



UFRRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INVESTIGAÇÃO DAS REAÇÕES UNIMOLECULARES NOS
MECANISMOS DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO DO
2,5-DIMETILFURANO**

ARNALDO CARLOS LUCAS

Seropédica

Abril de 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

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

Área de Concentração: Química

**INVESTIGAÇÃO DAS REAÇÕES UNIMOLECULARES NOS
MECANISMOS DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO DO
2,5-DIMETILFURANO**

ARNALDO CARLOS LUCAS

Sob a orientação do Professor

Glauco Favilla Bauerfeldt

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

Seropédica, RJ

Abril de 2020

L933i Lucas, Arnaldo Carlos, 1993-
INVESTIGAÇÃO DAS REAÇÕES UNIMOLECULARES NOS
MECANISMOS DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO DO 2,5
DIMETILFURANO / Arnaldo Carlos Lucas. - Seropédica,
2020.
86 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Química,
2020.

1. 2,5-dimetilfurano. 2. Pirólise. 3. Teoria do
Funcional de Densidade. 4. Teoria do Estado de
Transição. 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

ARNALDO CARLOS LUCAS

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração em Química

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20/04/2020

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Glauco Favilla Bauerfeldt. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Leonardo Baptista. Dr. FAT-UERJ

Thiago Messias Cardozo. Dr. UFRJ

Clarissa Oliveira da Silva. Dr^a. UFRRJ

Marcio Soares Pereira. Dr. UFRRJ



Emitido em 27/05/2021

DELIBERAÇÃO Nº 317/2020 - PPGQ (12.28.01.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 27/05/2021 18:16)

GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matrícula: 1716351

(Assinado digitalmente em 27/05/2021 17:34)

THIAGO MESSIAS CARDOZO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 085.145.227-28

(Assinado digitalmente em 31/05/2021 09:12)

LEONARDO BAPTISTA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 053.120.556-89

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
317, ano: **2020**, tipo: **DELIBERAÇÃO**, data de emissão: **27/05/2021** e o código de verificação: **3cbf3d4791**

AGRADECIMENTOS

Glauco, obrigado por expandir minha mente ao ponto de ser uma pessoa melhor nesse mundo, uma pessoa com mais conhecimento, conhecimento esse do mundo da quântica, um vilão das mentes que possuem medo de tentar conhecer seus mistérios magníficos que só conhecerá, que se permitir. Conhecimento político, onde aprendi a julgar um governo de forma correta e não apenas vê-lo como meio de corrupção para pessoas de má índole. Conhecimento de vida, onde você compartilhava histórias e experiências de vida e me fez evoluir ainda mais como ser humano, me ajudando a me tornar uma pessoa boa. E não posso esquecer é claro, o ponto de maior admiração em você grande mestre, mesmo sendo o cara mais inteligente que conheci na vida, tem a humildade do mesmo patamar, nunca e repito, jamais faltou com respeito comigo e qualquer pessoa que tivesse dificuldade para aprender seus ensinamentos, mesmo possuindo a visão mais ampla desse mundo, você ainda é um grande mestre/pai/amigo e é claro, melhor companheiro de mesa de bar. Você tem meu carinho para sempre e meu obrigado.

Agradecimento máximo também aos meus amigos/irmãos do melhor laboratório do mundo LCQ, onde compartilharam comigo histórias, conhecimentos, ajudas e um espaço no coração de cada um durante minha aventura no melhor mestrado desse planeta.

Agradecimento ultra aos amigos que criei durante a faculdade, onde cada um topava as maiores jornadas/aventuras que apenas eles aceitariam e graças a Deus, ainda topam até hoje.

Agradeço principalmente meu pai Paulo e minha mãe Jucineide, por me oferecerem todo apoio do mundo e sempre estarem ao meu lado quando necessário.

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

RESUMO

LUCAS, Arnaldo Carlos. **Investigação das Reações Unimoleculares nos Mecanismos de Pirólise e Combustão do 2,5-Dimetilfurano**. 2020. 80p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Furanos são combustíveis alternativos que podem ser misturados com diesel, aumentando o balanço energético e melhorando a performance da combustão. Entre eles, o 2,5-dimetilfurano (DMF) é encontrado. Está bem estabelecido que, entre as reações de iniciação, as decomposições unimoleculares são predominantes. Assim sendo, foi realizado o estudo dos caminhos de reação que representam as principais rotas para a decomposição unimolecular do DMF e para as reações dos principais produtos primários. Cálculos teóricos foram executados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ incluindo otimizações de geometria, cálculos de frequências vibracionais e caminhos de reação. Parâmetros cinéticos foram previstos ao nível de teoria do estado de transição variacional canônico. A dependência dos coeficientes de velocidade com a temperatura foi avaliada. Os caminhos de migração 2-3 de CH₃ e 3-2 de hidrogênio foram calculados. A migração de metila 2-3 leva para o 3,5-dimetilfuran-2(3H)-ildenio, que se dissocia, formando metilceteno e prop-1-ino. A migração 3-2 de hidrogênio, leva ao 2,5-dimetilfuran-3(2H)-ildenio, que se dissocia, formando o hexa-3,4-dien-2-ona. Esse último intermediário sofre isomerização e mais uma migração de hidrogênio com dissociação C – C simultânea, levando ao ceteno e but-1-ino. A migração de hidrogênio 3-4 leva ao hexa-4-in-2-ona e depois sofre uma dissociação levando ao ceteno e but-2-ino. A quebra da ligação C – O leva ao mesmo intermediário hexa-3,4-dien-2-ona. A dissociação de um hidrogênio da metila do DMF foi calculada levando ao (5-metilfuran-2-il)-metil. Os coeficientes de velocidade foram calculados e coeficientes de velocidade globais, em função da temperatura, para a decomposição unimolecular de DMF se ajustam à expressão de Arrhenius: $k_{\text{global}} = 4,32 \times 10^{15} \exp(-77,62/RT) \text{ s}^{-1}$ com os parâmetros expressos nas unidades s^{-1} e kcal.mol^{-1} . Reações do intermediário DMF-H, produto da dissociação unimolecular, também foram investigadas. O caminho de migração 3-2 leva ao 5-oxohexa-2,3-dien-1-il. Este sofre isomerização e uma dissociação até chegar ao ceteno e buta-1,2-dien-4-il. Outra rota é iniciada pela migração de hidrogênio 4-5, levando ao 2-metil-5-metildieno-2,5-dihidrofuran-3-il, onde este tem uma dissociação chegando ao 1-[(but-3-in-2-il)oxi]etenil até chegar ao ceteno e but-1-in-3-il. A migração de uma metila 5-4 leva ao 3-metil-5-metildenoxolano-4il-2-ildenio, que passa por outras três etapas até chegar ao carbonil e penta-1,2,4-trieno. A última rota inicia-se com a quebra da ligação C – O levando ao 5-oxohexa-1,2-dien-4-il e depois passa por mais três etapas chegando ao ceteno e buta-1,2-dien-4-il. Esse trabalho apresenta novos dados sobre o estudo da pirólise do DMF com resultados próximos do experimental e caminhos de reações unimoleculares não vistos anteriormente.

Palavras-chaves: 2,5-dimetilfurano, pirólise, teoria do funcional de densidade, teoria do estado de transição.

ABSTRACT

LUCAS, Arnaldo Carlos. **Investigation of the Unimolecular Reactions in the Pyrolysis and Combustion Mechanisms for 2,5-dimethylfuran.** 2020. 80p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Furans are alternative fuels that can be mixed with diesel, increasing the energy balance and improving combustion performance. Among them, 2,5-dimethylfuran (DMF) is found. It is well established that, among initiation reactions, unimolecular decompositions are predominant. Therefore, the study of the reaction pathways that represent the main routes for the unimolecular decomposition of DMF and for the reactions of the main primary products was carried out. Theoretical calculations were performed at CCSD (T)/aug-cc-pVTZ//M06 2X/aug-cc-pVTZ level including geometry optimizations, vibrational frequency calculations and reaction paths. Kinetic parameters were predicted at the level of canonical variational transition state theory. The dependence of the rate coefficients with the temperature was evaluated. Migration paths 2-3 of CH₃ and 3-2 of hydrogen were calculated. The migration of methyl 2-3 leads to 3,5-dimethylfuran-2(3H)-ylidene, which dissociates, forming methylketene and prop-1-yne. The 3-2 hydrogen migration leads to 2,5-dimethylfuran-3(2H)-ylidene, which dissociates, forming the hexa-3,4-dien-2-one. This last intermediate undergoes isomerization and another hydrogen migration with simultaneous C - C dissociation, leading to ketene and but-1-ene. The migration of hydrogen 3-4 leads to hexa-4-en-2-one and then undergoes a dissociation leading to ketene and but-2-ene. Breaking the C - O bond leads to hexa-3,4-dien-2-one. The dissociation of a methyl hydrogen from DMF was calculated leading to (5-methylfuran-2-yl)methyl. The rate coefficients were calculated and the global rate coefficients, as a function of temperature, for the unimolecular decomposition of DMF are adjusted to the Arrhenius expression: $k_{\text{global}} = 4.32 \times 10^{15} \exp(-77.62 / RT)$ with the parameters expressed in units of s⁻¹ and kcal.mol⁻¹. Reactions of the intermediate DMF-H, a product of unimolecular dissociation, were also investigated. The 3-2 migration path leads to 5-oxohexa-2,3-dien-1-yl. It undergoes isomerization and dissociation until it reaches cetene and buta-1,2-dien-4-yl. Another route is initiated by the migration of hydrogen 4-5, leading to 2-methyl-5-methyldiene-2,5-dihydrofuran-3-yl, where this has a dissociation reaching 1-[(but-3-yn-2-yl)oxy]ethenyl until it reaches cetene and but-1-yn-3-yl. The migration of a 5-4-methyl leads to 3-methyl-5-methylideneoxolan-4-yl-2-ylidene, which goes through another three stages until it reaches carbonyl and penta-1,2,4-triene. The last route starts with the breaking of the C - O bond leading to the 5-oxohexa-1,2-dien-4-yl and then goes through three more steps reaching the ketene and buta-1,2-dien-4-yl. This work presents new data on the study of DMF pyrolysis with results close to the experimental and unimolecular reaction paths not previously seen.

Keywords: 2,5-dimethylfuran, pyrolysis, density functional theory, transition state theory

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos diferentes combustíveis	12
Tabela 2: Condições experimentais do Ar e DMF	19
Tabela 3: Distâncias interatômicas, ângulos e diedros entre os átomos dos pontos estacionários da rota 1	41
Tabela 4: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 1	42
Tabela 5: Distâncias interatômicas, ângulos e diedros entre os átomos dos pontos estacionários da rota 2	43
Tabela 6: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 2.....	44
Tabela 7: Distâncias interatômicas, ângulos e diedros entre os átomos dos pontos estacionários da rota 3	46
Tabela 8: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 3.....	46
Tabela 9: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 4.....	48
Tabela 10: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota de dissociação.....	49
Tabela 11: Coeficientes de velocidade (s^{-1}) em função da temperatura.	51
Tabela 12: Coeficientes de velocidade para as reações reversas em função da temperatura. ..	52
Tabela 13: Diferença de H, S e G dos estados de transição.	59
Tabela 14: Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial retirados dos k_{global} dos trabalhos	64
Tabela 15: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 5	67
Tabela 16: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 6	68
Tabela 17: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 7	69
Tabela 18: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 8	70
Tabela 19: Coeficientes de velocidade (s^{-1}) em função da temperatura.	73
Tabela 20: Coeficientes de velocidade calculados para as reações reversíveis em função da temperatura.	74
Tabela 21: Diferença de H, S e G dos estados de transição.	81
Tabela 22: Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial retirados do $k_{global-2}$	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: 2,5-dimetilfurano	18
Figura 2: Concentração por tempo de átomos de hidrogênio em diferentes temperaturas.....	19
Figura 3: Rotas de formação de átomos de hidrogênio na pirólise do DMF indicado por análise do fluxo de reação com o mecanismo modificado do estudo.....	20
Figura 4: Rotas exploradas da decomposição unimolecular do DMF.....	22
Figura 5: Relação de fração consumida de DMF e geração de produtos	23
Figura 6: Energia potencial da decomposição unimolecular do DMF. Energia a 0 K computada usando o método CBS-QB3 e otimização de geometria no nível de teoria B3LYP/6-311+G(2d,p)	23
Figura 7: Pressão no cilindro e taxa de calor liberada com diferentes cargas a 0.38 MPa BMEP (a) e 0.63 MPa BMEP (b).....	26
Figura 8: Emissão de 1,3-butadieno variando com as cargas do motor para os três combustíveis testados	26
Figura 9: Emissão de benzeno variando com as cargas do motor para os três combustíveis testados	27
Figura 10: Emissão de acetaldeído variando com as cargas do motor para os três combustíveis testados	28
Figura 11: Pontos em uma superfície de energia potencial.	33
Figura 12: Nomenclatura dos carbonos no DMF	38
Figura 13: Espectros Vibracionais Experimental (acima) e Teórico (abaixo)	39
Figura 14: Reações iniciais de dissociação do DMF.....	40
Figura 15: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 1	41
Figura 16: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 2	43
Figura 17: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 3	45
Figura 18: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 4	47
Figura 19: Pontos estacionários localizados ao longo da rota de dissociação.....	48
Figura 20: Energia dos pontos estacionários durante a coordenada de reação.....	49
Figura 21: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 1 .	53
Figura 22: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 1	54
Figura 23: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade da rota 2	54
Figura 24: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 2	55
Figura 25: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade da rota 3	55
Figura 26: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 3	56
Figura 27: Curva de coeficiente de velocidade da rota 4	56
Figura 28: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 4	57
Figura 29: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as etapas determinantes das rotas 1, 2, 3 e 4 e dissociação.	58

Figura 30: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as reações de maior contribuição e a curva de Arrhenius para o coeficiente de velocidade global.	61
Figura 31: Taxa de contribuição em função da temperatura.	62
Figura 32: Comparação entre as curvas de Arrhenius deste trabalho, do experimental de Lifshitz <i>et al.</i> e do teórico de Sirejan e Fournet.	63
Figura 33: Nomenclatura dos carbonos no DMF-H	65
Figura 34: Reações iniciais de dissociação do DMF-H.....	65
Figura 35: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 5	66
Figura 36: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 6	68
Figura 37: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 7	69
Figura 38: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 8	70
Figura 39: Energia dos pontos estacionários durante a coordenada de reação.....	71
Figura 40: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 5.	75
Figura 41: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 5.	76
Figura 42: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 6.	77
Figura 43: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 6.	77
Figura 44: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 7.	78
Figura 45: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 7.	78
Figura 46: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 8.	79
Figura 47: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 8.	79
Figura 48: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as etapas determinantes das rotas 5, 6, 7, 8 e a $k_{\text{global-2}}$	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 ESTUDOS EXPERIMENTAIS DA PIRÓLISE DO 2,5-DIMETILFURANO	17
3.2 ESTUDOS TEÓRICOS ACERCA DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO UNIMOLECULAR DO 2,5-DIMETILFURANO	20
3.3 ESTUDOS DA COMBUSTÃO DE 2,5-DIMETILFURANO EM MOTORES	24
3.4 REFERENCIAL TEÓRICO	28
3.4.1 <i>Teoria do Funcional de Densidade</i>	28
3.4.2 <i>Bases</i>	31
3.4.3 <i>Superfícies de Energia Potencial</i>	32
3.4.4 <i>Teoria de Estado de Transição Variacional Canônica</i>	33
4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	35
4.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	36
4.3 CÁLCULOS CINÉTICOS.....	37
5 RESULTADOS I: REAÇÕES UNIMOLECULARES DE 2,5-DIMETILFURANO	38
5.1 PROPRIEDADES MOLECULARES E CAMINHOS DE REAÇÃO	38
5.1.1 <i>Distâncias Interatômicas e Frequências Vibracionais do DMF</i>	38
5.1.2 <i>Pontos Estacionários e Caminhos de Reação</i>	39
5.2 ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DAS REAÇÕES UNIMOLECULARES.....	50
6 RESULTADOS II: REAÇÕES UNIMOLECULARES DE (5-METIL-FURAN-2-IL)- METIL	65
6.1 PONTOS ESTACIONÁRIOS E CAMINHOS DE REAÇÃO	65
6.2 ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DAS REAÇÕES UNIMOLECULARES.....	72
7. CONCLUSÕES	82
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

2. INTRODUÇÃO

O interesse na substituição dos combustíveis à base de hidrocarbonetos mostra-se cada vez maior, visando soluções economicamente viáveis em termos de fontes de energia que sejam renováveis e que possam contribuir para a diminuição da emissão dos gases de efeito estufa. Nesta busca, biocombustíveis tem se mostrado as soluções mais atraentes. Entre estes, etanol é o mais usado em cenário global, atuando como o substituto da gasolina ou misturado a ela (CHARLES, RYAN, *et al.*, 2007).

Tendo em visto a crise do petróleo em 1973, que atingiu o mundo inteiro, no Brasil o impacto foi menor devido a geração do etanol combustível. Em novembro de 1975, motivado pela primeira crise do petróleo, teve o início do Programa Nacional do Alcool. O Brasil, através do programa PROALCOOL, se destacou como um país pioneiro neste cenário. O principal objetivo era diminuir a dependência do Brasil em relação à importação de petróleo e derivados (MACHADO, 2015). Desde de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o intuito de inserir o biodiesel na matriz energética brasileira. Assim, tornou-se obrigatório a mistura de biodiesel ao diesel fóssil e, com o amadurecimento do mercado nacional, foi estipulado em março de 2018 que o novo percentual do teor de biodiesel na mistura fosse de 10% (BRASIL, 2016).

Uma substância derivada da frutose, que tem propriedades aceitáveis para ser considerada um combustível renovável é o 2,5-dimetilfurano (DMF). Ao compararmos DMF com etanol e outros combustíveis (**Tabela 1**), podemos ver que o DMF possui densidade de energia 40% maior que a do etanol, ponto de ebulição superior (20 K acima do ponto de ebulição do etanol) e não é solúvel em água (o caráter hidrofílico do etanol facilita sua contaminação por absorção de água da atmosfera) (ROMÁN-LESHKOV, 2007).

Tabela 1: Propriedades dos diferentes combustíveis

Parâmetros	Diesel	Bioetanol	DMF	Gasolina
Fórmula química	C12–C25	C ₂ H ₆ O	C ₆ H ₈ O	C4–C12
Número de cetano	52,1	8	9	10–15
Conteúdo de oxigênio (%)	0	34,78	16,67	0
Relação estequiométrica do ar / combustível	14,3	8,95	10,79	14,7
Solubilidade em água (% em peso, 20 °C)	Insignificante	Miscível	Insignificante	Insignificante
Densidade energética (MJ/L)	34,92	23	31,5	35
Temperatura de autoignição (°C)	180-220	434	286	420

Fonte: Adaptado de (XIAO, HOU, *et al.*, 2017)

O número de cetano é a medida da qualidade dos combustíveis relativa à performance de combustão do diesel. Esse índice está relacionado com a velocidade de ignição, que corresponde ao período entre o início da injeção de combustível e o tempo de ignição. A combustão de boa qualidade ocorre com ignição rápida seguida de combustão completa do combustível. O número de cetano adequado do combustível favorece o bom funcionamento do motor. Baixos valores de índice de cetano acarretam dificuldades de partida a frio, depósito de fuligem nos pistões e mau funcionamento do motor. Podemos listar algumas vantagens com alto valores de índice de cetano como: permitir o aquecimento mais rápido do motor, reduzir a possibilidade de erosão dos pistões e possibilitar funcionamento do motor com baixo nível de ruído (GUAN, ZHAI e HAN, 2019).

Conteúdo de oxigênio é a razão entre massa de oxigênio contida em 1 mol do combustível e a massa molar do combustível, expressa em porcentagem e implica diretamente na relação estequiométrica do ar/combustível, que é a quantidade que cada combustível específico utiliza de oxigênio, para atingir o ponto estequiométrico de sua reação de combustão completa. Quanto maior a demanda por ar na combustão, maior a produção e emissão de NOx. Devido as grandes cadeias carbônicas do diesel e da gasolina em relação ao etanol e DMF, nota-se a maior demanda por oxigênio para a reação de combustão implicando diretamente na relação estequiométrica ar/combustível (MACHADO, 2015).

Solubilidade em água é uma propriedade importante do combustível. Devido à baixa solubilidade do DMF em água, ele não absorve água do ar como o etanol faz, assim sendo, o DMF pode ser armazenado de maneira mais estável, sem ser contaminado ou poluído pela água em tubulações de transporte subterrâneo (XIAO, HOU, *et al.*, 2017).

Densidade energética é o quanto ele pode oferecer de energia ao motor por litro de seu conteúdo. Nota-se a densidade energética do DMF superior à do etanol e comparável à de diesel e da gasolina.

Temperatura de autoignição é a temperatura limite em que os combustíveis, despreendendo gases, entram em combustão (se incendiam) ao entrar em contato com o oxigênio, independentemente de qualquer fonte de calor, apenas por estarem aquecidos e esse dado

influencia no atraso de ignição¹ junto a mistura ar/combustível e conseqüentemente nos processos posteriores (GUAN, ZHAI e HAN, 2019).

A adoção de um novo combustível, entretanto, passa por um processo de decisão que inclui, em primeiro plano, o estudo do comportamento cinético da sua combustão e a verificação da necessidade de adaptação mútua dos motores de combustão interna ao novo combustível. A análise do perfil cinético da combustão, por sua vez, é realizada a partir das ferramentas da Cinética Química, quando se investiga um modelo ou mecanismo de combustão buscando conhecer a evolução temporal das espécies químicas e da temperatura, no decorrer da reação. Adota-se um modelo, inicialmente, dito zero-dimensional, onde somente a parte química é introduzida, negligenciando os efeitos causados pelos fenômenos de transporte (massa e calor) no interior da câmara de combustão. Dessa forma, a preparação de um modelo cinético é uma etapa importante na pesquisa de novos combustíveis.

Neste trabalho, é proposta uma reavaliação das reações unimoleculares de DMF que contribuem para a iniciação de seus mecanismos de pirólise e combustão.

A previsão de novos caminhos de reação e seus coeficientes de velocidade permite que modificações nos mecanismos de reação disponíveis na literatura sejam realizadas e, dessa forma, novos modelos químicos cinéticos têm sido propostos. Eventualmente, parâmetros cinéticos presentes nesses modelos são estimados a partir de dados cinéticos obtidos para processos químicos semelhantes e a inclusão de parâmetros cinéticos melhores gera modelos químicos mais confiáveis.

Para determinar esses novos parâmetros, é feita uma análise de velocidade de cada reação do modelo em estudo, comparando cada etapa uma com a outra a partir das suas leis de velocidades, em diferentes instantes de tempo. Com o mecanismo de reação completo, é possível determinar as concentrações de cada espécie e a temperatura em função do tempo. Com a temperatura pré-definida, é possível calcular o coeficiente de velocidade, através de uma equação de Arrhenius. A velocidade de uma dada etapa pode ser obtida como o produto das concentrações de cada espécie envolvida na etapa (elevadas à sua ordem) e o coeficiente de velocidade da mesma, como definido pela lei de velocidade. Com a soma das velocidades de todas etapas, em um tempo definido, é obtida a velocidade global e, analisando individualmente cada etapa, é ainda possível determinar as que contribuem mais ou menos para a cinética global

¹ O atraso da ignição é definido como o intervalo de tempo entre o início da injeção do combustível e o início da combustão.

do processo. Desta forma, fica claro que a análise de velocidade é uma ferramenta necessária para identificar etapas com maior contribuição para a cinética de uma reação ou etapas de um modelo. E usando essa linha de pensamento, é possível determinar também as reações ou etapas que podem ser descartadas por possuírem uma contribuição irrelevante para o modelo, reduzindo assim o mecanismo (PESSANHA, 2015).

3. OBJETIVO

Investigar, usando métodos teóricos, os caminhos de reações unimoleculares que se mostram possíveis etapas de iniciação nos mecanismos de pirólise e combustão de 2,5-dimetilfurano e de intermediários importantes ao mecanismo.

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) O estudo teórico das reações de decomposição unimolecular de DMF e das reações consecutivas que levam aos produtos finais observados nos experimentos de pirólise;
- b) O estudo teórico das reações de decomposição unimolecular do intermediário (5-metil furan-2-il)-metil e das reações consecutivas que levam aos produtos finais observados nos experimentos de pirólise;
- c) Obter dados cinéticos e termodinâmicos para as etapas elementares e investigar sua dependência com a temperatura;

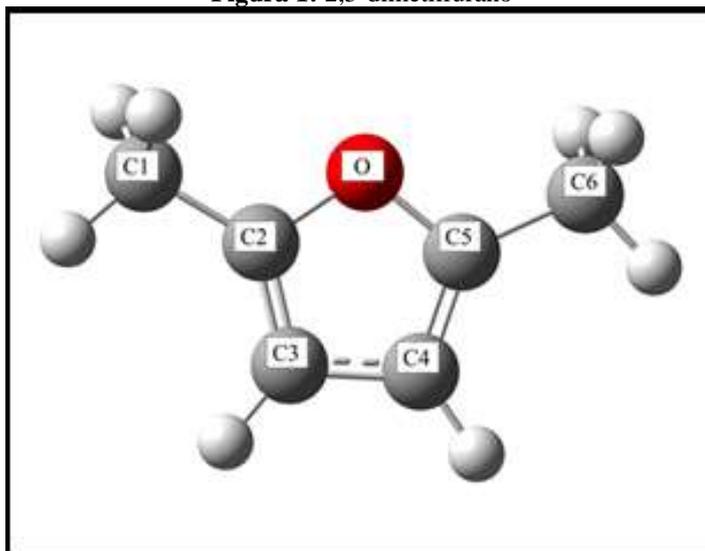
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a melhor apresentação, este capítulo será dividido em seções, que compreendem os temas principais abordados nesta dissertação: (3.1) Estudos Experimentais da Pirólise de DMF; (3.2) Estudos Teóricos acerca das Reações de Decomposição Unimolecular de DMF; (3.3) Modelos de Combustão de DMF; (3.4) Referencial Teórico.

3.1 Estudos Experimentais da Pirólise do 2,5-Dimetilfurano

Lifshitz, Tamburu e Shashua (1998) estudaram as reações térmicas do 2,5-dimetilfurano **FIGURA 1** através das ondas de choque refletidas em um tubo de choque de acionador pressurizado de pulso único dentro da faixa de temperatura de 1070-1360 K e densidades globais de aproximadamente 3×10^{-5} mol/cm³. O principal produto encontrado após o choque é o monóxido de carbono. Outros produtos encontrados (em ordem decrescente de abundância) foram C₄H₄, C₂H₂ e CH₄ e, na mesma abundância, C₂H₄, C₂H₆, CH₂CHCHCH₂, ciclopentadieno ρ -C₃H₄ e α -C₃H₄ e 2-metilfurano. Alguns isômeros do C₄H₆, C₅H₆ e C₅H₈ e outros produtos foram encontrados em menores quantidades. Coeficientes de velocidade de primeira ordem encontrados no experimento foram expressos por: $k_{\text{total}} = 10^{16,22} \exp(-77,5/RT)$, com os parâmetros expressos em s⁻¹ e kcal.mol⁻¹. A pirólise foi interpretada a partir da proposta do mecanismo descrito a seguir. A quebra do anel e as reações consecutivas dos radicais livres primariamente formado sob o aquecimento decorrente do choque térmico é responsável pelo surgimento de um grande número de produtos. A migração do grupo metila do carbono 2 para o carbono 3 no anel com eliminação do CO produz quatro isômeros de C₅H₈ no processo unimolecular. Um processo unimolecular adicional é a decomposição do DMF para CH₃CO e C₄H₅, que dá início a reações de radicais livre importantes. Outro canal de iniciação é possível através da dissociação de hidrogênio do grupo da metila. O radical (5-metil furan-2-il)-metil, obtido no processo de dissociação do átomo de hidrogênio, decompõe-se em canais semelhantes do DMF para produzir, principalmente o C₅H₇, que é precursor do ciclopentadieno.

Figura 1: 2,5-dimetilfurano



Fonte: O autor

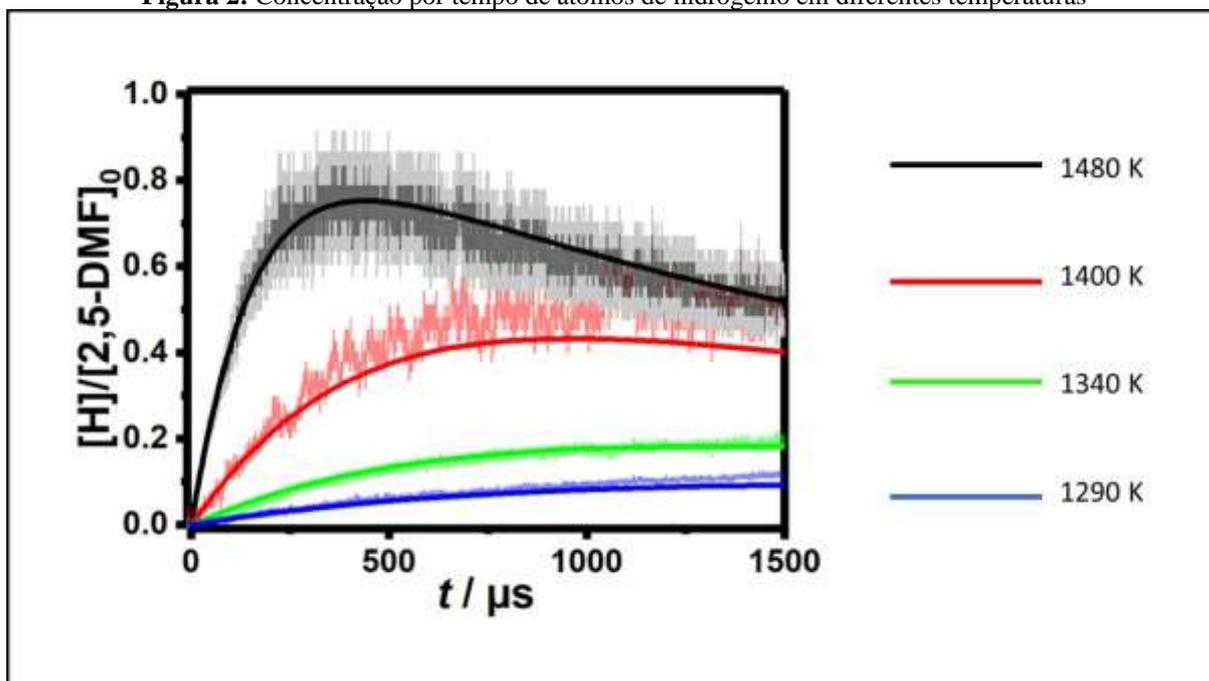
O trabalho de Liu et al. (2014) concentra-se na química das chamas dos furanos de baixa pressão. Em uma faixa de 20 a 40 mbar, utilizando duas chamas laminares pré-misturadas de furano e diluídas em argônio, foram estudadas em duas razões de equivalência ($\phi = 1.0$ e 1.7). Os perfis foram mensurados utilizando cromatografia em fase gás acoplada a espectrometria de massa por feixe molecular e ionização por elétrons (EI-MBMS - *electron-ionization molecular-beam mass spectrometry*). A cromatografia permitiu a separação de isômeros e, através da técnica de alta resolução de massas, foi possível realizar a detecção e elucidação estrutural de espécies estáveis e reativas. As frações molares de reagentes, produtos e intermediários estáveis e radicais foram medidas em função da distância (altura) da chama a partir da saída do queimador.

Nos estudos conduzidos por Weber, Friese e Olzmann (2018), foi utilizado o tubo de choque para investigar a decomposição unimolecular do DMF e junto a isso, um detector de hidrogênio resolvido no tempo através da espectroscopia atômica (ARAS - *atomic resonance absorption spectroscopy*) para obter a informação direta da quantidade de hidrogênios atômicos formados nos caminhos de reações do combustível em estudo. Os perfis da concentração dos átomos de hidrogênio em função do tempo foram avaliados em faixa de temperatura de 1200 – 1900 K e pressão entre 0.7 e 1.6 bar.

Weber, Friese e Olzmann (2018) compararam seus resultados experimentais com resultados obtidos por simulações numéricas, e descobriu-se que a concordância entre estes resultados poderia ser notavelmente melhorada ajustando coeficientes de velocidade de algumas reações selecionadas utilizando uma versão modificada do mecanismo proposto por

Liu et al. (2014). Na **Figura 2** podem ser observados os perfis de concentração de hidrogênio em função do tempo e em diferentes temperaturas, medidos por ARAS, no experimento da pirólise do DMF. As diferentes cores nos perfis indicam diferentes temperaturas, o azul está a 1290 K, o verde a 1340 K, o vermelho a 1400 K, o preto a 1480 K e o sombreamento cinza é $\pm 10\%$ de incerteza incluída. As linhas trêmulas são relacionadas as concentrações detectadas pelo ARAS e os perfis simulados pelo mecanismo modificado (reações elementares, coeficientes de velocidade e dados termodinâmicos) são as linhas sólidas (WEBER, FRIESE e OLZMANN, 2018). Utilizaram o mecanismo de Somers *et al.* (2014) como base sendo ele calculado com métodos químicos quânticos, cálculos de coeficientes de velocidades a partir da Teoria do Estado de Transição e uma aproximação da equação mestra do RRKM e para melhorar o desempenho do modelo modificado, foi adotado as parametrizações dos coeficientes de velocidades para algumas reações a pressão de 1 bar e também implementado as reações de formação e consumo do α -carbeno. Na **Tabela 2** podem ser observadas as condições experimentais do AR e DMF no experimento de pirólise.

Figura 2: Concentração por tempo de átomos de hidrogênio em diferentes temperaturas



Fonte: (WEBER, FRIESE e OLZMANN, 2018)

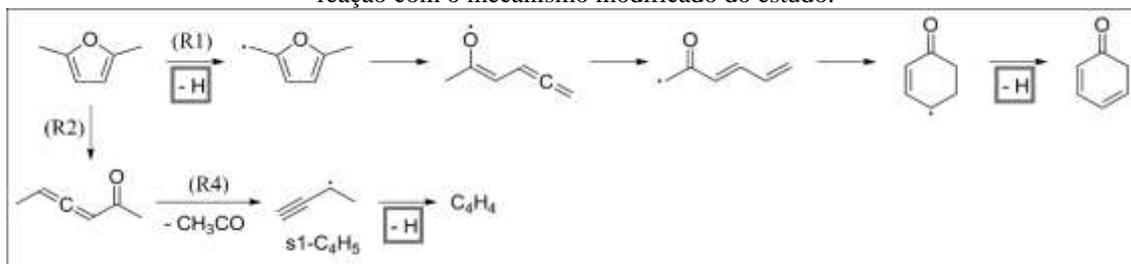
Tabela 2: Condições experimentais do Ar e DMF

T/K	P/bar	[Ar]/mol cm ⁻³	[DMF] ₀ /mol cm ⁻³
1290	1,64	1,5x10 ⁻⁵	6,1x10 ⁻¹¹
1340	1,68	1,5x10 ⁻⁵	6,6x10 ⁻¹¹
1400	1,61	1,4x10 ⁻⁵	4,7x10 ⁻¹¹
1480	1,60	1,3x10 ⁻⁵	5,2x10 ⁻¹¹

Fonte: (WEBER, FRIESE e OLZMANN, 2018)

Com base no modelo modificado, as principais vias de produção de hidrogênio na pirólise do DMF poderiam ser ainda mais caracterizadas, e a influência no aumento da metilação no anel do furano no mecanismo e na cinética da formação do átomo de hidrogênio, pôde ser examinado, o que antes não era possível. As análises de fluxo revelaram três principais fontes de átomos de hidrogênio em reações de curta escala de tempo, que são apresentadas na **Figura 3**. Os átomos de hidrogênio são principalmente produzidos pela decomposição do radical 1-butino-3-il (C_4H_5), o qual é formado pelas reações R2 e R4 consecutivamente. A quebra de ligação C-H unimolecular em um dos grupos metil do DMF via reação R1, se torna a segunda rota mais importante para produção de hidrogênio, de acordo com Sirjean e Fournet (2013) na discussão original deles no mecanismo de oxidação e pirólise do DMF. Além disso, a decomposição do produto da cisão da ligação C-H, 2-metil-5-furil- CH_2 , contribui para a formação de átomos de hidrogênio (reações da rota superior na **Figura 3**) (WEBER, FRIESE e OLZMANN, 2018).

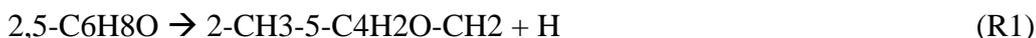
Figura 3: Rotas de formação de átomos de hidrogênio na pirólise do DMF indicado por análise do fluxo de reação com o mecanismo modificado do estudo.



Fonte: Adaptado de (WEBER, FRIESE e OLZMANN, 2018).

3.2 Estudos Teóricos acerca das Reações de Decomposição Unimolecular do 2,5-Dimetilfurano

Posteriormente, o mecanismo de pirólise foi reavaliado. Nesta proposta de Sirjean e Fournet (2013), a pirólise do DMF pode ser iniciada pela reação 1 (R1) através da quebra da ligação C-H da metila ou pela reação 2 (R2) através da abertura direta do anel, onde, devido a simetria, apenas um produto é formado.



As energias de dissociação das ligações entre C-H das metilas (~86,04 kcal.mol⁻¹) e entre C-H do anel (~129,06 kcal.mol⁻¹) foram calculadas para o furano (apenas no anel), 2-metilfurano e 2,5-dimetilfurano e foi observado que a formação de átomos de hidrogênio através da cisão da ligação C-H no anel requer uma demanda energética elevada em relação às metilas, por isso apenas a dissociação do hidrogênio da metila é considerada (SIMMIE e CURRAN, 2009).

Em seus estudos, Sirjean e Fournet (2013) deixam claro uma importância em relação à reação 2. Dois possíveis produtos são formados a partir do reagente gerado em R2, considerando os seguintes passos nas reações 3 (R3) e 4 (R4):

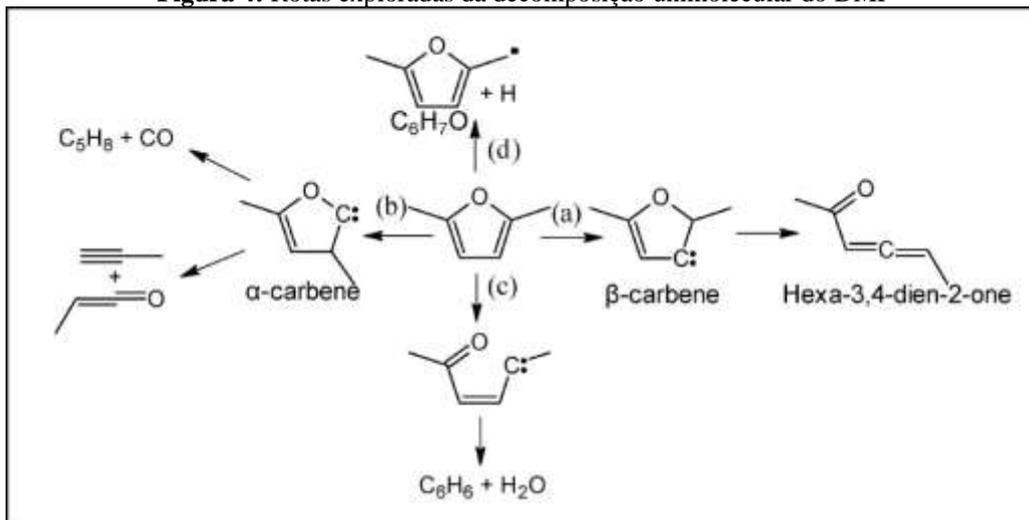


onde particularmente a consecutiva decomposição do segundo radical (CH≡C-CH-CH₃) produzido em R4 gera átomos de hidrogênio.

Como algumas rotas de decomposição permaneciam desconhecidas, nesse trabalho foram exploradas um grande número de vias como: quebra inicial da ligação C-H, abertura do anel birradical, migração de átomo de hidrogênio e grupo de metila envolvendo carbenos intermediários. Baseado na superfície de energia potencial, foram calculados os dados termoquímicos e os coeficientes de velocidade no limite de alta-pressão e logo em seguida incluídos em um pequeno mecanismo cinético detalhado para a decomposição unimolecular do DMF (SIRJEAN e FOURNET, 2013).

Foram propostos quatro caminhos para a decomposição unimolecular do DMF que estão resumidos na **Figura 4**. Dos quatro caminhos temos: (a) transferência do átomo de hidrogênio do carbono 3 para o carbono 2 formando o β-carbeno, (b) transferência do grupo metila do carbono 2 para o carbono 3 levando à α-carbeno, (c) quebra de ligação C-O levando à abertura do anel, e (d) quebra da ligação C-H da metila levando ao radical C₆H₇O e ao átomo de hidrogênio (SIRJEAN e FOURNET, 2013).

Figura 4: Rotas exploradas da decomposição unimolecular do DMF



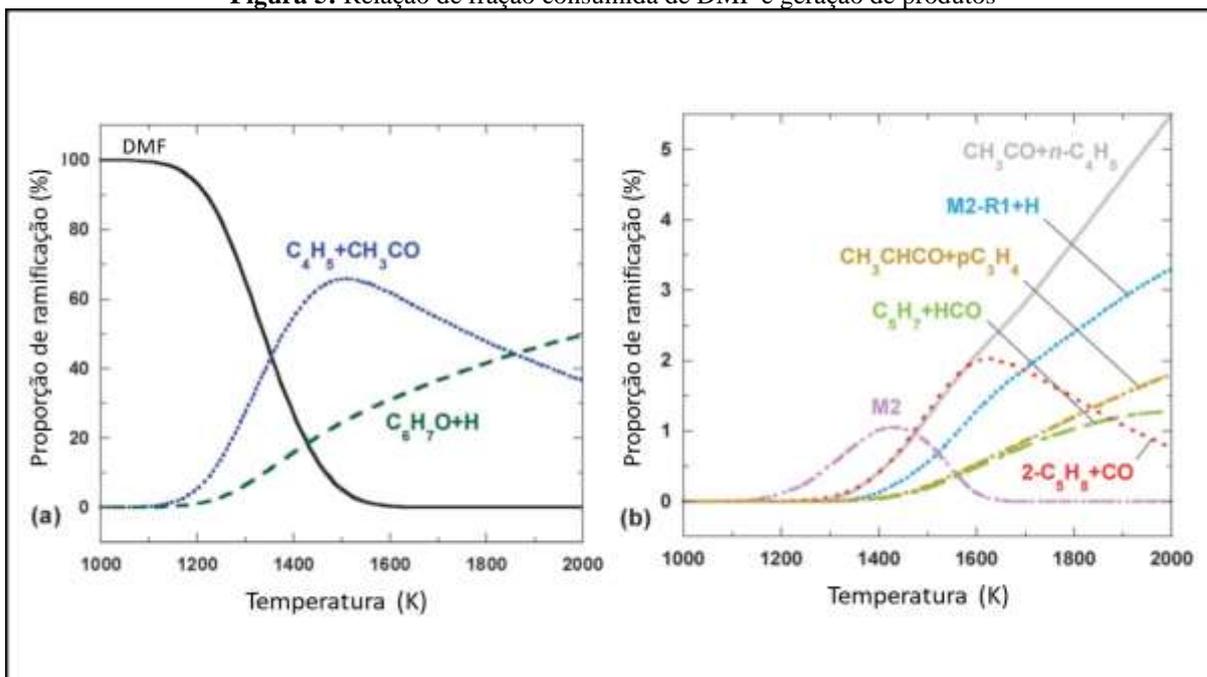
Fonte: Adaptado de (SIRJEAN e FOURNET, 2013)

O modelo CBS-QB3 (*Complete Basis Set*) que servem para extrapolar várias energias “single-point” para uma energia exata, e o “QB3” utilizado para localização mínima da população, envolveu uma otimização de geometria e um cálculo de frequência no nível de teoria B3LYP/6-311G(2d,d,p) para cada estrutura (SIRJEAN e FOURNET, 2013).

A barreira de energia para a formação do β -carbene através da migração de hidrogênio na rota (a) foi encontrada no valor de $69,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A transferência do grupo metila que leva a formação do α -carbene na rota (b) enfrenta uma barreira de energia de $81,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Para o rompimento da ligação C-O que dá início a abertura do anel, a barreira de energia relatada foi de $81,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. E por último, a quebra na ligação C-H levando a formação de $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$ mais um átomo de hidrogênio enfrenta uma barreira de $84,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (SIRJEAN e FOURNET, 2013).

Sirjean e Fournet (2013) investigaram a evolução temporal do consumo de DMF, utilizando o modelo cinético de Lifshitz *et al.* (1998), simulando os experimentos de tubo de choque com valores de temperatura na faixa entre 1000 K e 2000 K. Os resultados são reproduzidos na **Figura 5a**. As contribuições dos demais canais unimoleculares foram calculadas, sendo menos de 2% abaixo de 1600 K. Acima de 1600 até 2000 K, os outros canais passam a ter um papel um pouco maior (mesmo assim em pequena contribuição) comparadas as duas principais rotas de decomposição, que podem ser observadas na **Figura 5b** sendo o M2 o 2,4-dimetilfurano e o M2-R1 o (4-metilfuran-2-il)metil nomeados assim no trabalho de Sirejan e Fournet (2013). Em 2000 K, a contribuição de 5,5% é alcançada para o canal de saída que leva a formação de CH_3CO e $n\text{-C}_4\text{H}_5$.

Figura 5: Relação de fração consumida de DMF e geração de produtos

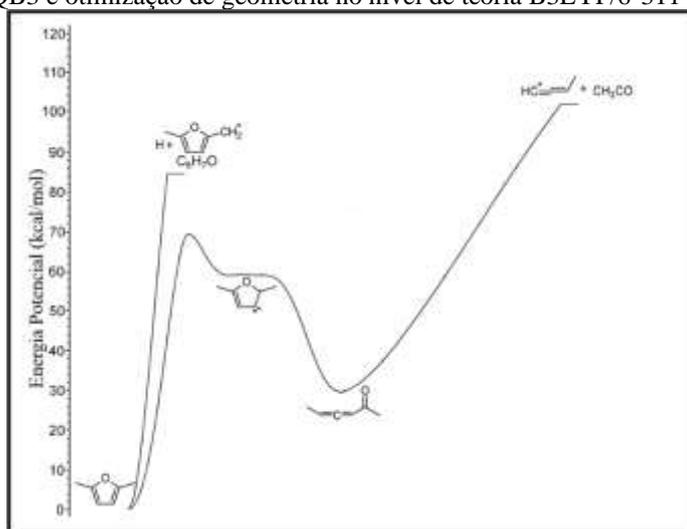


Fonte: Adaptado de (SIRJEAN e FOURNET, 2013)

O consumo do DMF, segundo este modelo, se mostra a partir de 1150 K. De todos os caminhos possíveis, dois foram computados como os de maiores importância para a saída da decomposição unimolecular do DMF: o caminho d (**Figura 4**) que é iniciado pela quebra de ligação do C-H e o caminho a (**Figura 4**) que vai à β -carbênio, depois ao hexa-3,4-dien-2-ona e sofre dissociação finalizando com $C_4H_5 + CH_3CO$.

A sequência das reações citadas pode ser observada na **Figura 6**:

Figura 6: Energia potencial da decomposição unimolecular do DMF. Energia a 0 K computada usando o método CBS-QB3 e otimização de geometria no nível de teoria B3LYP/6-311+G(2d,p)



Fonte: Adaptado de (SIRJEAN e FOURNET, 2013)

3.3 Estudos da Combustão de 2,5-Dimetilfurano em Motores

Estudos sobre a aplicação de DMF em motores foram realizados. Daniel e colaboradores examinaram os efeitos da qualidade antidetonante e velocidade de queima do tempo de ignição e carga em um motor de injeção direta e ignição por centelha (DISI – *Direct-Injection Spark-Ignition*) alimentado por DMF, reportando que o combustível possui características de combustão próximas às da gasolina e emissão de gases após queima semelhante ao perfil de emissão da gasolina (DANIEL, TIAN, *et al.*, 2011). Também foi examinada a mistura de DMF com outro combustível em motores de ignição por centelha e demonstrou-se que ele é promissor para sistema de injeção dupla. O perfil de combustão e emissão de gases em motores a diesel foram também investigados (DANIEL, XU, *et al.*, 2012).

A queima de muitos combustíveis resulta em emissões que são prejudiciais à saúde dos seres humanos e outros seres vivos também. Mesmo em pequenas quantidades, algumas emissões de alguns gases não regulamentados podem prejudicar gravemente a saúde da população em grandes áreas. O DMF possui uma vantagem quando se trata desse assunto pois, sua adição ao diesel, causa a redução efetiva de fuligem no motor à diesel (ZHANG, CHEN, *et al.*, 2013). Alguns gases não regulamentados como formaldeído, acetaldeído ou benzeno são encontrados na emissão de gases após queima de DMF.

A emissão de todos os gases diminui com o aumento da carga, e, quando misturados ao diesel, o formaldeído e benzeno diminuem, enquanto o acetaldeído aumenta. Estudaram a combustão e características da emissão irregular de material particulado, bem como sua emissão no motor a diesel com diferentes misturas de DMF com diesel em comparação com o diesel comum. As condições experimentais foram um motor com velocidade constante de 1800 rpm e cargas de 10% a 90% com intervalos de 20% correspondentes à 0.13, 0.38, 0.63, 0.88 e 1.13 MPa de carga da pressão média efetiva (BMEP - *Break Mean Effective Pressure*), respectivamente. As misturas utilizadas de DMF com diesel foram de 0, 10% e 30% de DMF (fração mássica) que serão referenciadas como D0, D10 e D30 respectivamente (XIAO, HOU, *et al.*, 2017).

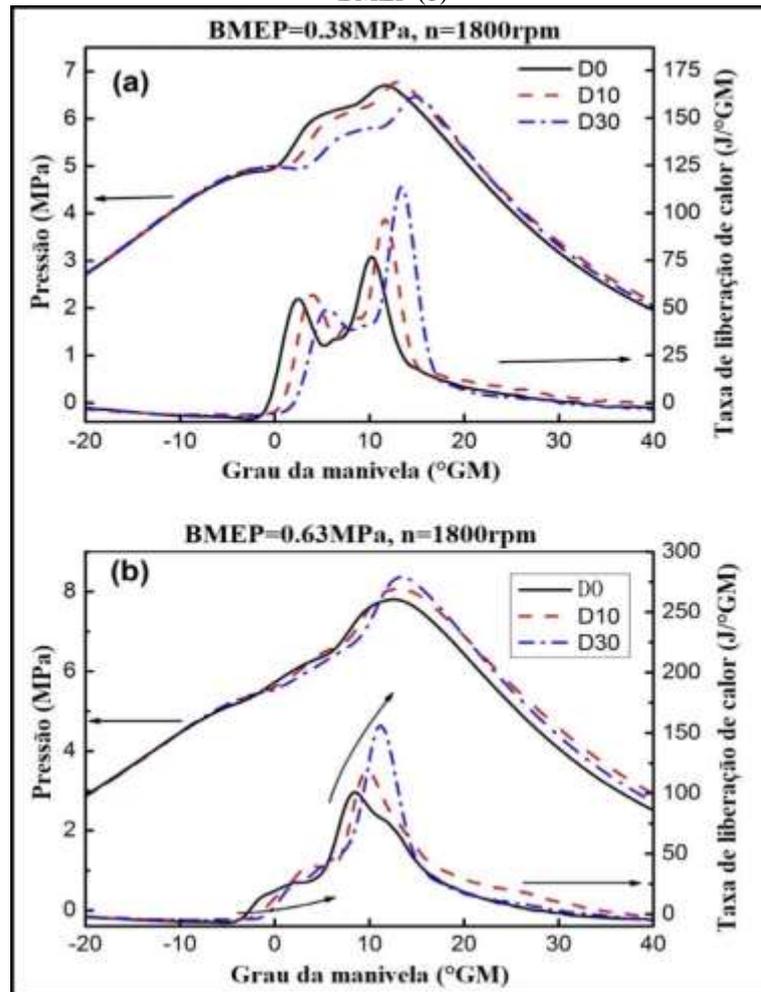
A **Figura 7** apresenta simultaneamente as curvas da pressão interna do cilindro e da taxa de liberação do calor para os três combustíveis testados. Com o BMEP à 0.38 MPa (30% da carga), observamos que, com o aumento da fração mássica de DMF, o pico da pressão no cilindro diminui significativamente e o evento de combustão se inicia a um ângulo de manivela mais adiante. Isso ocorre, pois, a ignição do DMF tem um atraso em relação a do diesel, ocasionado pelo seu menor número de cetano e maior calor latente de vaporização (CHEN, SHEN, *et al.*, 2013). Contudo, o aumento da fração mássica de DMF, eleva significativamente

o pico da taxa de liberação de calor por causa da mistura ter mais DMF em sua composição, possui conseqüentemente, maior atraso de ignição, formando nova mistura de combustível e obtendo uma combustão rápida (XIAO, HOU, *et al.*, 2017).

Contudo, com o BMEP à 0.63 MPa (50% da carga), observa-se que o aumento da fração mássica do DMF implica tanto no aumento do pico da pressão do cilindro quanto na taxa de liberação de calor. A oxigenação do DMF também acelera a combustão e libera mais energia acumulada em torno do ponto morto superior (TDC – *Top Dead Center*), o que aumenta muito a pressão interna do cilindro. Contudo, as fases de combustão não são obviamente diferentes, devido às altas temperaturas alcançadas dentro da câmara de combustão nestas condições de carga, compensando o atraso de ignição devido ao número de cetano inferior (XIAO, HOU, *et al.*, 2017).

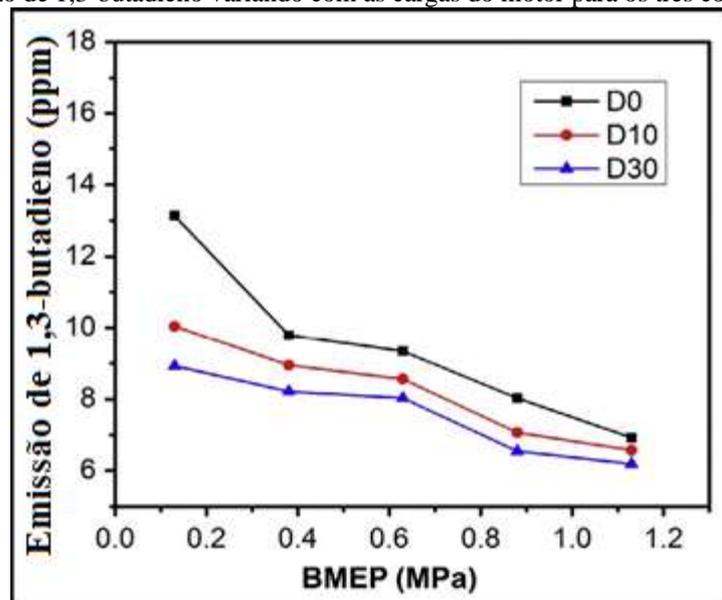
Três tipos de emissões não regulamentadas foram discutidos no trabalho de Xiao et al. (2017) sendo elas o 1,3-butadieno, benzeno e acetaldeído. Na **Figura 8** pode-se observar a emissão do 1,3-butadieno variando com a carga do motor (BMEP) para os três tipos de combustíveis testados (D0, D10 e D30). Primeiro observa-se o decaimento de emissão do 1,3-butadieno nos três combustíveis de acordo com o aumento da carga no motor e conseqüentemente elevando a temperatura de queima que promove a combustão e a pós-oxidação do 1,3-butadieno durante a exaustão. Fica claro a superioridade na qualidade da mistura DMF-diesel em relação ao diesel em qualquer carga. Com o aumento da fração mássica tem-se a redução da emissão do 1,3-butadieno pois com o aumento de DMF, cresce também a quantidade de oxigênio disponível no combustível, melhorando o processo de combustão para eliminar o 1,3-butadieno, que possui muitos hidrocarbonetos com uma grande proporção de alcenos. Contudo, a mistura do DMF-diesel acaba reduzindo os traços de alcenos no combustível na exaustão tanto para o D10 e D30.

Figura 7: Pressão no cilindro e taxa de calor liberada com diferentes cargas a 0.38 MPa BMEP (a) e 0.63 MPa BMEP (b)



Fonte: Adaptado de (XIAO, HOU, *et al.*, 2017)

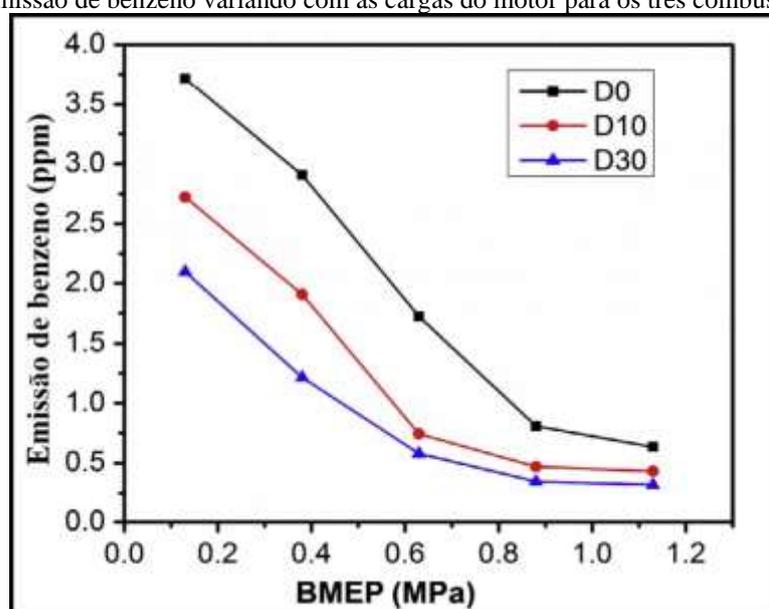
Figura 8: Emissão de 1,3-butadieno variando com as cargas do motor para os três combustíveis testados



Fonte: Adaptado de (XIAO, HOU, *et al.*, 2017)

Na **Figura 9** pode-se observar a emissão de benzeno com a variação da carga do motor para os três combustíveis testados (D0, D10 e D30). Fica claro que, com o aumento da carga do motor, primeiramente tem-se a diminuição da emissão de benzeno significativamente e mais à frente ainda diminui, porém, lentamente. Igualmente ao 1,3-butadieno, com o aumento da carga do motor e consequentemente a elevação da temperatura do cilindro, acontece a oxidação do combustível melhorando a combustão consumindo os benzenos na exaustão. Notavelmente observa-se que com o aumento da fração mássica de DMF tem-se a redução da emissão de benzeno, sendo que a diferença é maximizada entre os combustíveis quando a carga do motor está em 10% (0.13 MPa).

Figura 9: Emissão de benzeno variando com as cargas do motor para os três combustíveis testados

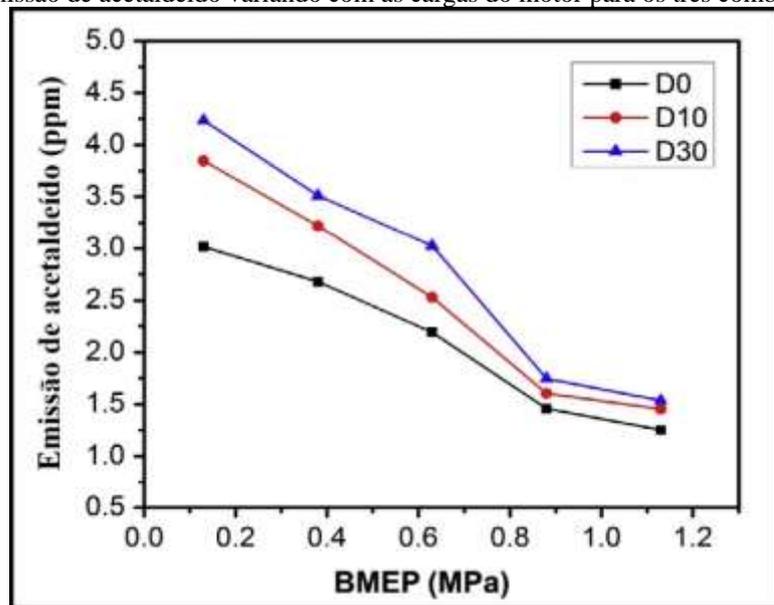


Fonte: Adaptado de (XIAO, HOU, *et al.*, 2017)

Na **Figura 10** pode-se observar a emissão de acetaldeído com a variação da carga do motor para os três combustíveis testados (D0, D10 e D30). Similarmente, a emissão de acetaldeído diminui com o aumento da carga no motor, elevando a temperatura de queima e consequentemente, consumindo o acetaldeído na exaustão dentro do cilindro. A emissão de acetaldeído decai mais rápido nas misturas (D10 e D30) quando a carga do motor está em 50% (0.63 MPa) do que o diesel puro (D0). Quanto maior a temperatura de exaustão devido ao aumento na carga do motor e a maior quantidade de oxigênio devido ao DMF, juntos, aceleram a pós-oxidação do acetaldeído durante o curso de exaustão. Diferente do 1,3-butadieno e benzeno, com o aumento da fração mássica do DMF na mistura com diesel, tem-se o aumento da emissão de acetaldeído. Isso ocorre pois o oxigênio contido no DMF promove a produção da formação de acetaldeído. A diferença na emissão de acetaldeído entre o diesel e as outras

duas misturas (DMF-diesel) é máxima quando a carga do motor está em 10% (0.13 MPa) e mínima em 90% (1.13 MPa) pois quanto maior a carga, maior a temperatura interna do cilindro aumentando seu consumo na combustão.

Figura 10: Emissão de acetaldeído variando com as cargas do motor para os três combustíveis testados



Fonte: Adaptado de (XIAO, HOU, *et al.*, 2017)

3.4 Referencial Teórico

3.4.1 Teoria do Funcional de Densidade

Para iniciar a explicação do DFT (Density Functional Theory) é necessário entender a palavra funcional que é basicamente uma função de uma função, neste caso, a densidade eletrônica. A densidade de carga do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo (1º teorema de Hohenberg e Kohn). O 2º Teorema diz que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental e que qualquer densidade diferente conduzirá a uma energia maior do que a energia do estado (HOHENBERG e KOHN, 1964). Surgem dois termos da energia eletrônica, nos funcionais de correlação e de troca. A facilidade que o DFT possui em relação a outros métodos, é que a energia é expressa como uma função única de densidade eletrônica e que é função de três coordenadas cartesianas, e a energia resultante da teoria Hartree-Fock por exemplo, é proveniente de um conjunto de funções de onda de um elétron (HOHENBERG e KOHN, 1964).

Para obter a densidade eletrônica, Kohn e Sham (1965) fizeram uma formulação prática, expressaram a densidade eletrônica a partir de uma combinação linear de funções de base nomeadas de “orbitais de Kohn-Sham” (1), matematicamente parecidas aos orbitais Hartree-Fock.

$$\Psi_i = \Psi_i(\rho) \quad (1)$$

Através das funções construídas, formam-se determinantes, e a partir delas, obtém-se a densidade eletrônica e finalmente, calcula-se a energia do sistema. Observe que o ponto crucial é tomar como ponto de partida, um sistema de elétrons que não interagem, que possuem uma densidade geral para o estado fundamental similar a densidade de um sistema real de interesse, no qual os elétrons interagem (perceba, desde que a densidade determine a posição e os números atômicos dos núcleos, esses valores são necessariamente idênticos no sistema não-interativo e no real. Para facilitar a análise posterior, o funcional de energia é dividido em componentes específicos na equação (2) à seguir:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2)$$

E – Energia

T_{ni} – Energia cinética dos elétrons não interativos

V_{ne} – Interação núcleo-elétron

V_{ee} – Repulsão clássica elétron-elétron

ΔT – Correção da energia cinética decorrente da natureza interativa dos elétrons

V_{ee} – Todas as correções não clássicas da energia de repulsão elétron-elétron

Note que para um sistema de elétrons não interativos, a energia cinética é a soma das energias cinéticas eletrônicas individuais. Com uma expressão de orbital para a densidade, a equação (2) pode ser reescrita como (3):

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \left(\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{n\u00fcdleos} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|r_i - r'|} d\mathbf{r}' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3)$$

N – N\u00famero de el\u00e9trons

E_{xc} – Energia de correla\u00e7\u00e3o e troca

onde N \u00e9 o n\u00famero de el\u00e9trons e foi utilizado a densidade para uma fun\u00e7\u00e3o de onda do determinante de Slater (que \u00e9 uma autofun\u00e7\u00e3o exata para o sistema n\u00e3o interativo) usada foi a express\u00e3o (4):

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (4)$$

Note que os termos ΔT e ΔV_{ee} foram aglomerados no termo E_{xc} , tipicamente conhecido como energia de correla\u00e7\u00e3o e troca. Se tentar encontrar de maneira usual os orbitais χ que minimizam E na equa\u00e7\u00e3o (5), descobre-se que eles satisfazem as equa\u00e7\u00f5es dos pseudo-autovalores:

$$h_i^{KS} \chi_i = E \chi_i \quad (5)$$

Onde o operador de um el\u00e9tron de Kohn-Sham \u00e9 definido como:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{n\u00fcdleos} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|r_i - r'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad (6)$$

e

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (7)$$

onde V_{xc} \u00e9 talvez melhor descrito como o operador de um el\u00e9tron para o qual o valor esperado do determinante de Slater de KS \u00e9 E_{xc} . Note que, pelo fato da E da equa\u00e7\u00e3o (5) que estamos minimizando ser exato, os orbitais χ devem fornecer a densidade exata (isto \u00e9, o m\u00ednimo deve

corresponder à realidade). Observe também que são esses orbitais que formam a própria função determinante de Slater para o Hamiltoniano separável e sem interação definido como a soma dos operadores Kohn-Sham na equação (6), ou seja:

$$\sum_{i=1}^N h_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \rangle > \sum_{i=1}^N \varepsilon_i |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \rangle \quad (8)$$

Então existe realmente uma consistência interna na aproximação de Kohn-Sham ao postular um sistema não interativo com uma densidade idêntica ao do sistema real. Portanto, é possível justificar o uso do primeiro termo da equação (3) para calcular a energia cinética dos elétrons que não interagem, o que acaba sendo uma grande fração da energia cinética do sistema real (CRAMER, 2004).

3.4.2 Bases

As funções de onda podem ser construídas através de um conjunto de funções matemáticas chamado de conjunto de base. Cada orbital molecular é expresso como uma combinação linear de funções de base, cujos coeficientes são determinados à partir da solução iterativa das equações do método utilizado, e assim, o processo continua iterativamente, até a energia não variar mais dentro de um limite predeterminado, alcançando o que é chamado de campo auto consistente (*SCF - Self-Consistent Field*). Uma função de onda completa seria descrita como um determinante de Slater formado a partir dos orbitais moleculares ocupados individuais. A melhor descrição é alcançada pelo uso de um conjunto infinito de bases, o que necessariamente permite uma descrição ótima da densidade de probabilidade do elétron, o que se torna impossível na prática já que não existe recurso computacional atualmente para suprir uma conta com esse requisito. Então foi feito muito trabalho na identificação de funções matemáticas que permitem que as funções de onda se aproximem arbitrariamente do limite da descrição do orbital molecular de maneira mais eficiente possível.

A eficiência neste caso envolve três considerações. Na ausência de aproximações simplificadoras adicionais, como as presentes na teoria semiempírica, o número de integrais de dois elétrons aumenta com N^4 , onde N é o número de funções de base. Portanto, sempre que possível, manter o número mínimo de funções de base, será bem atrativo computacionalmente.

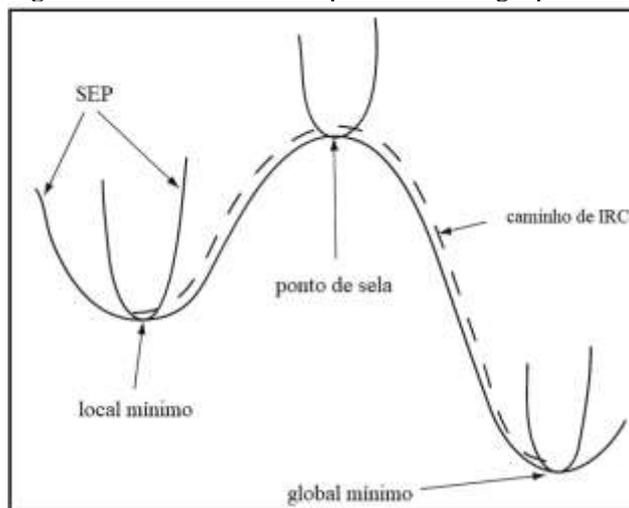
Mas se o desejado é uma avaliação de várias integrais de uma maneira computacionalmente eficiente, pode ser útil escolher um conjunto maior de bases. Assim, um conjunto maior de bases ainda pode representar uma melhoria computacional em relação a um conjunto menor de bases, se a avaliação do maior número de integrais para o primeiro puder ser realizada mais rapidamente do que para o último. Finalmente, as funções de bases devem ser escolhidas para ter uma forma útil no sentido químico. Ou seja, as funções devem ter grande amplitude em regiões do espaço onde a densidade de probabilidade eletrônica (a função de onda) também é grande e pequenas amplitudes em que a densidade de probabilidade é pequena (CRAMER, 2004).

3.4.3 *Superfícies de Energia Potencial*

Superfície de Energia Potencial (SEP) é uma função que constitui uma relação matemática que liga a geometria de uma molécula com a sua energia potencial. Essa função resulta da aproximação de Born-Oppenheimer, onde os movimentos dos núcleos e dos elétrons, que pertencem ao sistema, são separados. A construção desta função adota essa separação como hipótese, ao considerar que os núcleos, com massas muito superiores aos dos elétrons, se deslocam muito mais devagar.

Uma vez com a SEP computada, muita informação pode ser obtida sobre o sistema. A SEP é a descrição mais completa sobre todas as geometrias e movimentos energeticamente acessíveis ao sistema. Os pontos mínimos nessa superfície correspondem a geometrias otimizadas. Mínimos locais e o mínimo global podem ser localizados. As estruturas de transição entre os reagentes e produtos são caracterizados como pontos de selas (PS) (YOUNG, 2001). A **Figura 11** mostra todas essas estruturas:

Figura 11: Pontos em uma superfície de energia potencial.



Fonte: Adaptado de (YOUNG, 2001)

3.4.4 Teoria de Estado de Transição Variacional Canônica

A Teoria do Estado de Transição (TST) é empregada na previsão de coeficientes de velocidade e a sua variação com a temperatura. Para que haja reação é necessário a aproximação dos reagentes com energia maior que a energia da barreira imposta pelo ponto de sela (SEINFELD e PANDIS, 2006). Na formulação do TST são adotadas a Aproximação de Born-Oppenheimer, que admite que os núcleos sendo pesados se mantêm quase estáticos e os elétrons se movimentam no campo do núcleo (ATKINS e PAULA, 2008) e assume-se ainda que as moléculas seguem o perfil de distribuição de Maxwell-Boltzmann. Considera-se que, após o cruzamento da superfície divisória, as trajetórias reativas não retornam aos reagentes, tornando-se produto irreversivelmente e considera-se válida a aproximação de quase-equilíbrio entre as moléculas de reagentes e os estados e transição (STEINFELD, FRANCISCO e HASE, 1998).

Dessas considerações e hipóteses temos a equação de Eyring para a teoria do estado de transição na equação (9):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{reagentes}}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

E partindo da interpretação termodinâmica da equação (9) de Eyring, temos o resultado apresentado na equação (10):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

E = Energia do estado de transição, relativa à dos reagentes, corrigida pelas energias de ponto zero

Q^\ddagger = Função de partição do estado de transição;

$Q_{\text{reagentes}}$ = Função de partição do reagente;

$k(T)$ = Coeficiente de velocidade;

k_B = Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$);

h = Constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$);

R = Constante dos gases ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

ΔG^\ddagger = Energia livre de Gibbs de ativação.

T = Temperatura

A aplicação do método variacional implicará na construção da função potencial analítica G que, a fim de minimizar os coeficientes de velocidade, deverá ser maximizada, contudo ao fim, garantindo o não retorno da formulação do TST (STEINFELD, FRANCISCO e HASE, 1998). Ao final os coeficientes de velocidade variacionais canônicos serão calculados com o uso da ΔG máxima.

4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Todos esses cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory* – DFT) com o funcional M06-2X (ZHAO e TRUHLAR, 2007) e a base aug-cc-pVTZ (WOON e DUNNING, 1995). Neste nível de teoria, foram executados cálculos de otimização de geometrias, frequências vibracionais e caminhos de reação. A escolha destes funcionais em conjunto com a base de Dunning de qualidade *triple zeta* com inclusão de funções difusas (*Augmented Correlation* - AUG) foi feita com base em trabalhos anteriores em que reações unimoleculares de dissociação e decomposição do furano foram investigadas (LOPES, 2017). Em seu trabalho, Lopes (2017) mostra que os resultados de otimização de geometrias, frequências vibracionais e energia relativa em nível M06-2X são sensíveis à mudança da base aug-cc-pVDZ para a aug-cc-pVTZ, mas não ao aumento progressivo da base de qualidade *triple zeta*.

Foram feitos cálculos de otimização de geometria visando a localização dos pontos estacionários (pontos de menor energia e pontos de sela) correspondentes aos reagentes e produtos e estados de transição das diversas etapas no mecanismo de reação proposto. Com isso, propriedades moleculares, incluindo a energias dos diferentes pontos estacionários, foram obtidas.

As frequências vibracionais são calculadas para que o ponto estacionário seja caracterizado. Pontos de mínimo de energia devem apresentar apenas frequências vibracionais reais e estados de transição apresentam uma frequência vibracional imaginária única.

Após esses cálculos, visando aumentar a qualidade das energias eletrônicas, as energias de todos os pontos estacionários foram calculadas novamente em nível CCSD(T) (*Coupled-Cluster (with) Single (and) Double (and Perturbative) Triple (excitations)*) (ČÍŽEK, 2007; PURVIS, 1982) adotando a base aug-cc-pVTZ (WOON e DUNNING, 1995).

Os caminhos de reação foram descritos através de cálculos *IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)* (FUKUI, 1970) ainda usando o método M06-2X. O cálculo *IRC* é adotado para obter um conjunto de geometrias que definem e descrevem um caminho de reação. Para iniciar esse cálculo é preciso fornecer uma geometria inicial, que é a geometria do ponto de sela, e o caminho pode ser seguido em uma ou ambas as direções a partir desse ponto. Essas direções levam ao(s) seu(s) reagente(s) ou produto(s) (FUKUI, 1970).

Os cálculos de otimização de geometrias e frequências vibracionais em níveis DFT levaram de um a quatro dias, para cada ponto estacionário em computadores com processador Intel® Core i7-2600 CPU @ 3.40GHz x 8 e sistema operacional Linux Ubuntu 16.04. Para realização dos cálculos computacionais foi utilizado o programa Gaussian09 (FRISCH *et al.*, 2016).

4.2 Propriedades Termodinâmicas

Propriedades termoquímicas foram calculadas através das expressões convencionais da Termodinâmica Estatística, adotando os modelos de gás ideal (movimentos elásticos), rotor rígido (movimento rotacional) e oscilador harmônico (movimento vibracional) para os cálculos das funções de partição para graus de liberdade (CRAMER, 2004). Estas equações estabelecem ligações entre os modelos quânticos e a termodinâmica macroscópica (clássica). A função de partição total **(11)** é resultante do produto das funções de partição translacional **(12)** vibracional **(13)**, rotacional **(14)** e eletrônica **(15)** apresentadas a seguir:

$$Q = Q_{trans} Q_{vib} Q_{rot} Q_{ele} \quad (11)$$

$$Q_{trans} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (12)$$

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^s \frac{1}{1 - \exp(-hc\bar{\nu}_i/k_B T)} \quad (13)$$

$$Q_{rot} = \pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_a k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_b k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_c k_B T}{h^2} \right)^{1/2} \quad (14)$$

$$Q_{ele} = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (15)$$

A partir das funções de partição foram calculadas as propriedades termodinâmicas (H **(16)**, S **(17)** e G **(18)**) utilizando equações fundamentais da termodinâmica estatística com a adoção dos modelos e considerações, de oscilador harmônico, gás ideal e rotor rígido em diferentes temperaturas.

$$H = k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V,N} + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (16)$$

$$S = k_B \ln Q + \frac{k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,N}}{T} \quad (17)$$

$$G = k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,N} + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} - T k_B \ln Q + \frac{k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,N}}{T} \quad (18)$$

4.3 Cálculos Cinéticos

Coeficientes de velocidade foram obtidos usando o programa kcvT (OLIVEIRA e BAUERFELDT, 2012), desenvolvido em nosso laboratório.

No cálculo convencional, assume-se que o estado de transição está localizado no ponto de sela da superfície de energia potencial, sendo esta a localização da hipotética superfície divisória entre os reagentes e produtos. Já o cálculo variacional os coeficientes de velocidade são minimizados tendo em vista o cruzamento do estado variacional, e não apenas do ponto de sela, na tentativa de aproximar da hipótese de não recruzamento na superfície divisória, maximizando a energia livre de Gibbs e assim, minimizando o coeficientes de velocidade, e uma vez que trajetórias reativas passam através do estado de transição, elas não conseguem retornar para os reagentes.

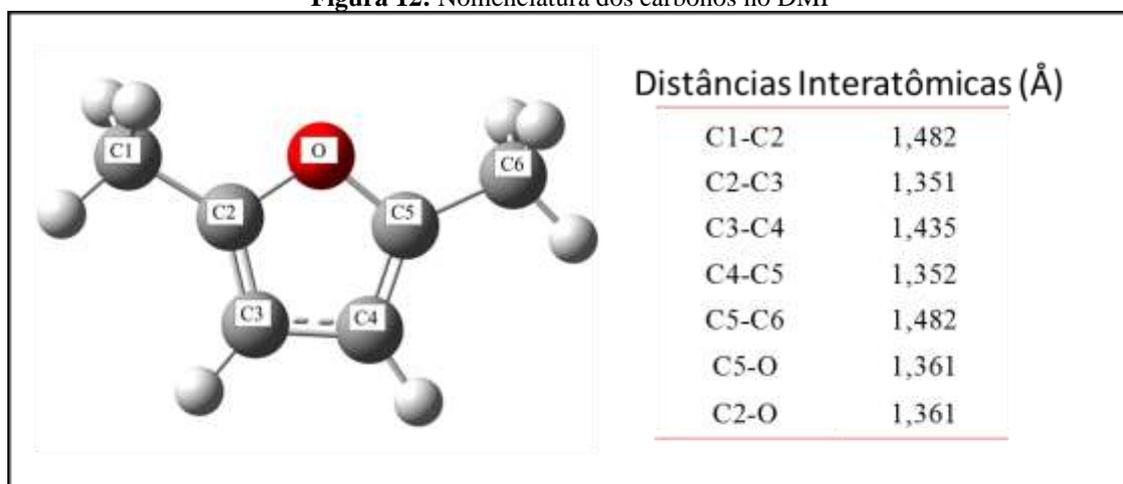
5 RESULTADOS I: REAÇÕES UNIMOLECULARES DE 2,5-DIMETILFURANO

5.1 Propriedades moleculares e caminhos de reação

5.1.1 Distâncias Interatômicas e Frequências Vibracionais do DMF

Algumas propriedades moleculares podem ajudar na previsão de possíveis caminhos de reação, como a distância entre átomos. Ao observar uma ligação entre dois átomos e concluir que na mesma cadeia existem distâncias maiores, tenta-se prever uma possível separação entre eles, onde talvez o custo energético seria o menor. A representação da molécula DMF e os índices dos átomos são apresentados **Figura 12**.

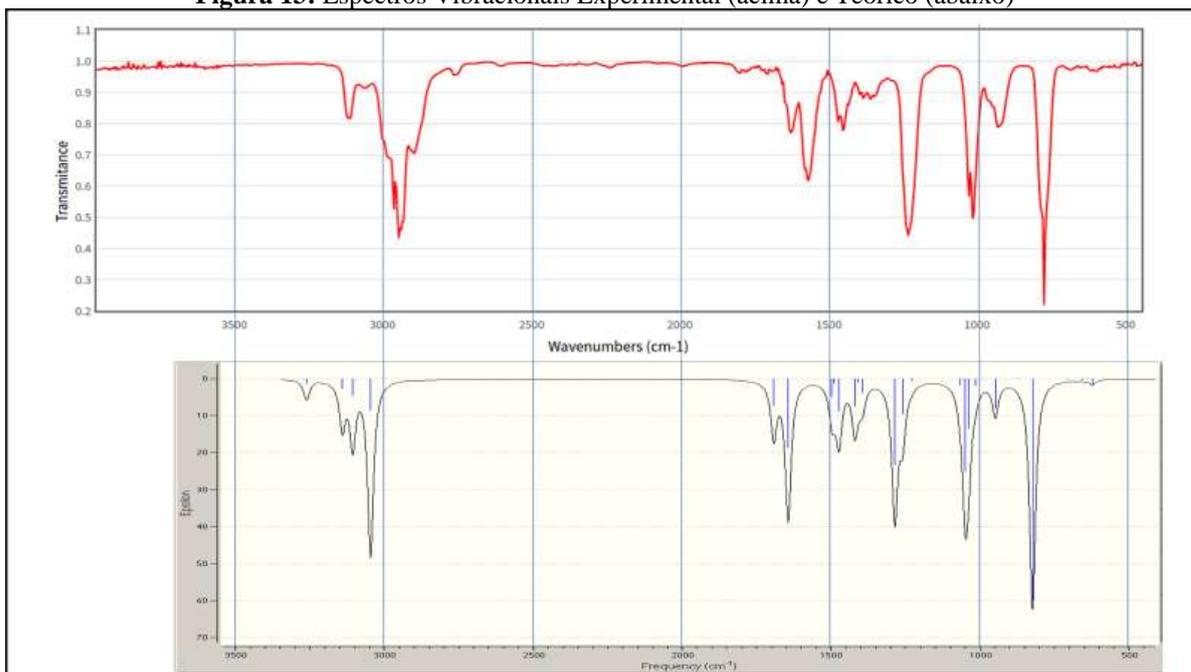
Figura 12: Nomenclatura dos carbonos no DMF



Fonte: O autor

Na **Figura 13** é possível observar a comparação entre os espectros vibracionais experimental do DMF retirados do site do NIST (*National Institute of Standards and Technology*) em fase gás, com a cor vermelha, e o teórico em preto. As frequências calculadas possuem suas formas iguais as experimentais, mas estão deslocadas, o que pode ser justificado pela ausência das correções de anarmonicidade no resultado teórico, que aumentaria muito o custo computacional.

Figura 13: Espectros Vibracionais Experimental (acima) e Teórico (abaixo)



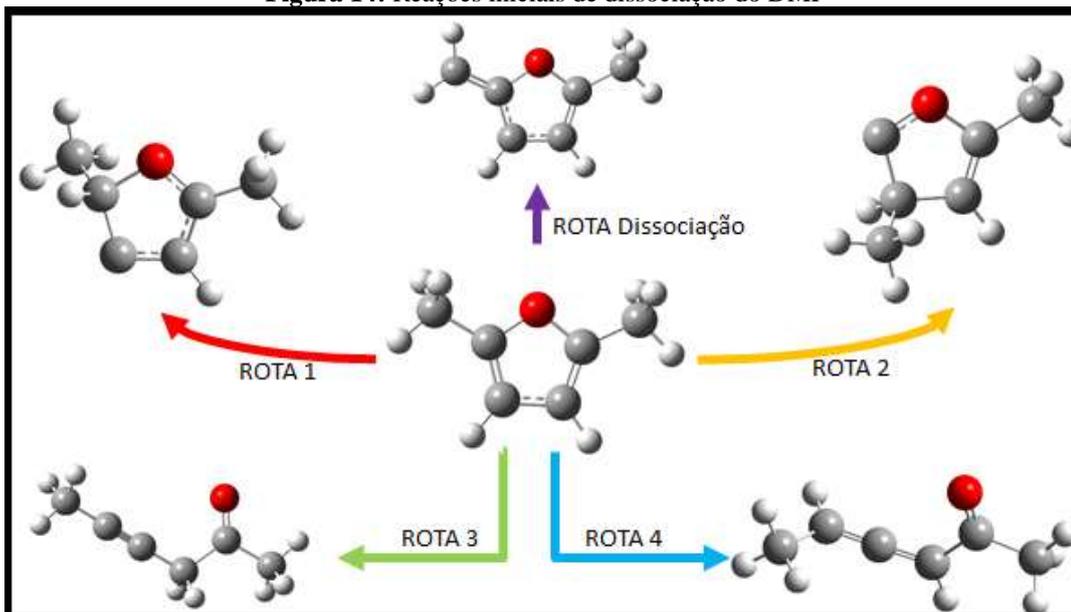
Fonte: O autor

5.1.2 Pontos Estacionários e Caminhos de Reação

No estudo da dissociação unimolecular do DMF foi escolhido reproduzir novamente algumas reações que já existem na literatura e investigar novos caminhos. Como o estudo é direcionado para as reações unimoleculares, a linha deste trabalho seguirá pelas reações de migração de hidrogênio e metila do próprio DMF, sendo que dois caminhos são descritos na literatura e outros dois não foram investigados. Existem outros caminhos investigados na literatura, mas o foco por essas é por terem sido estas, as rotas de menor energia relatadas por Sirjean e Fournet (2013). Como é possível observar na **Figura 14**, as rotas 3 e 4 foram propostas nesse trabalho, pois não foram calculadas no trabalho de Sirjean e Fournet (2013). Vale ressaltar que os caminhos que já estão na literatura, foram calculados novamente pois o tipo de funcional assim como a base utilizada são diferentes, e não se pode comparar os dados com diferentes níveis de cálculos teóricos porquê existem diferenças entre eles devido a aproximação em cada tipo de cálculo.

As quatro primeiras reações de dissociação do DMF estão resumidas na **Figura 14**.

Figura 14: Reações iniciais de dissociação do DMF



Fonte: O autor

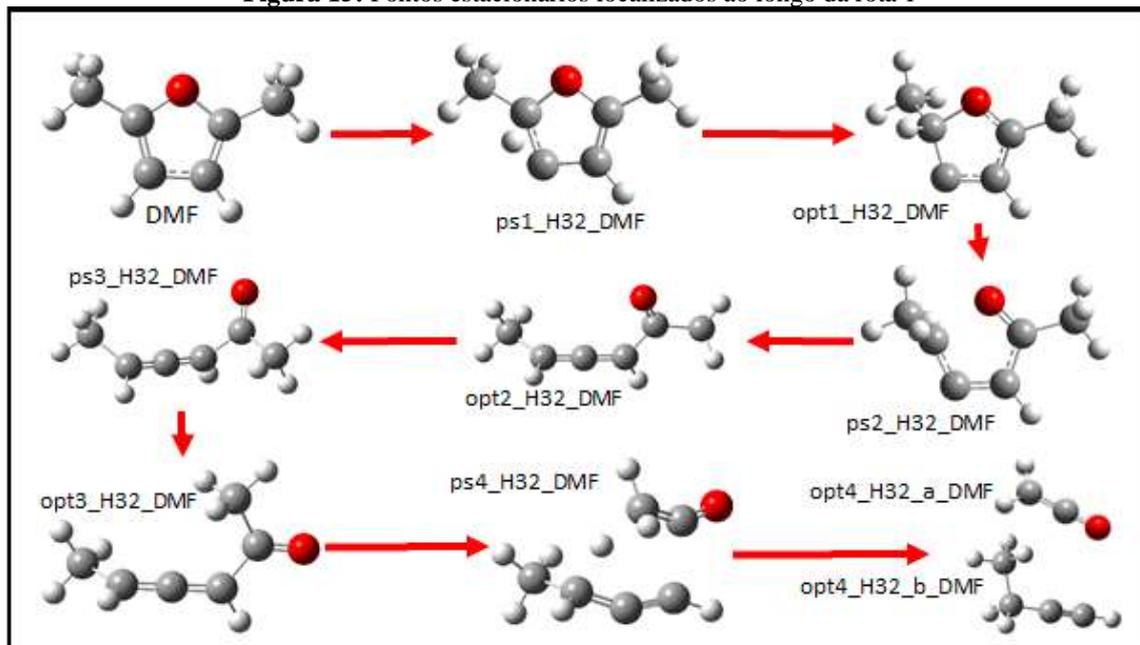
Na primeira rota 1, a reação ocorre com a migração de hidrogênio do carbono 3 (C3) para o carbono 2 (C2) levando à estrutura do 2,5-dimetilfuran-3(2H)-ilideno (neste trabalho: opt1_H32_DMF). Na segunda rota, a reação inicia com a migração da metila do C2 para o C3 e o produto formado é o 3,5-dimetilfuran-2(3H)-ilideno (opt1_METILA23_DMF). A terceira reação, inicia com a migração de um hidrogênio do C3 para o carbono 4 (C4) e simultaneamente a quebra do C2 com o oxigênio (O) formando o produto hexa-4-in-2-ona (opt1_H34_DMF). A reação 4, inicia com a quebra direta do C2 com o oxigênio e simultaneamente ocorre a migração do hidrogênio do C3 para o C2 formando hexa-3,4-dien-2-ona (opt1_quebra_CO_DMF). Adicionalmente, foi calculada uma quinta rota, onde a dissociação de um hidrogênio da metila do DMF leva ao intermediário (5-metilfuran-2-il)-metil (DMF-H).

A seguir, será feita a análise detalhada de cada rota apresentada e as energias encontradas para cada geometria e ponto de sela em relação ao DMF, sempre incluindo a correção de ponto zero.

Rota 1

Na **Figura 15** é apresentada a rota 1 com todos os pontos estacionários. Na **Tabela 3** pode-se observar as distâncias interatômicas, ângulos e diedros entre os átomos da rota 1 e posteriormente é feita a análise na tentativa de prever as possíveis quebras nas ligações, e qual o caminho poderia ser favorável. Na **Tabela 4** as energias obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T) são apresentadas.

Figura 15: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 1



Fonte: O autor

Tabela 3: Distâncias interatômicas, ângulos e diedros entre os átomos dos pontos estacionários da rota 1

ROTA 1				
Distância Interatômicas (Å)				
Conectividade	DMF	opt1-H32-DMF	opt2-H32-DMF	opt3-H32-DMF
C1-C2	1,482	1,516	1,503	1,503
C2-C3	1,351	1,469	1,296	1,298
C3-C4	1,435	1,393	1,308	1,307
C4-C5	1,352	1,394	1,495	1,489
C5-C6	1,482	1,483	1,508	1,507
C5-O	1,361	1,299	1,205	1,208
C2-O	1,361	1,505	-	-
ROTA 1				
Ângulos (°)				
Conectividade	DMF	opt1-H32-DMF	opt2-H32-DMF	opt3-H32-DMF
C1-C2-C3	133,69	115,50	124,43	124,37
C2-C3-C4	106,45	103,20	178,07	179,01
C3-C4-C5	106,45	110,59	121,49	123,17
C4-C5-C6	133,69	129,43	115,09	118,03
C1-C2-O	116,71	107,06	-	-
C2-O-C5	107,90	104,59	-	-
O-C5-C6	116,71	116,96	122,28	122,20
O-C2-C3	109,60	108,01	-	-
O-C5-C4	109,60	113,60	122,63	119,77
ROTA 1				
Diedro (°)				
Conectividade	DMF	opt1-H32-DMF	opt2-H32-DMF	opt3-H32-DMF
C1-C2-C3-C4	179,993	-119,980	78,949	55,962
C1-C2-O-C5	179,991	125,139	-	-
C1-C2-(O-C3)	-179,997	124,977	-	-
C2-C3-C4-C5	0,017	0,150	10,600	33,910
C2-O-C5-C6	-179,992	179,737	-	-
C2-O-C5-C4	0,023	-0,069	-	-
C3-C4-C5-C6	179,994	-179,831	179,070	0,265
C3-C4-C5-O	-0,024	-0,054	-0,907	-179,728
C3-C2-O-C5	-0,012	0,162	-	-
C4-C3-C2-O	-0,003	-0,187	-	-
C4-C5-(O-C6)	-179,985	-179,807	179,975	179,993

Fonte: O autor

Observando as distâncias entre os átomos do opt1_H32_DMF, os maiores valores são os C1-C2 e C2-O, porém, a primeira é a ligação de uma metila ligada à um carbono do anel que recebeu anteriormente um hidrogênio. Então tenta-se prever que a ligação na cadeia mais provável de sofrer uma quebra é a C2-O, sendo um dos melhores caminhos que o DMF pode seguir. Após a isomerização, tem-se o opt3_H32_DMF e as maiores ligações são as C1-C2 e C5-C6, que são as metilas ligadas na cadeia e quebrar essas ligações necessitaria de muita energia para formar a nova geometria com elétrons desemparelhados, sendo a melhor opção para romper, a maior seguida delas, a C4-C5, resultando nos produtos finais.

Tabela 4: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 1

Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal.mol ⁻¹)
DMF	0,00	0,00
ps1_H32_DMF	68,51	67,90
opt1_H32_DMF	59,44	56,80
ps2_H32_DMF	61,14	57,59
opt2_H32_DMF	29,27	28,06
ps3_H32_DMF	33,93	32,27
opt3_H32_DMF	27,23	26,12
ps4_H32_DMF	96,64	96,15
opt4_H32_a_DMF	55,78	55,55
opt4_H32_b_DMF		

Fonte: O autor

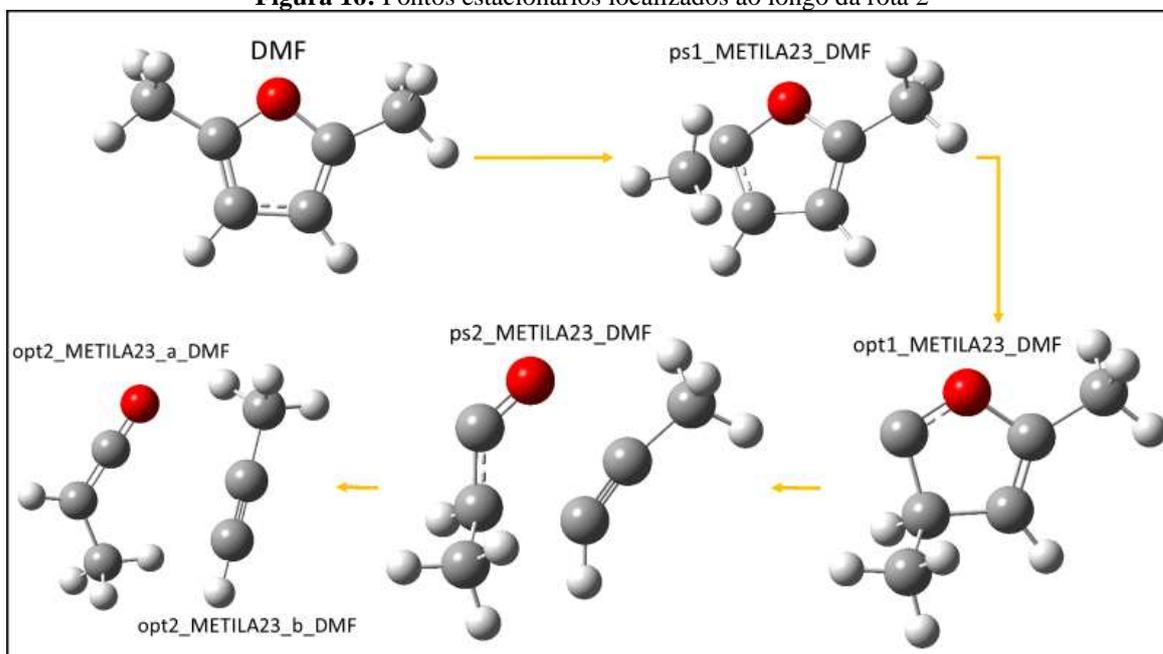
Como indicado na **Tabela 4**, na primeira reação, tendo como partida o DMF, ocorre a migração de hidrogênio do C3 para o C2 passando por uma barreira de energia (ps1_H32_DMF) de 67,90 kcal.mol⁻¹ em relação ao DMF, levando ao opt1_H32_DMF. Em seguida, o opt1_H32_DMF sofre uma quebra na ligação C2-O passando pelo ponto de sela (ps2_H32_DMF) através de uma pequena barreira de 0,79 kcal.mol⁻¹ levando ao ponto estacionário opt2_H32_DMF com uma energia de 28,06 kcal.mol⁻¹. O opt2_H32_DMF passa por uma reação de isomerização, onde sofre uma torção de 180° no diedro C3C4C5O formando sua forma cis passando por uma barreira de energia (ps3_H32_DMF) de 4,21 kcal.mol⁻¹, e em seguida, ocorre a migração de hidrogênio do carbono 6 (C6) para o C2 junto com a separação da ligação entre o carbono 5 (C5) e o C4 através de uma barreira de 70,03 kcal.mol⁻¹ chegando aos produtos finais opt4_H32_a_DMF e opt4_H32_b_DMF.

Rota 2

Na **Figura 16** vemos as reações referente a rota 2 com todos os pontos estacionários. Distâncias interatômicas, ângulos e diedros são apresentados na **Tabela 5** da rota 2 e as energias

dos pontos estacionários, relativas ao DMF, obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T) são apresentadas na **Tabela 6**.

Figura 16: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 2



Fonte: O autor

Tabela 5: Distâncias interatômicas, ângulos e diedros entre os átomos dos pontos estacionários da rota 2

ROTA 2		Distância Interatômicas (Å)	
Conectividade	DMF	opt1-METILA23-DMF	
C1-C2	1,482	-	
C2-C3	1,351	1,513	
C3-C4	1,435	1,499	
C4-C5	1,352	1,320	
C5-C6	1,482	1,478	
C5-O	1,361	1,427	
C2-O	1,361	1,308	
C1-C3	-	1,532	
ROTA 2		Ângulos (°)	
Conectividade	DMF	opt1-METILA23-DMF	
C1-C2-C3	133,69	-	
C2-C3-C4	106,45	104,50	
C3-C4-C5	106,45	107,54	
C4-C5-C6	133,69	136,02	
C1-C2-O	116,71	-	
C2-O-C5	107,90	113,24	
O-C5-C6	116,71	114,60	
O-C2-C3	109,60	105,35	
O-C5-C4	109,60	109,37	
C2-C3-C1	-	110,88	
C1-C3-C4	-	115,76	

Tabela 5: *Continuação*

ROTA 2 Conectividade	Diedro (°)	
	DMF	opt1-METILA23-DMF
C1-C2-C3-C4	179,993	-
C1-C2-O-C5	179,991	-
C1-C2-(O-C3)	-179,997	-
C2-C3-C4-C5	0,017	-0,123
C2-O-C5-C6	-179,992	-179,516
C2-O-C5-C4	0,023	0,369
C3-C4-C5-C6	179,994	179,732
C3-C4-C5-O	-0,024	-0,118
C3-C2-O-C5	-0,012	-0,427
C4-C3-C2-O	-0,003	0,332
C4-C5-(O-C6)	-179,985	179,885
C1-C3-C2-O	-	125,715
C1-C3-C4-C5	-	-122,362
C1-C3-(C2-C4)	-	125,383

Fonte: O autor

Observando as ligações do opt1_METILA23_DMF, sabe-se que as ligações C5-C6 e C1-C3 são metilas e como já explicadas anteriormente, caso rompessem, resultariam na formação de uma geometria com elétrons desemparelhados, não sendo uma boa reação, pois requer muita energia. A ligação mais interessante agora seria a C2-C3, porém se bem observado, o C2 já é um carbono com elétrons desemparelhados, e quebrar essa ligação é dizer que esse carbono se manteria com apenas uma ligação, o que torna essa a pior possibilidade possível de quebra. Após eliminar todas essas possibilidades, restam quatro ligações, sendo as duas maiores as C3-C4 e C5-O. Nos cálculos mais à frente, são essas duas que sofrem a quebra para a seguinte abertura do anel, mostrando que a previsão através das distâncias das ligações é bem razoável.

Tabela 6: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 2

Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal.mol ⁻¹)
DMF	0,00	0,00
ps1_METILA23_DMF	80,12	79,99
opt1_METILA23_DMF	60,67	57,72
ps2_METILA23_DMF	95,95	90,15
opt2_METILA23_a_DMF	56,69	56,83
opt2_METILA23_b_DMF		

Fonte: O autor

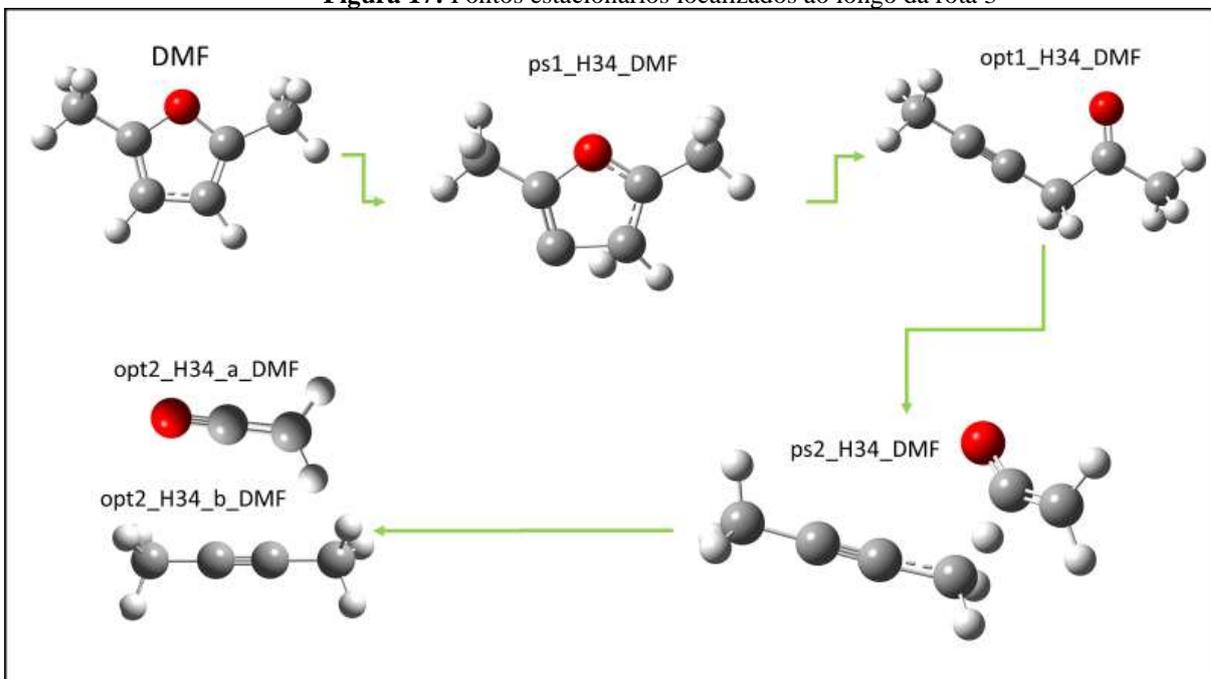
Na segunda rota, a primeira reação do DMF parte de uma migração da metila do C2 para o C3 através de uma barreira de energia (ps1_METILA23_DMF) de 79,99 kcal.mol⁻¹ levando

ao opt1_METILA23_DMF com uma energia de $57,72 \text{ kcal.mol}^{-1}$ em relação ao DMF. Após a migração, as ligações C5-O e C3-C4 sofrem quebra simultaneamente passando por uma barreira (ps2_METILA23_DMF) de $32,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$ chegando aos produtos finais dessa rota, o $\text{opt2_METILA23_a_DMF}$ e o $\text{opt2_METILA23_b_DMF}$ com uma energia de $56,83 \text{ kcal.mol}^{-1}$ encerrando esse caminho.

Rota 3

A terceira rota é apresentada na **Figura 17**. Na **Tabela 7** podemos observar as distâncias interatômicas, ângulos e diedros da dos pontos estacionários e, na **Tabela 8**, são apresentadas as energias relativas obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T).

Figura 17: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 3



Fonte: O autor

Tabela 7: Distâncias interatômicas, ângulos e diedros entre os átomos dos pontos estacionários da rota 3

ROTA 3		
Distância Interatômicas (Å)		
Conectividade	DMF	opt1-H34-DMF
C1-C2	1,482	1,458
C2-C3	1,351	1,197
C3-C4	1,435	1,454
C4-C5	1,352	1,528
C5-C6	1,482	1,510
C5-O	1,361	1,199
C2-O	1,361	-
ROTA 3		
Ângulos (°)		
Conectividade	DMF	opt1-H34-DMF
C1-C2-C3	133,69	179,59
C2-C3-C4	106,45	179,46
C3-C4-C5	106,45	114,63
C4-C5-C6	133,69	114,64
C1-C2-O	116,71	-
C2-O-C5	107,90	-
O-C5-C6	116,71	122,54
O-C2-C3	109,60	-
O-C5-C4	109,60	122,83
ROTA 3		
Diedro (°)		
Conectividade	DMF	opt1-H34-DMF
C1-C2-C3-C4	179,993	4,353
C1-C2-O-C5	179,991	-
C1-C2-(O-C3)	-179,997	-
C2-C3-C4-C5	0,017	-14,397
C2-O-C5-C6	-179,992	-
C2-O-C5-C4	0,023	-
C3-C4-C5-C6	179,994	174,349
C3-C4-C5-O	-0,024	-5,535
C3-C2-O-C5	-0,012	-
C4-C3-C2-O	-0,003	-
C4-C5-(O-C6)	-179,985	179,876

Fonte: O autor

Tabela 8: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 3

Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol-1)	CCSD(T) (kcal.mol-1)
DMF	0,00	0,00
ps1_H34_DMF	85,94	85,88
opt1_H34_DMF	30,00	28,70
ps2_H34_DMF	113,45	115,21
opt2_H34_a_DMF	50,09	51,23
opt2_H34_b_DMF		

Fonte: O autor

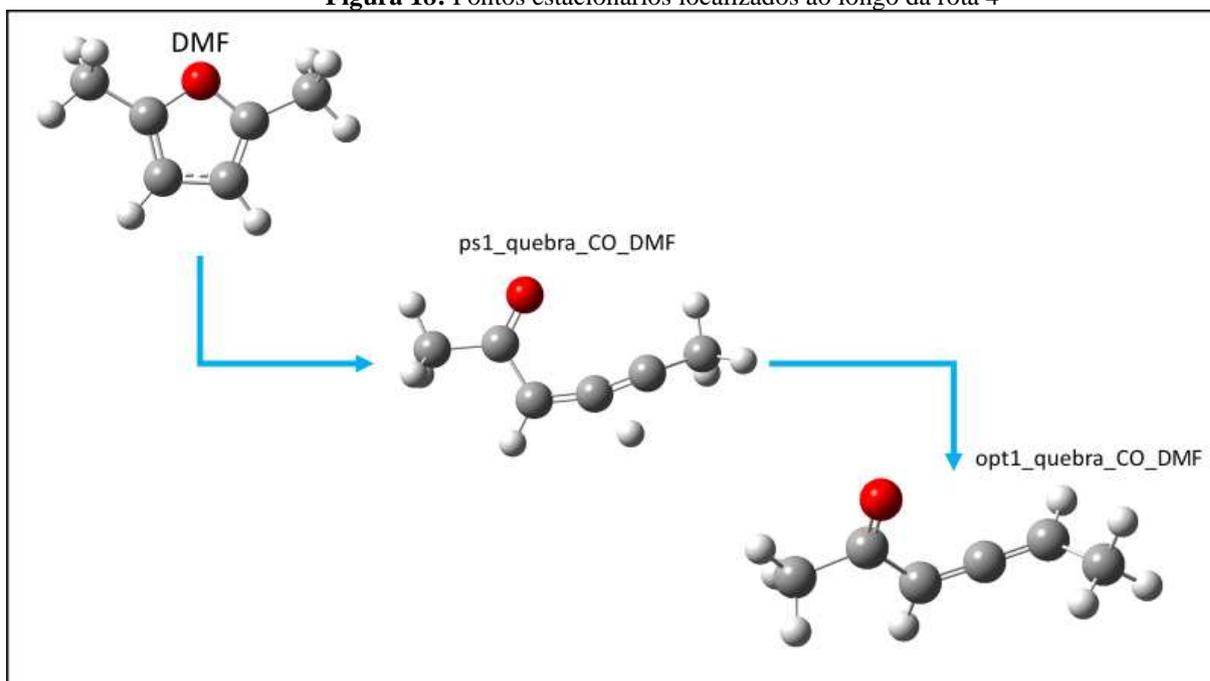
Analisando as distâncias interatômicas do opt1_H34_DMF, e sabendo que a maior distância é a mais provável de sofrer uma quebra, sendo ela a ligação C4-C5, e de acordo com os cálculos feitos mais à frente nesse trabalho, esse é o caminho que a reação segue na rota 3, mostrando a eficiência da previsão através das distâncias interatômicas.

Na terceira rota, a reação inicia pela migração de hidrogênio do C3 para o C4, e junto a isso ocorre também a abertura do anel na ligação C2-O através de uma barreira de energia (ps1_H34_DMF) de 85,88 kcal.mol⁻¹ levando ao ponto estacionário opt1_H34_DMF, sendo essa a maior barreira inicial entre as quatro rotas estudadas. Após a primeira reação, o opt1_H34_DMF reage novamente migrando um hidrogênio do C6 para o C4 e simultaneamente ocorre a quebra da ligação C4-C5 através de uma barreira (ps2_H34_DMF) de 86,50 kcal.mol⁻¹, levando aos produtos finais dessa rota, o opt2_H34_a_DMF e o opt2_H34_b_DMF. Devido ao tamanho das barreiras, essa é a rota menos favorecida entre as quatro, pois todas barreiras necessitam de muita energia para acontecerem.

Rota 4

A quarta rota é apresentada na **Figura 18** e na **Tabela 9** são mostradas energias relativas obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T).

Figura 18: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 4



Fonte: O autor

Tabela 9: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 4

Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal.mol ⁻¹)
DMF	0,00	0,00
ps1_quebra_CO_DMF	83,50	85,04
opt1_quebra_CO_DMF	29,27	28,06

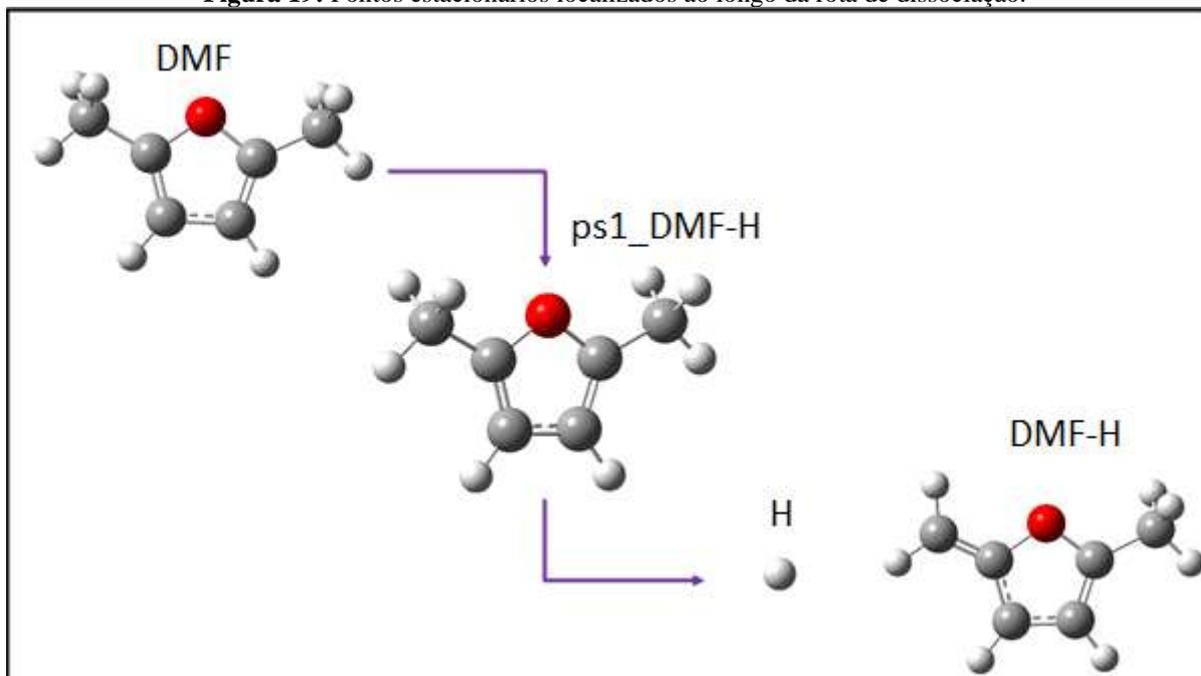
Fonte: O autor

Na quarta rota, a reação tem início pelo afastamento dos átomos C2-O até causar a abertura do anel, simultaneamente da migração de um hidrogênio do C3 para o C2, através de uma barreira de energia (ps1_quebra_CO_DMF) de 85,04 kcal.mol⁻¹, levando ao opt1_quebra_CO_DMF, o qual é o mesmo intermediário da primeira rota (opt2_H32_DMF), e todos os pontos estacionários depois dele, seguem na mesma coordenada de reação da rota 1. Esse caminho chega ao mesmo intermediário encontrado em outra rota, só que requer mais energia para alcançar ao mesmo ponto estacionário, logo, outro caminho investigado com uma necessidade de energia superior em relação aos da literatura.

Rota de dissociação

A rota de dissociação é apresentada na **Figura 19**. Na **Tabela 10**, são apresentadas as energias relativas obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T).

Figura 19: Pontos estacionários localizados ao longo da rota de dissociação.



Fonte: O autor

Tabela 10: Energias relativas dos pontos estacionários localizados ao longo da rota de dissociação

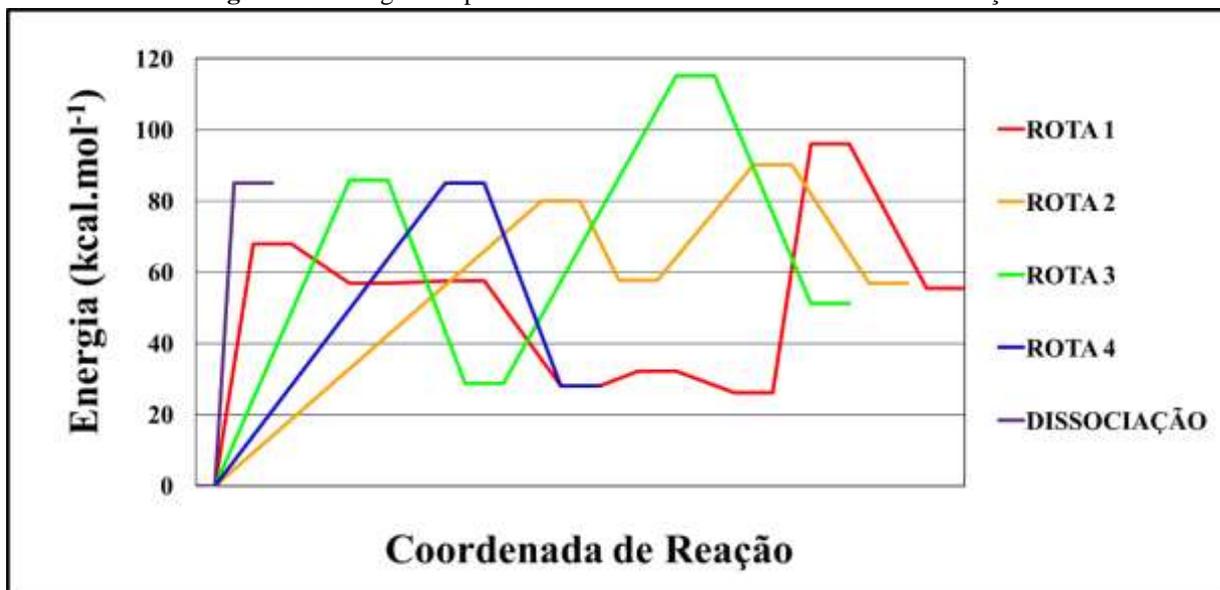
Ponto Estacionário	M06-2X (kcal mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal mol ⁻¹)
DMF	0.00	0.00
DMF-H	85.05	85.09
H		

Fonte: O autor

A rota de dissociação ocorre através da separação de um hidrogênio ligado a uma das metilas. A energia necessária para ultrapassar a barreira dessa dissociação é de 85,09 kcal.mol⁻¹, o que revela por suposição, que essa rota possui uma energia superior a da rota 1, mas próximas das rotas 2 à 4, indicando que a competição seria apenas entre as mais altas, porém mais a frente é revelado através do estudo cinético, que a rota de dissociação possui ótimos valores para competir com a rota 1.

A **Figura 20** é um gráfico apresentando as energias referentes a cada ponto estacionário durante a coordenada de reação para melhor visualização e comparação das energias entre as rotas.

Figura 20: Energia dos pontos estacionários durante a coordenada de reação



Fonte: O autor

Através da **Figura 20** pode-se observar todas as barreiras nas respectivas rotas. Fica claro a primeira vista que a rota 1 possui as menores barreiras durante a coordenada de reação, tornando ela até esse momento, provavelmente o melhor caminho até os produtos finais. O caminho com as maiores barreiras, e provavelmente em consequência disso, o menos

favorecido, é o terceiro, apresentando a maior barreira de energia na primeira reação ($85,88 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e também a maior entre os intermediários ($86,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$). A discussão entre as rotas 2 e 4 é mais complexa, pois a primeira barreira da segunda rota ($79,99 \text{ kcal.mol}^{-1}$) é ligeiramente menor que a da rota 4 ($85,04 \text{ kcal.mol}^{-1}$) o que indicaria que a rota 2 seria favorecida. Porém a segunda reação de ida da rota 2, tem uma barreira muito superior ($32,43 \text{ kcal.mol}^{-1}$) do que a da rota 4 (no qual segue a mesma da rota 1 a partir do `opt2_H32_DMF`) ($4,21 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e levemente superior à barreira da reação de volta ($22,27 \text{ kcal.mol}^{-1}$), indicando que boa parte de seus intermediários retornem ao reagente inicial (DMF) ao invés de prosseguir em seu caminho.

Pode ser visto que ao chegar na penúltima geometria da rota 1, ela encontra uma barreira de energia muito elevada, impedindo sua continuação e reação reversa, ela vai passar por duas barreiras, sendo a primeira a barreira de menor energia ($6,16 \text{ kcal.mol}^{-1}$), mas a segunda um pouco elevada ($29,52 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Logo essa reação da rota é proibitiva, pois não terá energia suficiente para chegar ao final, sendo a reação reversa mais favorecida. A rota de dissociação possui energia elevada para ocorrer, deixando uma certa dúvida de qual rota seria a melhor entre todas até agora, o que será esclarecido no estudo a frente através dos coeficientes de velocidades calculados.

5.2 Aspectos termodinâmicos e cinéticos das reações unimoleculares

O estudo cinético desse mecanismo foi feito na faixa de temperatura de 500 até 2500 K com intervalos de 250 K entre as elas, totalizando nove pontos. A nomenclatura adotada para identificação dos coeficientes de velocidade será “kij” sendo “i” a rota escolhida e “j” a reação referente aquela rota. Todos os coeficientes de velocidade foram calculados com o método variacional, com exceção do k_{13} no qual foi utilizado o método convencional, pois sua barreira de energia era pequena e não foi possível aplicar o método variacional.

A **Tabela 11** apresenta todos os coeficientes de velocidade das reações unimoleculares obtidos a partir dos resultados M06-2X e CCSD(T) no sentido direto de acordo com a sua temperatura respectiva e na **Tabela 12** apresenta os coeficientes de velocidade para as reações uni e bimoleculares (etapas reversíveis).

Tabela 11: Coeficientes de velocidade (s^{-1}) em função da temperatura.

M06-2X										
T (K)	k11	k12	k13	k14	k21	k22	k31	k32	k41	k _{dis}
500	1,37x10 ⁻¹⁸	1,44x10 ¹²	1,52x10 ¹⁰	3,58x10 ⁻¹⁸	8,85x10 ⁻²⁴	1,81x10 ⁻²	7,98x10 ⁻²⁶	5,50x10 ⁻²⁵	1,99x10 ⁻²³	7,93x10 ⁻²²
750	1,57x10 ⁻⁸	3,25x10 ¹²	7,76x10 ¹⁰	7,64x10 ⁻⁸	4,80x10 ⁻¹²	5,08x10 ³	3,59x10 ⁻¹³	1,17x10 ⁻¹²	4,72x10 ⁻¹¹	1,93x10 ⁻⁹
1000	1,75x10 ⁻³	4,95x10 ¹²	1,76x10 ¹¹	1,25x10 ⁻²	3,72x10 ⁻⁶	2,77x10 ⁶	8,10x10 ⁻⁷	1,86x10 ⁻⁶	7,62x10 ⁻⁵	3,55x10 ⁻³
1250	1,91	6,44x10 ¹²	2,88x10 ¹¹	1,75x10 ¹	1,27x10 ⁻²	1,22x10 ⁸	5,38x10 ⁻³	1,01x10 ⁻²	4,13x10 ⁻¹	2,18x10 ¹
1500	2,04x10 ²	7,69x10 ¹²	4,00x10 ¹¹	2,25x10 ³	2,88	1,51x10 ⁹	1,93	3,16	1,29x10 ²	7,55x10 ³
1750	5,79x10 ³	8,75x10 ¹²	5,06x10 ¹¹	7,30x10 ⁴	1,39x10 ²	9,06x10 ⁹	1,30x10 ²	1,94x10 ²	7,81x10 ³	5,00x10 ⁵
2000	7,15x10 ⁴	9,64x10 ¹²	6,04x10 ¹¹	9,99x10 ⁵	2,55x10 ³	3,44x10 ¹⁰	3,06x10 ³	4,28x10 ³	1,71x10 ⁵	1,17x10 ⁷
2250	5,07x10 ⁵	1,04x10 ¹³	6,93x10 ¹¹	7,67x10 ⁶	2,45x10 ⁴	9,58x10 ¹⁰	3,58x10 ⁴	4,78x10 ⁴	1,88x10 ⁶	1,47x10 ⁸
2500	2,43x10 ⁶	1,10x10 ¹³	7,74x10 ¹¹	3,92x10 ⁷	1,49x10 ⁵	2,14x10 ¹¹	2,57x10 ⁵	3,31x10 ⁵	1,29x10 ⁷	1,06x10 ⁹
CCSD(T)										
T (K)	k11	k12	k13	k14	k21	k22	k31	k32	k41	k _{dis}
500	2,53x10 ⁻¹⁸	3,67x10 ¹²	2,38x10 ¹⁰	1,92x10 ⁻¹⁸	1,02x10 ⁻²³	3,18x10 ⁻¹	1,62x10 ⁻²²	2,51x10 ⁻²⁶	4,70x10 ⁻²⁴	3,34x10 ⁻²²
750	2,36x10 ⁻⁸	6,07x10 ¹²	1,05x10 ¹¹	5,03x10 ⁻⁸	5,28x10 ⁻¹²	3,43x10 ⁴	5,76x10 ⁻¹¹	1,49x10 ⁻¹³	1,66x10 ⁻¹¹	1,51x10 ⁻⁹
1000	2,37x10 ⁻³	7,89x10 ¹²	2,20x10 ¹¹	9,12x10 ⁻³	3,98x10 ⁻⁶	1,16x10 ⁷	3,65x10 ⁻⁵	3,95x10 ⁻⁷	3,32x10 ⁻⁵	3,78x10 ⁻³
1250	2,43	9,36x10 ¹²	3,44x10 ¹¹	1,37x10 ¹	1,34x10 ⁻²	3,85x10 ⁸	1,13x10 ⁻¹	2,91x10 ⁻³	2,05x10 ⁻¹	2,80x10 ¹
1500	2,50x10 ²	1,05x10 ¹³	4,64x10 ¹¹	1,83x10 ³	3,01	3,92x10 ⁹	2,44x10 ¹	1,12	7,00x10 ¹	1,10x10 ⁴
1750	6,89x10 ³	1,14x10 ¹³	5,75x10 ¹¹	6,12x10 ⁴	1,45x10 ²	2,06x10 ¹⁰	1,14x10 ³	7,99x10 ¹	4,55x10 ³	1,05x10 ⁶
2000	8,33x10 ⁴	1,22x10 ¹³	6,75x10 ¹¹	8,56x10 ⁵	2,64x10 ³	7,02x10 ¹⁰	2,05x10 ⁴	1,97x10 ³	1,05x10 ⁵	2,51x10 ⁷
2250	5,80x10 ⁵	1,28x10 ¹³	7,65x10 ¹¹	6,68x10 ⁶	2,53x10 ⁴	1,81x10 ¹¹	1,95x10 ⁵	2,40x10 ⁴	1,20x10 ⁶	2,99x10 ⁸
2500	2,75x10 ⁶	1,33x10 ¹³	8,46x10 ¹¹	3,47x10 ⁷	1,54x10 ⁵	3,81x10 ¹¹	1,18x10 ⁶	1,78x10 ⁵	8,51x10 ⁶	2,18x10 ⁹

Fonte: O autor

Tabela 12: Coeficientes de velocidade para as reações reversas em função da temperatura.

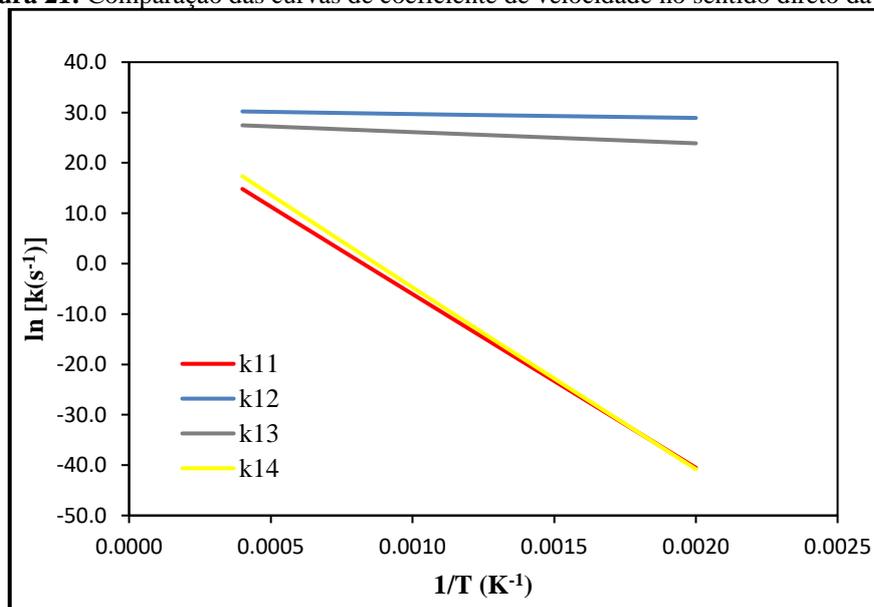
M06-2X										
T (K)	k _{rev11}	k _{rev12}	k _{rev13}	k _{rev14}	k _{rev21}	k _{rev22}	k _{rev31}	k _{rev32}	k _{rev41}	k _{rev dis}
500	4,19x10 ⁸	3,31x10 ⁻³	3,57x10 ⁹	3,56x10 ⁻³³	8,19x10 ³	1,45x10 ⁻³²	1,34x10 ⁻¹⁴	5,56x10 ⁻⁴²	1,38x10 ⁻¹¹	5,03x10 ⁻⁹
750	1,06x10 ¹⁰	1,19x10 ²	3,77x10 ¹⁰	6,36x10 ⁻²⁷	6,28x10 ⁶	1,35x10 ⁻²⁶	1,49x10 ⁻⁶	1,83x10 ⁻³²	1,15x10 ⁻³	3,33x10 ⁻⁹
1000	5,44x10 ¹⁰	2,26x10 ⁴	1,24x10 ¹¹	1,14x10 ⁻²³	1,79x10 ⁸	1,62x10 ⁻²³	1,64x10 ⁻²	1,39x10 ⁻²⁷	1,06x10 ¹	3,05x10 ⁻⁹
1250	1,47x10 ¹¹	5,31x10 ⁵	2,53x10 ¹¹	1,21x10 ⁻²¹	1,32x10 ⁹	1,32x10 ⁻²¹	4,43	1,39x10 ⁻²⁴	2,58x10 ³	3,11x10 ⁻⁹
1500	2,87x10 ¹¹	4,37x10 ⁶	4,08x10 ¹¹	3,07x10 ⁻²⁰	5,00x10 ⁹	2,71x10 ⁻²⁰	1,88x10 ²	1,55x10 ⁻²²	1,01x10 ⁵	3,30x10 ⁻⁹
1750	4,66x10 ¹¹	1,97x10 ⁷	5,74x10 ¹¹	3,34x10 ⁻¹⁹	1,29x10 ¹⁰	2,51x10 ⁻¹⁹	2,75x10 ³	4,88x10 ⁻²¹	1,39x10 ⁶	3,55x10 ⁻⁹
2000	6,71x10 ¹¹	6,11x10 ⁷	7,42x10 ¹¹	2,13x10 ⁻¹⁸	2,62x10 ¹⁰	1,39x10 ⁻¹⁸	2,06x10 ⁴	6,89x10 ⁻²⁰	9,95x10 ⁶	3,85x10 ⁻⁹
2250	8,93x10 ¹¹	1,47x10 ⁸	9,07x10 ¹¹	9,38x10 ⁻¹⁸	4,55x10 ¹⁰	5,44x10 ⁻¹⁸	9,93x10 ⁴	5,66x10 ⁻¹⁹	4,61x10 ⁷	4,47x10 ⁻⁹
2500	1,12x10 ¹²	2,98x10 ⁸	1,06x10 ¹²	3,18x10 ⁻¹⁷	7,06x10 ¹⁰	1,64x10 ⁻¹⁷	3,50x10 ⁵	3,17x10 ⁻¹⁸	1,57x10 ⁸	4,89x10 ⁻⁹
CCSD(T)										
T (K)	k _{rev11}	k _{rev12}	k _{rev13}	k _{rev14}	k _{rev21}	k _{rev22}	k _{rev31}	k _{rev32}	k _{rev41}	k _{rev dis}
500	5,44x10 ⁷	3,56x10 ⁻²	6,13x10 ⁹	4,66x10 ⁻³³	4,81x10 ²	5,72x10 ⁻³⁰	7,34x10 ⁻¹²	2,95x10 ⁻⁴²	9,60x10 ⁻¹³	2,22x10 ⁻⁹
750	2,72x10 ⁹	5,81x10 ²	5,41x10 ¹⁰	7,61x10 ⁻²⁷	9,50x10 ⁵	7,26x10 ⁻²⁵	1,00x10 ⁻⁴	1,20x10 ⁻³²	1,79x10 ⁻⁴	2,67x10 ⁻⁹
1000	1,96x10 ¹⁰	7,40x10 ⁴	1,62x10 ¹¹	1,30x10 ⁻²³	4,34x10 ⁷	3,22x10 ⁻²²	3,84x10 ⁻¹	1,01x10 ⁻²⁷	2,51	3,32x10 ⁻⁹
1250	6,49x10 ¹⁰	1,37x10 ⁶	3,14x10 ¹¹	1,35x10 ⁻²¹	4,23x10 ⁸	1,44x10 ⁻²⁰	5,52x10 ¹	1,07x10 ⁻²⁴	7,88x10 ²	4,07x10 ⁻⁹
1500	1,45x10 ¹¹	9,63x10 ⁶	4,88x10 ¹¹	3,36x10 ⁻²⁰	1,94x10 ⁹	1,99x10 ⁻¹⁹	1,54x10 ³	1,25x10 ⁻²²	3,67x10 ⁴	4,89x10 ⁻⁹
1750	2,60x10 ¹¹	3,88x10 ⁷	6,70x10 ¹¹	3,62x10 ⁻¹⁹	5,73x10 ⁹	1,39x10 ⁻¹⁸	1,67x10 ⁴	4,06x10 ⁻²¹	5,72x10 ⁵	7,53x10 ⁻⁹
2000	4,03x10 ¹¹	1,11x10 ⁸	8,50x10 ¹¹	2,28x10 ⁻¹⁸	1,29x10 ¹⁰	6,19x10 ⁻¹⁸	9,99x10 ⁴	5,85x10 ⁻²⁰	4,51x10 ⁶	8,36x10 ⁻⁹
2250	5,67x10 ¹¹	2,50x10 ⁸	1,02x10 ¹²	9,97x10 ⁻¹⁸	2,42x10 ¹⁰	2,06x10 ⁻¹⁷	4,04x10 ⁵	4,90x10 ⁻¹⁹	2,25x10 ⁷	9,23x10 ⁻⁹
2500	7,47x10 ¹¹	4,79x10 ⁸	1,19x10 ¹²	3,36x10 ⁻¹⁷	4,00x10 ¹⁰	5,47x10 ⁻¹⁷	1,24x10 ⁶	2,78x10 ⁻¹⁸	8,18x10 ⁷	1,01x10 ⁻⁸

Fonte: O autor

A partir de uma breve comparação feita entre os resultados dos coeficientes de velocidade obtidos nos dois níveis de teoria, pode-se observar um aumento nos valores do nível M06-2X para o CCSD(T) nos valores k_{11} , k_{12} , k_{13} , k_{21} , k_{22} e k_{31} , e a diminuição nos valores k_{14} , k_{32} , k_{41} e k_{dis} .

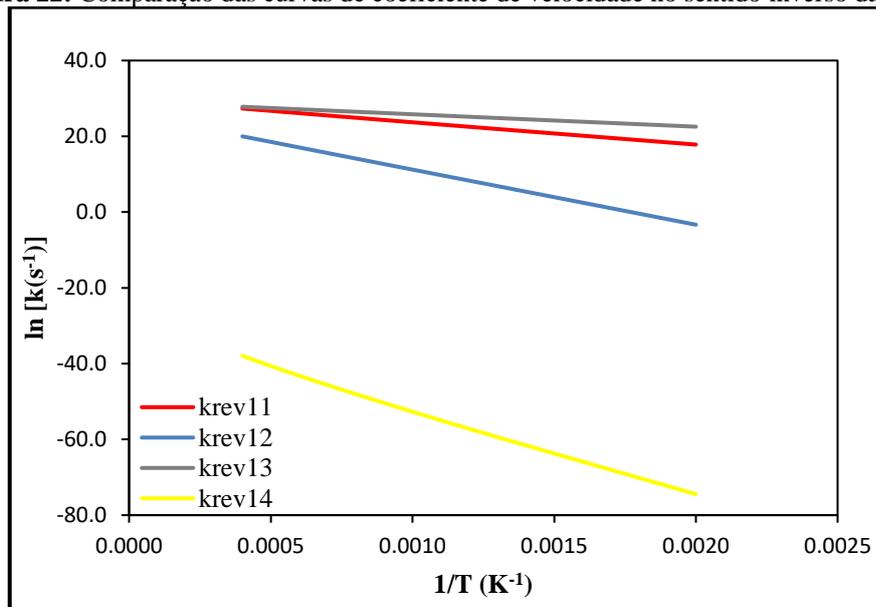
Para as reações que acontecem na rota um, é observado na **Tabela 11** que os coeficientes de velocidade k_{11} e k_{14} possuem valores próximos à 500 K e, em temperaturas elevadas, a diferença aumenta em uma ordem de grandeza. Pode-se observar graficamente pela **Figura 21** que o coeficiente angular (energia de ativação) da curva $\ln(k_{14})$ versus $1/T$ ($72,26 \text{ kcal.mol}^{-1}$) é maior do que o da curva $\ln(k_{11})$ versus $1/T$ ($68,74 \text{ kcal mol}^{-1}$), sendo a etapa 14 a controladora da velocidade global desta rota (uma vez que a formação dos produtos finais está condicionada à conversão dos reagentes desta etapa nos produtos finais da rota e esta etapa apresenta a maior energia de ativação). Na **Figura 22** pode-se observar as curvas de Arrhenius para os coeficientes de velocidade das reações inversas.

Figura 21: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 1



Fonte: O autor

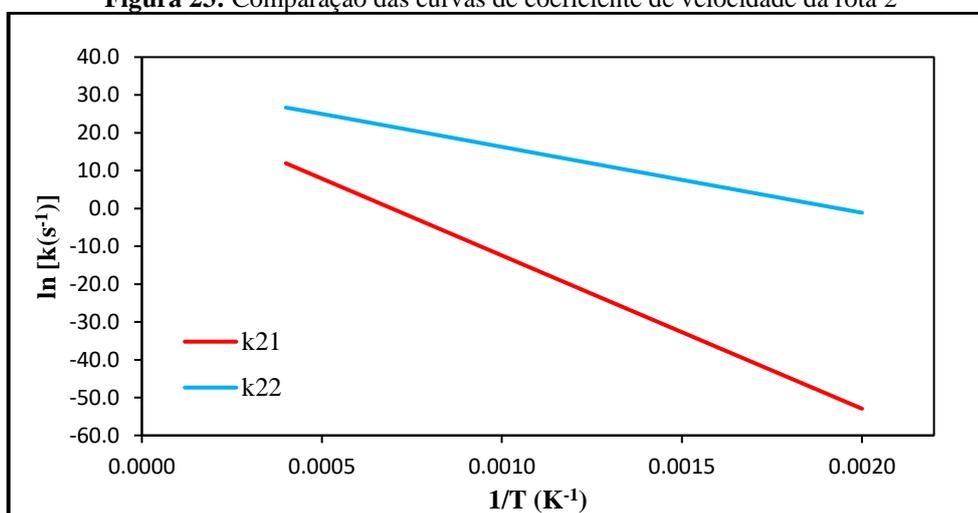
Figura 22: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 1



Fonte: O autor

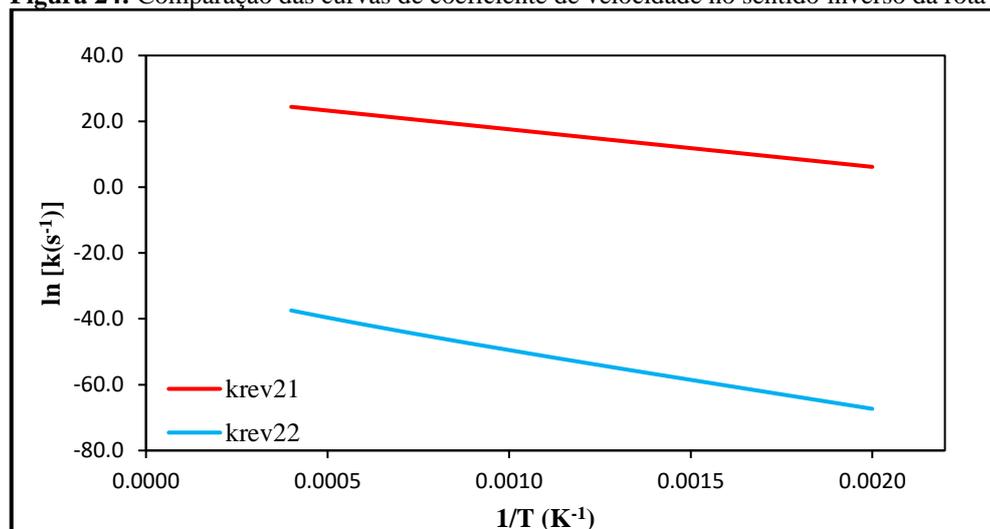
Gráficos de Arrhenius para os coeficientes de velocidade das etapas na rota dois são apresentados na **Figura 23**, deixando claro que a etapa 21 é a que controla a velocidade global da rota, pois possui o maior coeficiente angular. Na **Figura 24** são apresentadas as curvas de Arrhenius para os dois coeficientes de velocidades das etapas reversíveis da rota 2.

Figura 23: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade da rota 2



Fonte: O autor

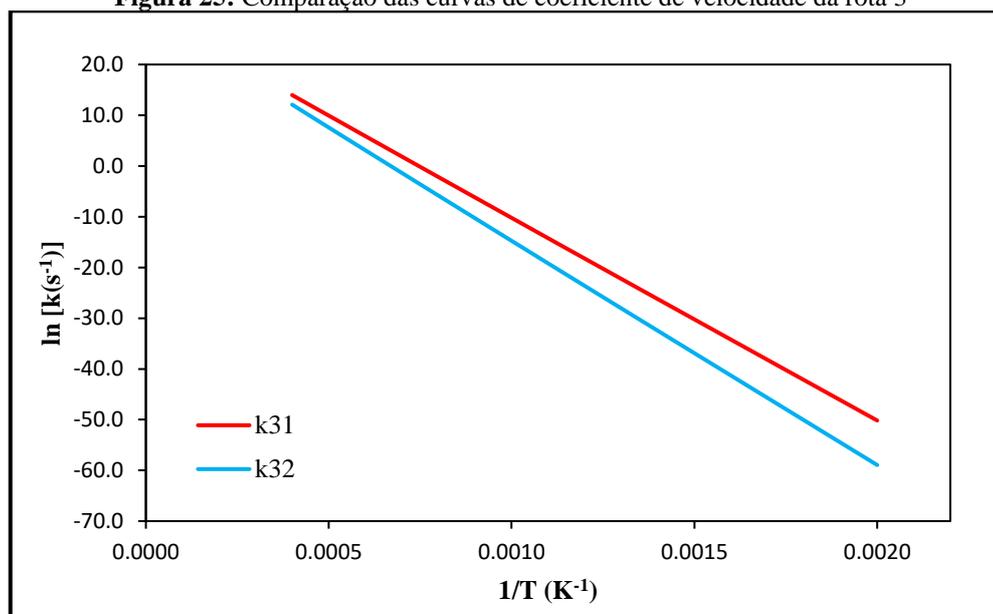
Figura 24: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 2



Fonte: O autor

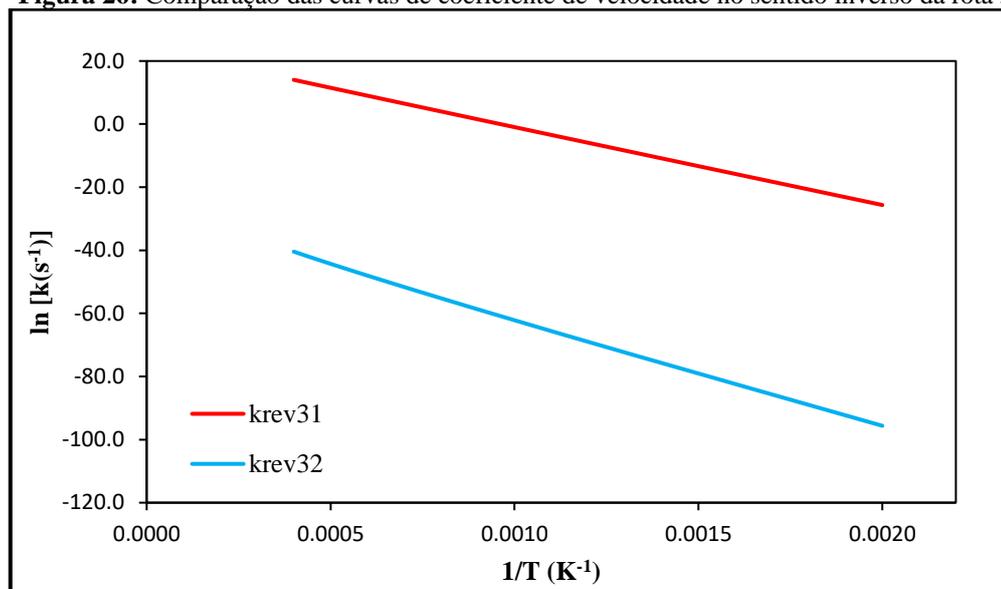
A rota três se mostra como o caminho menos favorecido em relação a todas as outras, pois os coeficientes de velocidade (à 500 K) são extremamente pequenos e estão associados a alta energia de ativação (o que dificultaria a reação até a chegada dos produtos finais). Pela **Figura 25** vemos a comparação dos gráficos de Arrhenius para os dois coeficientes de velocidade. Na **Figura 26** são observadas as duas curvas dos coeficientes de velocidade do sentido inverso, sendo a energia de ativação para k_{rev31} igual a 49,27 kcal.mol⁻¹ e k_{rev32} 68,51 kcal.mol⁻¹.

Figura 25: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade da rota 3



Fonte: O autor

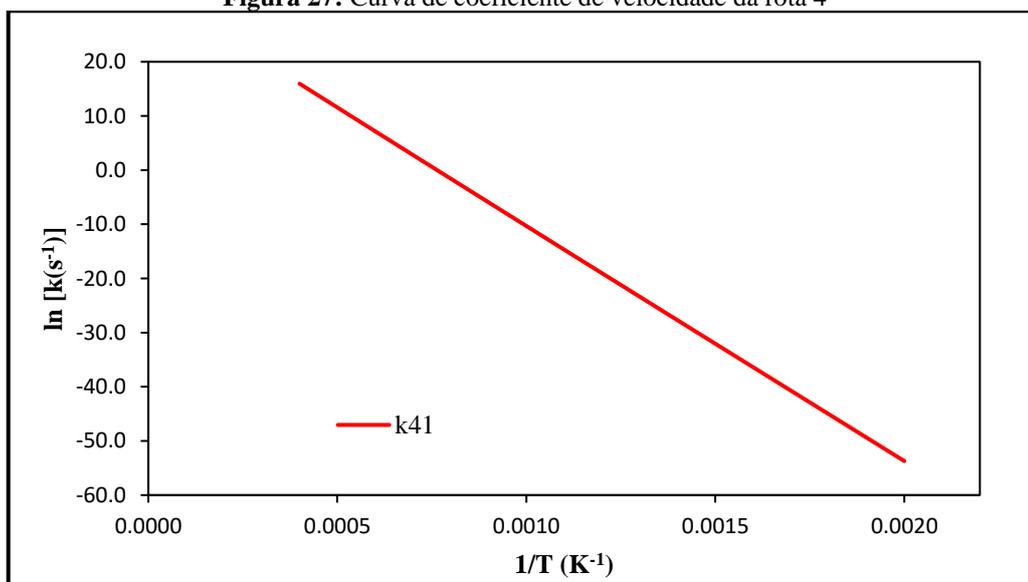
Figura 26: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 3



Fonte: O autor

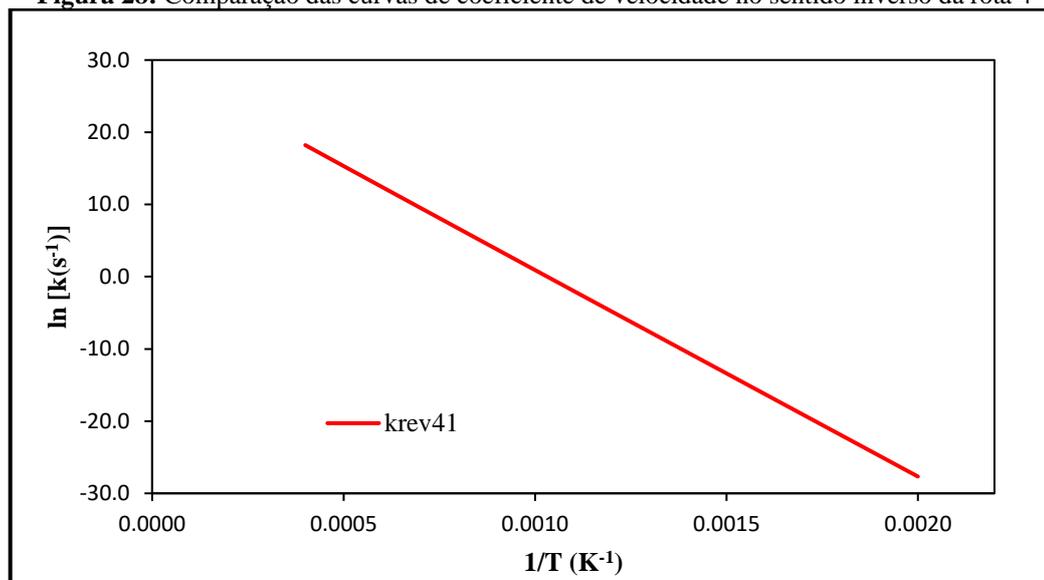
Na rota quatro, pode-se observar na **Figura 27** apenas uma reação, que possui em 500 K um coeficiente de velocidade pequeno ($\sim 10^{-24}$ s⁻¹), e uma energia de ativação retirada de seu coeficiente angular de 86,54 kcal.mol⁻¹, apresentando uma possível competição com as rotas 2, 3 e de dissociação, mas não com a rota 1. E na **Figura 28** é possível observar seu único coeficiente de velocidade inversa, com uma barreira de energia de 56,99 kcal.mol⁻¹ retirada de seu coeficiente angular.

Figura 27: Curva de coeficiente de velocidade da rota 4



Fonte: O autor

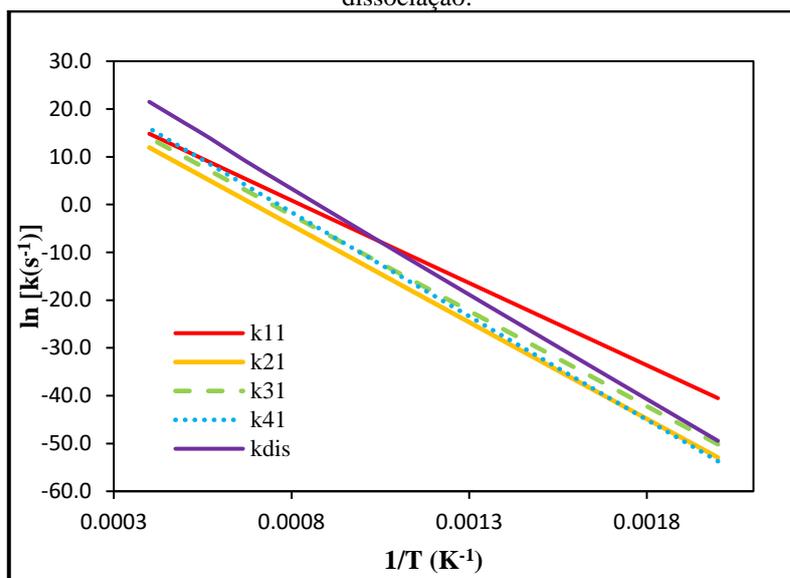
Figura 28: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 4



Fonte: O autor

A análise anterior, foi feita entre as reações de cada rota individualmente, o que deixa claro qual é a etapa lenta entre as suas reações. A seguir, na **Figura 29**, é mostrada a comparação entre as reações de etapa lenta de cada rota mais a de dissociação. Através dos coeficientes calculados e as temperaturas fixadas, pode-se obter as curvas de Arrhenius linearizadas para cada reação, e construir um gráfico com todas elas plotadas para melhor visualização do coeficiente angular e coeficiente linear entre elas, revelando o caminho de preferência na primeira escolha do DMF. O coeficiente de dissociação (k_{dis}) de um hidrogênio da metila também foi calculado e é apresentado a seguir.

Figura 29: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as etapas determinantes das rotas 1, 2, 3 e 4 e dissociação.



Fonte: O autor

Será utilizado a equação da interpretação termodinâmica da Teoria de Estado de Transição (Eq. 10, página 31, reproduzida abaixo) para melhor entendimento da ordem de prioridade das curvas descritas na **Figura 29**:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

Substituindo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{(\Delta H - T\Delta S)}{RT}} \quad (19)$$

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (20)$$

Utilizando a **Tabela 13**, que mostra as diferença de entalpia e de entropia e entre o estado de transição e o reagente das rotas 1, 2, 3, 4 e da dissociação das primeiras etapas de cada rota, em conjunto com a equação (20), será possível facilitar a compreensão da ordem de prioridade entres as curvas dessas etapas.

Tabela 13: Diferença de H, S e G dos estados de transição.

Etapa 11: DMF --> opt1_H32_DMF (k11, Rota 1)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	67,29	67,04	66,77	66,48	66,15	65,79	65,41	65,01	64,59
ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	-5,44	-5,84	-6,15	-6,42	-6,66	-6,88	-7,08	-7,27	-7,44
ΔG (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	70,01	71,42	72,92	74,50	76,13	77,82	79,57	81,36	83,20
Etapa 21: DMF --> opt1_METILA23_DMF (k21, Rota 2)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	79,36	79,16	78,86	78,49	78,08	77,64	77,19	76,72	76,25
ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	-5,77	-6,10	-6,44	-6,77	-7,07	-7,34	-7,58	-7,80	-8,00
ΔG (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	82,25	83,73	85,30	86,96	88,69	90,49	92,36	94,28	96,26
Etapa 31: DMF --> opt1_H34_DMF (k31, Rota 3)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	78,15	78,01	77,78	77,50	77,18	76,83	76,45	76,05	75,63
ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	-2,97	-3,20	-3,46	-3,71	-3,94	-4,16	-4,36	-4,55	-4,73
ΔG (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	79,64	80,41	81,24	82,14	83,09	84,10	85,17	86,28	87,44
Etapa 41: DMF --> opt1_quebra_CO_DMF (k41, Rota 4)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	86,26	86,42	86,33	86,13	85,86	85,54	85,19	84,80	84,40
ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	7,33	7,60	7,51	7,33	7,14	6,94	6,75	6,57	6,40
ΔG (kcal.mol ⁻¹)	0.00 u.a.	82,60	80,72	78,82	76,97	75,16	73,40	71,69	70,02	68,40
Dissociação DMF --> DMF-H (k_{dis})										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal.mol ⁻¹)	3.09 Å	84,44	85,06	85,40	85,51	85,47	85,33	85,11	84,83	84,52
ΔS (cal.mol ⁻¹ K ⁻¹)	3.09 Å	10,92	11,94	12,33	12,44	12,41	12,32	12,21	12,08	11,94
ΔG (kcal.mol ⁻¹)	3.09 Å	78,98	76,11	73,06	69,96	66,85	63,76	60,69	57,66	54,66

Fonte: O autor

Pode ser observado na tabela anterior junto a equação **20** que, na etapa 11, seus valores de ΔH são os menores entre todos, e possui os segundos menores valores de ΔS , o que significa que apesar de possuir a menor barreira de energia (devido ao menor ΔH) entre todas, ela possui valores de ΔS baixos, diminuindo o primeiro termo ($e^{\frac{\Delta S}{R}}$), o que dificulta sua reação em altas temperaturas (desfavorecida pela entropia), pois no segundo termo ($e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$) a temperatura elevada vai dividir o ΔH e consequentemente diminuir essa parcela também. Mas quando em baixas temperaturas, mesmo com o primeiro termo baixo, o segundo termo compensa essa diminuição pois, com a temperatura pequena, a segunda parcela será aumentada (favorecida pela entalpia).

A etapa 21 possui valores de ΔH elevados e valores de ΔS pequenos (menor entre todos), apenas em 500 K os valores de ΔG da etapa 41 conseguem ser maiores do que da etapa 21

(quanto maior ΔG , menor o valor do coeficiente de velocidade), e em todo resto, os valores de ΔG da etapa 21 são superiores aos outros em qualquer temperatura, significando que tanto em baixas e altas temperaturas, ela é desfavorecida.

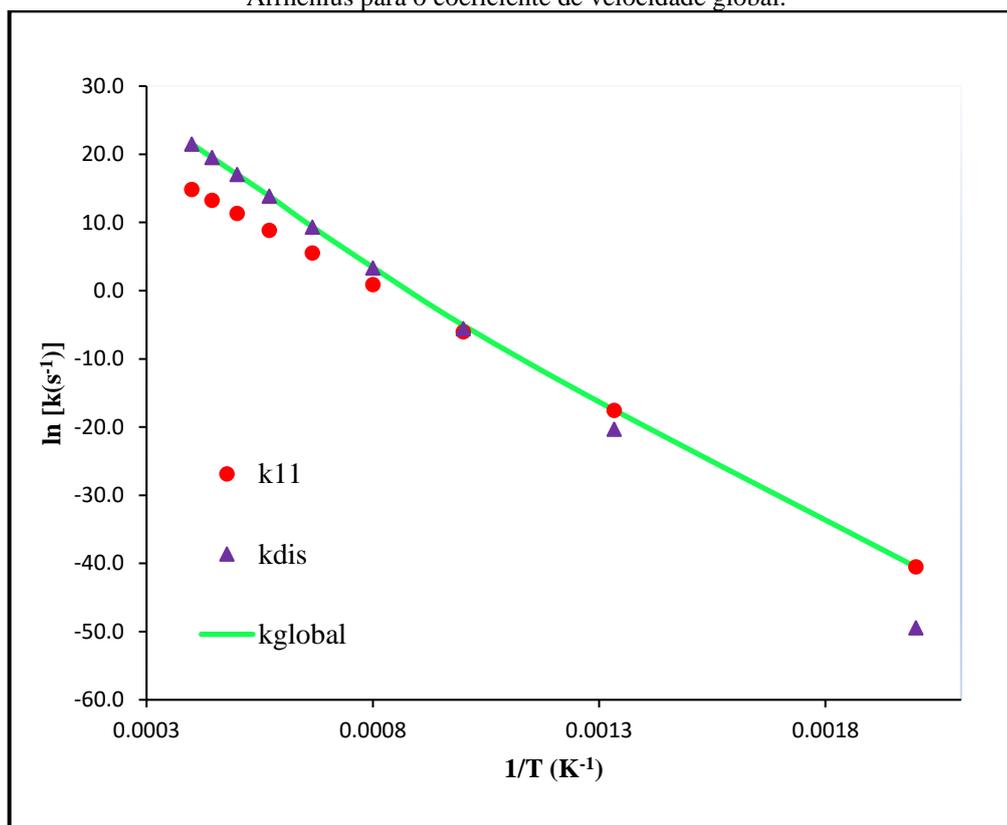
Na etapa 31, pode ser visto na tabela que mesmo com valores de ΔH próximos da etapa 21, ela possui uma pequena diferença (maior) nos valores de ΔS , elevando seu primeiro termo (coeficiente linear) um pouco mais do que o da etapa 21. Além disso, nas temperaturas de 500 e 750 K, os ΔG 's da etapa 41 são maiores que os da etapa 31, sendo que em todas as outras temperaturas eles são menores, indicando que na faixa de 1000 K em diante, a etapa 41 domina. Após essa análise ela se torna a segunda pior escolha de rota.

Na etapa 41, pode ser observado os altos valores de ΔH , o que diminui o segundo termo em baixas temperaturas (desfavorecido entalpicamente), e valores de ΔS relativamente maior em relação a todos apresentados anteriormente, o que torna o primeiro termo da equação (20) maior, o que seria bom para ser escolhido em altas temperaturas, mas não o suficiente para competir com os valores da etapa de dissociação, tornando-o sem elevada contribuição.

E finalmente na etapa de dissociação, por possuir os maiores valores de ΔH , acaba deixando o segundo termo muito pequeno (desfavorecido entalpicamente) em baixas temperaturas, mas quando analisado em altas temperaturas e devido ao seus elevados valores de ΔS (maiores entre todos), o primeiro termo acaba compensando o segundo (favorecido entropicamente), tornando a rota de maior contribuição para a cinética global.

A etapa de dissociação possui um resultado interessante pois faz frente às quatro rotas descritas em altas temperaturas. Na **Figura 30** é feita a comparação das curvas de Arrhenius dos coeficientes k_{14} e k_{dis} junto com o k_{global} , no qual é a soma dos coeficientes k_{11} , k_{21} , k_{31} , k_{41} e k_{dis} .

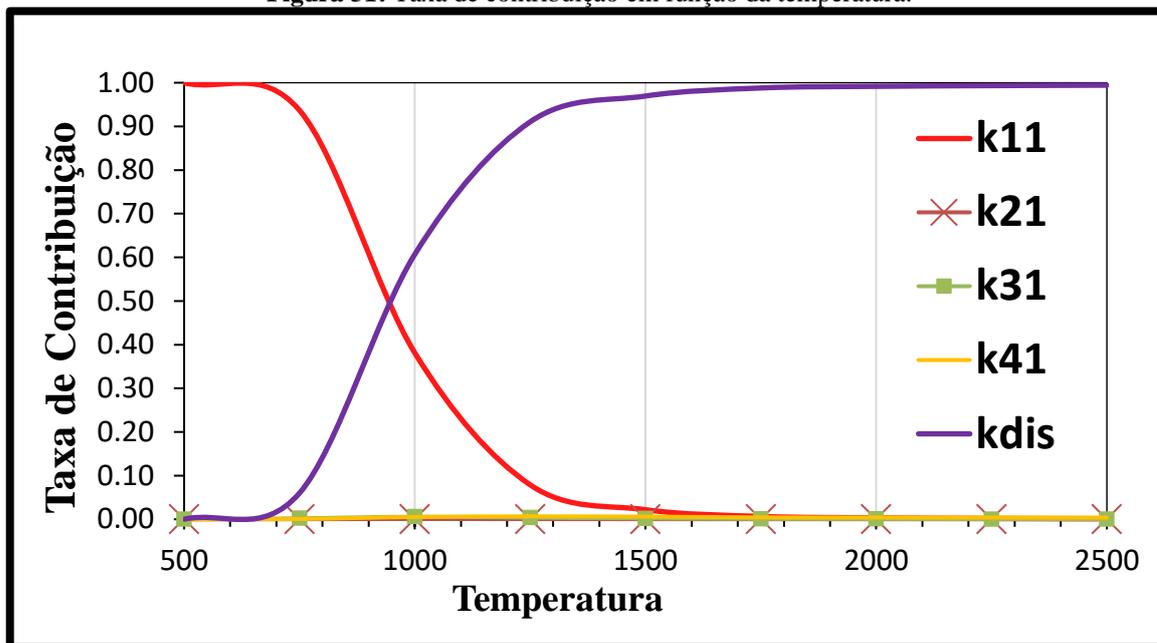
Figura 30: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as reações de maior contribuição e a curva de Arrhenius para o coeficiente de velocidade global.



Fonte: O autor

Essa análise deixa clara a correlação de cada coeficiente na faixa de temperatura escolhida, onde em alta temperatura a reação predominante é a da dissociação e em baixa temperatura a primeira reação da rota um. E para verificar melhor onde cada coeficiente predomina na faixa de temperatura, é apresentada na **Figura 31**, a taxa de contribuição de cada uma variando na temperatura escolhida, sendo o cálculo feito da seguinte forma: tomando a temperatura 500 K como exemplo, soma-se a k_{11} , k_{21} , k_{31} , k_{41} e k_{dis} dessa temperatura específica resultando em $k_{soma}(500)$, após isso, divide-se todas elas por $k_{soma}(500)$ separadamente, resultando em cinco frações que somadas retornam o valor total igual 1. Após fazer esse procedimento em todas as temperaturas, é possível plotar o gráfico da Taxa de Contribuição por Temperatura e realizar a avaliação desejada.

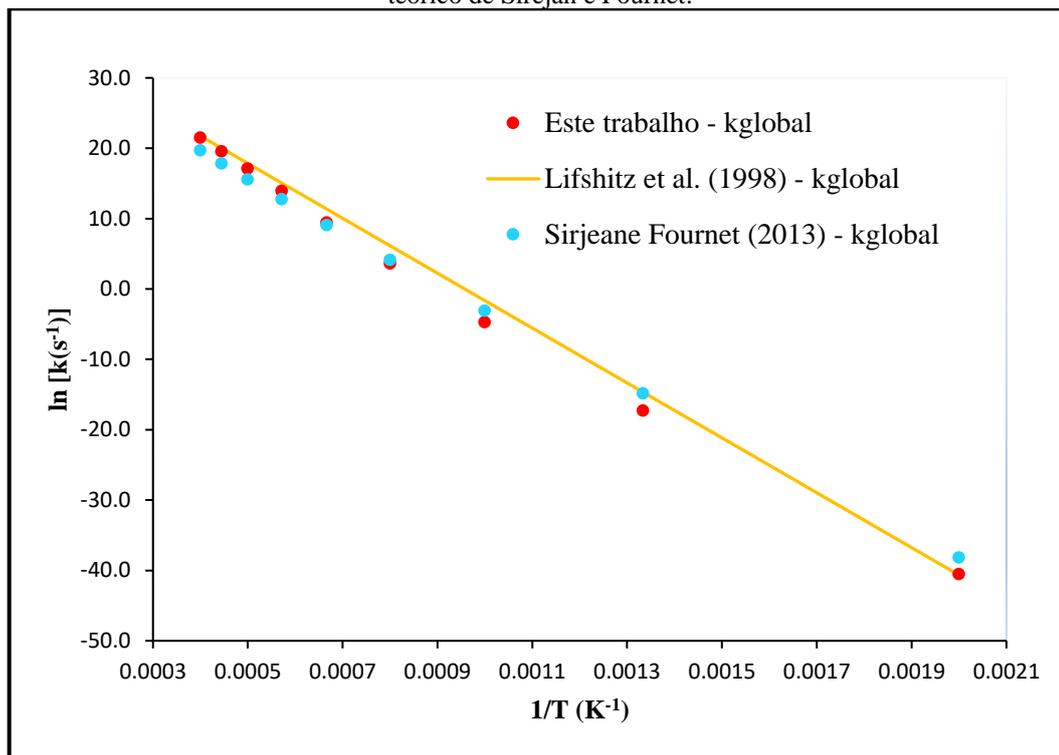
Figura 31: Taxa de contribuição em função da temperatura.



Fonte: O autor

O trabalho experimental de Lifshitz *et al.* (1998) utilizou uma faixa de temperatura entre 1070-1370 K para realizar a combustão do DMF. Com a **Figura 31**, fica claro que nessa faixa a maior contribuição é do coeficiente de dissociação (k_{dis}) levando a entender que para comparar ao trabalho experimental ela possui maior contribuição, com uma pequena contribuição da k_{14} . E para essa comparação, utilizamos os próprios valores utilizados no trabalho de Lifshitz *et al.* (1998) e do trabalho teórico de Sirejan e Fournet (2013) na **Figura 32** a seguir:

Figura 32: Comparação entre as curvas de Arrhenius deste trabalho, do experimental de Lifshitz *et al.* e do teórico de Sirejan e Fournet.



Fonte: O autor

A análise da **Figura 32** revela que em baixa temperatura, o coeficiente deste trabalho se aproxima muito bem do experimental, e o trabalho teórico fica com uma pequena diferença acima dos outros dois. Em alta temperatura, o coeficiente desse trabalho também está próximo do experimental, enquanto o teórico também possui uma leve aproximação, no entanto, menor que o desse trabalho. A contribuição dos coeficientes na temperatura baixa e alta deste trabalho é proveniente do coeficiente k_{14} da primeira rota e da k_{dis} respectivamente, já discutido na **Figura 31**. Na faixa de temperatura que foi utilizada no experimento de Lifshitz *et al.* (1998) que fica próximo de 1250 K ~ 1000 K observa-se que os valores do trabalho teórico de Sirejan e Fournet (2013) tem uma aproximação maior do trabalho experimental do que os valores deste trabalho.

Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial de Arrhenius retirados dos coeficientes de velocidades globais deste trabalho, do teórico de Sirjean e Fournet (2013) e do experimental de Lifshitz *et al.* (1998) podem ser vistos na **Tabela 14** a seguir:

Tabela 14: Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial retirados dos k_{global} dos trabalhos

k_{global}	E_a (kcal.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
Este trabalho	77,69	3,99x10 ¹⁵
Sirjean e Fournet (2013)	71,61	3,38x10 ¹⁴
Lifshitz et al. (1998)	77,50	1,66x10 ¹⁶

Fonte: O autor

Estes resultados mostram grande concordância, pois estão muito próximos do experimento realizado e com uma aproximação em relação ao trabalho teórico já descrito na literatura, indicando que o caminho da reação pode ser iniciado através da dissociação pois é onde predomina maior contribuição na faixa de temperatura utilizada no experimento. Então no Capítulo II será investigado todas as possíveis rotas utilizando como ponto de partida o DMF-H na procura de coeficientes que terão uma boa contribuição para literatura.

A dissociação do hidrogênio em um dos carbonos C1 ou C6 passa por uma barreira de 85,09 kcal.mol⁻¹ para se dissociar, que também será utilizada para dar continuidade no capítulo II, onde é analisado mais rotas possíveis após a saída do hidrogênio, com o ponto de partida do C₆H₇O que será chamado de DMF-H.

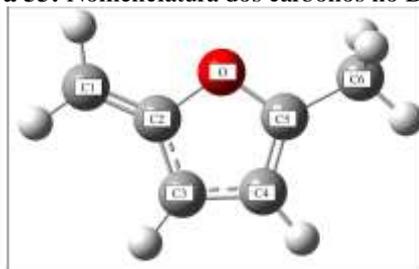
6 RESULTADOS II: REAÇÕES UNIMOLECULARES DE (5-METIL-FURAN-2-IL)-METIL

6.1 Pontos Estacionários e Caminhos de Reação

Neste capítulo serão abordadas as possíveis rotas de reação do (5-metil-furan-2-il)-metil (DMF-H), produto de dissociação unimolecular do DMF. Este intermediário foi escolhido para investigação de suas reações por dois motivos: ausência de dados teóricos ou experimentais na literatura e por ser o intermediário mais importante (de maior taxa de produção) entre os possíveis intermediários estudados no capítulo anterior.

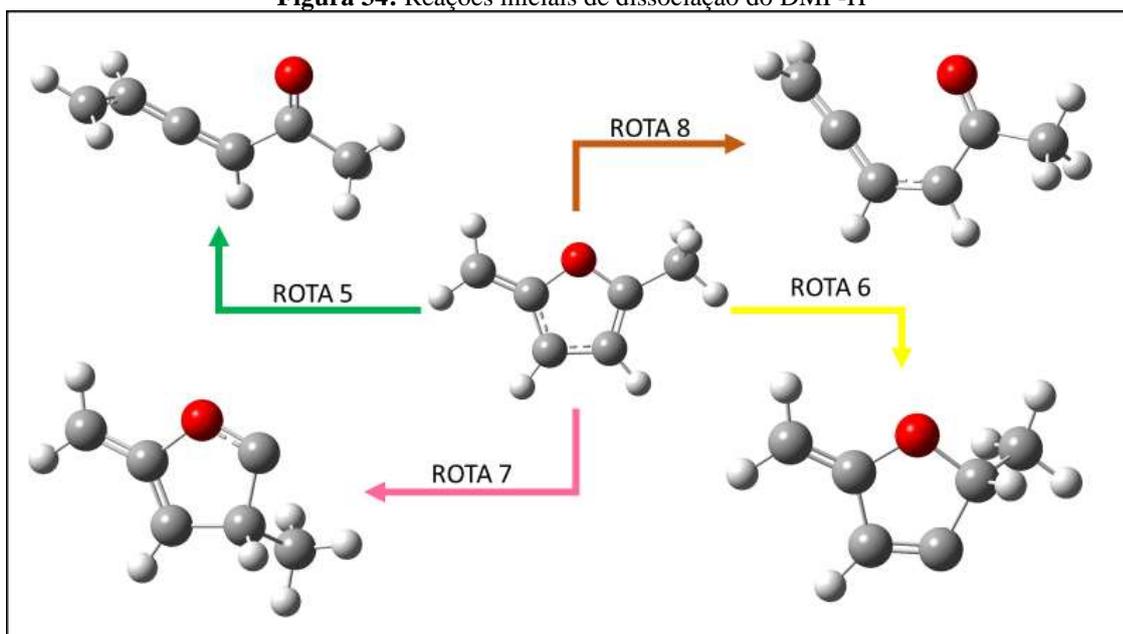
A nomenclatura para os carbonos no DMF-H é apresentada na **Figura 33**. Na **Figura 34** são apresentadas as propostas de reações do DMF-H.

Figura 33: Nomenclatura dos carbonos no DMF-H



Fonte: O autor

Figura 34: Reações iniciais de dissociação do DMF-H



Fonte: O autor

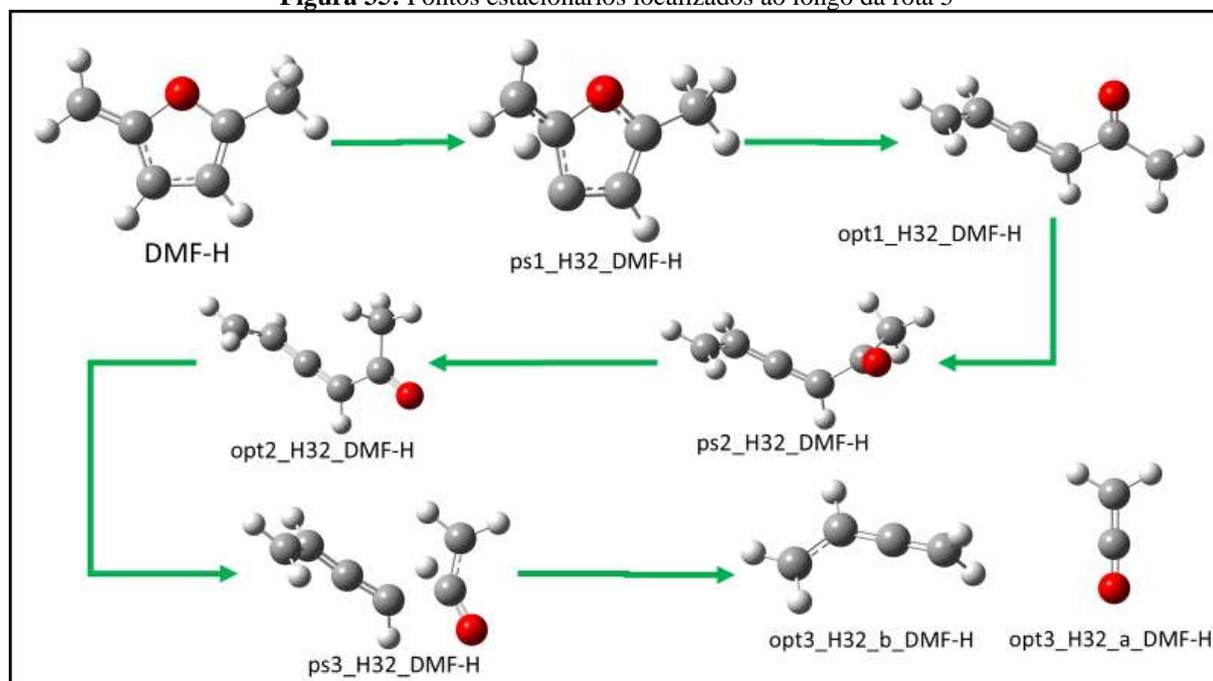
A rota 5 é iniciada através da migração do hidrogênio ligado no carbono 3 (C3) para o carbono 2 (C2) levando para a estrutura 5-oxohexa-2,3-dien-1-il (opt1_H32_DMF-H). Na rota 6 a iniciação é através de uma migração de hidrogênio do carbono 4 (C4) para o carbono 5 (C5) levando a estrutura 2-metil-5-metilideno-2,5-dihidrofuran-3-il (opt1_H45_DMF-H). A rota 7 começa através de uma migração de metila do C5 para o C4 levando a estrutura 3-metil-5-metilideneoneoxolano-4-il-2-ilideno (opt1_METILA54_DMF-H). E por último, um estiramento entre a ligação do C2 e oxigênio levando a estrutura 5-oxohexa-1,2-dien-4-il (opt1_quebra_CO_DMF-H).

Assim como no capítulo anterior, serão analisadas em cada rota, todas as geometrias otimizadas e os pontos de selas, incluindo as energias, incluindo as correções de ponto zero, tendo o DMF como referência.

Rota 5

Na **Figura 35** são apresentados os caminhos de reação na rota 5 com todos os pontos estacionários e na Tabela 15 são mostradas as energias dos pontos estacionários obtidas em níveis em M06-2X e CCSD(T):

Figura 35: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 5



Fonte: O autor

Tabela 15: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 5

Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal.mol ⁻¹)
DMF-H	85,05	85,09
ps1_H32_DMF-H	165,18	165,06
opt1_H32_DMF-H	117,37	115,96
ps2_H32_DMF-H	121,27	119,50
opt2_H32_DMF-H	114,86	113,55
ps3_H32_DMF-H	192,70	194,19
opt3_H32_a_DMF-H	141,15	141,56
opt3_H32_b_DMF-H		

Fonte: O autor

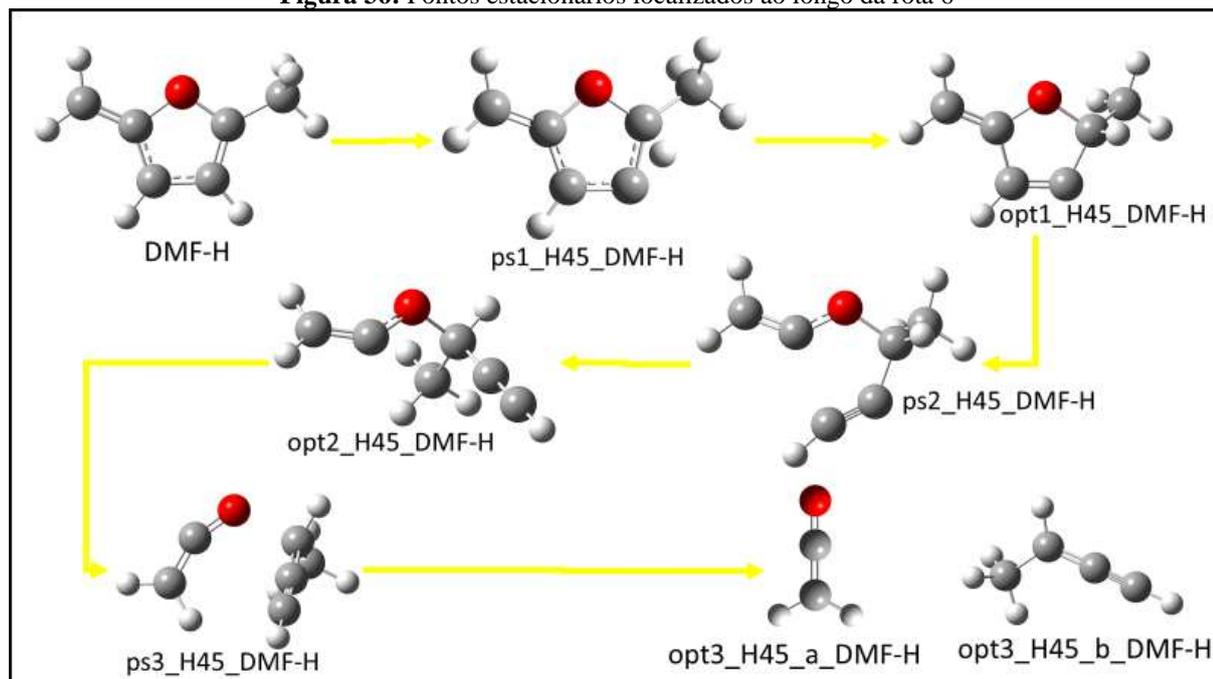
Como pode ser observado na **Figura 35**, a reação inicial da rota 5 passa por uma migração de hidrogênio do C3 para o C2, com uma barreira de energia (ps1_H32_DMF-H) de 79,97 kcal.mol⁻¹, para chegar à primeira estrutura opt1_H32_DMF-H. Após isso, ele passa por uma isomerização (ps2_H32_DMF-H) com uma barreira de 3,54 kcal.mol⁻¹ levando ao opt2_H32_DMF-H. Por último, um hidrogênio da metila passa por uma migração e junto a isso, ocorre uma quebra, levando às duas estruturas finais opt3_H32_a_DMF-H e opt3_H32_b_DMF-H através de uma barreira (ps3_H32_DMF-H) de 80,63 kcal.mol⁻¹.

Rota 6

Na **Figura 36** são apresentadas as reações da rota 6, com todos pontos estacionários, e na **Tabela 16** são mostradas as energias obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T).

A rota 6 tem sua reação inicial com uma migração de hidrogênio do C4 para o C5 com uma barreira de energia (ps1_H45_DMF-H) de 72,03 kcal.mol⁻¹, levando ao opt1_H45_DMF-H. Após isso, ocorre um estiramento nas ligações C2 e C3 através de uma barreira de energia (ps2_H45_DMF-H) de 43,07 kcal.mol⁻¹ chegando ao ponto estacionário opt2_H45_DMF-H. Nesse ponto da rota, ocorre outro estiramento na ligação entre o oxigênio e C5, passando por uma barreira (ps3_H45_DMF-H) de 10,14 kcal.mol⁻¹ levando aos produtos finais opt3_H45_a_DMF-H e opt3_H45_b_DMF-H.

Figura 36: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 6



Fonte: O autor

Tabela 16: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 6

Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal.mol ⁻¹)
DMF-H	85,05	85,09
ps1_H45_DMF-H	157,54	157,12
opt1_H45_DMF-H	131,83	131,42
ps2_H45_DMF-H	176,88	175,31
opt2_H45_DMF-H	162,64	163,32
ps3_H45_DMF-H	172,99	173,47
opt3_H45_a_DMF-H	141,99	142,32
opt3_H45_b_DMF-H		

Fonte: O autor

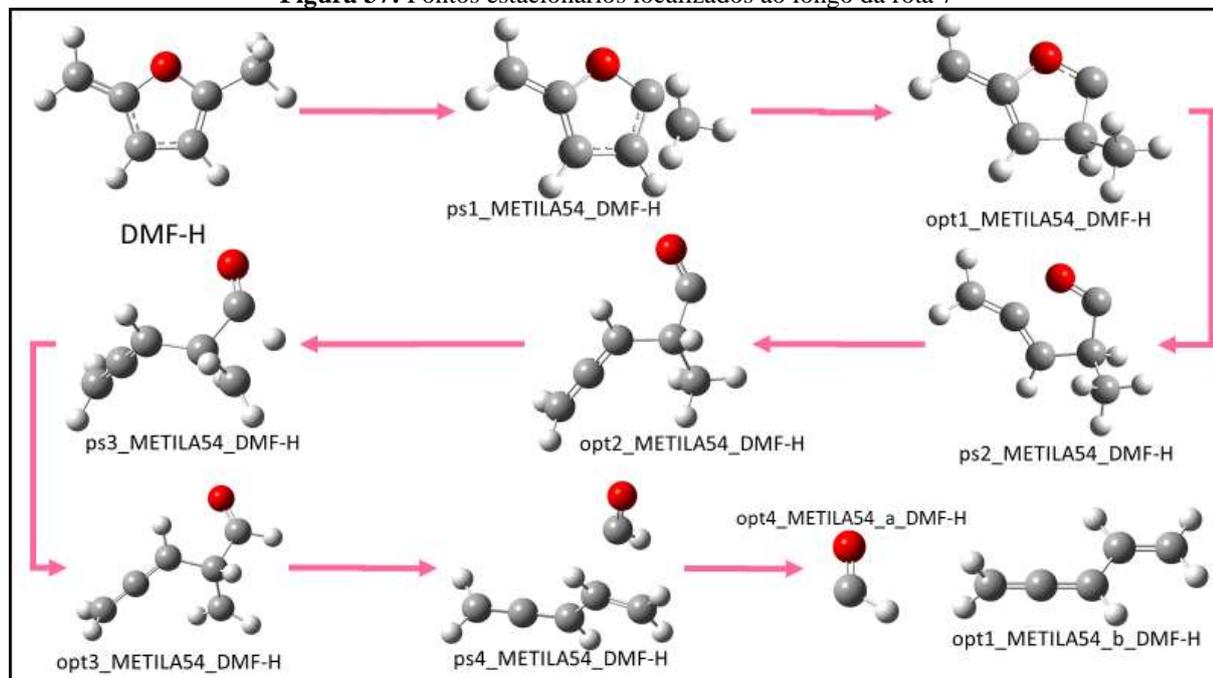
Rota 7

A **Figura 37** apresenta as etapas na rota 7 e todos os seus pontos estacionários e as energias dos pontos estacionários, obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T), são mostradas na **Tabela 17**.

A rota 7 tem sua reação iniciada através da migração de metila do C5 para o C4, passando por uma barreira de energia (ps1_METILA54_DMF-H) de 83,55 kcal.mol⁻¹ chegando ao ponto estacionário opt1_METILA54_DMF-H. Nesse ponto da reação, ocorre um estiramento na ligação entre o oxigênio e o C2, passando por uma pequena barreira (ps2_METILA54_DMF-H) de 13,68 kcal.mol⁻¹ levando à estrutura opt2_METILA54_DMF-H. Após isso, essa estrutura realiza uma migração de hidrogênio do C6 (metila que sofreu migração) para o C5, através de

uma barreira (ps3_METILA54_DMF-H) de 47,07 kcal.mol⁻¹ levando ao opt3_METILA54_DMF-H, e por último, essa estrutura sofre um estiramento na ligação entre o C4 e C5 com uma barreira (ps4_METILA54_DMF-H) de 20,50 kcal.mol⁻¹ chegando aos produtos finais desta rota, o opt4_METILA54_a_DMF-H e opt4_METILA54_b_DMF-H.

Figura 37: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 7



Fonte: O autor

Tabela 17: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 7

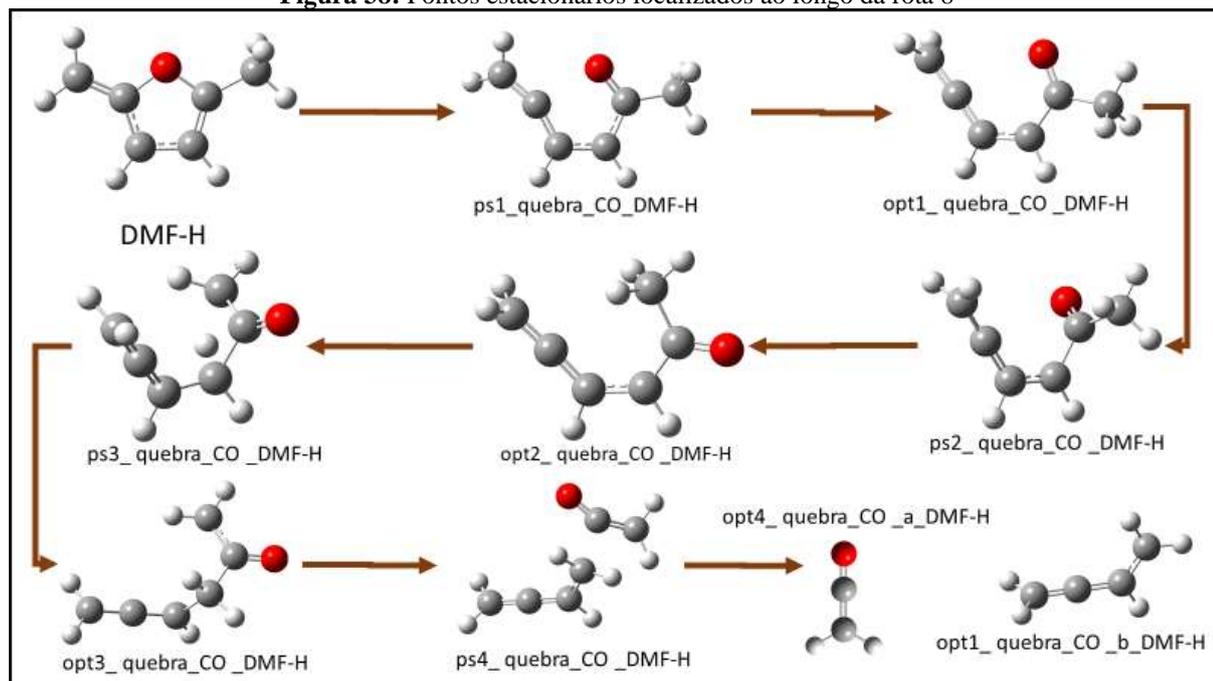
Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal.mol ⁻¹)
DMF	85,05	85,09
ps1_METILA54_DMF-H	168,80	168,64
opt1_METILA54_DMF-H	147,80	144,71
ps2_METILA54_DMF-H	162,29	158,39
opt2_METILA54_DMF-H	124,75	123,23
ps3_METILA54_DMF-H	171,66	170,30
opt3_METILA54_DMF-H	137,57	136,53
ps4_METILA54_DMF-H	157,74	157,03
opt4_METILA54_a_DMF-H	150,50	147,80
opt4_METILA54_b_DMF-H		

Fonte: O autor

Rota 8

Na **Figura 38** é apresentada todos os pontos estacionários da rota 8 e na **Tabela 18** são mostradas as energias relativas obtidas em níveis M06-2X e CCSD(T):

Figura 38: Pontos estacionários localizados ao longo da rota 8



Fonte: O autor

Tabela 18: Energias dos pontos estacionários localizados ao longo da rota 8

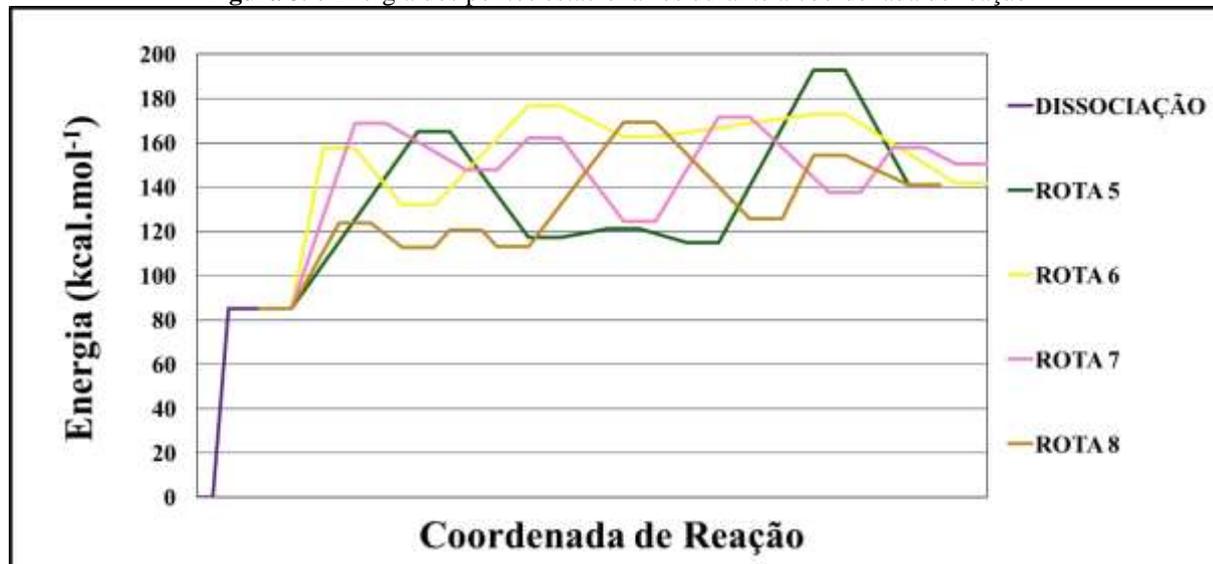
Ponto Estacionário	M06-2X (kcal.mol ⁻¹)	CCSD(T) (kcal.mol ⁻¹)
DMF	85,05	85,09
ps1_quebra_CO_DMF-H	123,75	124,42
opt1_quebra_CO_DMF-H	112,94	112,86
ps2_quebra_CO_DMF-H	120,58	119,03
opt2_quebra_CO_DMF-H	113,22	113,06
ps3_quebra_CO_DMF-H	169,42	168,39
opt3_quebra_CO_DMF-H	125,59	125,17
ps4_quebra_CO_DMF-H	154,31	156,78
opt4_quebra_CO_a_DMF-H	141,15	141,56
opt4_quebra_CO_b_DMF-H		

Fonte: O autor

A rota 8 inicia-se com uma fissura na ligação C2 e oxigênio com uma barreira de energia (ps1_quebra_CO_DMF-H) de 39,33 kcal.mol⁻¹ levando ao ponto estacionário opt1_quebra_CO_DMF-H. Após isso, ocorre uma isomerização no C5, com uma barreira pequena (ps2_quebra_CO_DMF-H) de 6,18 kcal.mol⁻¹ chegando ao opt2_quebra_CO_DMF-H. Nesse ponto, acontece uma migração de hidrogênio do C6 para o C4 através de uma barreira (ps3_quebra_CO_DMF-H) de 55,33 kcal.mol⁻¹ levando ao opt3_quebra_CO_DMF-H. Por último, ocorre a quebra na ligação entre o C4 e C5 com uma barreira de 36,61 kcal.mol⁻¹ chegando aos produtos finais, opt4_quebra_CO_a_DMF-H e opt4_quebra_CO_b_DMF-H.

A **Figura 39** apresenta o diagrama de energia completo, tendo o DMF como referência. Assim, o ponto de partida de cada rota se inicia em $85,09 \text{ kcal.mol}^{-1}$, a energia da dissociação $\text{DMF} \rightarrow \text{DMF-H} + \text{H}$.

Figura 39: Energia dos pontos estacionários durante a coordenada de reação



Fonte: O autor

Pelo gráfico plotado com as energias durante a coordenada de reação, é possível observar que a maior barreira é localizada na rota 5, na terceira reação (ps3_H32_DMF-H) com uma energia de $194,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$, revelando uma reação possivelmente proibitiva, indicando que ao chegar na geometria antes dessa barreira, ele não teria energia suficiente para passar por ela, tomando o caminho de volta na reação inversa em direção ao reagente com uma barreira menor. Sua primeira reação (ps1_H32_DMF-H) quando comparada com a primeira de todas as outras rotas, é a que possui a segunda maior energia requerida ($165,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$), sendo a possível pior candidata de rota a ser tomada.

Na rota 6, pode-se observar a segunda maior barreira de energia (ps2_H45_DMF-H), sendo necessário $175,31 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para ultrapassá-la, e sua primeira reação (ps1_H45_DMF-H) possui uma barreira de $157,12 \text{ kcal.mol}^{-1}$ sendo a segunda menor barreira entre as rotas de decomposição unimolecular do DMF-H, indicando um possível concorrente.

A rota 7 possui a maior barreira (ps1_METILA54_DMF-H) entre as primeiras reações, com uma energia de $168,64 \text{ kcal.mol}^{-1}$, se tornando a princípio o pior concorrente para iniciar entre essas rotas do capítulo II. As reações subsequentes até seus produtos finais, tem energias medianas em relação as outras, em alguns momentos menores, e em outros maiores, também se tornando um possível candidato.

E por último, têm-se a rota 8, com a menor barreira na primeira reação (ps1_quebra_CO_DMF-H) com uma energia de $124.42 \text{ kcal.mol}^{-1}$, o que indica à primeira vista um bom concorrente. Com a sua terceira reação (ps3_quebra_CO_DMF-H) possuindo a maior barreira de energia da rota 8 e que supera apenas algumas barreiras de outras rotas, ele se torna o possível melhor candidato do capítulo II.

6.2 Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos das Reações Unimoleculares

Será utilizado o mesmo estudo cinético que pode ser observado no capítulo I. Todos os coeficientes de velocidade foram calculados com o método variacional, com exceção do k52 e k82 no qual foi utilizado o método convencional, pois suas barreiras de energias eram pequenas e não foi possível aplicar o método variacional.

Para melhor entendimento dos resultados sobre os coeficientes de velocidade, utiliza-se a **Tabela 19** apresentando todos os coeficientes em M06-2X e CCSD(T) no sentido direto de acordo com a sua temperatura respectiva e na **Tabela 20** os coeficientes no sentido inverso.

Tabela 19: Coeficientes de velocidade (s^{-1}) em função da temperatura.

M06-2X														
T (K)	k51	k52	k53	k61	k62	k63	k71	k72	k73	k74	k81	k82	k83	k84
500	2,99x10 ⁻²³	3,12x10 ¹⁰	5,12x10 ⁻²²	3,99x10 ⁻²⁰	1,12x10 ⁻⁶	4,66x10 ⁸	4,73x10 ⁻²⁵	7,10x10 ⁶	1,00x10 ⁻⁸	1,06x10 ⁴	8,20x10 ⁻⁵	6,42x10 ⁸	3,53x10 ⁻¹²	2,14
750	1,99x10 ⁻¹¹	1,23x10 ¹¹	1,66x10 ¹⁰	1,86x10 ⁻⁹	7,79	2,46x10 ¹⁰	9,84x10 ⁻¹³	1,37x10 ⁹	8,20x10 ⁻²	1,16x10 ⁷	4,96x10 ¹	9,09x10 ⁹	7,97x10 ⁻⁴	4,94x10 ⁴
1000	1,71x10 ⁻⁵	2,47x10 ¹¹	1,03x10 ⁻⁴	4,18x10 ⁻⁴	2,11x10 ⁴	1,87x10 ¹¹	1,48x10 ⁻⁶	1,94x10 ¹⁰	2,46x10 ²	3,85x10 ⁸	3,90x10 ⁴	3,45x10 ¹⁰	1,28x10 ¹	7,73x10 ⁶
1250	6,33x10 ⁻²	3,75x10 ¹¹	3,22x10 ⁻¹	6,94x10 ⁻¹	2,41x10 ⁶	6,40x10 ¹¹	7,66x10 ⁻³	9,58x10 ¹⁰	3,09x10 ⁴	3,14x10 ⁹	2,12x10 ⁶	7,73x10 ¹⁰	4,43x10 ³	1,62x10 ⁸
1500	1,54x10 ¹	4,96x10 ¹¹	7,03x10 ¹	9,84x10 ¹	5,61x10 ⁷	1,46x10 ¹²	2,30	2,79x10 ¹¹	7,87x10 ⁵	1,27x10 ¹⁰	3,03x10 ⁷	1,32x10 ¹¹	2,22x10 ⁵	1,23x10 ⁹
1750	7,86x10 ²	6,06x10 ¹¹	3,33x10 ³	3,41x10 ³	5,22x10 ⁸	2,63x10 ¹²	1,36x10 ²	5,99x10 ¹¹	8,01x10 ⁶	3,43x10 ¹⁰	2,02x10 ⁸	1,95x10 ¹¹	3,68x10 ⁶	5,25x10 ⁹
2000	1,50x10 ⁴	7,04x10 ¹¹	6,06x10 ⁴	4,89x10 ⁴	2,76x10 ⁹	4,10x10 ¹²	2,89x10 ³	1,06x10 ¹²	4,58x10 ⁷	7,21x10 ¹⁰	8,30x10 ⁸	2,60x10 ¹¹	3,04x10 ⁷	1,56x10 ¹⁰
2250	1,50x10 ⁵	7,91x10 ¹¹	5,80x10 ⁵	3,89x10 ⁵	9,96x10 ⁹	5,79x10 ¹²	3,12x10 ⁴	1,66x10 ¹²	1,78x10 ⁸	1,28x10 ¹¹	2,48x10 ⁹	3,26x10 ¹¹	1,58x10 ⁸	3,63x10 ¹⁰
2500	9,44x10 ⁵	8,69x10 ¹¹	3,55x10 ⁶	2,05x10 ⁶	2,76x10 ¹⁰	7,62x10 ¹²	2,09x10 ⁵	2,36x10 ¹²	5,29x10 ⁸	2,03x10 ¹¹	5,94x10 ⁹	3,91x10 ¹¹	5,91x10 ⁸	7,15x10 ¹⁰
CCSD(T)														
T (K)	k51	k52	k53	k61	k62	k63	k71	k72	k73	k74	k81	k82	k83	k84
500	3,53x10 ⁻²³	4,49x10 ¹⁰	3,08x10 ⁻²³	6,37x10 ⁻²⁰	3,66x10 ⁻⁶	5,64x10 ⁸	5,92x10 ⁻²⁵	1,61x10 ⁷	8,17x10 ⁻⁹	7,76x10 ³	4,31x10 ⁻⁵	2,82x10 ⁹	8,37x10 ⁻¹²	1,16x10 ⁻¹
750	2,23x10 ⁻¹¹	1,57x10 ¹¹	2,55x10 ⁻¹¹	2,54x10 ⁻⁹	1,72x10 ¹	2,78x10 ¹⁰	1,14x10 ⁻¹²	2,36x10 ⁹	7,25x10 ⁻²	9,36x10 ⁶	3,23x10 ¹	2,43x10 ¹⁰	1,41x10 ⁻³	7,06x10 ³
1000	1,85x10 ⁻⁵	2,96x10 ¹¹	2,53x10 ⁻⁵	5,29x10 ⁻⁴	3,83x10 ⁴	2,04x10 ¹¹	1,66x10 ⁻⁶	2,92x10 ¹⁰	2,26x10 ²	3,28x10 ⁸	2,83x10 ⁴	7,23x10 ¹⁰	1,97x10 ¹	1,79x10 ⁶
1250	6,77x10 ⁻²	4,34x10 ¹¹	1,05x10 ⁻¹	8,37x10 ⁻¹	3,89x10 ⁶	6,87x10 ¹¹	8,36x10 ⁻³	1,33x10 ¹¹	2,90x10 ⁴	2,77x10 ⁹	1,64x10 ⁶	1,40x10 ¹¹	6,24x10 ³	5,04x10 ⁷
1500	1,63x10 ¹	5,60x10 ¹¹	2,76x10 ¹	1,15x10 ²	8,37x10 ⁷	1,55x10 ¹²	2,48	3,66x10 ¹¹	7,46x10 ⁵	1,14x10 ¹⁰	2,45x10 ⁷	2,17x10 ¹¹	2,95x10 ⁵	4,65x10 ⁸
1750	8,25x10 ²	6,72x10 ¹¹	1,50x10 ³	3,90x10 ³	7,30x10 ⁸	2,77x10 ¹²	1,45x10 ²	7,56x10 ¹¹	7,64x10 ⁶	3,13x10 ¹⁰	1,68x10 ⁸	2,97x10 ¹¹	4,69x10 ⁶	2,28x10 ⁹
2000	1,57x10 ⁴	7,71x10 ¹¹	3,01x10 ⁴	5,51x10 ⁴	3,70x10 ⁹	4,30x10 ¹²	3,06x10 ³	1,30x10 ¹²	4,39x10 ⁷	6,66x10 ¹⁰	7,11x10 ⁸	3,77x10 ¹¹	3,76x10 ⁷	7,49x10 ⁹
2250	1,55x10 ⁵	8,58x10 ¹¹	3,12x10 ⁵	4,32x10 ⁵	1,30x10 ¹⁰	6,04x10 ¹²	3,29x10 ⁴	1,99x10 ¹²	1,72x10 ⁸	1,20x10 ¹¹	2,17x10 ⁹	4,53x10 ¹¹	1,91x10 ⁸	1,90x10 ¹⁰
2500	9,76x10 ⁵	9,35x10 ¹¹	2,03x10 ⁶	2,25x10 ⁶	3,52x10 ¹⁰	7,91x10 ¹²	2,19x10 ⁵	2,78x10 ¹²	5,12x10 ⁸	1,90x10 ¹¹	5,27x10 ⁹	5,25x10 ¹¹	7,00x10 ⁸	3,98x10 ¹⁰

Fonte: O autor

Tabela 20: Coeficientes de velocidade calculados para as reações reversíveis em função da temperatura.

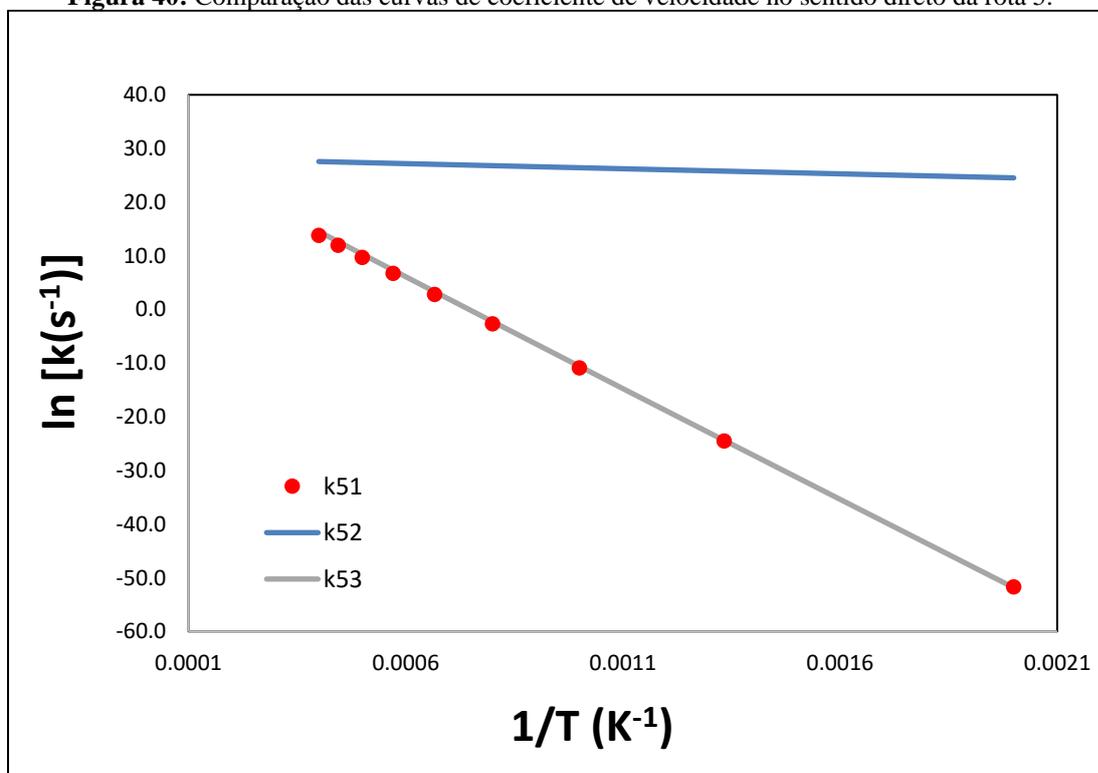
M06-2X														
T (K)	k_{rev51}	k_{rev52}	k_{rev53}	k_{rev61}	k_{rev62}	k_{rev63}	k_{rev71}	k_{rev72}	k_{rev73}	k_{rev74}	k_{rev81}	k_{rev82}	k_{rev83}	k_{rev84}
500	$2,09 \times 10^{10}$	$3,51 \times 10^9$	$7,85 \times 10^{-38}$	$3,46 \times 10^1$	$1,07 \times 10^6$	$2,92 \times 10^{-29}$	$2,48 \times 10^3$	$1,81 \times 10^{-5}$	$3,25 \times 10^{-3}$	$8,63 \times 10^{-18}$	$9,39 \times 10^6$	$2,30 \times 10^9$	$2,22 \times 10^{-7}$	$9,99 \times 10^{-21}$
750	$1,64 \times 10^{-3}$	$3,31 \times 10^{10}$	$4,64 \times 10^{-30}$	$2,79 \times 10^5$	$1,28 \times 10^8$	$1,73 \times 10^{-24}$	$3,47 \times 10^6$	5,37	$3,14 \times 10^2$	$1,85 \times 10^{-16}$	$3,10 \times 10^8$	$3,22 \times 10^{10}$	$7,40 \times 10^{-1}$	$1,48 \times 10^{-18}$
1000	4,69	$1,02 \times 10^{11}$	$4,65 \times 10^{-26}$	$2,67 \times 10^7$	$1,37 \times 10^9$	$5,29 \times 10^{-22}$	$1,32 \times 10^8$	$3,03 \times 10^3$	$9,88 \times 10^4$	$1,09 \times 10^{-15}$	$1,76 \times 10^9$	$1,22 \times 10^{11}$	$1,43 \times 10^3$	$2,22 \times 10^{-17}$
1250	$5,63 \times 10^2$	$2,02 \times 10^{11}$	$1,39 \times 10^{-23}$	$4,24 \times 10^8$	$5,59 \times 10^9$	$1,89 \times 10^{-20}$	$1,17 \times 10^9$	$1,38 \times 10^5$	$3,16 \times 10^6$	$3,62 \times 10^{-15}$	$4,93 \times 10^9$	$2,73 \times 10^{11}$	$1,39 \times 10^5$	$1,30 \times 10^{-16}$
1500	$1,38 \times 10^4$	$3,18 \times 10^{11}$	$6,92 \times 10^{-22}$	$2,72 \times 10^9$	$1,40 \times 10^{10}$	$2,25 \times 10^{-19}$	$5,03 \times 10^9$	$1,78 \times 10^6$	$3,22 \times 10^7$	$8,86 \times 10^{-15}$	$9,75 \times 10^9$	$4,67 \times 10^{11}$	$2,97 \times 10^6$	$4,62 \times 10^{-16}$
1750	$1,37 \times 10^5$	$4,40 \times 10^{11}$	$1,22 \times 10^{-20}$	$1,03 \times 10^{10}$	$2,66 \times 10^{10}$	$1,42 \times 10^{-18}$	$1,42 \times 10^{10}$	$1,11 \times 10^7$	$1,70 \times 10^8$	$1,80 \times 10^{-14}$	$1,57 \times 10^{10}$	$6,86 \times 10^{11}$	$2,68 \times 10^7$	$1,22 \times 10^{-15}$
2000	$7,67 \times 10^5$	$5,62 \times 10^{11}$	$1,12 \times 10^{-19}$	$2,83 \times 10^{10}$	$4,25 \times 10^{10}$	$5,93 \times 10^{-18}$	$3,09 \times 10^{10}$	$4,39 \times 10^7$	$5,90 \times 10^8$	$3,21 \times 10^{-14}$	$2,24 \times 10^{10}$	$9,16 \times 10^{11}$	$1,41 \times 10^8$	$2,67 \times 10^{-15}$
2250	$2,93 \times 10^6$	$6,80 \times 10^{11}$	$6,55 \times 10^{-19}$	$6,21 \times 10^{10}$	$6,06 \times 10^{10}$	$1,88 \times 10^{-17}$	$5,65 \times 10^{10}$	$1,28 \times 10^8$	$1,56 \times 10^9$	$5,25 \times 10^{-14}$	$2,93 \times 10^{10}$	$1,15 \times 10^{12}$	$5,12 \times 10^8$	$5,12 \times 10^{-15}$
2500	$8,58 \times 10^6$	$7,91 \times 10^{11}$	$2,79 \times 10^{-18}$	$1,16 \times 10^{11}$	$8,00 \times 10^{10}$	$4,88 \times 10^{-17}$	$9,14 \times 10^{10}$	$3,01 \times 10^8$	$3,39 \times 10^9$	$8,01 \times 10^{-14}$	$3,62 \times 10^{10}$	$1,37 \times 10^{12}$	$1,44 \times 10^9$	$8,89 \times 10^{-15}$
CCSD(T)														
T (K)	k_{rev51}	k_{rev52}	k_{rev53}	k_{rev61}	k_{rev62}	k_{rev63}	k_{rev71}	k_{rev72}	k_{rev73}	k_{rev74}	k_{rev81}	k_{rev82}	k_{rev83}	k_{rev84}
500	$5,73 \times 10^{-11}$	$5,58 \times 10^9$	$2,67 \times 10^{-38}$	$3,49 \times 10^1$	$1,05 \times 10^7$	$2,48 \times 10^{-29}$	$1,33 \times 10^2$	$1,98 \times 10^{-4}$	$4,29 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-18}$	$4,34 \times 10^6$	$9,33 \times 10^9$	$4,06 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-21}$
750	$6,94 \times 10^{-4}$	$4,51 \times 10^{10}$	$2,26 \times 10^{-30}$	$2,81 \times 10^5$	$5,87 \times 10^8$	$1,55 \times 10^{-24}$	$4,93 \times 10^5$	$2,65 \times 10^1$	$3,83 \times 10^2$	$4,92 \times 10^{-17}$	$1,86 \times 10^8$	$8,19 \times 10^{10}$	1,11	$3,69 \times 10^{-19}$
1000	2,46	$1,29 \times 10^{11}$	$2,71 \times 10^{-26}$	$2,69 \times 10^7$	$4,30 \times 10^9$	$4,85 \times 10^{-22}$	$3,05 \times 10^7$	$1,00 \times 10^4$	$1,16 \times 10^5$	$4,03 \times 10^{-16}$	$1,20 \times 10^9$	$2,46 \times 10^{11}$	$1,93 \times 10^3$	$7,83 \times 10^{-18}$
1250	$3,36 \times 10^2$	$2,43 \times 10^{11}$	$9,00 \times 10^{-24}$	$4,26 \times 10^8$	$1,40 \times 10^{10}$	$1,77 \times 10^{-20}$	$3,63 \times 10^8$	$3,60 \times 10^5$	$3,60 \times 10^6$	$1,64 \times 10^{-15}$	$3,62 \times 10^9$	$4,77 \times 10^{11}$	$1,76 \times 10^5$	$5,63 \times 10^{-17}$
1500	$9,01 \times 10^3$	$3,71 \times 10^{11}$	$4,84 \times 10^{-22}$	$2,73 \times 10^9$	$3,02 \times 10^{10}$	$2,13 \times 10^{-19}$	$1,89 \times 10^9$	$3,95 \times 10^6$	$3,59 \times 10^7$	$4,57 \times 10^{-15}$	$7,55 \times 10^9$	$7,44 \times 10^{11}$	$3,62 \times 10^6$	$2,30 \times 10^{-16}$
1750	$9,49 \times 10^4$	$5,03 \times 10^{11}$	$9,02 \times 10^{-21}$	$1,04 \times 10^{10}$	$5,08 \times 10^{10}$	$1,35 \times 10^{-18}$	$6,16 \times 10^9$	$2,20 \times 10^7$	$1,86 \times 10^8$	$1,02 \times 10^{-14}$	$1,27 \times 10^{10}$	$1,02 \times 10^{12}$	$3,18 \times 10^7$	$6,72 \times 10^{-16}$
2000	$5,56 \times 10^5$	$6,31 \times 10^{11}$	$8,58 \times 10^{-20}$	$2,84 \times 10^{10}$	$7,50 \times 10^{10}$	$5,69 \times 10^{-18}$	$1,49 \times 10^{10}$	$7,98 \times 10^7$	$6,39 \times 10^8$	$1,95 \times 10^{-14}$	$1,86 \times 10^{10}$	$1,30 \times 10^{12}$	$1,63 \times 10^8$	$1,58 \times 10^{-15}$
2250	$2,20 \times 10^6$	$7,53 \times 10^{11}$	$5,17 \times 10^{-19}$	$6,22 \times 10^{10}$	$1,01 \times 10^{11}$	$1,81 \times 10^{-17}$	$2,95 \times 10^{10}$	$2,18 \times 10^8$	$1,67 \times 10^9$	$3,37 \times 10^{-14}$	$2,49 \times 10^{10}$	$1,57 \times 10^{12}$	$5,84 \times 10^8$	$3,22 \times 10^{-15}$
2500	$6,63 \times 10^6$	$8,68 \times 10^{11}$	$2,25 \times 10^{-18}$	$1,17 \times 10^{11}$	$1,27 \times 10^{11}$	$4,72 \times 10^{-17}$	$5,10 \times 10^{10}$	$4,86 \times 10^8$	$3,62 \times 10^9$	$5,38 \times 10^{-14}$	$3,13 \times 10^{10}$	$1,82 \times 10^{12}$	$1,63 \times 10^9$	$5,85 \times 10^{-15}$

Fonte: O auto

Uma breve análise dos resultados apresentados nas tabelas anteriores, é possível observar ao utilizar M06-2X e CCSD(T), ocorreu um aumento nos valores de k_{51} , k_{52} , k_{61} , k_{62} , k_{63} , k_{71} , k_{72} , k_{82} e k_{83} , e uma diminuição nos valores de k_{53} , k_{73} , k_{74} , k_{81} e k_{84} . Fica claro através da tabela de reação direta que a reação inicial que será mais favorável a ser escolhida para iniciar o mecanismo é a da rota 8, pois possui o maior coeficiente de velocidade entre todas as reações iniciais, em qualquer faixa de temperatura.

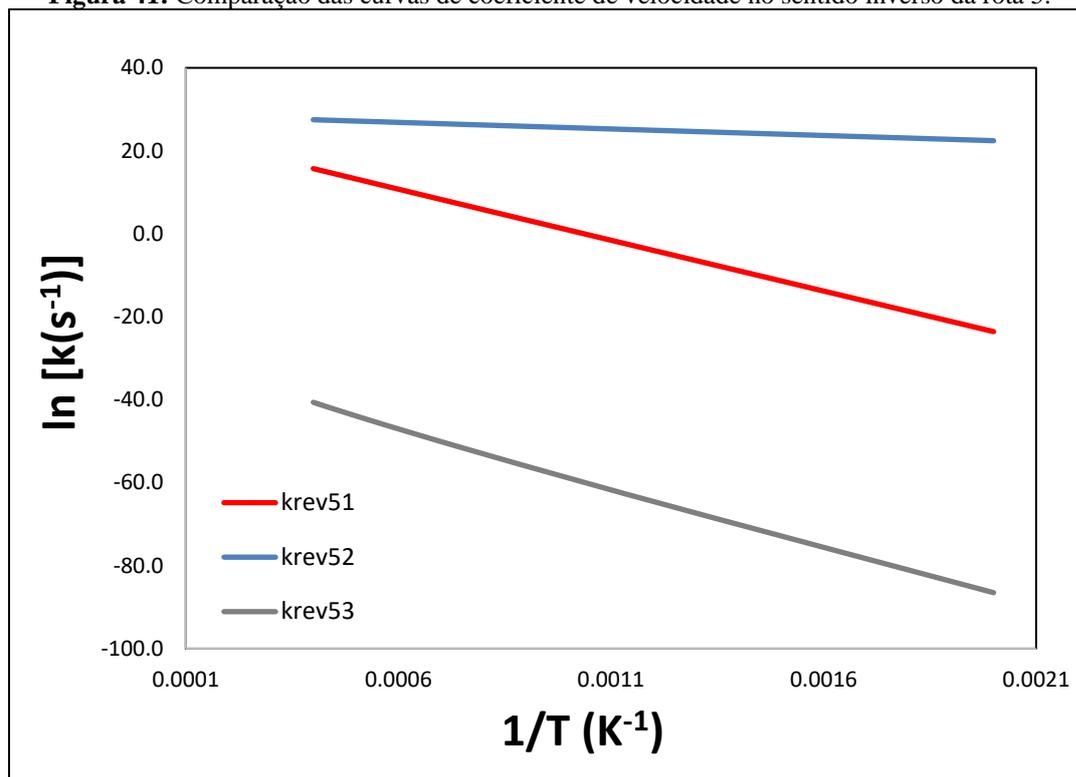
Ao observar a **Figura 40**, que apresenta as três curvas de Arrhenius da rota 5 (migraçãoH32_DMF-H) no sentido direto, os coeficientes k_{51} e k_{53} possuem valores de coeficientes angulares e lineares muito próximos (81,34 e 82,43 kcal.mol⁻¹ para energia de ativação e $1,19 \times 10^{13}$ e $2,95 \times 10^{13}$ s⁻¹ para o fator pré-exponencial, respectivamente), pois uma curva está muito próxima uma da outra, enquanto o k_{52} possui o menor coeficiente angular (3,77 kcal.mol⁻¹) e menor coeficiente linear ($1,99 \times 10^{12}$ s⁻¹) dessa rota. As barreiras de energias de k_{51} e k_{53} são altas em relação a todas as outras deste capítulo, provavelmente tornando essa rota, uma péssima candidata a ser escolhida para iniciar a reação. E na **Figura 41** são apresentadas as curvas de Arrhenius no sentido inverso, deixando claro que a menor barreira de energia para retornar é a k_{rev52} com uma barreira de 6,27 kcal.mol⁻¹ enquanto as k_{rev51} e k_{rev53} possuem 48,79 e 56,93 kcal.mol⁻¹ para retornarem respectivamente.

Figura 40: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 5.



Fonte: O autor

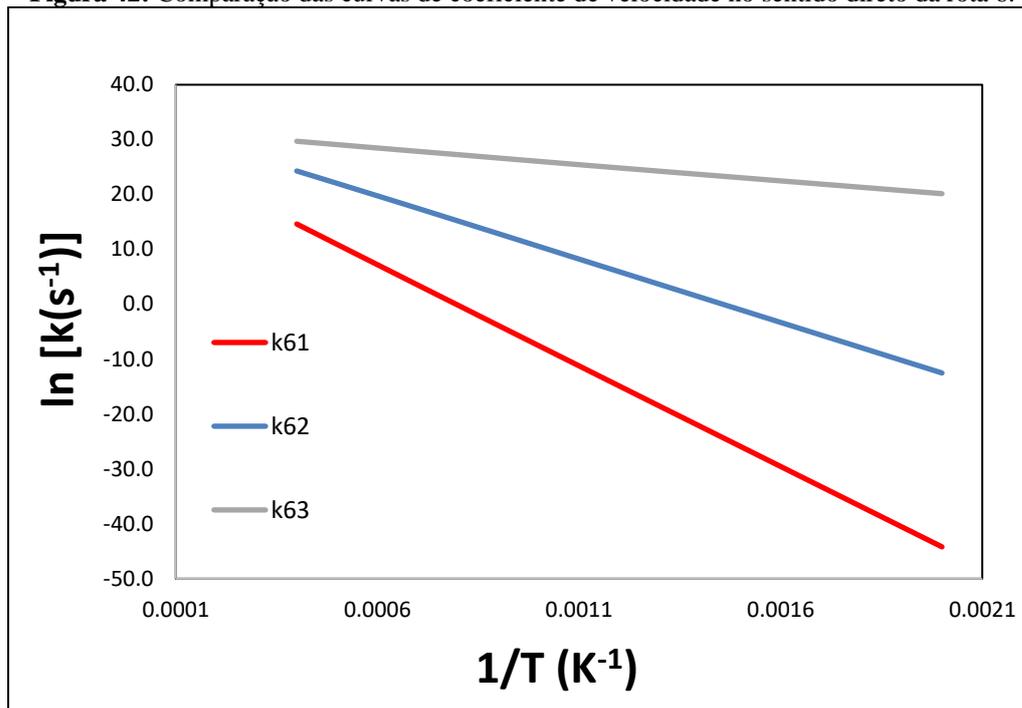
Figura 41: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 5.



Fonte: O autor

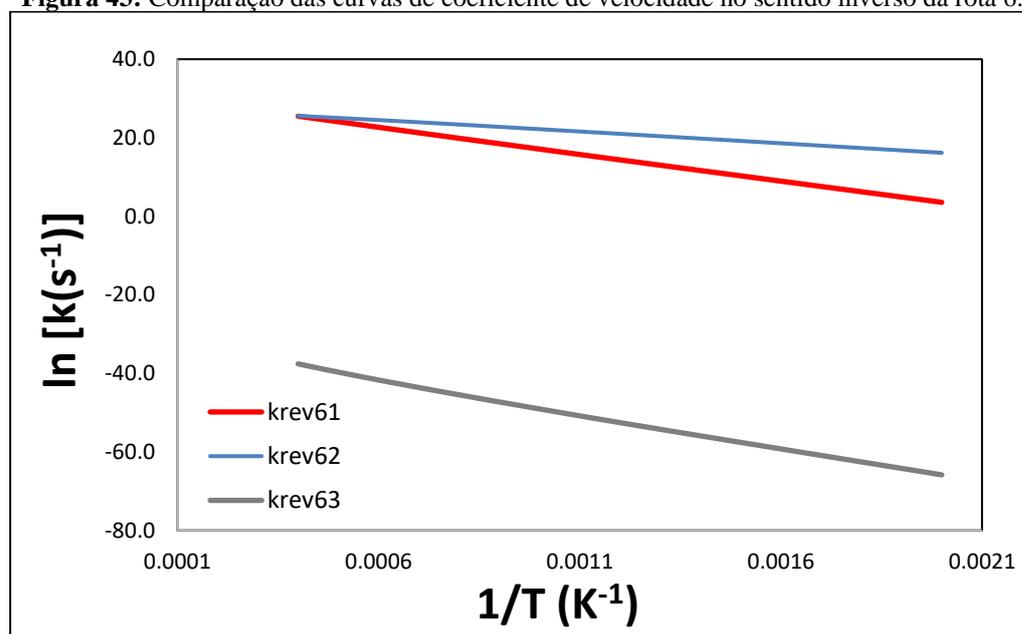
Na **Figura 42** são observadas as curvas de Arrhenius da rota 6 (migraçãoH45_DMF-H). Avaliando a primeira reação (k61), é possível verificar que ela possui um coeficiente angular elevado, resultando em uma barreira de energia de $73,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Depois dessa primeira barreira, encontram-se mais outras duas com $45,75$ (k62) e $11,88 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (k63). Na **Figura 43**, estão as curvas no sentido inverso da rota 6, com barreiras de energias de $27,25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $k_{\text{rev}61}$, $11,70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $k_{\text{rev}62}$ e $35,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $k_{\text{rev}63}$. Nessa rota, se o DMF-H conseguir energia suficiente para ultrapassar a primeira barreira, ele também passará pela segunda e após isso, fica muito mais fácil para reação prosseguir até os produtos finais pois a energia necessária para retornar nesse ponto, é maior do que para prosseguir ao comparar $11,88 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (k63) e $35,07 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($k_{\text{rev}63}$).

Figura 42: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 6.



Fonte: O autor

Figura 43: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 6.

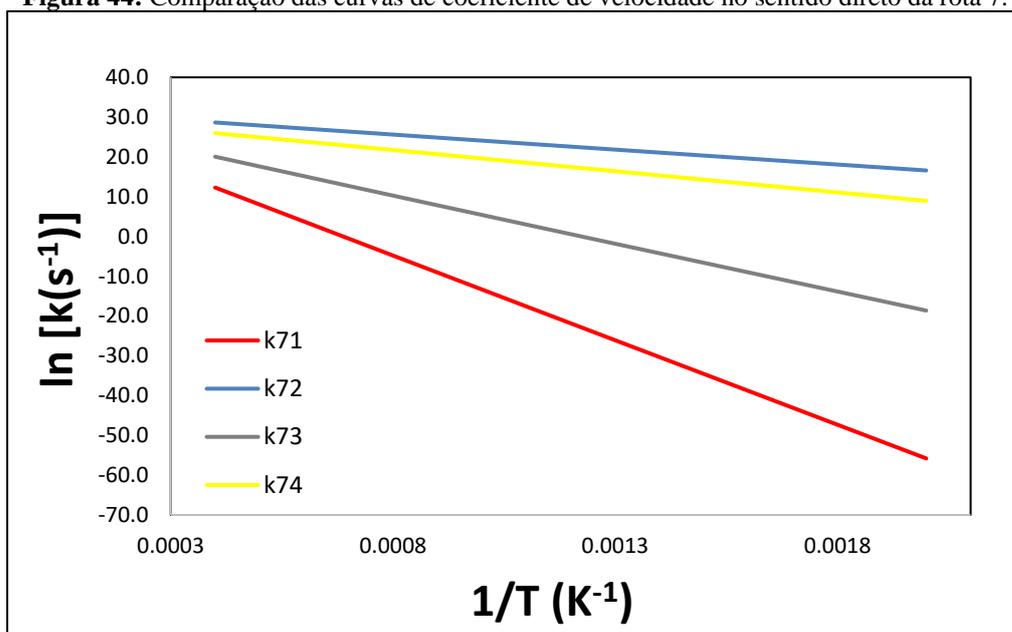


Fonte: O autor

Na **Figura 44** estão as quatro curvas de Arrhenius da rota 7 (migração METILA54_DMF-H) no sentido direto, sendo a energia de ativação de k71 ($84,57 \text{ kcal.mol}^{-1}$) a maior entre todas as outras deste capítulo, indicando que possui a pior rota a ser escolhida para iniciar a reação a partir do DMF-H. Dois coeficientes possuem suas

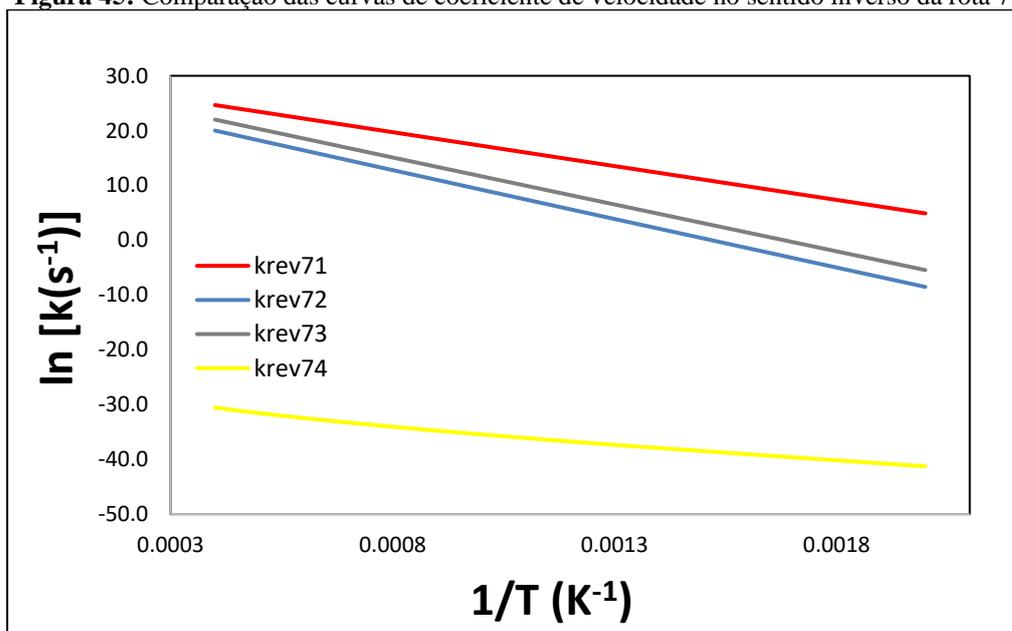
energias de ativação relativamente baixas, a k_{72} e k_{74} com 14,99 e 21,14 kcal.mol⁻¹ respectivamente, e por último, o coeficiente intermediário k_{73} com uma barreira de energia de 48,04 kcal.mol⁻¹. Em seguida, na **Figura 45**, é possível observar as curvas da rota 7 no sentido inverso, das quais dois coeficientes possuem valores de energia de ativação próximos: k_{rev72} e k_{rev73} com 35,44 e 34,10 kcal.mol⁻¹ respectivamente. O primeiro coeficiente reversível (k_{rev71}) dessa rota possui uma barreira de 24,56 kcal.mol⁻¹ e o último coeficiente (k_{rev74}), com a menor barreira de energia da rota inteira, com uma energia de 13,29 kcal.mol⁻¹.

Figura 44: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 7.



Fonte: O autor

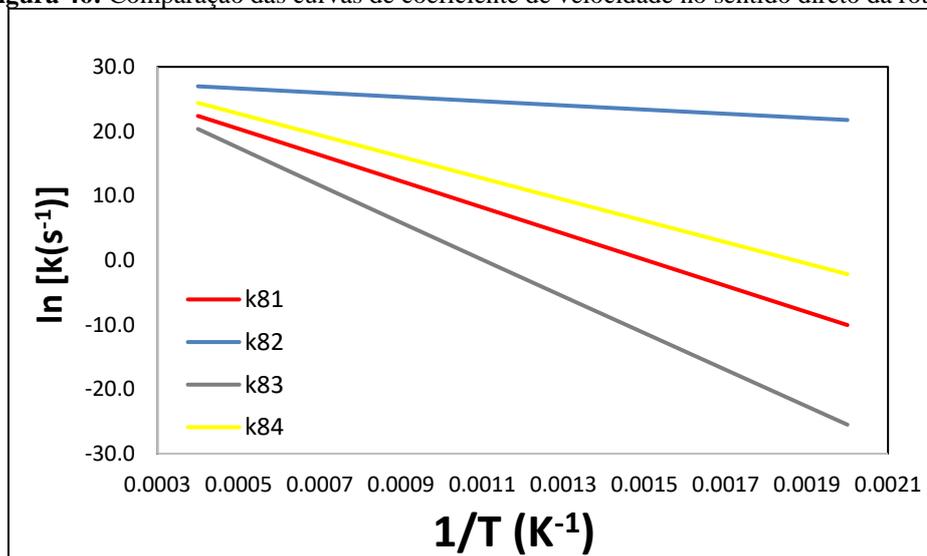
Figura 45: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 7.



Fonte: O autor

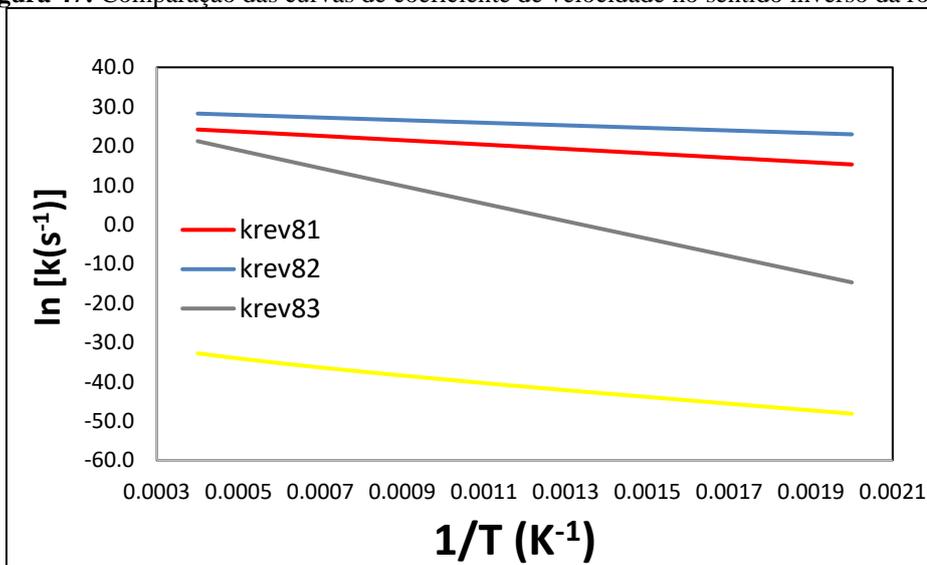
Na **Figura 46** têm-se as quatro curvas dos coeficientes da rota 8 (quebra_CO_DMF-H) no sentido direto e também última rota deste capítulo. Entre todas as energias de ativação das primeiras reações, a da rota 8 possui a menor barreira, sendo ela a da k81 com $40,30 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Além dela, têm-se a k82 com uma energia de ativação de $6,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$, a k83 com $56,98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (a maior barreira dessa rota) e por último, a k84 com $33,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ao que tudo indica, essa rota possui as melhores energias, e com isso, se torna a melhor opção de rota deste capítulo. Na **Figura 47** estão os coeficientes da rota 8 no sentido inverso, com as duas primeiras $k_{\text{rev}81}$ e $k_{\text{rev}82}$ com uma energia de ativação de $11,04$ e $6,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$, relativamente baixas. A terceira $k_{\text{rev}83}$ com uma barreira de $44,63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (a maior barreira para retornar nessa rota) e a última $k_{\text{rev}84}$ com uma energia de ativação de $19,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Figura 46: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido direto da rota 8.



Fonte: O autor

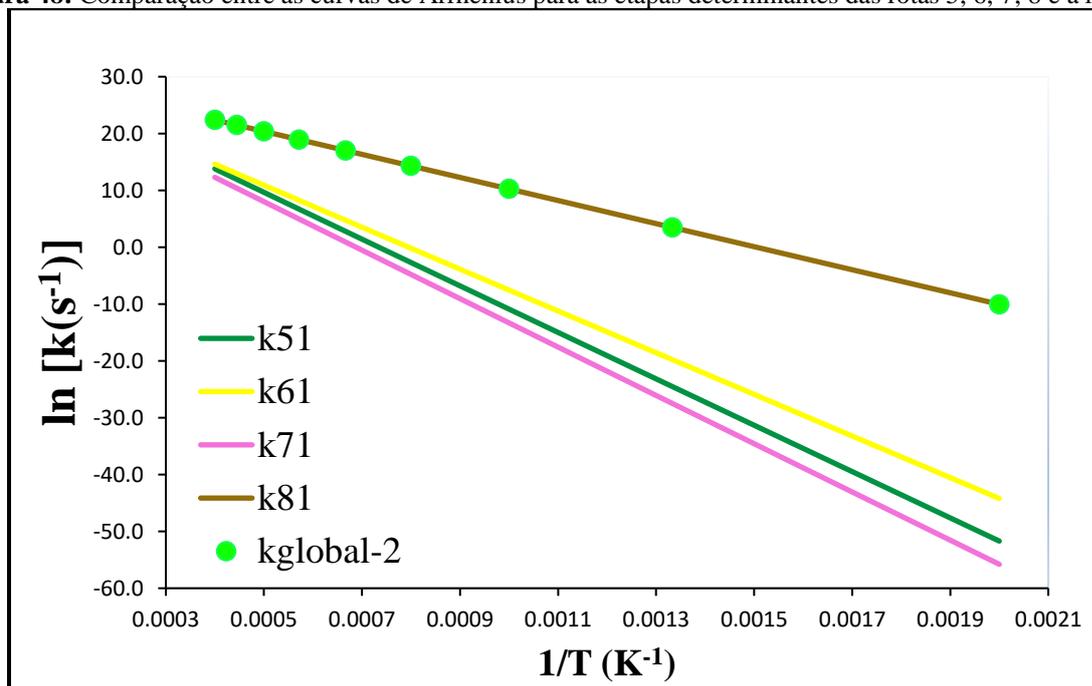
Figura 47: Comparação das curvas de coeficiente de velocidade no sentido inverso da rota 8.



Fonte: O autor

Todas as análises feitas individualmente sobre os coeficientes das rotas, revelam quais rotas possuem menores energias de ativação através dos coeficientes angulares apresentados, além disso, pode-se retirar também a contribuição para o coeficiente global, como foi feito no capítulo I, somando todos os coeficientes das primeiras reações de cada rota desse capítulo (k_{51} , k_{61} , k_{71} e k_{81}) e criando a curva de Arrhenius para o seu resultado nas temperaturas definidas. Com o coeficiente global do capítulo II ($k_{\text{global-2}}$), pode-se plotar todas as curvas das primeiras reações junto com a $k_{\text{global-2}}$, e verificar quais coeficientes terão maior contribuição, como pode ser visto na **Figura 48** a seguir:

Figura 48: Comparação entre as curvas de Arrhenius para as etapas determinantes das rotas 5, 6, 7, 8 e a $k_{\text{global-2}}$.



Fonte: O autor

Diferente do capítulo I, onde dois coeficientes (k_{11} e k_{dis}) contribuem para o k_{global} , no capítulo II, apenas um coeficiente contribui para a $k_{\text{global-2}}$, sendo ele a k_{81} . Isso deixa a avaliação bem mais simples, já que a melhor rota é a 8, pois em todas as temperaturas, seus valores continuam sendo melhores do que qualquer outro coeficiente de velocidade das reações iniciais. Ainda é utilizado a **Tabela 21** da diferença de H, S e G para não restar dúvidas de que a rota 8 domina em todas as temperaturas, e para ficar mais fácil a análise. Observe os valores de ΔG , pois quanto menores eles forem, maior serão os coeficientes de velocidades, pois essas variáveis são inversamente proporcionais de acordo com a equação (10). Os parâmetros de Arrhenius globais para a segunda parte deste trabalho são mostrados na **Tabela 22**.

Tabela 21: Diferença de H, S e G dos estados de transição.

DMF-H --> opt1_H32_DMF-H (k51)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	79,83	79,65	79,41	79,13	78,8	78,45	78,07	77,67	77,26
ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	-2,61	-2,9	-3,17	-3,43	-3,66	-3,88	-4,08	-4,27	-4,45
ΔG (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	81,14	81,83	82,59	83,41	84,3	85,24	86,24	87,28	88,37
DMF-H --> opt1_H45_DMF-H (k61)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	71,6	71,37	71,12	70,83	70,51	70,17	69,79	69,4	68,99
ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	-4,09	-4,46	-4,75	-5	-5,23	-5,45	-5,65	-5,84	-6,01
ΔG (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	73,64	74,72	75,87	77,09	78,37	79,7	81,09	82,53	84,01
DMF-H --> opt1_METILA54_DMF-H (k71)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	83,18	83,02	82,75	82,4	82,01	81,59	81,15	80,69	80,23
ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	-4,01	-4,27	-4,58	-4,89	-5,18	-5,44	-5,67	-5,89	-6,08
ΔG (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	85,19	86,23	87,33	88,52	89,78	91,11	92,49	93,94	95,44
DMF-H --> opt1_quebra_CO_DMF-H (k41)										
Temperatura (K)		500	750	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500
ΔH (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	39,36	39,06	38,66	38,23	37,77	37,31	36,84	36,37	35,89
ΔS (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	0.00 u.a.	-0,62	-1,1	-1,55	-1,94	-2,27	-2,56	-2,81	-3,03	-3,23
ΔG (kcal mol ⁻¹)	0.00 u.a.	39,67	39,88	40,22	40,65	41,18	41,79	42,46	43,19	43,97

Fonte: O autor

Tabela 22: Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial retirados do kglobal-2

kglobal-2	Ea (kcal.mol-1)	A (s ⁻¹)
Este trabalho	40,30	1,80x10 ¹³

Fonte: O autor

7. CONCLUSÕES

A base desta dissertação é constituída pelo estudo cinético da decomposição de algumas reações do DMF e do DMF-H, onde duas rotas do DMF, já descritas anteriormente em outros trabalhos, foram recalculadas por um funcional mais eficaz de acordo com o estudo deste trabalho. Os resultados encontrados dessas duas rotas ficaram próximos aos da literatura, apresentando uma boa concordância, através do funcional utilizado. Os resultados estão de acordo com a literatura, uma vez que além de ter grande concordância com o trabalho teórico, a aproximação dos resultados obtidos com os do trabalho experimental foi satisfatória por terem uma boa aproximação. As quatro novas rotas investigadas no capítulo II, foram importantes uma vez que, após observar resultados favoráveis do coeficiente de dissociação não vistos anteriormente, foi possível iniciar estudos sobre as possíveis rotas após ela, que não existiam antes. Então foi investigado quatro possíveis caminhos após a dissociação e a descoberta de uma rota, a 8, no qual possui bons resultados para continuar a reação unimolecular do DMF, que vão servir de base para estudos futuros.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Físico Química**. 8ª. ed. New York: Livros Técnicos e Científicos S.A, v. 1, 2008.

BAPTISTE SIRJEAN, R. F. et al. Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran. **The Journal of Physical Chemistry A**, Nancy, v. 117, p. 1371-1392, Janeiro 2013.

BRASIL. ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel**, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 07 maio 2019.

CAPAZ, R. S.; CARVALHO, V. S. B.; NOGUEIRA, L. A. H. Impact of mechanization and previous burning reduction on GHG emissions. **ELSEVIER**, Itajubá, v. 102, p. 8, Fevereiro 2013.

CHARLES, M. B. et al. Public policy and biofuels: The way forward? **ELSEVIER**, Tweed Heads, v. 35, p. 10, 31 Novembro 2007.

CHEN, G. et al. Experimental study on combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with 2,5-dimethylfuranediesel, n-butanolediesel and gasolineediesel blends. **Energy**, Tianjin, v. 54, p. 333-342, Junho 2013.

ČÍŽEK, J. On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules. **Advances In Chemical Physics**, p. 35-89, 2007.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: theories and models**. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 596 p.

DANIEL, R. et al. Effect of spark timing and load on a DISI engine fuelled with 2,5-dimethylfuran. **Fuel**, Birmingham, v. 90, p. 449-458, Fevereiro 2011.

DANIEL, R. et al. Combustion performance of 2,5-dimethylfuran blends using dual-injection compared to direct-injection in a SI engine. **Applied Energy**, Birmingham, v. 98, p. 59-68, Outubro 2012.

FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, 2016.

FUKUI, K. Formulation of the reaction coordinate. **The Journal of Physical Chemistry**, Chicago, v. 74, n. 23, p. 4161-4163, Novembro 1970.

GUAN, C.; ZHAI, J.; HAN, D. Cetane number prediction for hydrocarbons from molecular structural. **ELSEVIER**, Shanghai, v. 249, p. 1-7, 17 Março 2019.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, Paris, v. 136, p. 864-871, 9 Novembro 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133-1138, 15 Novembro 1965.

LIFSHITZ, A.; TAMBURU, C.; SHASHUA, R. Thermal Decomposition of 2,5-Dimethylfuran. Experimental Results and Computer Modeling. **The Journal of Physical Chemistry A**, Jerusalem, v. 102, n. 52, p. 10655-10670, Dezembro 1998.

LIU, D. et al. Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part I: Furan. **Combustion and Flame**, Bielefeld, v. 161, p. 748-765, Março 2014.

LOPES, V. S. **Avaliação de Modelos Cinéticos para Dissociação Unimolecular de Furano**. UFRRJ. Seropédica. 2017.

MACHADO, G. D. S. **Avaliação de modelos Cinéticos para combustão de etanol e butanol e implicações em química atmosférica**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, p. 104. 2015.

OLIVEIRA, R. C. M.; BAUERFELDT, G. F. Thermochemical Analysis and Kinetics Aspects for a Chemical Model for Camphene Ozonolysis. **J Chemical Physicist**, v. 137, p. 134306-134316, 2012.

PESSANHA, S. S. D. S. F. **ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO 2,5-DIMETILFURANO (DMF): ANÁLISE CINÉTICA DO MECANISMO E ANÁLISE DE SENSIBILIDADE**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, p. 95. 2015.

PURVIS, G. D. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, p. 1910-1918, 1982.

SANT'ANNA, C. M. R. Molecular modeling methods in the study and design of bioactive compounds. **Revista Virtual de Química**, Seropédica, v. 1, p. 49-57, 2 Fevereiro 2009.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 2^a. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

SIMMIE, J. M.; CURRAN, H. J. Formation Enthalpies and Bond Dissociation Energies of Alkylfurans. The Strongest C-X. **The Journal of Physical Chemistry A**, Galway, v. 113, p. 5128-5137, 30 Abril 2009.

SIRJEAN, B.; FOURNET, R. Unimolecular decomposition of 2,5-dimethylfuran: a theoretical chemical kinetic study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Nancy, v. 15, p. 596-611, 2013.

SOMERS, K. P. et al. The pyrolysis of 2-methylfuran. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 5349-5367, 2014.

STEINFELD, I. J.; FRANCISCO, J. S.; HASE, W. L. **Chemical Kinetics and Dynamics**. 2^a. ed. Prentice Hall, 1998.

TOGBÉ, C. et al. Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part III: 2,5-Dimethylfuran. **Combustion and Flame**, Bielefeld, v. 161, p. 780-797, Março 2014.

WEBER, I.; FRIESE, P.; OLZMANN, M. H-Atom-Forming Reaction Pathways in the Pyrolysis of Furan, 2-Methylfuran, and 2,5-Dimethylfuran: A Shock-Tube and Modeling Study. **J. Phys. Chem. A**, Karlsruhe, v. 122, p. 6500–6508, 23 Julho 2018.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, p. 4572-4585, Setembro 1995.

XIAO, H. et al. Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled. **FUEL**, Wuhan, v. 192, p. 53-59, Março 2017.

YOUNG, D. C. **COMPUTATIONAL CHEMISTRY - A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**. John Wiley & Sons, Inc., 2001.

ZHANG, Q. et al. Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran addition on a diesel engine with low temperature combustion. **Fuel**, Tianjin, v. 103, p. 730-735, Janeiro 2013.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, Minneapolis, v. 120, p. 215-241, 12 Julho 2007.