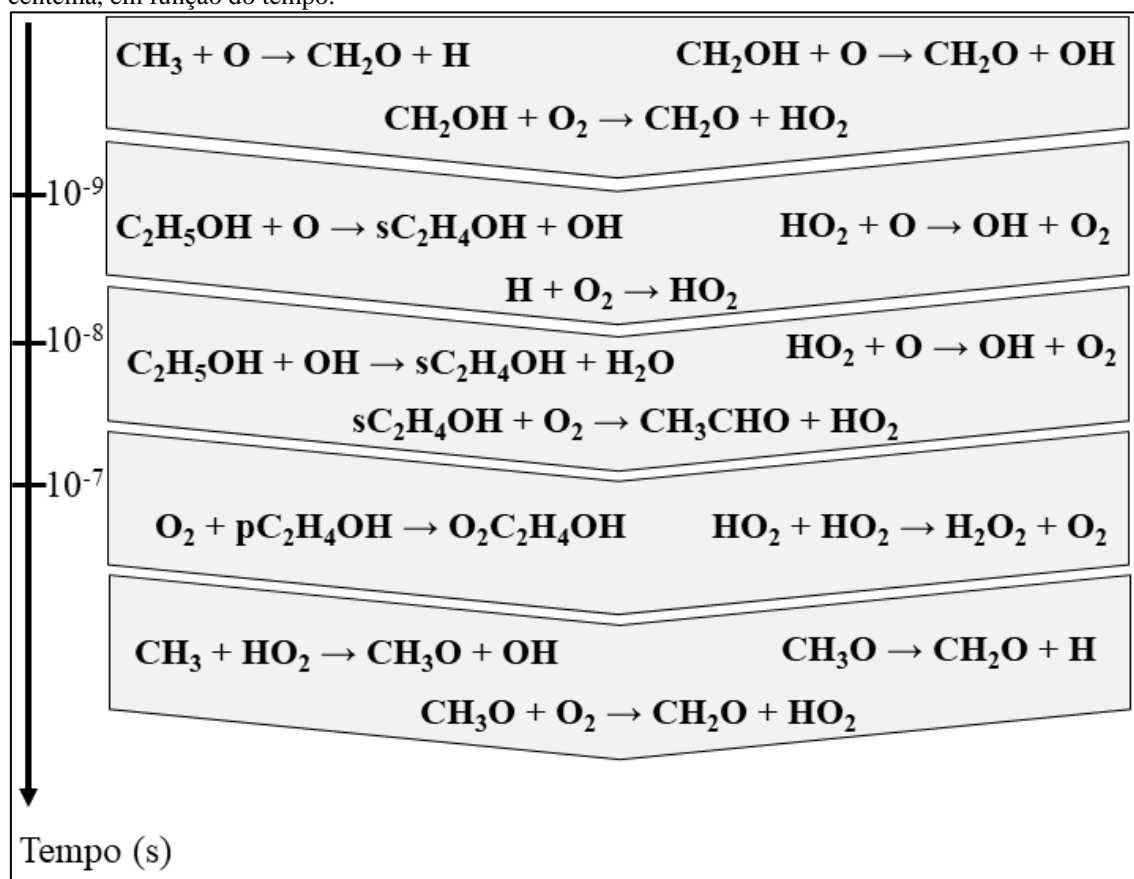


Fonte: O Autor

Na simulação de combustão de etanol, as espécies instáveis  $\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{OH}$  são inseridas com concentrações diferentes de zero, devido ao modelo de centelha. Três

reações mostraram-se cruciais para a iniciação:  $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  e  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ , com contribuições de 40,4%, 24,0% e 20,0%, respectivamente. Diferentemente da combustão de acetona, desde os primeiros instantes, a abstração de hidrogênio pelos átomos de oxigênio mostrou-se relevante (6,2%). Em  $10^{-9}$  s, as contribuições dessas três reações de maior contribuição diminuem para 22,5%, 18,0% e 10,7%, respectivamente, enquanto a contribuição da abstração de hidrogênio aumenta para 9,2%. Além disso, as reações  $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$  e  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$  começam a contribuir para o mecanismo global (6,5% e 5,0%, respectivamente). Com a formação de radicais  $\text{sC}_2\text{H}_4\text{OH}$ , a partir da reação de abstração de hidrogênio do etanol por OH, em  $10^{-8}$  s, a reação  $\text{sC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$  governa o mecanismo (23,5%), seguida por  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{sC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (14,4%),  $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$  (12,1%) e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{sC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{OH}$  (7,9%). De  $10^{-7}$  s à instantes antes do atraso de ignição,  $1,54 \times 10^{-4}$  s, a reação de adição de  $\text{O}_2$  a  $\text{pC}_2\text{H}_4\text{OH}$  e  $\text{CH}_3$ , governa a cinética global. A Figura 34 exhibe, de forma simplificada, a evolução temporal dessas reações. A análise do grupo de reações que contém a espécie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mostra que, até  $1,1 \times 10^{-10}$  s, a reação de recombinação  $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  contribui com 30% para este submecanismo.

**Figura 34.** Reações que mais contribuem para o mecanismo de combustão de etanol, com modelo de centelha, em função do tempo.

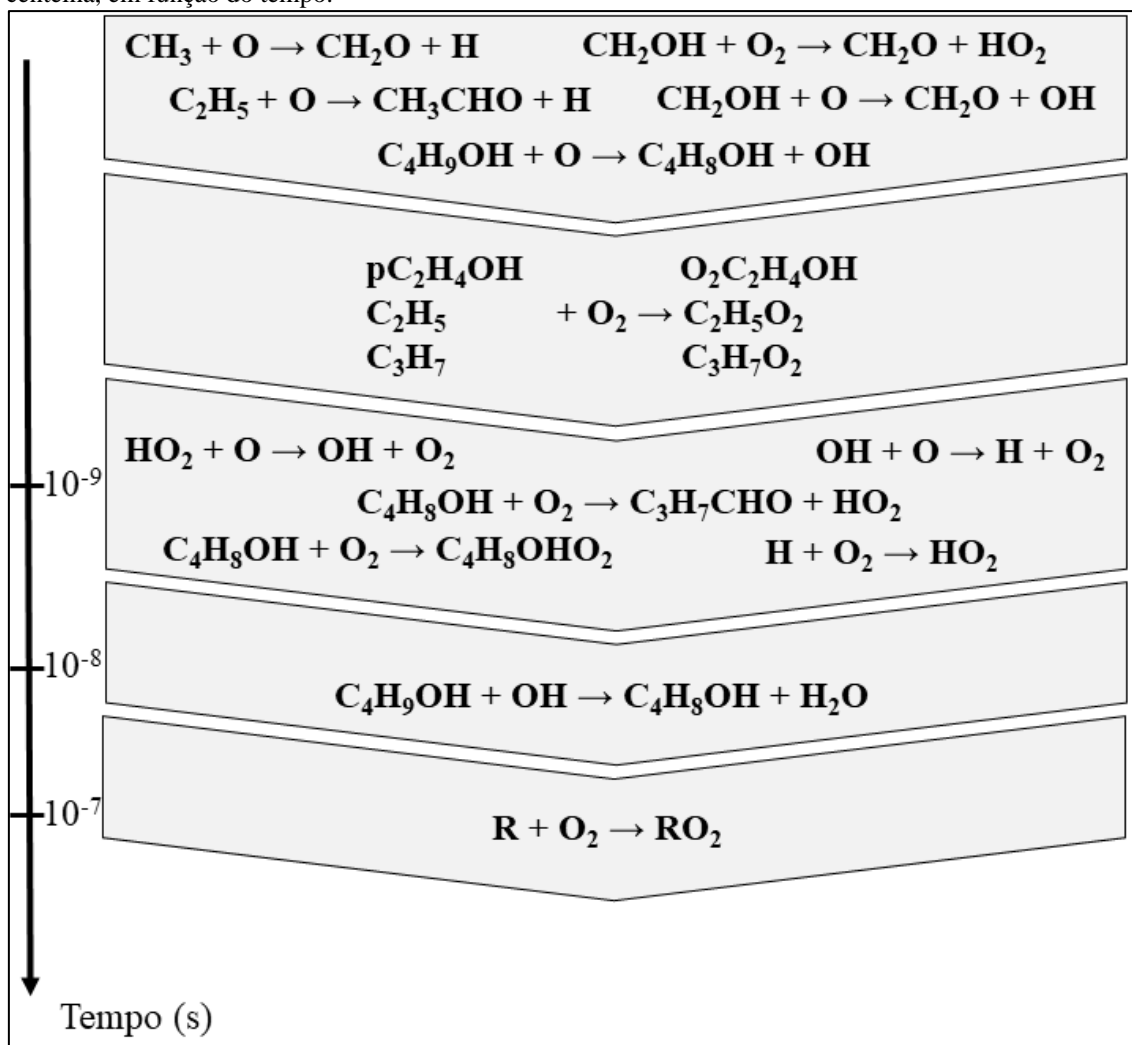


Fonte: O Autor

Na simulação de combustão de butanol, as espécies com concentrações iniciais diferentes de zero são: O, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH e C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, devido a três possíveis quebras na ligação C-C do butanol. Apesar do maior número de radicais no modelo de centelha, a espécie C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, entre as iniciais, é a que demorou mais a reagir, como pode ser visto na Figura 31. A reação  $pC_2H_4OH + O_2 \rightarrow O_2C_2H_4OH$  apresentou a maior contribuição inicial para o mecanismo, porém, como a espécie produzida não gerou outras espécies reativas, foi considerado que a principal contribuição para a iniciação do mecanismo é devido às reações de CH<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> com O, que soma 26,9% da contribuição e produz os respectivos aldeídos e átomos de hidrogênio. As quatro reações de abstração de hidrogênio contribuem com 13,2%. Outros grupos de reações relevantes para a iniciação são abstrações de hidrogênio de CH<sub>2</sub>OH por O<sub>2</sub> ou O, com 12,6% de contribuição, e associação de O<sub>2</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (com 12,3% de contribuição). Como na combustão dos outros combustíveis, em cerca de 10<sup>-9</sup> s, as reações  $H + O_2 \rightarrow HO_2$ ,  $HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$  e  $O + OH \rightarrow O_2 + H$  começam a exercer grande influência no mecanismo, seguidas pelas reações de abstração de hidrogênio do butanol por radicais hidroxila. Por fim, após 10<sup>-6</sup> s, a adição de O<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,  $pC_2H_4OH$  e CH<sub>3</sub> governam o mecanismo até

instantes antes do tempo de atraso de ignição. A Figura 35 exibe, de forma simplificada, essa evolução temporal das reações. A análise do grupo de reações que contêm a espécie  $C_4H_9OH$  mostrou que, desde o primeiro passo da simulação, as reações de abstração do hidrogênio governam o consumo de butanol. Até  $1,0 \times 10^{-9}$  s, o oxigênio atômico promove essas abstrações, quando a concentração de radicais hidroxila começa a ser relevante no sistema. Então, após  $1,0 \times 10^{-8}$  s, as reações de abstração do hidrogênio pelos radicais hidroxila governam esse submecanismo.

**Figura 35.** Reações que mais contribuem para o mecanismo de combustão do butanol, com modelo de centelha, em função do tempo.



Os radicais  $C_3H_7$  e  $C_3H_6OH$  não se mostraram tão reativos quanto  $CH_3$  ou  $CH_2OH$ . Além disso, o radical  $pC_2H_4OH$ , que está no modelo de centelha de butanol, também é produto da reação de abstração do hidrogênio do etanol. Portanto, as análises cinéticas da combustão de etanol e butanol são bastante semelhantes. Esses fatos sustentam a semelhança entre os resultados da análise cinética da combustão da mistura 1:1 de

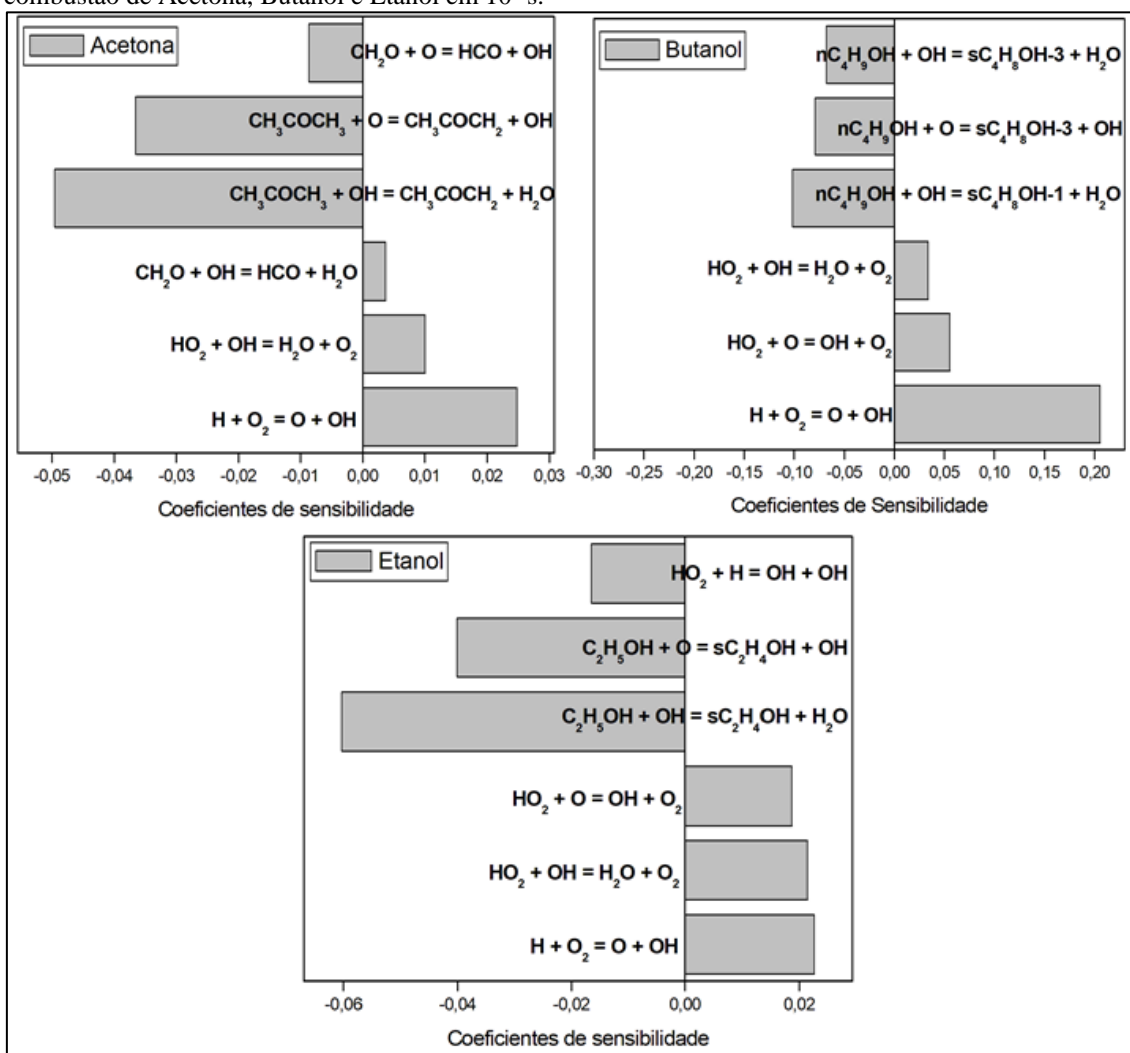
butanol-etanol, BE, com a combustão de butanol. Certamente, houve algumas pequenas diferenças, como a reação  $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ , que é a mais importante, com 25% de contribuição, ao invés de  $\text{pC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ , com 15% de contribuição. Esse fato pode ser explicado pela diferença das concentrações iniciais de  $\text{CH}_3$  e  $\text{pC}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Na simulação da combustão do butanol a concentração dessas espécies é igual, enquanto na combustão da mistura BE, a concentração de  $\text{CH}_3$  é maior (Tabela 20). Devido às quatro possíveis reações de abstração de hidrogênio do butanol (e apenas uma em etanol), esse combustível é consumido mais rapidamente. Este fato é confirmado em  $10^{-9}$  s, quando as quatro reações de abstração do hidrogênio do butanol representam 12,0% das taxas de todas as reações do mecanismo, enquanto a reação do etanol é de apenas 4,7%.

A análise cinética da combustão da mistura de acetona-butanol-etanol 3:6:1, ABE, também é muito semelhante à combustão do butanol, devido às mesmas razões da análise cinética da mistura BE. Além disso, nessa situação, o butanol é o composto mais abundante e a espécie  $\text{CH}_3\text{CO}$ , do modelo de centelha de acetona, não é tão reativa quanto os outros radicais alquil e hidroxialquil, portanto, não exerce grande influência no comportamento de combustão dessa mistura. Tal como na combustão BE, nesse caso, o butanol é o combustível mais reativo antes do atraso de ignição, reagindo principalmente com O e OH, por meio de reações de abstração de hidrogênio.

A análise de sensibilidade dos três combustíveis está de acordo com a análise de velocidades, uma vez que apontou o mesmo grupo de reações que inicia a combustão, com foco especial nas reações de abstração de hidrogênio, como pode ser visto na Figura 36.



**Figura 36.** Coeficientes de sensibilidade normalizados para as simulações com modelo de centelha da combustão de Acetona, Butanol e Etanol em  $10^{-7}$ s.



Fonte: O Autor.

#### 8.4 Conclusões parciais

Uma comparação sistemática da combustão cinética de acetona, butanol e etanol, bem como as misturas BE 1:1 e ABE 3:6:1, foi realizada através da simulação de duas etapas do ciclo Otto, compressão isentrópica e combustão isocórica.

Após a etapa de compressão adiabática na proporção 12:1, todas as cinco simulações atingiram condições semelhantes, em torno de 660 K e 25 atm. As simulações de combustão por autoignição mostraram uma dispersão dos valores de atraso da ignição. O etanol mostrou o maior valor entre todos (3,36 s), devido à sua alta octanagem, e a acetona o menor ( $7,42 \times 10^{-3}$  s). Além disso, verificou-se que a acetona exerce uma grande influência no atraso de ignição da mistura ABE, enquanto a mistura BE apresentou um valor intermediário aos combustíveis puros.

Por outro lado, as simulações de ignição por centelha mostraram valores de atraso de ignição bastante semelhantes, que variaram de  $3,12 \times 10^{-5}$  a  $1,54 \times 10^{-4}$  s para a combustão de butanol e etanol, respectivamente, com os outros valores mais próximos do valor apresentado pelo butanol. Em relação aos aspectos ambientais, todas as simulações mostraram quase o mesmo valor de  $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$  de 0,27, a acetona apresentou a maior produção de  $\text{NO}_x$  e butanol a menor, sendo 8054 e 5252 ppm, respectivamente, enquanto as outras atingiram quase o mesmo valor, em torno de 7100ppm. Por outro lado, o butanol mostrou a maior produção de aldeídos 7,3 ppb, enquanto a acetona o menor valor, 6,7 ppb, com os valores das misturas bem mais próximos do butanol.

A análise cinética da combustão de todos os combustíveis mostrou um comportamento semelhante, passando por reações iguais ou semelhantes. Em geral, o mecanismo é iniciado pelas reações de radicais  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_5$  com átomos de oxigênio, produzindo os respectivos aldeídos e átomos de hidrogênio. Estes últimos se associam a moléculas de oxigênio, produzindo radicais hidroperoxila, que reagem com o oxigênio atômico, produzindo oxigênio molecular e radicais hidroxila. Em seguida, as reações de abstração de hidrogênio desempenham papéis importantes, contribuindo para o consumo dos combustíveis. Devido a esse comportamento semelhante entre os combustíveis, as misturas mostraram sua análise cinética muito semelhante ao butanol, o que explica a similaridade dos valores de atraso de ignição.

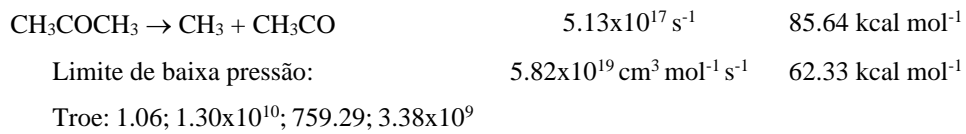
## 9 CONCLUSÕES

Com base nos dados apresentados nos capítulos anteriores, pode-se concluir que as metodologias empregadas no presente trabalho foram suficientemente robustas para gerar bons resultados, sendo capazes de fornecer a descrição quanto-mecânica de mecanismos de reações de interesse da química de combustões, e ainda da química atmosférica e interestrelar (para a reação de abstração de hidrogênio do formaldeído), bem como propor seus parâmetros cinéticos; propor soluções para discussões em aberto na literatura; otimizar um mecanismo detalhado através da substituição e inclusão de novos parâmetros cinéticos; e ainda apontar as reações de maior importância na iniciação da combustão de acetona, butanol, etanol e misturas BE e ABE em um ciclo Otto.

Dentre os quatro estudos de caso abordados no presente trabalho, reação de abstração de hidrogênio do formaldeído por radical hidroxila, decomposição unimolecular do ácido fórmico, reações de iniciação do mecanismo de combustão da acetona e simulação da combustão de acetona, butanol, etanol, e misturas BE e ABE, pode-se destacar as principais conclusões:

- Na reação  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ , o complexo pré-barreira se desestabiliza em temperaturas acima de 550 K;
- Recomenda-se, para essa reação, o cálculo dos coeficientes de velocidade pela teoria RRKM para temperaturas menores que 550 K, e pela teoria CVTST para temperaturas maiores, sendo recomendado os seguintes parâmetros de Arrhenius:  
$$k = 2,36 \times 10^{-11} \times (T^{-0,2731}) \exp\left(\frac{0,3001}{RT}\right), 20 < T < 550\text{K}$$
$$k = 1,11 \times 10^{-16} \times (T^{1,7353}) \exp\left(\frac{0,2521}{RT}\right), 550 < T < 2200\text{K};$$
- Na decomposição unimolecular do ácido fórmico, o caminho preferencial, desidratação, é atribuído devido à reação de isomerização entre os isômeros do ácido fórmico;
- São sugeridos os seguintes parâmetros de Arrhenius para os canais de desidratação e descarboxilação a 1 atm, respectivamente:  $5,57 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $64,68 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $2,34 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $68,28 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;
- A transição do regime de segunda ordem para *falloff* ocorre em 0,5 atm a 1400 K;

- A reação de dissociação da acetona se mostrou a preferencial para a iniciação do mecanismo de combustão, por autoignição, dentre os demais caminhos unimoleculares paralelos, sendo sugeridos os seguintes parâmetros de Troe:



- A substituição dos parâmetros cinéticos das reações da acetona reduziu o erro em relação ao tempo de ignição calculado pelo mecanismo cinético de combustão de 81% para 24%;
- A autoignição da acetona se mostrou a mais rápida e a de etanol a mais lenta;
- A autoignição da mistura ABE é muito influenciada pela cinética da acetona;
- Nas simulações com adoção do modelo de centelha, a reação  $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$  contribui para a iniciação de todos os combustíveis e misturas analisados no presente trabalho;
- As simulações com adoção do modelo de centelha de todos combustíveis e misturas apresentaram valores similares de atraso de ignição.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABO, B. O., GAO, M., WANG, Y., *et al.* "Production of butanol from biomass: recent advances and future prospects", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 20, p. 20164–20182, jul. 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05437-y. .

ALGAYYIM, S. J. M., WANDEL, A. P., YUSAF, T., *et al.* "Butanol–acetone mixture blended with cottonseed biodiesel: Spray characteristics evolution, combustion characteristics, engine performance and emission", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 4, p. 4729–4739, 2019. DOI: 10.1016/j.proci.2018.08.035. .

ALGAYYIM, S. J. M., WANDEL, A. P., YUSAF, T., *et al.* "The impact of n-butanol and iso-butanol as components of butanol-acetone (BA) mixture-diesel blend on spray, combustion characteristics, engine performance and emission in direct injection diesel engine", **Energy**, v. 140, p. 1074–1086, dez. 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2017.09.044. .

ALTEMOSE, B., GONG, J., ZHU, T., *et al.* "Aldehydes in relation to air pollution sources: A case study around the Beijing Olympics", **Atmospheric Environment**, v. 109, p. 61–69, maio 2015. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.02.056. .

ALVAREZ-IDABOY, J. R., MORA-DIEZ, N., BOYD, R. J., *et al.* "On the Importance of Prereactive Complexes in Molecule–Radical Reactions: Hydrogen Abstraction from Aldehydes by OH", **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 9, p. 2018–2024, mar. 2001. DOI: 10.1021/ja003372g. .

ARNAUT, L., FORMOSINHO, S., BURROWS, H. **Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity**. Amsterdam, Elsevier, 2007.

AVERY, G. B., TANG, Y., KIEBER, R. J., *et al.* "Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater", **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 19, p. 3353–3359, jul. 2001. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00328-9. .

AYALA, P. Y., SCHLEGEL, H. B. "Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis", **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 6, p. 2314–2325, 8 fev. 1998. DOI: 10.1063/1.475616. .

BANNAN, T. J., BACAK, A., MULLER, J. B. A., *et al.* "Importance of direct anthropogenic emissions of formic acid measured by a chemical ionisation mass spectrometer (CIMS) during the Winter ClearfLo Campaign in London, January 2012", **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 301–310, 2014. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.10.029. .

BARBOSA, T. da S., PEIRONE, S., BARRERA, J. A., *et al.* "Rate coefficients for the reaction of OH radicals with cis-3-hexene: an experimental and theoretical study", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 14, p. 8714–8722, 2015. DOI: 10.1039/C4CP05760K. .

BAULCH, D. L., COBOS, C. J., COX, R. A., *et al.* "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling", **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 21, n. 3, p. 411–734, maio 1992. DOI: 10.1063/1.555908. .

CALLEGARI, A., BOLOGNESI, S., CECCONET, D., *et al.* "Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the-art review", **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 4, p. 384–436, 16 fev. 2020. DOI: 10.1080/10643389.2019.1629801. .

CERQUEIRA, M., GOMES, L., TARELHO, L., *et al.* "Formaldehyde and acetaldehyde emissions from residential wood combustion in Portugal", **Atmospheric Environment**, v. 72, p. 171–176, jun. 2013. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.02.045. .

CHANG, J.-G., CHEN, H.-T., XU, S., *et al.* "Computational Study on the Kinetics and Mechanisms for the Unimolecular Decomposition of Formic and Oxalic Acids <sup>†</sup>", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 29, p. 6789–6797, jul. 2007. DOI: 10.1021/jp069036p. .

CHAZALLON, B., OANCEA, A., CAPOEN, B., *et al.* "Ice mixtures formed by simultaneous condensation of formaldehyde and water: an in situ study by micro-Raman scattering", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 10, n. 5, p. 702–712, 2008. DOI: 10.1039/B710662A. .

CHEBBI, A., CARLIER, P. "Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review", **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 24, p. 4233–4249, 1996. DOI: 10.1016/1352-2310(96)00102-1. .

CHEN, G. Q., WU, X. F. "Energy overview for globalized world economy: Source, supply chain and sink", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 735–749, mar. 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.151. .

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2nd ed ed. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, Wiley, 2004.

CRISP, T. A., BRADY, J. M., CAPP, C. D., *et al.* "On the primary emission of formic acid from light duty gasoline vehicles and ocean-going vessels", **Atmospheric Environment**, v. 98, p. 426–433, dez. 2014. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.08.070. .

CURRAN, H. J. "Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 1, p. 57–81, 2019. DOI: 10.1016/j.proci.2018.06.054. .

CURTISS, L. A., CARPENTER, J. E., RAGHAVACHARI, K., *et al.* "Validity of additivity approximations used in GAUSSIAN-2 theory", **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 12, p. 9030–9034, 15 jun. 1992. DOI: 10.1063/1.462261. .

D'ANNA, B., BAKKEN, V., ARE BEUKES, J., *et al.* "Experimental and theoretical studies of gas phase NO<sub>3</sub> and OH radical reactions with formaldehyde, acetaldehyde and their isotopomers", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 9, p. 1790–1805, 16 abr. 2003. DOI: 10.1039/b211234p. .

DELIKHOON, M., FAZLZADEH, M., SOROOSHIAN, A., *et al.* "Characteristics and health effects of formaldehyde and acetaldehyde in an urban area in Iran", **Environmental Pollution**, v. 242, p. 938–951, nov. 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.07.037. .

DEMIRBAS, A. "Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review", **Applied Energy**, v. 86, p. S108–S117, nov. 2009. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.04.036. .

DIAS, V., DUYNLAEGHER, C., CONTINO, F., *et al.* "Experimental and modeling study of formaldehyde combustion in flames", **Combustion and Flame**, v. 159, n. 5, p. 1814–1820, maio 2012. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.01.006. .

DICKINSON, R. P., GELINAS, R. J. "Sensitivity analysis of ordinary differential equation systems—A direct method", **Journal of Computational Physics**, v. 21, n. 2, p. 123–143, jun. 1976. DOI: 10.1016/0021-9991(76)90007-3. .

DÖNTGEN, M., LEONHARD, K. "Reactions of Chemically Activated Formic Acid Formed via  $\text{HCO} + \text{OH}$ ", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 11, p. 1819–1824, 24 mar. 2016. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b00887. .

DOOLEY, S., CURRAN, H. J., SIMMIE, J. M. "Autoignition measurements and a validated kinetic model for the biodiesel surrogate, methyl butanoate", **Combustion and Flame**, v. 153, n. 1–2, p. 2–32, abr. 2008. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.01.005. .

DUNNING, T. H. "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen", **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 15 jan. 1989. DOI: 10.1063/1.456153. .

DUPUIS, M., LESTER, W. A. "Hydrogen atom abstraction from aldehydes:  $\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$  and  $\text{O} + \text{H}_2\text{CO}$ ", **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 2, p. 847–850, 15 jul. 1984. DOI: 10.1063/1.447719. .

ELFASAKHANY, A. "Performance and emissions analysis on using acetone–gasoline fuel blends in spark-ignition engine", **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 19, n. 3, p. 1224–1232, set. 2016. DOI: 10.1016/j.jestch.2016.02.002. .

ELWARDANY, A., NASIR, E. F., ES-SEBBAR, Et., *et al.* "Unimolecular decomposition of formic and acetic acids: A shock tube/laser absorption study", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 1, p. 429–436, 2015. DOI: 10.1016/j.proci.2014.06.141. .

EPE - Empresa de Pesquisa Energética (Brasil). Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis: Ano base 2018. Rio de Janeiro: EPE, 2019.

FAGUNDEZ, J. L. S., GOLKE, D., MARTINS, M. E. S., *et al.* "An investigation on performance and combustion characteristics of pure n-butanol and a blend of n-butanol/ethanol as fuels in a spark ignition engine", **Energy**, v. 176, p. 521–530, jun. 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2019.04.010. .

FERNÁNDEZ-DACOSTA, C., SHEN, L., SCHAKEL, W., *et al.* "Potential and challenges of low-carbon energy options: Comparative assessment of alternative fuels for the transport sector", **Applied Energy**, v. 236, p. 590–606, fev. 2019. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.11.055. .

FERNÁNDEZ-RAMOS, A., ELLINGSON, B. A., MEANA-PAÑEDA, R., *et al.* "Symmetry numbers and chemical reaction rates", **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 118, n. 4, p. 813–826, 12 out. 2007. DOI: 10.1007/s00214-007-0328-0. .

FIORI, C., MARZANO, V. "Modelling energy consumption of electric freight vehicles in urban pickup/delivery operations: analysis and estimation on a real-world dataset", **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 65, p. 658–673, dez. 2018. DOI: 10.1016/j.trd.2018.09.020. .

FRANCISCO, J. S. "An examination of substituent effects on the reaction of OH radicals with HXCO (where X=H, F, and Cl)", **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 10, p. 7597–7602, 15 maio 1992. DOI: 10.1063/1.462412. .

FUKUI, K. "The Path of Chemical Reactions—The IRC Approach", **Accounts of Chemical Research**, v. 14, p. 6, 1981. .

GALANO, A., ALVAREZ-IDABOY, J. R., BRAVO-PÉREZ, G., *et al.* "Gas phase reactions of C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> alcohols with the OH radical: A quantum mechanical approach", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, n. 19, p. 4648–4662, 2002. DOI: 10.1039/B205630E. .

GALLONI, E., FONTANA, G., SCALA, F. "Experimental and Numerical Analyses of a Spark-Ignition Engine Firing with N-Butanol-Gasoline Blends at High Load Operation", **Energy Procedia**, v. 148, p. 336–343, ago. 2018. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.08.086. .

GAO, L. G., ZHENG, J., FERNÁNDEZ-RAMOS, A., *et al.* "Kinetics of the Methanol Reaction with OH at Interstellar, Atmospheric, and Combustion Temperatures", **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 8, p. 2906–2918, 28 fev. 2018. DOI: 10.1021/jacs.7b12773. .

GARDINER JR., W. **Combustion Chemistry**. New York, NY, Springer US, 1984. Disponível em: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:1111-20120201682>. Acesso em: 21 out. 2018.

GILBERT, R. G., JORDAN, M. J. T., SMITH, S. C. **UNIMOL program suite (calculation of fall-off curves for unimolecular and recombination reactions)**. Sydney, [s.n.], 1993.

GLASIUS, M. "Sources to formic acid studied by carbon isotopic analysis and air mass characterization", **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 15, p. 2471–2479, 2000. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00416-1. .

GOSWAMI, M., VOLKOV, E. N., KONNOV, A. A., *et al.* **Updated Kinetic Mechanism for NO<sub>x</sub> Prediction and Hydrogen Combustion. Project: Low Emission Gas Turbine Technology for Hydrogen-rich Syngas**. 2008.



GRANA, R., FRASSOLDATI, A., FARAVELLI, T., *et al.* "An experimental and kinetic modeling study of combustion of isomers of butanol", **Combustion and Flame**, v. 157, n. 11, p. 2137–2154, nov. 2010. DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.05.009. .

GRANBY, K., CHRISTENSEN, C. S., LOHSE, C. "Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls", **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 10, p. 1403–1415, maio 1997. DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00347-0. .

GREENWALD, E. E., NORTH, S. W., GEORGIEVSKII, Y., *et al.* "A Two Transition State Model for Radical–Molecule Reactions: A Case Study of the Addition of OH to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 27, p. 6031–6044, jul. 2005. DOI: 10.1021/jp058041a. .

HRATCHIAN, H. P., SCHLEGEL, H. B. "Using Hessian Updating To Increase the Efficiency of a Hessian Based Predictor–Corrector Reaction Path Following Method", **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, n. 1, p. 61–69, jan. 2005. DOI: 10.1021/ct0499783. .

HRATCHIAN, Hrant P., SCHLEGEL, H. B. "Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator", **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 21, p. 9918–9924, jun. 2004. DOI: 10.1063/1.1724823. .

HSU, D. S. Y., SHAUB, W. M., BLACKBURN, M., *et al.* "Thermal decomposition of formic acid at high temperatures in shock waves", **Symposium (International) on Combustion**, v. 19, n. 1, p. 89–96, jan. 1982. DOI: 10.1016/S0082-0784(82)80181-1. .

IANNI, J. C. **Kintecus**. [S.l.: s.n.], 2017. Disponível em: [www.kintecus.ocm](http://www.kintecus.ocm). Acesso em: 31 dez. 2019.

JANG, Y.-S., MALAVIYA, A., CHO, C., *et al.* "Butanol production from renewable biomass by clostridia", **Bioresource Technology**, v. 123, p. 653–663, nov. 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.104. .

JIN, C., YAO, M., LIU, H., *et al.* "Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4080–4106, out. 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2011.06.001. .

JOHNSON, R. D. **NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 17b**. [S.d.]. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/>.

KANNAN, N., VAKEESAN, D. "Solar energy for future world: - A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1092–1105, set. 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.022. .

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, maio 1992. DOI: 10.1063/1.462569. .

KILKIŞ, Ş., KRAJAČIĆ, G., DUIĆ, N., *et al.* "Research frontiers in sustainable development of energy, water and environment systems in a time of climate crisis",

**Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 111938, nov. 2019. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.111938. .

KUKHARONAK, H., IVASHKO, V., PUKALSKAS, S., *et al.* "Operation of a Spark-ignition Engine on Mixtures of Petrol and N-butanol", **Procedia Engineering**, v. 187, p. 588–598, 2017. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.04.418. .

KUSHWAHA, D., SRIVASTAVA, N., MISHRA, I., *et al.* "Recent trends in biobutanol production", **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 4, p. 475–504, 24 abr. 2019. DOI: 10.1515/revce-2017-0041. .

LABERTEAUX, K. P., HAMZA, K. "A study on opportune reduction in greenhouse gas emissions via adoption of electric drive vehicles in light duty vehicle fleets", **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 63, p. 839–854, ago. 2018. DOI: 10.1016/j.trd.2018.07.012. .

LEE, T. H., HANSEN, A. C., LI, G., *et al.* "Effects of isopropanol-butanol-ethanol and diesel fuel blends on combustion characteristics in a constant volume chamber", **Fuel**, v. 254, p. 115613, out. 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.06.021. .

LI, H.-Y., PU, M., JI, Y.-Q., *et al.* "Theoretical study on the reaction path and rate constants of the hydrogen atom abstraction reaction of CH<sub>2</sub>O with CH<sub>3</sub>/OH", **Chemical Physics**, v. 307, n. 1, p. 35–43, dez. 2004. DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.07.014. .

LI, M., SHAO, M., LI, L.-Y., *et al.* "Quantifying the ambient formaldehyde sources utilizing tracers", **Chinese Chemical Letters**, v. 25, n. 11, p. 1489–1491, nov. 2014. DOI: 10.1016/j.ccllet.2014.07.001. .

LI, Yuanxu, NING, Z., LEE, C. F., *et al.* "Effect of acetone-butanol-ethanol (ABE)–gasoline blends on regulated and unregulated emissions in spark-ignition engine", **Energy**, v. 168, p. 1157–1167, fev. 2019. DOI: 10.1016/j.energy.2018.12.022. .

LI, Yuqiang, CHEN, Y., WU, G., *et al.* "Experimental comparison of acetone-n-butanol-ethanol (ABE) and isopropanol-n-butanol-ethanol (IBE) as fuel candidate in spark-ignition engine", **Applied Thermal Engineering**, v. 133, p. 179–187, mar. 2018. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.12.132. .

LI, Yuqiang, MENG, L., NITHYANANDAN, K., *et al.* "Experimental investigation of a spark ignition engine fueled with acetone-butanol-ethanol and gasoline blends", **Energy**, v. 121, p. 43–54, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.energy.2016.12.111. .

LI, Yuqiang, NITHYANANDAN, K., LEE, T. H., *et al.* "Effect of water-containing acetone–butanol–ethanol gasoline blends on combustion, performance, and emissions characteristics of a spark-ignition engine", **Energy Conversion and Management**, v. 117, p. 21–30, jun. 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.083. .

LI, Yuqiang, TANG, W., CHEN, Y., *et al.* "Potential of acetone-butanol-ethanol (ABE) as a biofuel", **Fuel**, v. 242, p. 673–686, abr. 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.063. .

LIND, S., TROST, J., ZIGAN, L., *et al.* "Application of the tracer combination TEA/acetone for multi-parameter laser-induced fluorescence measurements in IC engines

with exhaust gas recirculation", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 3, p. 3783–3791, 2015. DOI: 10.1016/j.proci.2014.06.144. .

LING, Z. H., ZHAO, J., FAN, S. J., *et al.* "Sources of formaldehyde and their contributions to photochemical O<sub>3</sub> formation at an urban site in the Pearl River Delta, southern China", **Chemosphere**, v. 168, p. 1293–1301, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.140. .

LU, T., LAW, C. K. "Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 192–215, abr. 2009. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.10.002. .

LUECKEN, D. J., HUTZELL, W. T., STRUM, M. L., *et al.* "Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling", **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 477–490, fev. 2012. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.10.005. .

M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORTIZ, A. F. IZMAYLOV, J. L. SONNENBERG, D. WILLIAMS-YOUNG, F. DING, F. LIPPARINI, F. EGIDI, J. GOINGS, B. PENG, A. PETRONE, T. HENDERSON, D. RANASINGHE, V. G. ZAKRZEWSKI, J. GAO, N. REGA, G. ZHENG, W. LIANG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, K. THROSELL, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, T. KEITH, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, J. M. MILLAM, M. KLENE, C. ADAMO, R. CAMMI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, D. J. FOX. **Gaussian 09**. Wallingford CT, Gaussian, Inc., 2010.

M, V. B., K, M. M., G, A. P. R. "Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 1068–1088, out. 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.038. .

MACHADO, G. D. S. **AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS PARA COMBUSTÃO DE ETANOL E BUTANOL E IMPLICAÇÕES EM QUÍMICA ATMOSFÉRICA**. 2015. 117 f. Dissertação – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015.

MACHADO, G. de S., MARTINS, E. M., BAPTISTA, L., *et al.* "Theoretical investigation of the formic acid decomposition kinetics", **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 52, n. 3, p. 188–196, mar. 2020. DOI: 10.1002/kin.21341. .

MCQUARRIE, D. A., SIMON, J. D. **Molecular Thermodynamics.pdf**. California, University Science Books, 1999.

MILLER, W. H. "Unified statistical model for "complex" and "direct" reaction mechanisms", **The Journal of Chemical Physics**, v. 65, n. 6, p. 2216–2223, 15 set. 1976. DOI: 10.1063/1.433379. .

MITTAL, G., BURKE, S. M., DAVIES, V. A., *et al.* "Autoignition of ethanol in a rapid compression machine", **Combustion and Flame**, v. 161, n. 5, p. 1164–1171, maio 2014. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.11.005. .

MOURAD, M., MAHMOUD, K. "Investigation into SI engine performance characteristics and emissions fuelled with ethanol/butanol-gasoline blends", **Renewable Energy**, v. 143, p. 762–771, dez. 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2019.05.064. .

NOBES, R. H., BOUMA, W. J., RADOM, L. "The Additivity of Polarization Function and Electron Correlation Effects in ab initio Molecular-Orbital Calculations", **Chemical Physics Letters**, v. 89, n. 6, p. 497–500, 1982. .

NÖLSCHER, A. C., BUTLER, T., AULD, J., *et al.* "Using total OH reactivity to assess isoprene photooxidation via measurement and model", **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 453–463, jun. 2014. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.02.024. .

NOORANI, K. E., AKIH-KUMGEH, B., BERGTHORSON, J. M. "Comparative High Temperature Shock Tube Ignition of C1–C4 Primary Alcohols", **Energy & Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5834–5843, 18 nov. 2010. DOI: 10.1021/ef1009692. .

Ó CONAIRE, M., CURRAN, H. J., SIMMIE, J. M., *et al.* "A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation: A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation", **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 36, n. 11, p. 603–622, nov. 2004. DOI: 10.1002/kin.20036. .

OCAÑA, A. J., JIMÉNEZ, E., BALLESTEROS, B., *et al.* "Is the Gas-phase OH+H<sub>2</sub>CO Reaction a Source of HCO in Interstellar Cold Dark Clouds? A Kinetic, Dynamic, and Modeling Study", **The Astrophysical Journal**, v. 850, n. 1, p. 28, 14 nov. 2017. DOI: 10.3847/1538-4357/aa93d9. .

OLIVEIRA, R. C. de M., BAUERFELDT, G. F. "Ozonolysis Reactions of Monoterpenes: A Variational Transition State Investigation.", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 12, p. 2802–2812, 26 mar. 2015. DOI: 10.1021/jp5129222. .

OLIVEIRA, Rodrigo C. de M., BAUERFELDT, G. F. "Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions: CH<sub>3</sub>OH = CH<sub>3</sub> + OH", **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 19, p. 3132–3140, 5 out. 2012. DOI: 10.1002/qua.24250. .

OLM, C., VARGA, T., VALKÓ, É., *et al.* "Uncertainty quantification of a newly optimized methanol and formaldehyde combustion mechanism", **Combustion and Flame**, v. 186, p. 45–64, dez. 2017. DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.07.029. .

PEIRONE, S., NIETO, J. D., COMETTO, P. M., *et al.* "Comparative Kinetics of the 3-Buten-1-ol and 1-Butene Reactions with OH Radicals: A Density Functional Theory/RRKM Investigation", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 13, p. 3171–3180, 2 abr. 2015. DOI: 10.1021/jp512544x. .

PETIT, A. S., HARVEY, J. N. "Atmospheric hydrocarbon activation by the hydroxyl radical: a simple yet accurate computational protocol for calculating rate coefficients", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 1, p. 184–191, 2012. DOI: 10.1039/C1CP21367A.

PICHON, S., BLACK, G., CHAUMEIX, N., *et al.* "The combustion chemistry of a fuel tracer: Measured flame speeds and ignition delays and a detailed chemical kinetic model for the oxidation of acetone", **Combustion and Flame**, v. 156, n. 2, p. 494–504, fev. 2009. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.10.001. .

PUGAZHENDHI, A., MATHIMANI, T., VARJANI, S., *et al.* "Biobutanol as a promising liquid fuel for the future - recent updates and perspectives", **Fuel**, v. 253, p. 637–646, out. 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.139. .

RATHOUR, R. K., AHUJA, V., BHATIA, R. K., *et al.* "Biobutanol: New era of biofuels", **International Journal of Energy Research**, v. 42, n. 15, p. 4532–4545, dez. 2018. DOI: 10.1002/er.4180. .

RIENSTRA-KIRACOFÉ, J. C., ALLEN, W. D., SCHAEFER, H. F. "The  $C_2H_5 + O_2$  Reaction Mechanism: High-Level ab Initio Characterizations", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 44, p. 9823–9840, nov. 2000. DOI: 10.1021/jp001041k. .

SAHEB, V., ZOKAIE, M. "Multichannel Gas-Phase Unimolecular Decomposition of Acetone: Theoretical Kinetic Studies", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 28, p. 5895–5904, 19 jul. 2018. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02423. .

SAITO, K., KAKUMOTO, T., KURODA, H., *et al.* "Thermal unimolecular decomposition of formic acid", **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 10, p. 4989–4996, 15 maio 1984. DOI: 10.1063/1.446521. .

SAITO, K., SHIOSE, T., TAKAHASHI, O., *et al.* "Unimolecular Decomposition of Formic Acid in the Gas Phase On the Ratio of the Competing Reaction Channels", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 24, p. 5352–5357, jun. 2005. DOI: 10.1021/jp045072h. .

SANHUEZA, E., FIGUEROA, L., SANTANA, M. "Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela", **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 10–11, p. 1861–1873, maio 1996. DOI: 10.1016/1352-2310(95)00383-5. .

SANTANA, F. O., CAMPOS, V. P., CRUZ, L. P. S., *et al.* "Formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere of Salvador-Ba, Brazil, using passive sampling", **Microchemical Journal**, v. 134, p. 78–86, set. 2017. DOI: 10.1016/j.microc.2017.04.032. .

SARATHY, S. M., OSSWALD, P., HANSEN, N., *et al.* "Alcohol combustion chemistry", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 44, p. 40–102, 2014. DOI: doi.org/10.1016/j.pecs.2014.04.003. .

SARATHY, S. M., VRANCKX, S., YASUNAGA, K., *et al.* "A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers", **Combustion and Flame**, v. 159, n. 6, p. 2028–2055, jun. 2012. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.12.017. .

SATO, K., HIDAKA, Y. "Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation", **Combustion and Flame**, v. 122, n. 3, p. 291–311, ago. 2000. DOI: 10.1016/S0010-2180(00)00121-8. .

SAXENA, S., KIEFER, J. H., KLIPPENSTEIN, S. J. "A shock-tube and theory study of the dissociation of acetone and subsequent recombination of methyl radicals", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32, n. 1, p. 123–130, 2009. DOI: 10.1016/j.proci.2008.05.032. .

SCHUTTE, W. A., ALLAMANDOLA, L. J., SANDFORD, S. A. "Very low temperature formaldehyde reactions and the build-up of organic molecules in comets and interstellar ices", **Advances in Space Research**, v. 15, n. 3, p. 401–406, mar. 1995. DOI: 10.1016/S0273-1177(99)80110-0. .

SECO, R., PEÑUELAS, J., FILELLA, I. "Formaldehyde emission and uptake by Mediterranean trees *Quercus ilex* and *Pinus halepensis*", **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 34, p. 7907–7914, nov. 2008. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.006. .

SENOSIAIN, J. P., KLIPPENSTEIN, S. J., MILLER, J. A. "Reaction of Ethylene with Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study †", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 21, p. 6960–6970, jun. 2006. DOI: 10.1021/jp0566820. .

SHINDELL, D., KUYLENSTIERNA, J. C. I., VIGNATI, E., *et al.* "Simultaneously Mitigating Near-Term Climate Change and Improving Human Health and Food Security", **Science**, v. 335, n. 6065, p. 183–189, 13 jan. 2012. DOI: 10.1126/science.1210026. .

SINGLETON, D. L., CVETANOVIC, R. J. "Temperature dependence of the reaction of oxygen atoms with olefins", **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 22, p. 6812–6819, out. 1976. DOI: 10.1021/ja00438a006. .

SIVAKUMARAN, V., HÖLSCHER, D., DILLON, T. J., *et al.* "Reaction between OH and HCHO: temperature dependent rate coefficients (202–399 K) and product pathways (298 K)", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 5, n. 21, p. 4821–4827, 2003. DOI: 10.1039/B306859E. .

SKODJE, R. T., TRUHLAR, D. G. "Parabolic tunneling calculations", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 6, p. 624–628, mar. 1981. DOI: 10.1021/j150606a003. .

SORDA, G., BANSE, M., KEMFERT, C. "An overview of biofuel policies across the world", **Energy Policy**, v. 38, n. 11, p. 6977–6988, nov. 2010. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.06.066. .

SOTO, M. R., PAGE, M. "Features of the Potential Energy Surface for Reactions of OH with CH<sub>2</sub>O", v. 94, p. 3242–3246, 1990. .

SOUZA, S. "Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil", **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 16, p. 2563–2574, jul. 1999. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00383-5. .

STEINFELD, J. I., HASE, W. L., FRANCISCO, J. S. **Chemical Kinetics and Dynamics**. 2. ed. [S.I.], Pearson, 1998.

STRANIC, I., CHASE, D. P., HARMON, J. T., *et al.* "Shock tube measurements of ignition delay times for the butanol isomers", **Combustion and Flame**, v. 159, n. 2, p. 516–527, fev. 2012. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.08.014. .

TAKAHASHI, O., ITOH, K., KAWANO, A., *et al.* "A theoretical study of the bifurcation reaction of formic acid: dynamics around the intrinsic reaction coordinate", **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 545, n. 1–3, p. 197–205, jul. 2001. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00406-7. .

TAKAHASHI, O., NOMURA, T., TABAYASHI, K., *et al.* "Short-time maximum entropy method analysis of molecular dynamics simulation: Unimolecular decomposition of formic acid", **Chemical Physics**, v. 351, n. 1–3, p. 7–12, jul. 2008. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.03.022. .

TSANG, W., HAMPSON, R. F. "Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds", **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 15, n. 3, p. 1087–1279, jul. 1986. DOI: 10.1063/1.555759. .

TURÁNYI, T. "Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications", **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 203–248, set. 1990. DOI: 10.1007/BF01166355. .

VANDRESEN, S., RESENDE, S. M. "The Atmospheric Reaction between DMSO and the Chlorine Radical", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 12, p. 2284–2289, mar. 2004. DOI: 10.1021/jp036906j. .

VASU, S. S., SARATHY, S. M. "On the High-Temperature Combustion of *n*-Butanol: Shock Tube Data and an Improved Kinetic Model", **Energy & Fuels**, v. 27, n. 11, p. 7072–7080, 21 nov. 2013. DOI: 10.1021/ef401406z. .

VASUDEVAN, V., DAVIDSON, D. F., HANSON, R. K. "Direct measurements of the reaction  $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$  at high temperatures", **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 37, n. 2, p. 98–109, fev. 2005. DOI: 10.1002/kin.20056. .

VEZA, I., SAID, M. F. M., LATIFF, Z. A. "Progress of acetone-butanol-ethanol (ABE) as biofuel in gasoline and diesel engine: A review", **Fuel Processing Technology**, v. 196, p. 106179, dez. 2019. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106179. .

VICHIETTI, R. M., SPADA, R. F. K., DA SILVA, A. B. F., *et al.* "Accurate Calculations of Rate Constants for the Forward and Reverse  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \leftrightarrow \text{HCOOH}$  Reactions", v. 2, p. 7267–7272, 2017. DOI: 10.1002/slct.201701137. .

VIEGAS, L. P. "Exploring the Reactivity of Hydrofluoropolyethers toward OH through a Cost-Effective Protocol for Calculating Multiconformer Transition State Theory Rate Constants", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 50, p. 9721–9732, 20 dez. 2018. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b08970. .

VILLANUEVA-FIERRO, I., POPP, C. J., MARTIN, R. S. "Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico",

**Atmospheric Environment**, v. 38, n. 2, p. 249–260, jan. 2004. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.09.051. .

VRANCKX, S., HEUFER, K. A., LEE, C., *et al.* "Role of peroxy chemistry in the high-pressure ignition of n-butanol – Experiments and detailed kinetic modelling", **Combustion and Flame**, v. 158, n. 8, p. 1444–1455, ago. 2011. DOI: 10.1016/j.combustflame.2010.12.028. .

WAIT, E. E., MASUNOV, A. E., VASU, S. S. "Quantum chemical and master equation study of  $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}$  reaction rates in supercritical  $\text{CO}_2$  environment", **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 51, n. 1, p. 42–48, jan. 2019. DOI: 10.1002/kin.21228. .

WALKER, T. E. H., RICHARDS, W. G. "Calculation of Spin-Orbit Coupling Constants in Diatomic Molecules from Hartree-Fock Wave Functions", **Physical Review**, v. 177, n. 1, p. 100–101, 5 jan. 1969. DOI: 10.1103/PhysRev.177.100. .

WANG, S., DAVIDSON, D. F., HANSON, R. K. "High temperature measurements for the rate constants of C1–C4 aldehydes with OH in a shock tube", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, p. 473–480, 2015. DOI: 10.1016/j.proci.2014.06.112. .

WANG, S., SUN, K., DAVIDSON, D. F., *et al.* "Shock-Tube Measurement of Acetone Dissociation Using Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy of CO", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 28, p. 7257–7262, 16 jul. 2015. DOI: 10.1021/jp511642a. .

WEBER, B. W., KUMAR, K., ZHANG, Y., *et al.* "Autoignition of n-butanol at elevated pressure and low-to-intermediate temperature", **Combustion and Flame**, v. 158, n. 5, p. 809–819, maio 2011. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.02.005. .

WOON, D. E., DUNNING, T. H. "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon", **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1358–1371, 15 jan. 1993. DOI: 10.1063/1.464303. .

WORLDOMETERS.INFO. **World Population**. 18 fev. 2020. Disponível em: <https://www.worldometers.info/world-population/#table-historical>. Acesso em: 18 fev. 2020.

WU, H., NITHYANANDAN, K., ZHOU, N., *et al.* "Impacts of acetone on the spray combustion of Acetone–Butanol–Ethanol (ABE)-Diesel blends under low ambient temperature", **Fuel**, v. 142, p. 109–116, fev. 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.10.009. .

WU, J., NING, H., MA, L., *et al.* "Pressure-dependent kinetics of methyl formate reactions with OH at combustion, atmospheric and interstellar temperatures", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 41, p. 26190–26199, 2018. DOI: 10.1039/C8CP04114H. .

XU, S., ZHU, R. S., LIN, M. C. "Ab initio study of the OH + CH<sub>2</sub>O reaction: The effect of the OH·OCH<sub>2</sub> complex on the H-abstraction kinetics", **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 38, n. 5, p. 322–326, maio 2006. DOI: 10.1002/kin.20166. .



YASUNAGA, K., MIKAJIRI, T., SARATHY, S. M., *et al.* "A shock tube and chemical kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of butanols", **Combustion and Flame**, v. 159, n. 6, p. 2009–2027, jun. 2012. DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.02.008.

YU, D., TIAN, Z.-Y., WANG, Z., *et al.* "Experimental and theoretical study on acetone pyrolysis in a jet-stirred reactor", **Fuel**, v. 234, p. 1380–1387, dez. 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.020. .

YU, Y., EZELL, M. J., ZELENYUK, A., *et al.* "Photooxidation of  $\alpha$ -pinene at high relative humidity in the presence of increasing concentrations of NO<sub>x</sub>", **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 20, p. 5044–5060, jun. 2008. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.02.026. .

YUSOFF, M. N. A. M., ZULKIFLI, N. W. M., MASUM, B. M., *et al.* "Feasibility of bioethanol and biobutanol as transportation fuel in spark-ignition engine: a review", **RSC Adv.**, v. 5, n. 121, p. 100184–100211, 2015. DOI: 10.1039/C5RA12735A. .

ZHANG, J., WEI, L., MAN, X., *et al.* "Experimental and Modeling Study of *n*-Butanol Oxidation at High Temperature", **Energy & Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3368–3380, 21 jun. 2012. DOI: 10.1021/ef3005042. .

ZHANG, R., SUN, W., TAO, T., *et al.* "Species diagnostics and modeling study of laminar premixed flames fueled by acetone–butanol–ethanol (ABE)", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 36, n. 1, p. 1303–1310, 2017. DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.023. .

ZHAO, Yan, 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. 215–241, maio 2008. DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x. .

ZHAO, Yuchao, WANG, B., LI, H., *et al.* "Theoretical studies on the reactions of formaldehyde with OH and OH<sup>-</sup>", **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 818, n. 1–3, p. 155–161, set. 2007. DOI: 10.1016/j.theochem.2007.05.018. .

ZHEN, X., WANG, Y., LIU, D. "Bio-butanol as a new generation of clean alternative fuel for SI (spark ignition) and CI (compression ignition) engines", **Renewable Energy**, v. 147, p. 2494–2521, mar. 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.10.119. .

ZHOU, C.-W., LI, Y., BURKE, U., *et al.* "An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements", **Combustion and Flame**, v. 197, p. 423–438, nov. 2018. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.08.006. .

ZHU, L., HASE, W. L. "Comparison of models for calculating the RRKM unimolecular rate constant  $k(E, J)$ ", **Chemical Physics Letters**, v. 175, n. 1–2, p. 117–124, nov. 1990. DOI: 10.1016/0009-2614(90)85528-K. .

ZHU, Y., DAVIDSON, D. F., HANSON, R. K. "1-Butanol ignition delay times at low temperatures: An application of the constrained-reaction-volume strategy", **Combustion**

**and Flame**, v. 161, n. 3, p. 634–643, mar. 2014. DOI:  
10.1016/j.combustflame.2013.06.028. .